

# **Verformungsinduzierte Selbstorganisation steifer Makromoleküle in thermotropen flüssigkristallinen Polymerschmelzen**

**Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik  
der Universität Stuttgart genehmigte Habilitationsschrift  
zur Erlangung der Lehrbefugnis für das Fach Rheologie**

**von  
Dr.-Ing. Kalman Geiger  
aus Budapest/Ungarn**

**Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Gerhard Fritz**

**Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Joachim Groß**

**Tag der Einreichung: 16.05.2012**

**Tag des Kolloquiums: 24.07.2013**

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Forschungs- und Entwicklungstätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am **Institut für Kunststofftechnik** der Universität Stuttgart.

Herrn **Professor Dr.-Ing. H.-G. Fritz**, der mir an seinem Institut die Möglichkeit der uneingeschränkten wissenschaftlichen Tätigkeit gab, danke ich für die intensive Förderung, die zahlreichen Vorschläge und die verständnisvolle, fachkundige Betreuung.

Herrn **Professor Dr.-Ing. J. Groß** danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Herrn **Professor Dr.-Ing. C. Bonten** danke ich für seine uneingeschränkte Unterstützung während des Habilitationsverfahrens.

Ferner danke Herrn **Professor Dr.-Ing. M.-H. Wagner** für zahlreiche wertvolle Anregungen während der Entstehung der vorliegenden Arbeit sowie allen Mitgliedern des Instituts der Kunststofftechnik, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Aichtal, im Mai 2012

Kalman Geiger

## **Kurzfassung**

Thermotrope flüssigkristalline Polymere werden bei ihrer thermoplastischen Verarbeitung im Spritzguss oder in der Extrusion den makroskopischen Deformationen Scherung und/oder Dehnung unterworfen. Makroskopische Deformationen bewirken die Entwicklung der für die flüssigkristalline Ordnung der Schmelze spezifischen Orientierungszustände steifer Stäbchenmoleküle und damit eine vom Verarbeitungsprozess empfindlich abhängige Anisotropie des thermoplastisch urgeformten LCP-Formteils. Das bei der Verarbeitung von LCP-Schmelzen ungelöste Problem besteht darin, dass der Ablauf der Orientierungsvorgänge mit den makroskopischen Deformationen nichtaffin erfolgt und dabei das Fließverhalten der LCP-Schmelze von dem jeweils aktuellen lokalen Orientierungszustand der steifen Stäbchenmoleküle determiniert wird.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Verknüpfung zwischen den makroskopischen Deformationen in der Scher- und/oder Dehnströmung und der durch sie induzierten Orientierungszustände in der anisotropen LCP-Schmelze zu finden. Mit Hilfe geeigneter, in dem verarbeitungsrelevanten Schergeschwindigkeits- und Schubspannungsbereich arbeitenden Rheometersysteme wird das komplexe, von den scher- und dehninduzierten Orientierungszuständen der Stäbchenmoleküle abhängige Fließverhalten der LCP-Schmelzen untersucht. Die für die thermotropen Hauptketten-LCPs spezifischen Orientierungsvorgänge, Defekte und Texturen werden im Ruhezustand und unter Schereinfluss mittels polarisationsoptischer Durchlichtverfahren analysiert. Unter Zugrundelegung der für LC-Polymere relevanten Frank'schen Elastizitätstheorie und unter Berücksichtigung der topologischen Eigenschaften von Defekten und Texturen werden einfache Modelle für die Beschreibung der scherinduzierten Ausbildung von Orientierungszuständen und Defekten hergeleitet und die bei der rheologischen Charakterisierung der LCP-Schmelze beobachteten Phänomene mit diesem Modell beschrieben.

## **Summary**

Thermotropic liquid crystalline polymers are subjected to macroscopic deformations like shear or elongation during their thermoplastic processing in injection molding or extrusion. The macroscopic deformations produce specific orientation states of the stiff rod like molecules in the liquid crystalline phase and lead to a process sensitive anisotropy of the thermoplastic processed LCP parts. The unsolved problem of the thermoplastic processing of LCP melts persists therein, that the orientation processes proceed non-affine with the macroscopic deformations and thereby the flow behavior of the LCP melt is determined by the local orientation states of the stiff rod like molecules.

The aim of this paper is to find a link between the macroscopic deformations in the shear and elongational flow and the deformation induced orientation states in the anisotropic LCP melt. Using suitable rheometer systems, applied at the processing relevant shear rate and shear stress region, the complex flow behavior of the LCP melt will be investigated depending on the shear and elongation induced orientation states of the rod like molecules. The specific orientation processes, defects and textures in the main chain thermotropic LCPs will be analyzed in non-deformed quiescent state and under shear influence using polarizing optical light microscopy. Based on the for LCPs valid Frank elasticity theory and taking into account the topological properties of the defects and textures, simple models will be derived in order to describe the shear induced development of the orientation states and the defects and to correlate these with the observed phenomena during the rheological characterization of the LCP melt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>1</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>7</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>24</b>
1.1 Thermotrope, flüssigkristalline Polymere vom Hauptkettentyp als neue Klasse von Hochleistungswerkstoffen .....	24
1.2 Problemstellung und Zielsetzung .....	25
1.3 Aufbau und Eigenschaften von flüssigkristallinen Substanzen .....	27
1.3.1 Chemischer Aufbau .....	27
1.3.2 Mesomorphe Phasen und deren Symmetrieelemente .....	29
1.3.3 Ordnungsparameter-Tensor der nematisch-mesomorphen Phase . . .	34
1.3.4 Der isotrop-nematische Phasenübergang als spontane globale Symmetriebrechung in einem Direktorfeld beschrieben mit der molekular-statistischen Maier-Saupe-Theorie .....	40
1.3.5 Thermisches Verhalten - Prinzipieller Verlauf von Wärmestromdifferenz-Kurven .....	44
1.3.6 Rheologische Eigenschaften .....	45
<b>2. Elastostatik nematischer, flüssigkristalliner Substanzen</b> .....	<b>47</b>
2.1 Wechselwirkung stäbchenförmiger, steifer Moleküle - Die Oseen-Frank-Elastizitätstheorie der flüssigen Kristalle .....	48
2.1.1 Krümmungsverformungen und freie Energiedichte - Die drei fundamentalen Frank'schen Elastizitätskonstanten .....	48
2.1.2 Messung der drei Frank'schen Elastizitätskonstanten - Der Fréedericksz-Übergang .....	53

2.2	Defekte als spontane lokale Symmetriebrechung in der nematisch-mesomorphen Phase . . . . .	58
2.2.1	Das Volterra-Verfahren . . . . .	58
2.2.2	Minimierung der freien Energie . . . . .	62
2.2.3	Geradlinige Keil- und Torsionsdisklinationen . . . . .	65
2.2.4	Freie Energie und Energie im Kern einer singulären Disklination	69
2.2.5	Nichtsinguläre, kernlose Disklinationen . . . . .	71
2.2.6	Energetische Stabilität von singulären und von kernlosen Disklinationen . . . . .	74
2.2.7	Topologische Stabilität von Disklinationen . . . . .	76
2.2.7.1	Qualitative Analyse . . . . .	76
2.2.7.2	Gruppenstruktur der nematisch-mesomorphen Phase . . . . .	79
2.2.7.3	Topologische Klassifikation von Disklinationen mittels Homotopieklassen . . . . .	85
2.2.8	Disklinationendipole und Disklinationsschleifen . . . . .	87
2.2.9	Struktur des Kerns einer Disklination . . . . .	89
2.3	Optische Identifikation von Disklinationen in der nematisch-mesomorphen Phase . . . . .	92
2.3.1	Polarisationsoptische, orthoskopische Untersuchungsmethode . . .	92
2.3.2	Keildisklinationen zwischen gekreuzten Polarisatoren . . . . .	95
2.3.3	Torsionsdisklinationen in natürlichem und in linear-polarisiertem Licht . . . . .	99
<b>3.</b>	<b>Makroskopische Deformationen in flüssigkristallinen Substanzen . . . . .</b>	<b>102</b>
3.1	Makroskopische Deformationen in einem Kontinuum . . . . .	103

3.1.1	Affine Deformation flexibler Makromoleküle in einem Polymernetzwerk . . . . .	104
3.1.2	Nicht-affine Deformation eines aus steifen Stäbchen bestehenden Kontinuums . . . . .	105
3.2	Orientierung steifer Stäbchen im dreidimensionalen Raum unter dem Einfluss makroskopischer Deformationen . . . . .	107
3.2.1	Einfache Scherung . . . . .	107
3.2.2	Allgemeine biaxiale Dehnung . . . . .	111
3.2.3	Uniaxiale Dehnung . . . . .	113
3.2.4	Planare Dehnung . . . . .	114
<b>4.</b>	<b>Fließverhalten von Hauptketten-LCP-Formmassen in Scher- und Dehnströmungen . . . . .</b>	<b>115</b>
4.1	Chemischer Aufbau, Strukturparameter und thermisches Verhalten einer marktgängigen LCP-Formmasse . . . . .	116
4.1.1	Strukturformel der steifen Mesogene in der Hauptkette . . . . .	116
4.1.2	Geometrie und Strukturparameter der Mesogene . . . . .	116
4.1.3	Thermisches Verhalten der LCP-Formmasse . . . . .	117
4.2	Phänomenologische Analyse des Fließverhaltens der LCP-Formmasse in der Scherströmung . . . . .	119
4.2.1	Fließverhalten der mechanisch/thermisch unbehandelten LCP-Schmelze . . . . .	119
4.2.1.1	Aufbau des Hochdruck-Kapillarrheometers . . . . .	119
4.2.1.2	Materialkonditionierung und Gewinnung von Strangproben . . . . .	121
4.2.1.3	Druckprofile längs der Flachschrütdüse . . . . .	122
4.2.1.4	"Scheinbare" Scherviskosität und Einlaufdruckverluste . . . . .	123

4.2.1.5	"Geometrieabhängigkeit" der scheinbaren Scherviskosität . . . . .	125
4.2.2	Einfluss der mechanisch/thermischen Vorbehandlung auf die Scherviskosität und die Einlaufdruckverluste der LCP-Formmasse . . . . .	127
4.2.2.1	Vorschertorpedo zur mechanischen Vorbehandlung der LCP-Schmelze . . . . .	127
4.2.2.2	Konservieren der scherinduzierten Texturen der LCP-Schmelze durch Unterkühlen . . . . .	129
4.2.2.3	Einfluss der homogenen Vorscherung der LCP-Schmelze auf die Scherviskosität und die Einlaufdruckverluste . . . . .	132
4.2.3	Zweidimensionales, phänomenologisches Modell zur Beschreibung der Verzerrung hochorientierter Randschichten im Flachsclitz unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie . . . . .	138
4.2.3.1	Analyse der Morphologie der extrudierten Strangproben mittels Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie . . . . .	139
4.2.3.2	Energieelastische Verzerrung wandnaher, hochorientierter, nematischer Randschichten in strömenden LCP-Schmelzen . . . . .	145
4.2.3.3.	Zweiphasenströmung von Schichten mit unterschiedlicher Struktur in einem Flachsclitz . . . . .	148
4.3	Untersuchung des Dehnverhaltens der LCP-Formmasse mittels des Rheotensversuches . . . . .	157
4.3.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	157
4.3.1.1	Feindüse zur Erzeugung von LCP-Filmen . . . . .	157
4.3.1.2	Rheotensversuch: Aufbau, Funktion und Auswertung . . . . .	159
4.3.1.3	Herstellung definiert verstreckter LCP-Filme mit dem Rheotensgerät . . . . .	162

4.3.2	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Rheotensversuche . . . . .	162
4.3.2.1	Beobachtungen an verstreckten Schmelzefilmen am Düsenaustritt . . . . .	163
4.3.2.2	Einfluss der Wandschergeschwindigkeit auf das technische Dehnungsdiagramm und das Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm . . . . .	165
4.3.2.3	Rheotens-Masterkurve . . . . .	167
4.3.2.4	Einfluss der Beschleunigung auf das Dehnverhalten der LCP-Schmelze . . . . .	168
4.3.2.5	Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm bei verschiedenen Prüftemperaturen . . . . .	170
4.3.3	Vergleich der am Rheotensgerät gemessenen Dehnviskositäten mit den aus Einlaufdruckverlusten berechneten Dehnviskositäten unter Zugrundelegung der Theorie nach Cogswell . . . . .	171
<b>5.</b>	<b>Scher- und dehninduzierte Orientierungszustände und Nukleierungsmechanismen von Defekten in LCP-Formmassen . . . . .</b>	<b>179</b>
5.1	Optische Analyse hochverstreckter LCP-Filme durch Bestimmung der orientierungsbedingten Doppelbrechung . . . . .	180
5.1.1	Funktionsprinzip des Ehringhaus-Kippkompensators . . . . .	180
5.1.2	Darstellung und Analyse der Doppelbrechungsmessungen . . . . .	186
5.1.3	Dehnviskosität, Verstreckbarkeit und verformungsinduzierte Orientierungszustände der untersuchten LCP-Formmasse im Vergleich . . . . .	189
5.2	Scherinduzierte Nukleierung von Disklinationen und Entwicklung von Texturen in der LCP-Schmelze . . . . .	190
5.2.1	Versuchsanordnung zum Aufschmelzen und Zerfließen hochorientierter LCP-Filme zwischen zwei parallelen Glasplatten . . . . .	190
5.2.1.1	Probenpräparation und Versuchsdurchführung . . . . .	192



5.2.1.2	Analyse der Strömungsvorgänge in den zerfließenden LCP-Filmen . . . . .	193
5.2.2	Diskussion der Ergebnisse der Aufschmelzversuche an hochorientierten LCP-Filmen . . . . .	201
5.2.2.1	Polarisationsoptische Identifizierung und Analyse der gescherten Disklinationsschleifen und der zusammengesetzten Texturen . . . . .	202
5.2.2.2	Mikroskopisches Modell zur dreidimensionalen Beschreibung der scherinduzierten Nukleierung und Verformung von Disklinationsschleifen . . . .	208
5.2.2.3	Vergleich der Ergebnisse der Modellrechnung mit denen der polarisationsoptischen Beobachtungen .	216
<b>6.</b>	<b>Spritzgießen von LCP-Formmassen . . . . .</b>	<b>218</b>
6.1	Präzisionsbauteile aus flüssigkristallinen Polymeren . . . . .	219
6.2	Versuchswerkzeug zur Untersuchung des Fließverhaltens von LCP-Schmelzen bei großen Fließweg-Wanddicke-Verhältnissen . . . . .	222
6.2.1	Spiralwerkzeugsystem . . . . .	222
6.2.2	Fließweglänge und Biege-E-Modul in Abhängigkeit von der Formteildicke und den Einspritzparametern . . . . .	223
6.2.3	Morphologie der gespritzten Spiralen . . . . .	227
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>231</b>
	<b>Literatur . . . . .</b>	<b>234</b>

## Formelzeichen

### Kapitel 1:

$\vec{a}$	-	Einheitsvektor eines Stäbchens
$a$	[nm]	Dicke der molekularen Schichten in der smektischen Mesophase
$a_i$	-	Komponenten des Einheitsvektors $\vec{a}$
$\Delta c_p$	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	spezifische Wärmekapazität
$D$	-	Differenz zweier Komponenten des Ordnungsparameterensors
$d$	[nm]	Abstand der molekularen Schichten in der smektischen Mesophase
$f$	-	Verteilungsdichte
$f^{iso}$	-	isotrope Verteilungsdichte
$G$	[J]	Helmholtz'sche freie Energie
$G_l$	[J]	molekulares Wechselwirkungspotential
$G_i$	[J]	freie Energie der isotropen Phase
$\Delta H_c$	[J]	Enthalpie bei der Klärtemperatur
$\Delta H_m$	[J]	Schmelzenthalpie
$k_B$	[J K <sup>-1</sup> ]	Boltzmann'sche Konstante
$\vec{l}, \vec{m}, \vec{n}$	-	Direktoren der biaxialen nematischen Mesophase
$\underline{M}$	-	makroskopischer Ordnungsparameterensor
$M_{\alpha\beta}$	-	Komponenten des makroskopischen Ordnungsparameterensors
$\vec{n}$	-	Direktor der uniaxialen nematischen Mesophase
$n_i$	-	Komponenten des Direktors $\vec{n}$
$P_2$	-	zweites Legendre'sches Polynom

$p_0$	-	Steigung der Verschraubung der cholesterinischen Mesophase
$Q$	-	symmetrischer makroskopischer Ordnungstensor
$q_0$	[nm]	Periodenlänge der Verschraubung der cholesterinischen Mesophase
$S$	-	Ordnungsparameter der uniaxialen nematischen Mesophase
$S_c$	-	Ordnungsparameter des isotrop-nematischen Phasenübergangs
$S_{\alpha\beta}$	-	Komponenten des Ordnungstensors
$T$	[K]	absolute Temperatur
$T$	-	zweiter Ordnungsparameter der biaxialen nematischen Mesophase
$T_c$	[K]	Klärtemperatur
$T_m$	[K]	Kristallitschmelztemperatur
$T_g$	[K]	Glastemperatur
$T_p$	[K]	Kristallisationstemperatur
$U$	[J]	Energie aus van der Waals-Dispersionskräften
$X, Y$	-	Vektorfeld
$x, y$	-	Komponenten der Feldvektoren $X$ und $Y$
$x, y, z$	-	Indizes im raumfesten Koordinatensystem

*Griechische Zeichen:*

$\alpha$	-	beliebiger Winkel in einer Verschraubung
$\delta_{\alpha\beta}$	-	Kronecker-Symbol
$\eta_1$	[Pa s]	erste anisotrope (Miesowicz) Viskosität des flüssigen Kristalls unterhalb der Klärtemperatur

$\eta_2$	[Pa s]	zweite anisotrope (Miesowicz) Viskosität des flüssigen Kristalls unterhalb der Klärtemperatur
$\eta_3$	[Pa s]	dritte anisotrope (Miesowicz) Viskosität des flüssigen Kristalls unterhalb der Klärtemperatur
$\eta_i$	[Pa s]	Viskosität des flüssigen Kristalls oberhalb der Klärtemperatur
$\rho$	[g cm <sup>-3</sup> ]	Dichte
$\theta$	-	Drehwinkel
$\xi, \eta, \zeta$	-	Indizes im molekülfesten Koordinatensystem
$\varphi$	-	Drehwinkel
$\psi$	-	Drehwinkel
$d\Omega$	-	Raumwinkel

## Kapitel 2:

$\vec{d}$	-	Vektor der Gesamtverschiebung eines starren Flächenstücks
$a$	-	Kreissegment
$[a]$	-	Äquivalenzrelation auf dem Rand $S_1$ der zweidimensionalen Vollkreisscheibe $B_2$
$B_2$	-	zweidimensionale Vollkreisscheibe
$B_3$	-	dreidimensionale Vollkugel
$B_4$	-	vierdimensionale Vollkugel
$\vec{b}$	-	Versetzungsvektor (Burgers-Vektor)
$d\vec{b}$	-	infinitesimaler Versetzungsvektor (infinitesimaler Burgers-Vektor)
$b_i$	$[m^{-1}]$	Längsbiegung ("bend")
$D$	-	Verschiebungsvektor
$D_\infty$	-	Diedergruppe der nematischen Mesophase
$D_{\infty h}$	-	Diedergruppe
$d$	-	Element der Diedergruppe
$d$	$[nm]$	Durchmesser eines Mesogens
$E$	-	elektrischer Vektor
$E_A$	-	elektrischer Vektor des Lichtstrahls durch den Analysator
$E_P$	-	elektrischer Vektor des Lichtstrahls durch den Polarisator
$E$	-	Euklidische Gruppe
$[e]$	-	neutrales Element einer Gruppe
$F_{1,2}$	$[N]$	Kraft
$F_d$	$[N m^{-2}]$	freie Energiedichte

$\Delta F_d$	[N m <sup>-2</sup> ]	Energiedichte durch ein externes Feld
$f$	-	Verteilungsdichte mesogener Einheiten
$G$	-	topologische Gruppe
$g_i$	-	Element einer topologischen Gruppe
$H$	-	Magnetfeld
$H$	-	globale Symmetriegruppe
$H$	[A m <sup>-1</sup> ]	magnetische Feldstärke
$H_{ci}$	[A m <sup>-1</sup> ]	kritische magnetische Feldstärke
$h$	-	Gerade
$h$	[m]	Probendicke
$I_A$	[cd]	Lichtintensität durch den Analysator
$I_P$	[cd]	Lichtintensität durch den Polarisator
$K$	[N]	Frank'sche Elastizitätskonstante der "one constant" Approximation
$K_i$	[N]	Frank'sche Elastizitätskonstanten
$\vec{k}$	-	Verschiebungsvektor durch Drehung des starren Flächenstücks
$\vec{k}$	-	Wellenausbreitungsgeschwindigkeitsvektor
$k_B$	[J K <sup>-1</sup> ]	Boltzmann'sche Konstante
$k_{ij}$	[N m <sup>-1</sup> ]	elastische Module für lineare Krümmungsverformungen
$k_{ijklm}$	[N]	elastische Module für quadratische Krümmungsverformungen
$L$	-	tangentialer Einheitsvektor einer Disklinationslinie
$L$	-	Rand eines starren Flächenstücks
$L$	-	Disklinationslinie
$L$	[nm]	Länge eines Mesogens

$L(\vec{r})$	-	gekrümmte Disklinationslinie
$L_i$	-	gerade Disklinationslinie
$dl$	[m]	infinitesimales Linienelement
$M_w$	[g mol <sup>-1</sup> ]	Molmasse der nematischen Substanz
$N$	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadro-Zahl
$\vec{n}$	-	Direktor der uniaxialen nematischen Mesophase
$n_e$	-	Brechungsindex bezüglich des außerordentlichen Strahls
$n_j$	-	Komponenten des Direktors $\vec{n}$
$n_i$	-	Komponenten des Brechungsindextensors
$n_o$	-	Brechungsindex bezüglich des ordentlichen Strahls
$O$	-	Gruppe der orthogonalen Transformationen
$o$	-	Element der Gruppe orthogonaler Transformationen
$P_2$	-	projektive Ebene
$P_3$	-	dreidimensionaler projektiver Raum
$\vec{r}$	-	Ortsvektor
$r$	[m]	Ortskoordinate
$r_c$	[nm]	Radius eines singulären Disklinationskerns
$S_1$	-	Rand der zweidimensionalen Vollkreisscheibe $B_2$
$S_2$	-	Rand der dreidimensionalen Vollkugel $B_3$
$S_3$	-	Rand der vierdimensionalen Vollkugel $B_4$
$SO$	-	spezielle orthogonale Gruppe
$s$	-	Disklinationsstärke
$s_i$	[m <sup>-1</sup> ]	Querbiegung ("splay")

$T$	-	Translationsgruppe
$\Delta T_c$	[K]	Temperaturdifferenz bezüglich der Klärtemperatur
$t$	-	Element der Translationsgruppe
$t_i$	[m <sup>-1</sup> ]	Torsion (“twist”)
$W$	[N m]	Gesamtenergie eines verzerrten Direktorfeldes
$\Delta W$	[N m]	Energie eines singulären Disklinationskerns
$\Delta \vec{x}$	-	Abstandsvektor für parallel verschobene Disklinationslinien
$\Delta x$	[m]	Abstand parallel verschobener Disklinationslinien
$x_i$	[m]	Ortskoordinate im raumfesten Koordinatensystem

*Griechische Zeichen:*

$\alpha$	-	Drehwinkel
$\Gamma$	[nm]	Gangunterschied
$\Gamma_0$	-	kontrahierbare Schleife auf der projektiven Ebene $P_2$
$\Gamma_1$	-	nicht-kontrahierbare Schleife auf der projektiven Ebene $P_2$
$\delta$	-	relative Phasenverschiebung
$\varepsilon_{ij}$	-	Komponenten des dielektrischen Tensors
$\theta$	-	Drehwinkel
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge des monochromatischen Lichtes
$\vec{v}$	-	Einheitsvektor der Drehachse des starren Flächenstücks
$\xi$	[m]	Dicke der nematischen Flüssigkeitsschicht
$\pi_i$	-	Homotopieklassen
$\rho$	-	Dichte der nematischen Substanz



$\Sigma_i$	-	starres Flächenstück an einer Schnittfläche
$\varphi$	-	Drehwinkel
$\varphi_m$	-	Drehwinkel beim Orientierungsübergang
$\chi_a$	-	anisotrope magnetische Suszeptibilität
$\psi$	-	Drehwinkel des "Burgers-Umlaufs"
$\Omega$	-	Drehwinkel
$\underline{\underline{\Omega}}$	-	Drehtensor
$d\Omega$	-	infinitesimale Drehung

### Kapitel 3:

$a$	-	konstanter Faktor
$\underline{D}$	-	symmetrischer Deformationsgeschwindigkeitstensor
$\underline{F}^l$	-	unsymmetrischer Deformationsgradiententensor
$\vec{r}, R$	-	Abstandsvektor
$\partial \vec{r}$	-	Längenänderung des Abstandsvektors
$t$	[s]	Zeit
$\vec{u}$	-	normierter Abstandsvektor
$u_i$	-	Komponenten des Einheitsvektors $\vec{u}$
$\vec{v}$	-	Geschwindigkeitsvektor
$\underline{W}$	-	Drehgeschwindigkeitstensor
$x_i$	[m]	Ortskoordinate

#### *Griechische Zeichen:*

$\dot{\gamma}$	[s <sup>-1</sup> ]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\epsilon}_i$	[s <sup>-1</sup> ]	Dehngeschwindigkeiten
$\theta$	-	Orientierungswinkel
$\dot{\theta}$	[s <sup>-1</sup> ]	zeitliche Änderung des Orientierungswinkels
$\varphi$	-	Orientierungswinkel
$\dot{\varphi}$	[s <sup>-1</sup> ]	zeitliche Änderung des Orientierungswinkels

#### Kapitel 4:

$A$	[m <sup>2</sup> ]	Strangquerschnitt
$A_0$	[m <sup>2</sup> ]	Strangquerschnitt am Düsenaustritt
$a$	[m s <sup>-2</sup> ]	Beschleunigungsfaktor
$b$	[m]	Schlitzbreite
$c_p$	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	spezifische Wärmekapazität
$D$	[m]	Durchmesser
$D_{st}$	[m]	Stempeldurchmesser
$E_0$	[J mol <sup>-1</sup> ]	Aktivierungsenergie
$F$	[N]	Abzugskraft
$F_d$	[N m <sup>-2</sup> ]	freie Energiedichte
$\Delta F_d$	[N m <sup>-2</sup> ]	Energiedichte durch ein externes Feld
$\vec{F}_{x1}$	-	Spannungsvektor
$Gr$	-	Grashof-Zahl
$g$	[m s <sup>-2</sup> ]	Erdbeschleunigung
$h_i$	[m]	Schlitzhöhe
$K$	[N]	Frank'sche Elastizitätskonstante der "one constant" Approximation
$K_i$	[N]	Frank'sche Elastizitätskonstanten
$L, l$	[m]	Düsen- bzw. Schlitzlänge
$L_0$	[m]	Abzugslänge
$L_s$	[m]	Stranglänge
$l_{korr}$	[m]	Schmelzefilmlänge

$m$	-	Fließexponent
$m_A$	-	Fließexponent der scheinbaren Fließkurve
$m_B$	-	Fließexponent des Kerns
$m_R$	-	Fließexponent der Randschicht
$\vec{n}$	-	Direktor der uniaxialen nematischen Mesophase
$n$	-	Kehrwert des Fließexponenten
$Nu$	-	Nusselt-Zahl
$p$	[Pa]	Druck
$p'$	[Pa m <sup>-1</sup> ]	Druckgradient
$\Delta p_e$	[Pa]	Einlaufdruckverluste
$Pr$	-	Prandtl-Zahl
$Q_F$	[J s <sup>-1</sup> ]	Wärmestrom im verstreckten Schmelzefilm
$Q_K$	[J s <sup>-1</sup> ]	Wärmestrom durch Konvektion
$Q_{St}$	[J s <sup>-1</sup> ]	Wärmestrom durch Strahlung
$R_A$	[m]	quadratischer Mittenrauhwert
$Ra$	-	Rayleigh-Zahl
$R_a$	[m]	arithmetischer Mittenrauhwert
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$r_c$	[m]	Verzerrungs- bzw. Kernradius einer Disklination
$s$	-	Disklinationsstärke
$T$	[K]	Prüftemperatur
$T_c$	[K]	Klärtemperatur
$T_{mi}$	[K]	Kristallitschmelztemperatur

$T_p$	[K]	Kristallisationstemperatur
$T_{\text{unterkühl}}$	[K]	Unterkühltemperatur
$V$	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Volumendurchsatz
$V_{\text{ges}}$	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Gesamtvolumendurchsatz
$V_B$	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Volumendurchsatz im Kern
$V_R$	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Volumendurchsatz in der Randschicht
$\vec{v}$	-	Geschwindigkeitsvektor
$v$	[m s <sup>-1</sup> ]	Stranggeschwindigkeit
$v_0$	[m s <sup>-1</sup> ]	mittlere Geschwindigkeit im Flachsitz
$v_i$	[m s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeitskomponente
$v_s$	[m s <sup>-1</sup> ]	Austrittsgeschwindigkeit des Schmelzestranges
$v_{st}$	[m s <sup>-1</sup> ]	Stempelgeschwindigkeit
$\Delta x$	[m]	Druckaufnehmerabstand
$x_j$	[m]	Koordinaten

*Griechische Zeichen:*

$\alpha$	[J s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]	Wärmeübergangszahl
$\beta$	[K <sup>-1</sup> ]	Wärmeausdehnungskoeffizient der Luft
$\dot{\gamma}$	[s <sup>-1</sup> ]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{ij}$	[s <sup>-1</sup> ]	Schergeschwindigkeitskomponente
$\dot{\gamma}_{\text{max}}$	[s <sup>-1</sup> ]	maximale Schergeschwindigkeit in der Randschicht
$\dot{\gamma}_{\text{vorscher}}$	[s <sup>-1</sup> ]	Vorscherschergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_w^*$	[s <sup>-1</sup> ]	scheinbare Schergeschwindigkeit

$\delta$	[m]	Randschichtdicke
$\varepsilon$	-	Faktor zur Strahlung eines "nicht ideal" schwarzen Körpers
$\dot{\varepsilon}$	[s <sup>-1</sup> ]	Dehngeschwindigkeit
$\eta^*$	[Pa s]	scheinbare Viskosität
$\eta_B$	[Pa s]	Viskosität des Kerns
$\eta_R$	[Pa s]	Viskosität der Randschicht
$\lambda$	-	Verstreckverhältnis
$\lambda$	[J s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Wärmeleitkoeffizient der Schmelze
$\mu$	[Pa s]	Dehnviskosität
$\nu$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	kinematische Zähigkeit der Schmelze
$\rho$	[g cm <sup>-3</sup> ]	Dichte der Schmelze
$\sigma$	[J s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-4</sup> ]	Strahlungskonstante
$\sigma_{II}$	[Pa]	Zugspannung
$\underline{\tau}$	-	Spannungstensor
$\tau_{ij}$	[Pa]	Spannungskomponente
$\tau_{max}$	[Pa]	das Direktorfeld verzerrende maximale Schubspannung
$\tau_w$	[Pa]	Wandschubspannung
$\Phi$	[Pa <sup>-m</sup> s <sup>-1</sup> ]	Fluidität
$\Phi_A$	[Pa <sup>-m</sup> s <sup>-1</sup> ]	Fluidität für die scheinbare Fließkurve
$\Phi_B$	[Pa <sup>-m</sup> s <sup>-1</sup> ]	Fluidität des Kerns
$\Phi_R$	[Pa <sup>-m</sup> s <sup>-1</sup> ]	Fluidität der Randschicht
$\varphi$	-	Orientierungswinkel

## Kapitel 5:

$b, b_0$	[m]	Probenbreite
$D_\infty$	-	Diedergruppe der nematischen Mesophase
$d$	[m]	effektive Dicke des gekippten Kompensators
$d_m$	[nm]	Durchmesser eines Mesogens
$E_T$	[N m]	potentielle Energie
$F$	[N]	Kraft
$F_d$	[N m <sup>-2</sup> ]	freie Energiedichte
$G$	[N]	Gewicht
$\dot{h}$	[m s <sup>-1</sup> ]	zeitliche Änderung der Probenhöhe
$h, h_0$	[m]	Probendicke bzw. Probenhöhe
$K$	[N]	Frank'sche Elastizitätskonstante der "one constant" Approximation
$K_i$	[N]	Frank'sche Elastizitätskonstanten
$L_m$	[nm]	Länge eines Mesogens
$l, l_p, l_0$	[m]	Probenlänge
$\vec{n}$	-	Direktor der uniaxialen nematischen Mesophase
$\Delta n$	-	Doppelbrechung
$n_f$	-	Zahl der im Disklinationskern konzentrierten Kettenenden
$p, p_0$	[Pa]	Druck
$p_u$	[Pa]	Umgebungsdruck
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$r_c$	[m]	Krümmungsradius einer Stufenversetzung

$r_{cl}$	[m]	Radius des flüssigen Kerns einer $s = - 1/2$ -“integer” Keildisklination
$r_{ct}$	[m]	Kernradius einer Torsionsdisklination
$r_{cw}$	[m]	Radius des fest/flüssigen Kerns einer $s = 1/2$ -“integer” Keildisklination
$s$	-	Disklinationsstärke
$T$	[K]	Prüftemperatur
$t$	[s]	Zeit
$v_i$	[m s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeitskomponente
$W$	[N m]	freie Energie eines verzerrten Direktorfeldes
$W_b$	[N m]	Energie der Längsbiegung
$W_{ges}$	[N m]	Gesamtenergie einer Disklination
$W_p, W_{kl}$	[N m]	freie Energie einer $s = - 1/2$ -“integer” Keildisklination
$\Delta W_p, \Delta W_{kl}$	[N m]	Energie eines flüssigen Disklinationkerns
$x, y, z$	-	Indizes des kartesischen Koordinatensystems
$x_0$	[m]	Rand der geschmolzenen Probe

*Griechische Zeichen:*

$\varepsilon$	-	Anisotropiefaktor bezüglich der Frank'schen Elastizität
$\Gamma$	[nm]	Gangunterschied
$\gamma_{ij}$	-	Scherung
$\dot{\gamma}_{ij}$	[s <sup>-1</sup> ]	Schergeschwindigkeitskomponente
$\dot{\gamma}_{Rw}$	[s <sup>-1</sup> ]	Randschergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_w^*$	[s <sup>-1</sup> ]	scheinbare Schergeschwindigkeit



$\eta, \eta_0$	[Pa s]	konstante, newtonsche Viskosität
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge des monochromatischen Lichtes
$\lambda$	-	Verstreckverhältnis
$\rho$	[g cm <sup>-3</sup> ]	Dichte der Schmelze
$T$	[N]	Linienspannung in einer Disklinationsschleife
$\tau_{ij}$	[Pa]	Spannungskomponente
$\tau_{krit}$	[Pa]	kritische Schubspannung
$\tau_{Rw}$	[Pa]	Randschubspannung
$\Phi$	-	Skalarfeld paralleler Direktortrajektorien

## Kapitel 6:

$E_b$	[Pa]	Biege-E-Modul
$L$	[m]	Fließweglänge
$s$	[m]	Formteildicke
$T_m$	[K]	Massentemperatur
$T_w$	[K]	Werkzeugtemperatur
$V$	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Volumendurchsatz

# 1. Einleitung

## 1.1 Thermotrope, flüssigkristalline Polymere vom Hauptkettentyp als neue Klasse von Hochleistungswerkstoffen

Synthetisch hergestellte Hochpolymere besitzen ein vergleichsweise hohes Potential bezüglich Erzielung oder Einstellung gewünschter physikalischer Eigenschaften. Gelingt es beispielsweise lange, flexible, unverzweigte Molekülketten eines Polymers in einer definierten Richtung vollständig parallel auszurichten, so steigert sich die Zugfestigkeit in dieser Vorzugsrichtung beträchtlich. Die Ausbildung eines idealen Orientierungszustandes der flexiblen Ketten herkömmlicher Polymere ist jedoch vielfach behindert. Schnelle Rückstellung der aufgeprägten Deformationen tritt infolge kurzer Retardationszeiten des Polymernetzwerkes auf. Die in der vollen Länge bewegliche Makromoleküle sind bestrebt, in ihre statistisch wahrscheinlichste Lage zurückzukehren. Der nicht isotrope, ideale Orientierungszustand kann infolge dieser entropieelastischen Rückstellung nicht fixiert werden, und die theoretisch vorhergesagten gesteigerten mechanischen Kennwerte können real nicht erreicht werden. Zur Erhaltung der vollständigen Parallelisierung langer, flexibler Molekülketten sind spezielle, häufig aufwendige Verfahren, wie z. B. das Gelspinnverfahren erforderlich.

Die chemische Synthese extrem steifer, stäbchenförmiger Makromoleküle, wie sie zu Beginn der 70-er Jahre erstmals hergestellt wurden, eröffnete neue Wege und Möglichkeiten, beträchtlich gesteigerte mechanische Kennwerte, wie Zugfestigkeit oder Kerbschlagzähigkeit bei vergleichsweise niedriger Dichte zu erzielen. Gemeinsames Merkmal der neu entstandenen Klasse der Hochpolymere ist das Vorliegen eines bereits in der Lösung oder in der Schmelze geordneten Molekülverbandes und die daraus resultierende Anisotropie dieser Flüssigkeiten. Derartige Hochpolymere werden als flüssigkristalline Kunststoffe (LCP aus dem englischen Liquid Crystalline Polymers) bezeichnet. Die ersten flüssigkristallinen Kunststoffe wurden zur Herstellung von Fasern entwickelt. Die beträchtliche Steigerung der Festigkeit dieser LCP-Fasern beruht auf der Tatsache, dass sich stäbchenförmige, steife Kettensegmente von annähernd gleicher Länge und gleichem Durchmesser parallel in Richtung der Längsachse der Segmente orientieren lassen. Nach dem Erstarren wird dieser Orientierungszustand vollständig fixiert. Die so angeordneten, dichtest gepackten Kettensegmente eines LCP-s bilden einen Molekülverband, bei dem die mechanische Belastung in Orientierungsrichtung von den geordneten Segmenten selbst und nicht - wie bei herkömmlichen Polymerwerkstoffen - von einem Netzwerk der Makromoleküle getragen wird.

Neben der in Orientierungsrichtung erheblich gesteigerten Zugfestigkeit erreicht auch die Kerbschlagzähigkeit dieser Hochleistungswerkstoffe sehr hohe Werte. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist, verglichen mit herkömmlichen Thermoplasten, sehr gering und kann, je nach Orientierungsgrad der steifen Kettensegmente in dieser Richtung, Werte erreichen, die z. B. Glas oder keramische Werkstoffe kennzeichnen. Die Schwindung des thermoplastisch urgeformten LCP-Bauteils ist ebenfalls sehr gering. Diese Eigenschaft gestattet die Eliminierung der Nachdruckphase beim Spritzgießprozess. Geringe Wärmeausdehnungskoeffizienten und geringe Schwindung sind eine wichtige Basis zur Herstellung hochpräziser, maßhaltiger Bauteile in der Feinwerktechnik und der Mikroelektronik. Die außerordentlich niedrige Schmelzenthalpie von LC-Polymeren bedeutet hohe Erstarrungs-

geschwindigkeiten, bei denen der während der Formgebung erreichte hohe Orientierungszustand vollständig fixiert wird. Als weitere aus dem flüssigkristallinen Zustand der LCP-Schmelzen resultierende Eigenschaften sind die sehr geringe Wasseraufnahme, die hohe Chemikalienbeständigkeit und die stark reduzierte Entflammbarkeit der LCP-Formteile zu erwähnen.

Die zwei wesentlichen Gruppen der flüssigkristallinen Kunststoffe bilden die **lyotropen** und die **thermotropen** LCP-Typen. Dabei sind nur jene als Hochleistungswerkstoffe zu bezeichnen, bei denen die steifen Kettensegmente in der Hauptkette des Makromoleküls angeordnet sind. Die Voraussetzung für die Verarbeitbarkeit der Hauptketten-LC-Polymeren ist die relative Beweglichkeit der steifen Ketten bzw. Kettensegmente. Bei den lyotropen Hauptketten-LC-Polymeren wird diese durch Einbringen eines Lösungsmittels zwischen den vollständig steifen Kettensegmenten erreicht. Unterwirft man diese flüssigkristalline Lösung einer einachsigen Dehn deformation, z. B. in einem Lösungsspinnverfahren, so orientieren sich die steifen Makromoleküle vollständig in die Verstreckrichtung. Die Beweglichkeit der steifen Kettensegmente der so genannten thermotropen Hauptketten-LC-Polymeren ist durch eingefügte „Störstellen“ (spacer) zwischen den steifen Einheiten in der Hauptkette gewährleistet. In einem bestimmten Temperaturbereich bilden dann diese semiflexiblen Hauptketten eine teilweise geordnete flüssigkristalline Phase.

Thermotrope Hauptketten-LC-Polymeren sind in konventionellen Formgebungsprozessen verarbeitbar. Die Formteileigenschaften sind in hohem Maße von der mechanischen/thermischen Behandlung der LCP-Schmelze während der Aufbereitung und der Formgebung abhängig. Orientierungsrückstellungen und Spannungsrelaxation treten nach Abschluss des Formgebungsprozesses nur in geringem Maße in Erscheinung. Demzufolge sind alle Deformationsvorgänge, die die LCP-Schmelze beim Durchströmen der Aufbereitungseinheit, der Schmelzezuführung zum Ausformwerkzeug und des Ausformwerkzeuges selbst erfährt, sowie die thermische Vorgeschichte, für die Formteileigenschaften maßgeblich.

## 1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Thermotrope flüssigkristalline Polymere werden bei ihrer thermoplastischen Verarbeitung im Spritzguss oder in der Extrusion den makroskopischen Deformationen Scherung und/oder Dehnung unterworfen. Makroskopische Deformationen bewirken die Entwicklung der für die flüssigkristalline Ordnung der Schmelze spezifischen Orientierungszustände steifer Stäbchenmoleküle und damit eine vom Verarbeitungsprozess empfindlich abhängige Anisotropie des thermoplastisch urgeformten LCP-Formteils. Das bei der Verarbeitung von LCP-Schmelzen ungelöste Problem besteht darin, dass der Ablauf der Orientierungsvorgänge mit den makroskopischen Deformationen nichtaffin erfolgt und dabei das Fließverhalten der LCP-Schmelze von dem jeweils aktuellen lokalen Orientierungszustand der steifen Stäbchenmoleküle determiniert wird.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Verknüpfung zwischen den makroskopischen Deformationen in der Scher- und/oder Dehnströmung und der durch sie induzierten Orientierungszustände in der anisotropen LCP-Schmelze zu finden. Mit Hilfe geeignet ausgewählter, in dem verarbeitungsrelevanten Schergeschwindigkeits- und Schubspannungsbereich arbeitenden Rheometersysteme soll das komplexe, von den scher- und dehninduzierten Orientierungszuständen der Stäbchenmoleküle abhängige Fließverhalten der LCP-Schmelzen untersucht werden. Die für die thermotropen Hauptketten-LCP's spezifischen Orientierungsvorgänge, Defekte und Texturen sollen im Ruhezustand und unter Schereinfluss mittels polarisationsoptischer Durchlichtverfahren analysiert werden. Unter Zugrundelegung der für LC-Polymere relevanten Frank'schen Elastizitätstheorie und unter Berücksichtigung der topologischen Eigenschaften von Defekten und Texturen sollen einfache Modelle für die Beschreibung der scherinduzierten Ausbildung von Orientierungszuständen und Defekten hergeleitet und die bei der rheologischen Charakterisierung der LCP-Schmelze beobachteten Phänomene mit diesem Modell beschrieben werden.

### 1.3 Aufbau und Eigenschaften von flüssigkristallinen Substanzen

Flüssige Kristalle bilden zwischen dem festen, kristallinen und dem flüssigen, isotropen Aggregatzustand eine Zwischenphase, eine sogenannte **mesomorphe** Phase (griechisch: meso = zwischen, morphe = Gestalt). In der kristallinen Phase (z. B. bei Metallen, Bergkristallen, Salzen usw.) befinden sich die Moleküle im dreidimensionalen Raum perfekt geordnet, sie bilden ein regelmäßiges Kristallgitter mit endlich vielen Symmetrieelementen bezüglich Verschiebungen, Drehungen und Spiegelungen. Eine isotrope Flüssigkeit besteht dagegen aus räumlich vollständig ungeordneten Molekülen und besitzt unendlich viele Symmetrieelemente. Daraus resultieren die grundlegend verschiedenen mechanischen Eigenschaften der Kristalle und der isotropen Flüssigkeiten. Kristalline Strukturen sind fest und weisen eine hohe Energieelastizität auf, isotrope Flüssigkeiten sind dagegen unelastisch und durch ihre Fließfähigkeit gekennzeichnet.

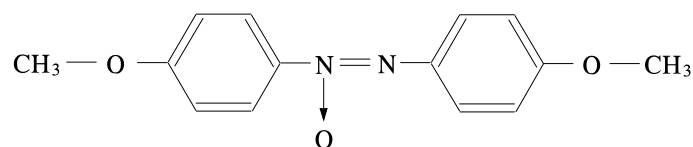
Die mesomorphe Phase der flüssigen Kristalle kann auf zwei Wegen zustandekommen (de Gennes und Prost, 1993):

- 1.) Die Moleküle sind bezüglich ihrer Lage zweidimensional geordnet, sie bilden parallele Schichten mit definierter Dicke, oder
- 2.) die Moleküle sind bezüglich ihrer Längsachse in einer Vorzugsrichtung orientiert. Dabei können sie bezüglich ihrer Lage (z. B. dem Massenmittelpunkt der Moleküle) ungeordnet sein.

Flüssigkristalline Schmelzen von LC-Polymeren sind orientierungsbedingt, nicht jedoch bezüglich der Lage ihrer steifen Kettensegmente geordnet. In den nachfolgenden Abschnitten werden chemischer Aufbau und die daraus resultierenden mesomorphen Phasen flüssiger Kristalle und flüssigkristalliner Polymere diskutiert, sowie der Ordnungsparameter der flüssigkristallinen Phase eingeführt und eine für thermotrope LCP's geeignete, molekularstatistische Theorie zur Beschreibung der stabilen, orientierungsbedingt geordneten mesomorphen Phase vorgestellt. Abschließend werden die grundsätzlichen thermischen und rheologischen Eigenschaften dieser anisotropen Flüssigkeiten aufgezeigt.

#### 1.3.1 Chemischer Aufbau

Grundvoraussetzung für die Ausbildung von flüssigkristallinen mesomorphen Phasen ist die **stäbchenförmige** (oder andere, geometrisch regelmäßige) Gestalt der Moleküle einer Flüssigkeit. Niedermolekulare flüssige Kristalle, wie beispielsweise die Verbindung p-azoxyanisole, PAA, sind aus zwei Ringeinheiten, gemäß der Strukturformel



aufgebaut (de Gennes und Prost, 1993). Die beiden Ringeinheiten sind über die

Stickstoffbrücke verbunden. Ein solches Molekül kann man als steifes Stäbchen mit der Länge  $l=20\text{\AA}$  und dem Durchmesser  $\varnothing d=5\text{\AA}$  betrachten.

Ringeinheit	Brückenglied	Funktionseinheit	Distanzhalter
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_n-$
	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}- \\   \qquad \qquad   \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array}$	$-\text{O}-$	$-\text{S}-\text{R}-\text{S}-$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{N}- \\ -\text{N}=\text{N}- \\ -\text{N}=\text{N}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_n-$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{R} \end{array}$

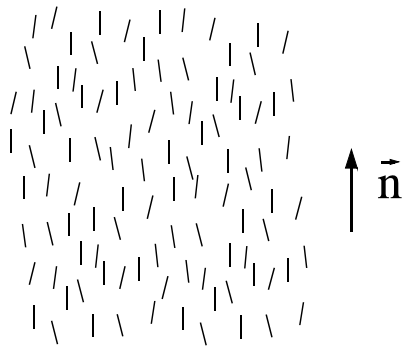
**Tabelle 1.1:** Bausteine thermotroper Hauptketten-LC-Polymere (Noël, 1988).

Der Aufbau makromolekularer flüssiger Kristalle ist sehr viel komplexer. In **Tabelle 1.1** sind prinzipieller Aufbau und einige Beispiele für die Einzelbausteine von thermotropen Hauptketten LC-Polymeren zusammengestellt (Noël, 1988). Das Kernstück der steifen Kettensegmente bilden die mit dem steifen Brückenglied fest verbundenen Ringeinheiten (zyklische Einheiten). Die Funktionseinheit verbindet den flexiblen Distanzhalter („spacer“) mit den Ringeinheiten und gewährleistet eine gewisse Beweglichkeit dieser aneinandergesetzten steifen Segmente in der Hauptkette des LC-Polymers und senkt somit die Schmelztemperatur. Die Steifigkeit der Kettensegmente ist meistens durch die Doppelbindungen zwischen den Ringeinheiten und dem zentralen Brückenglied bestimmt. Der Polymerisationsgrad thermotroper Hauptketten-LCP's ist niedrig ( $n=5-14$ ), die Länge der als steif anzunehmenden Kettensegmente liegt zwischen  $80\text{\AA}-500\text{\AA}$  bei einem Moleküldurchmesser von  $\varnothing d=5\text{\AA}$ . Die Schmelztemperatur des thermotropen flüssigkristallinen LC-Polymers steigt mit zunehmender Molmasse und demzufolge verschiebt sich der Verarbeitungstemperaturbereich zu höheren Temperaturen hin.

### 1.3.2 Mesomorphe Phasen und deren Symmetrieelemente

Die Ausbildung einer mesomorphen Phase ist eng an die Molekülgestalt und die molekulare Wechselwirkung geknüpft. Stäbchenförmige, aus zwei coplanaren Ringeinheiten bestehende p-azoxyanisole (PAA), zwei parasubstituierte aromatische Ringe oder auch organische Verbindungen bilden leicht stabile, flüssigkristalline, mesomorphe Phasen. Bezüglich der räumlichen und der orientierungsbedingten Anordnung stäbchenförmiger Moleküle unterscheidet man grundsätzlich zwischen drei verschiedenen flüssigkristallinen Zuständen, deren Hauptmerkmale und Symmetrieelemente nachfolgend beschrieben werden.

## I. Nematisch-mesomorphe Phase

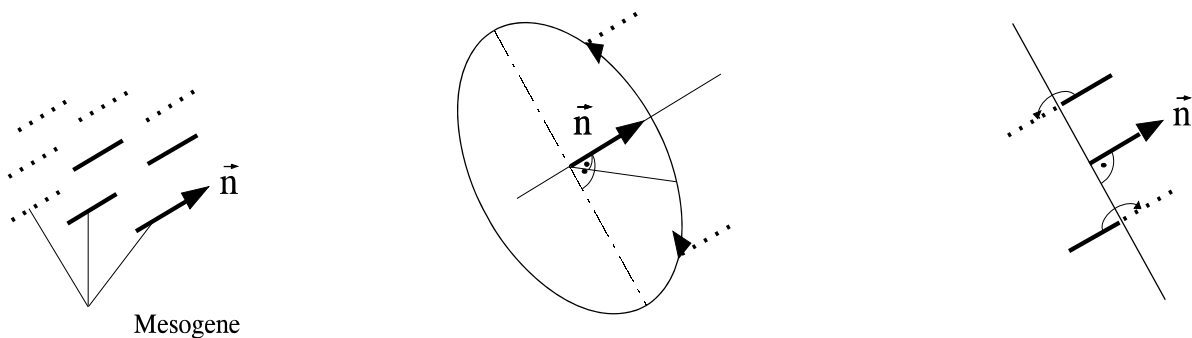


$\vec{n}$  - Einheitsvektor,  $|\vec{n}| = 1$

**Bild 1.1:** Stäbchenförmige Moleküle in der nematisch-mesomorphen Phase.

**Bild 1.1** zeigt schematisch stäbchenförmige Moleküle, die so genannten **Mesogene**, die sich in der nematischen (griechisch: nema=Faden) Phase befinden. Die Massenmittelpunkte der Mesogene sind im dreidimensionalen Raum ungeordnet, ihre Längsachsen sind in einer Vorzugsrichtung - charakterisiert durch den Einheitsvektor, den so genannten **Direktor**  $\vec{n}$  - orientiert. Dabei kann man bezüglich der Längsachsen der Mesogene zwischen  $\vec{n}$  und  $-\vec{n}$  nicht unterscheiden, da die Molekülkonfiguration mit ihrem Spiegelbild übereinstimmt, sie ist achiral.

Die **nematisch-mesomorphe** Phase besitzt gemäß **Bild 1.2** drei wesentliche Symmetrieelemente (Kléman, 1983).



Mesogene

$\vec{n}$  - Direktor ;  $|\vec{n}| = 1$

**Bild 1.2:** Die drei Symmetrieelemente der nematisch-mesomorphen Phase.

Sie sind bezüglich

- aller räumlichen Verschiebungen (Translationen) der Mesogene,
- aller Drehungen der Mesogene mit beliebigem Winkel um den Direktor  $\vec{n}$  und
- aller Drehungen der Mesogene mit dem Winkel  $\pi$  (oder einem vielfachen von  $\pi$ ) um beliebige Achsen senkrecht zu ihrer Längsachse definiert.

Die Selbstorganisation der steifen Kettensegmente von LCP's und die Möglichkeit deren mechanisch/thermischer Beeinflussung bzw. Modifikation hängen entscheidend von diesen Symmetrieelementen der nematisch-mesomorphen Phase ab.



Die mesogenen Einheiten einiger LC-Polymere haben keine Zylindergestalt, sondern die Gestalt eines flachen, gestreckten Quaders bzw. einer Latte. Die Lattengestalt schränkt die Symmetrie der Mesogene und damit auch die der mesomorphen Phase erheblich ein. In den Mesogenen kann ein orthogonales, molekülfestes Dreibein gelegt werden. Die orientierungsbedingte Ordnung der Mesogene ist in diesem Fall durch das orthogonale Direktordreibein mit den Einheitsvektoren  $\vec{n}$ ,  $\vec{m}$  und  $\vec{l} = \vec{m} \times \vec{n}$  charakterisiert. Die Symmetrieelemente der so definierten **biaxial-nematischen** Substanz sind:

- alle räumlichen Verschiebungen der lattenförmigen Mesogene,
- alle Drehungen der Mesogene mit dem Winkel  $\pi$  (oder einem vielfachen von  $\pi$ ) um die jeweiligen Symmetrieachsen der Mesogene entsprechend parallel zum Direktor  $\vec{n}$  oder zum Direktor  $\vec{m}$  oder zum Direktor  $\vec{l} = \vec{m} \times \vec{n}$ .

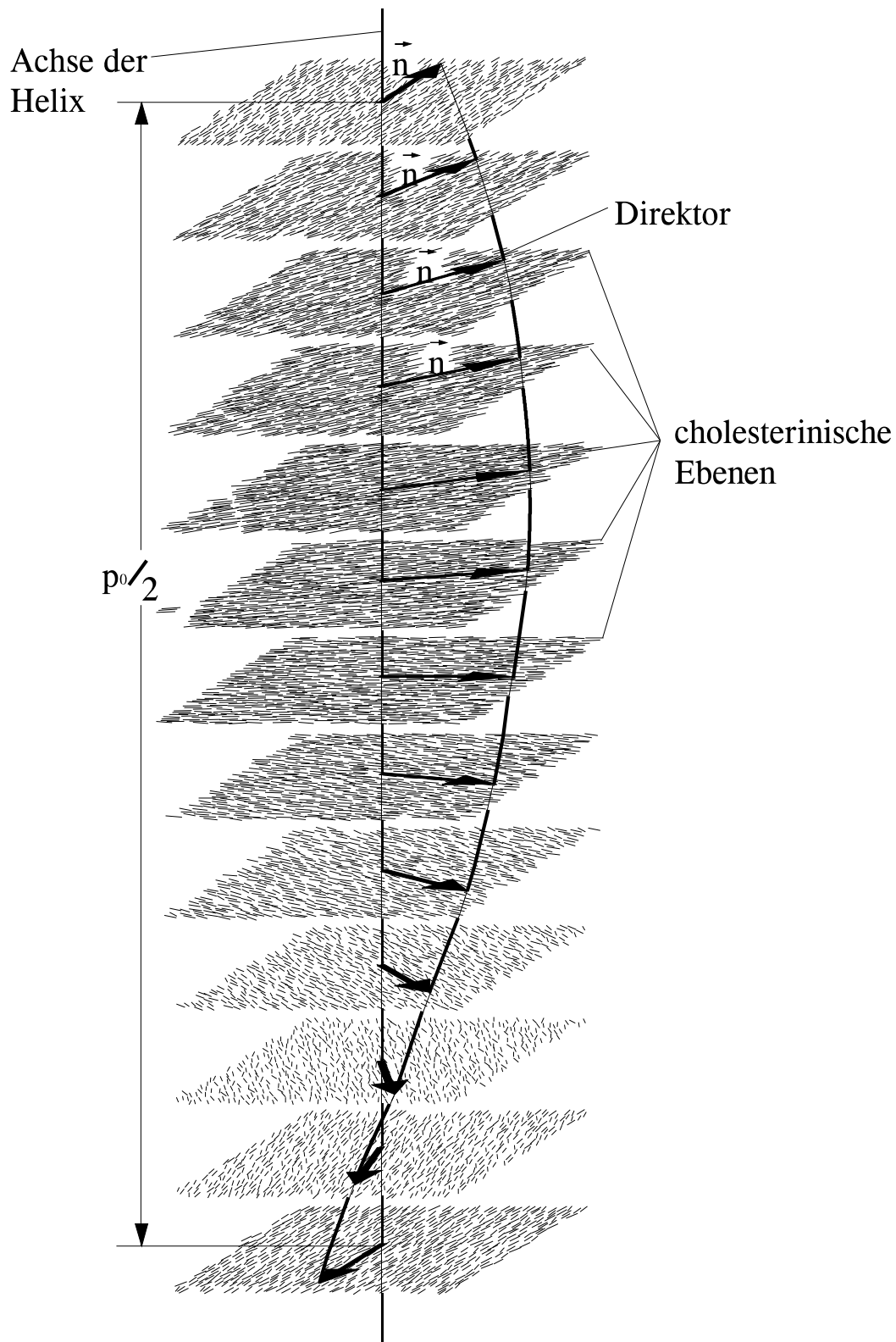
Vollführt eine lattengestaltige mesogene Einheit Drehungen um verschiedene Symmetrieachsen nacheinander, so ist die Reihenfolge dieser Drehungen nicht vertauschbar.

## II. Cholesterinisch-mesomorphe Phase

Organische Stoffe sind häufig aus stäbchenförmigen, chiralen Mesogenen aufgebaut, deren Spiegelbild nicht mit dem Molekül selbst übereinstimmt. In diesem Fall entsteht eine nematisch-mesomorphe Phase, in der der Direktor  $\vec{n}$ , gemäß der Darstellung in **Bild 1.3**, helixartig, längs der zu  $\vec{n}$  senkrecht stehenden Achse verteilt ist. Die **cholesterinisch-mesomorphe** Phase besitzt vielfältigere kristalline Symmetrieelemente als die nematische. Sie ist symmetrisch bezüglich:

- aller räumlichen Verschiebungen der Mesogene in der cholesterinischen Ebene,
- aller Schraubenbewegungen (Verschraubung) der Mesogene längs der cholesterinischen Achse bei beliebigem Winkel  $2\pi\alpha$  bzw. Abstand  $2\pi\alpha/q_o$ ,
- aller Drehungen der Mesogene mit dem Winkel  $\pi$  (oder einem vielfachen von  $\pi$ ) längs beliebiger Achsen senkrecht zu der cholesterinischen Achse, parallel oder senkrecht um die Längsachse der Mesogene,
- aller Drehungen der Mesogene mit dem Winkel  $\pi$  (oder einem vielfachen von  $\pi$ ) um die cholesterinische Achse und
- aller Verschiebungen der Mesogene um die halbe Steigung der Verschraubung  $p_o = \pi/q_o$  (mit dem Winkel  $\pi$ ) längs der cholesterinischen Achse.

Die cholesterinisch-mesomorphe Phase ist orientierungsbedingt mehr geordnet als die nematische Phase, sie ist jedoch nicht bezüglich der Lage der Moleküle, d.h. positionell, geordnet.

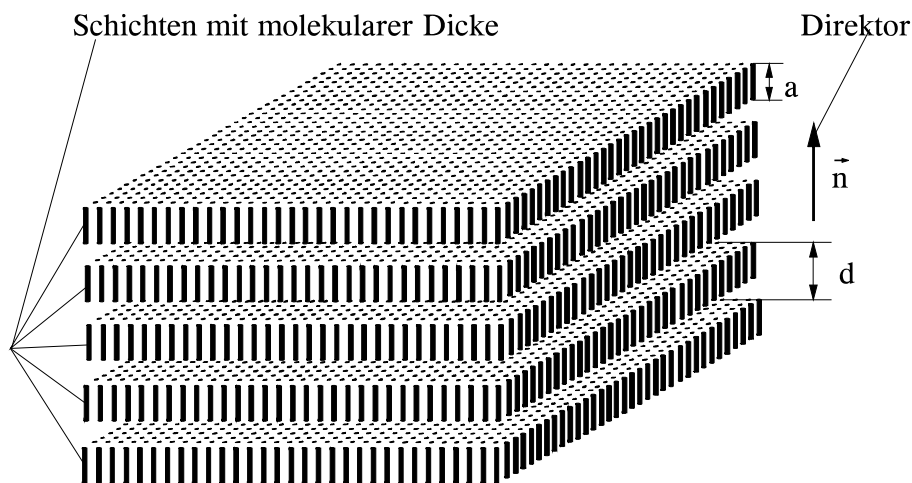


$\vec{n}$  - Einheitsvektor;  $|\vec{n}| = 1$ ,  $p_0 = \frac{2\pi}{q_0}$  - Steigung

**Bild 1.3:** Cholesterinisch-mesomorphe Phase stäbchenförmiger chiraler Moleküle.

### III. Smektisch-mesomorphe Phasen

Die Betrachtung dieser zweidimensional geordneten flüssigkristallinen Phasen wird nur auf die **smektisch-mesomorphe Phase A** (griechisch: smegma = Seife) beschränkt. In **Bild 1.4** ist dieser Typ der flüssigen Kristalle skizziert. Die hier als Stäbchen dargestellten Mesogene sind in zueinander parallelen Schichten senkrecht zur Schichtebene angeordnet. Die Schichtdicke beträgt annähernd die Mesogenenlänge  $a$ . Die so entstandene räumliche Konfiguration ist sowohl bezüglich der Lage der Massmittelpunkte als auch bezüglich der Orientierung dieser Mesogene geordnet.



$$\vec{n} - \text{Einheitsvektor ; } |\vec{n}| = 1$$

**Bild 1.4:** Schichtenstruktur positionell geordneter Moleküle in der smektisch-mesomorphen Phase A.

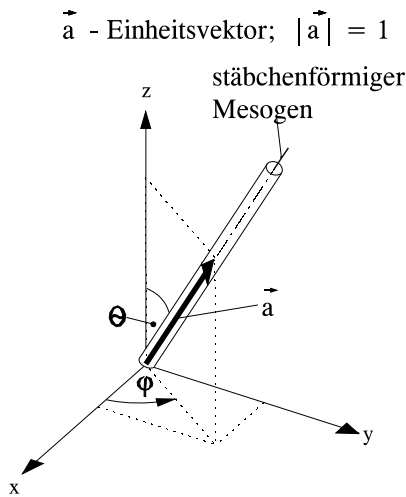
Folgende Symmetrieelemente besitzt die smektisch-mesomorphe Phase A: Sie ist symmetrisch bezüglich:

- aller Verschiebungen der Mesogene in der Schichtebene,
- aller Drehungen der Mesogene um die Achsen senkrecht zu der Schichtebene,
- einer Verschiebung der Mesogene um den Betrag  $d$  längs der Flächennormale der Schichtebene und
- aller Drehungen der Mesogene mit dem Winkel  $\pi$  (oder einem vielfachen von  $\pi$ ) um alle Achsen senkrecht zu den Mesogenen am Rand oder in der Mitte der Schichten.

Die smektisch-mesomorphen Phasen nehmen eine Stellung zwischen den festen Kristallen und den nur orientierungsbedingt geordneten nematischen und cholesterinischen flüssigen Kristallen ein.

### 1.3.3 Ordnungsparametertensor der nematisch-mesomorphen Phase

Die mesogenen Einheiten flüssigkristalliner Substanzen sind in den meisten Fällen stark gestreckt mit einer charakteristischen Längsachse. Der flüssigkristalline Zustand ist dann durch die orientierungsbedingte Ordnung der Mesogene gekennzeichnet. Zur eindeutigen Charakterisierung dieser Ordnung müssen die Vorzugsrichtung, der sogenannte Direktor  $\vec{n}$  und die Verteilung der Längsachsen der Mesogene um  $\vec{n}$  betrachtet werden.



angegeben werden.

**Bild 1.5** zeigt ein starres Stäbchen, dessen Längsachse durch den Einheitsvektor  $\vec{a}$  in dem raumfesten Koordinatensystem festgelegt wird. Die Koordinaten von  $\vec{a}$  können mit den beiden Drehwinkeln  $\theta$  und  $\varphi$  gemäß den Gleichungen:

$$a_x = \sin\theta \cos\varphi \quad , \quad (1.1a)$$

$$a_y = \sin\theta \sin\varphi \quad , \quad (1.1b)$$

$$a_z = \cos\theta \quad (1.1c)$$

**Bild 1.5:** Stäbchenförmiger Mesogen in einem kartesischen Koordinatensystem dargestellt.

Nun betrachte man die Verteilung von  $\vec{a}$  um den Direktor  $\vec{n}$  und bilde geeignete Mittelwerte. Der Mittelwert  $\langle \vec{a} \cdot \vec{a} \rangle$  als Tensor nullter Stufe ist gemäß Definition konstant. Der Mittelwert  $\langle \vec{a} \rangle$  ist ein vektorieller Ordnungsparameter, der jedoch die aus der Achiralität der Mesogene resultierende Äquivalenz von  $\vec{n}$  und  $-\vec{n}$  nicht berücksichtigt. Die eindeutige Beschreibung der nematischen Ordnung liefert erst der Mittelwert der Dyade  $\langle \vec{a} \vec{a} \rangle$ , ein Tensor zweiter Stufe. Die Elemente des Ordnungsparameters sind dann gemäß der Gleichung:

$$S_{\alpha\beta} = \langle a_\alpha a_\beta \rangle - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (1.2)$$

definiert, wobei  $\delta_{\alpha\beta}$  für das Kronecker-Symbol steht ( $\delta_{\alpha\beta} = 1$  für  $\alpha = \beta$  und  $\delta_{\alpha\beta} = 0$  für  $\alpha \neq \beta$ ). Durch geeignete Drehung des raumfesten Koordinatensystems lässt sich der symmetrische und spurlose Ordnungsparametertensor aus G. (1.2) in die Diagonalform überführen und wie folgt schreiben:

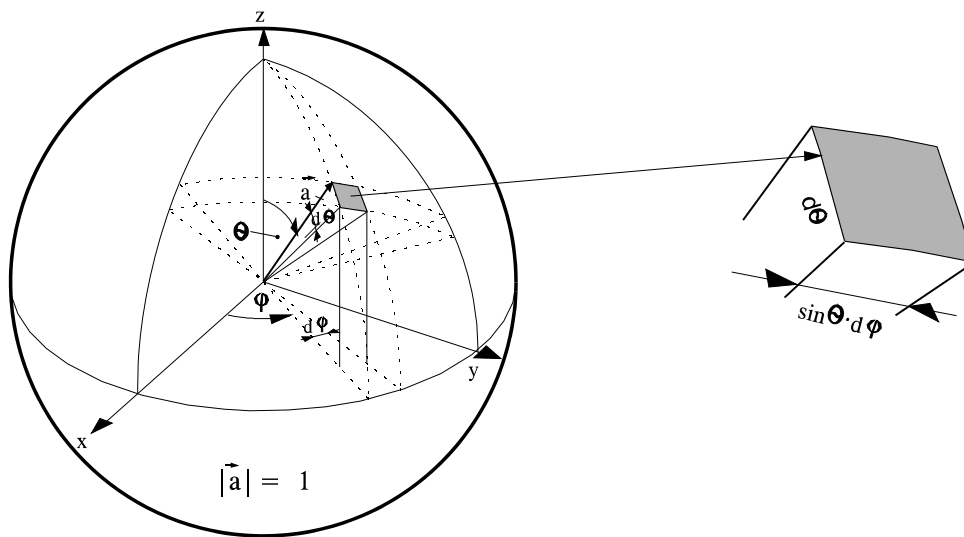
$$S_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad , \quad (1.3)$$

wobei jetzt  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$  die Komponenten des Direktors und  $S$  den skalaren Ordnungsparameter symbolisieren.

Der Ordnungsparameter ist ein Maß für die Neigung der Längsachse der Mesogene zu der Vorzugsrichtung  $\vec{n}$ . Dreht man den Einheitsvektor  $\vec{a}$  in dem raumfesten kartesischen Koor-

koordinatensystem mit  $z$  parallel zu  $\vec{n}$  gemäß der Darstellung im **Bild 1.6** um den Raumwinkel

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi \quad ,$$



**Bild 1.6:** Raumelement auf der Oberfläche einer Einheitskugel.

so bewegt sich  $\vec{a}$  auf einer Kugeloberfläche. Der Mesogen ist demzufolge um  $d\Omega$  von dem Direktor  $\vec{n}$  desorientiert. Jedes Nachbarstäbchen von  $\vec{a}$  wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, gemäß der Verteilungsdichte  $f(\theta, \varphi)$ , um den raumfest gewählten Direktor  $\vec{n}$  herum verteilt. Die Verteilungsdichte  $f(\theta, \varphi)$  ist aufgrund des zweiten Symmetrieelementes der nematisch-mesomorphen Phase (siehe **Bild 1.2**) von dem Drehwinkel  $\varphi$  unabhängig. Da die Mesogene mit ihrem Spiegelbild übereinstimmen, d.h. achiral sind, muss  $f(\theta)$  eine gerade Funktion sein, für die es gilt:

$$f(\theta) = f(\pi - \theta) \quad .$$

Der skalare Ordnungsparameter  $S$  wird zweckmäßig als zweites Multipolmoment der Verteilungsdichte  $f(\theta)$  auf der Oberfläche der Einheitskugel mit Radius  $|\vec{a}|=1$  nach dem zweiten Legendre'schen Polynom der Winkelfunktion (Richtungskosinus der Molekülachse in dem raumfesten Koordinatensystem)  $\cos\theta$  definiert. Mit

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

erhält man durch die Multipolentwicklung von  $f(\theta)$  den Ordnungsparameter zu:

$$S = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta d\theta d\varphi \quad . \quad (1.4)$$

Dabei muß die Verteilungsdichte  $f(\theta)$  der Orientierung über die Summe aller Winkel  $\theta$  die Bedingung der totalen Konzentration der Stäbchen

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta) \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad (1.5)$$

erfüllen. Für  $f=\text{konst.}$  ist die Orientierungsverteilung isotrop und man erhält aus Gl. (1.5) nach ausgeführter Integration den Normierungsfaktor  $f^{iso} = 1/4\pi$ .

Liegen die Mesogene in der nematischen Mesophase ideal orientiert vor, so hat die Verteilungsdichte  $f(\theta)$  Polstellen bei  $\theta=0$  und  $\theta=\pi$  und der Ordnungsparameter in Gl. (1.4) nimmt den Wert  $S=1$  an. Sind die Mesogene senkrecht zu  $\vec{n}$  orientiert, so hat  $f(\theta)$  bei  $\theta=\pi/2$  ein Maximum.  $S$  hat in diesem Fall den Wert  $-1/2$ .  $S=0$  charakterisiert die isotrope Orientierungsverteilung. Man verwendet für den skalaren Ordnungsparameter die Abkürzung:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad , \quad (1.4a)$$

wobei die spitzen Klammern die integrale Mittelwertbildung in Gl. (1.4) symbolisieren.

Der Ordnungsparameter Tensor, der die geordnete Substanz eindeutig charakterisiert, kann unabhängig von den Wechselwirkungsmechanismen zwischen den mesogenen Einheiten durch die nachfolgende makroskopische Betrachtung definiert werden: Das physikalische System sei durch das Vektorfeld  $X$  beeinflusst und seine Antwort sei durch das Feld  $Y$  gemäß der Komponentengleichungen

$$Y_\alpha = M_{\alpha\beta} X_\beta \quad (1.6)$$

beschrieben (siehe Vertogen und de Jeu, 1988). Der Tensor zweiter Stufe,  $M_{\alpha\beta}$ , ist ein symmetrischer Tensor mit  $M_{\alpha\beta} = M_{\beta\alpha}$ . In einem geeignet gewählten Koordinatensystem wird dieser Tensor diagonal und durch die Matrix

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} M_1 & 0 & 0 \\ 0 & M_2 & 0 \\ 0 & 0 & M_3 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

darstellbar.  $\underline{M}$  besteht aus einem isotropen und einem anisotropen Anteil:

$$\underline{M} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 M_i (\underline{E} + \underline{Q}) \quad , \quad (1.8)$$

wobei  $\underline{Q}$  den anisotropen Zustand beschreibt und  $\underline{E}$  für die diagonale Einheitsmatrix steht. Die Diagonalelemente des spurlosen Tensors  $\underline{Q}$  erhält man durch folgende Parametrisierung der Tensorkomponenten  $M_i$ ,  $i=1,2,3$ :

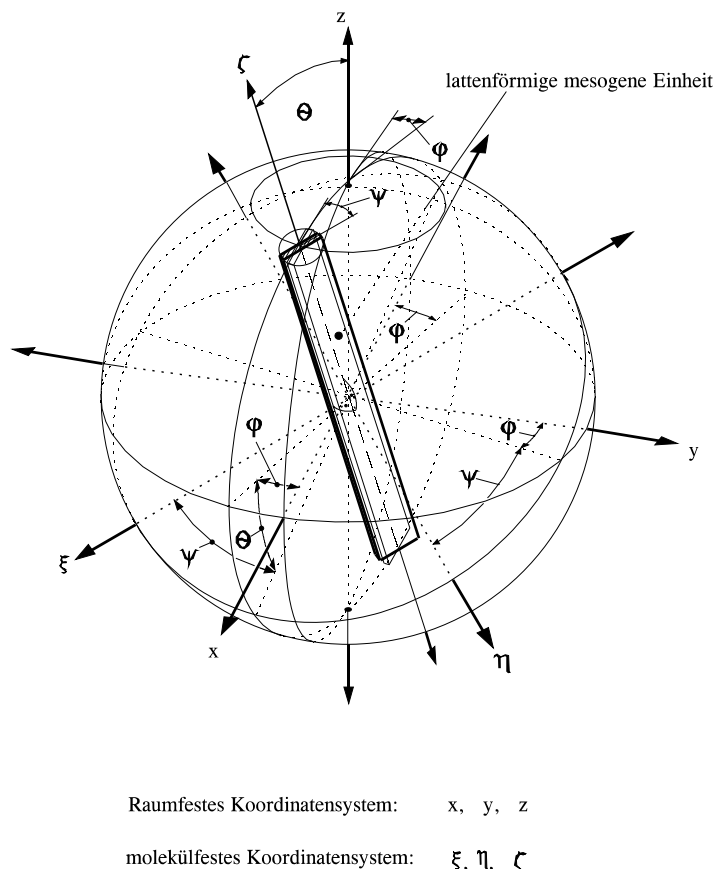
$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{3} M (1 - S + T) \quad , \\ M_2 &= \frac{1}{3} M (1 - S - T) \quad \text{und} \\ M_3 &= \frac{1}{3} M (1 - 2S) \quad . \end{aligned}$$

Damit ergibt sich der diagonalisierte und spurlose makroskopische Ordnungstensor zu

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}(\mathcal{S}-T) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}(\mathcal{S}+T) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\mathcal{S} \end{pmatrix} . \quad (1.9)$$

Die drei Komponenten von  $\mathbf{Q}$  sind durch die zwei voneinander unabhängigen skalaren Ordnungsparameter  $\mathcal{S}$  und  $T$  eindeutig festgelegt.  $\mathcal{S}=T=0$  entspricht dem isotropen System, z. B. einer isotropen Flüssigkeit. Wenn die anisotrope nematische Substanz eine uniaxiale Symmetrie aufweist und man die Symmetriachse parallel zur  $z$ -Richtung wählt, so ist  $\mathcal{S} \neq 0$  und  $T=0$ . Für eine biaxiale Symmetrie, d.h. eine nematische Substanz mit lattenförmigen Mesogenen (siehe **Abschnitt 1.3.2**) sind  $\mathcal{S} \neq 0$  und  $T \neq 0$ . Der Ordnungstensor hat somit bei der isotropen Substanz drei und bei der uniaxialen anisotropen Substanz zwei übereinstimmende Diagonalelemente bzw. degenerierte Eigenwerte.

Die Definition des skalaren Ordnungsparameters  $\mathcal{S}$  in Gl. (1.4) ist eine mikroskopische Beschreibung der orientierungsbedingten Ordnung in der uniaxialen nematischen Mesophase. **Bild 1.7** zeigt eine mesogene Einheit von Lattengestalt, die der Formulierung des mikroskopischen Ordnungsparameters zugrundegelegt wird.



**Bild 1.7:** *Lattenförmige mesogene Einheit einer flüssigkristallinen Substanz.*

Der Lattenmesogen befindet sich in dem raumfesten kartesischen Koordinatensystem mit den Achsen  $x$ ,  $y$  und  $z$ . An dem Mesogen wird ein zweites molekülfestes kartesisches Koordinatensystem mit den Achsen  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$  so definiert, dass die Längsachse des Mesogens mit  $\zeta$  übereinstimmt.

Die Orientierung des Mesogens ist durch die drei Eulerschen Winkel, wie folgt festgelegt:

- $\varphi$  - Winkel zwischen der  $y$ -Achse und der Flächennormale von der  $\langle z, \zeta \rangle$ -Ebene. Dieser beschreibt die Drehung des Mesogens um die  $z$ -Achse des raumfesten Koordinatensystems.
- $\theta$  - Winkel zwischen der  $z$ -Achse und der  $\zeta$ -Achse. Dieser gibt die Abweichung der Mesogenenlängsachse von der  $z$ -Achse, mit der gewöhnlich der Hauptdirektor  $\vec{n}$  identifiziert wird, an.
- $\psi$  - Winkel zwischen der  $\eta$ -Achse und der Flächennormale der  $\langle z, \zeta \rangle$ -Ebene. Dieser beschreibt die Drehung des Mesogens um seine eigene Längsachse  $\zeta$ .

Die orientierungsbedingte Ordnung des Mesogens wird mit der Verteilungsdichte  $f(\varphi, \theta, \psi)$  spezifiziert. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit, mit der sich ein Mesogen mit den Eulerschen Winkeln  $\varphi$ ,  $\theta$  und  $\psi$  von den vorgegebenen Vorzugsrichtungen abweicht, an. Die Normierung der Verteilungsdichte erfolgt mit der Bedingung der totalen Konzentration der Mesogene gemäß der Definitionsgleichung (analog zur Gl. (1.5)):

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi, \theta, \psi) d\psi \sin\theta d\theta d\varphi = 1 \quad . \quad (1.10)$$

Die isotrope Phase ist mit  $f^{iso} = \text{konst.}$  charakterisiert. Nach Ausführung der Integration in Gl. (1.10) erhält man die Normierungskonstante:

$$f^{iso} = \frac{1}{8\pi^2} \quad .$$

Die uniaxiale Mesophase mit zylindersymmetrischen Mesogenen hat, wie bereits vorstehend beschrieben, eine von  $\varphi$  und  $\psi$  unabhängige Verteilungsdichte  $f(\theta)$ . In diesem Fall reicht ein skalarer Ordnungsparameter gemäß der Gl. (1.4) aus, um den Ordnungszustand in der Mesophase zu charakterisieren.

Die lattenförmigen Mesogene in der biaxialen nematischen Substanz bilden im allgemeinen auch nur eine uniaxiale Mesophase, da die steifen Latten nur in einer Richtung gestreckt sind. Die Verteilungsdichte  $f$  ist jetzt von den Winkeln  $\theta$  und  $\psi$  abhängig. Sie wird mit der Projektion des Hauptdirektors  $\vec{n}$  (identifiziert mit der  $z$ -Richtung des raumfesten Koordinatensystems) auf die Achsen des molekülfesten Koordinatensystems

$$\begin{aligned} n_{\xi} = \xi_z &= -\sin\theta \cos\psi \quad , \\ n_{\eta} = \eta_z &= \sin\theta \sin\psi \quad , \\ n_{\zeta} = \zeta_z &= \cos\theta \quad . \end{aligned}$$

nach den Richtungscosinussen  $\xi_z$ ,  $\eta_z$  und  $\zeta_z$  gemäß der Gleichung



$$\sum_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \alpha_z \beta_z \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = \xi, \eta, \zeta \quad (1.11)$$

entwickelt, wobei  $S_{\alpha\beta}$  die Komponenten der Saupe'schen Ordnungsmatrix bilden. Sie werden als Mittelwert der Verteilung der Richtungscosinusse mit der Definitionsgleichung

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 \alpha_z \beta_z - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (1.12)$$

berechnet. Gl. (1.12) ist die natürliche Verallgemeinerung des zweiten Legendre'schen Polynomes  $P_2$ . Der mikroskopische Ordnungstensor  $S_{\alpha\beta}$  ist symmetrisch ( $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ ) und spurlos ( $S_{\alpha\alpha} = 0$ ). Die Hauptachsentransformation der Ordnungsmatrix (1.12) führt zu den Komponenten

$$S_{\zeta\zeta} = \frac{1}{2} \langle 3 \zeta_z^2 - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad , \quad (1.13)$$

$$S_{\eta\eta} = \frac{1}{2} \langle 3 \eta_z^2 - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \sin^2 \theta \sin^2 \psi - 1 \rangle \quad , \quad (1.14)$$

$$S_{\xi\xi} = \frac{1}{2} \langle 3 \xi_z^2 - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \sin^2 \theta \cos^2 \psi - 1 \rangle \quad . \quad (1.15)$$

Für den ersten skalaren Ordnungparameter wählt man  $S_{\zeta\zeta}$  und für den zweiten zweckmäßig die Differenz der Parameter aus Gln. (1.15) und (1.14):

$$D = S_{\xi\xi} - S_{\eta\eta} = \frac{3}{2} \langle \sin^2 \theta \cos 2\psi \rangle \quad . \quad (1.16)$$

Die beiden Ordnungparameter  $S_{\zeta\zeta}$  und  $D$  können zu der mikroskopischen Definition der rein formal eingeführten makroskopischen Ordnungparameter  $S$  und  $T$  im Tensor (1.9) herangezogen werden. Mit  $S = S_{\zeta\zeta}$  und  $T = D$  ist die Flachheit der lattenförmigen Mesogene in der uniaxialen nematischen Mesophase berücksichtigt. Die Ordnungparameter  $S$  und  $T$  können dann mit  $f(\theta, \psi)$  wie folgt angegeben werden:

$$S = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \psi) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d\psi \sin \theta d\theta d\varphi \quad , \quad (1.17)$$

$$T = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \psi) \frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos 2\psi d\psi \sin \theta d\theta d\varphi \quad . \quad (1.18)$$

Der Wertebereich von  $S$  liegt in dem abgeschlossenen Intervall  $[-1/2, 1]$ . Der Wertebereich von  $T$  kann nach folgendem Schema bestimmt werden: Sei  $T \neq 0$ , dann liegt  $S$  im geschlossenen

Intervall  $[-1/2, 1]$ .  $T$  hat den maximalen Wert, wenn  $\theta = \pi/2$  (entspricht  $S = -1/2$ ) und  $\psi = 0, \pi, 2\pi, \dots$  sind. Für diesen Fall ist  $T = 3/2$  laut der Definitionsgleichung (1.16).  $T$  hat den kleinsten Wert, wenn  $\theta = \pi/2$  ( $S = -1/2$ ) und  $\psi = \pi/2$  sind. Dann gilt mit Gl. (1.16):  $T = -3/2$ . Das abgeschlossene Intervall für  $T$  ist somit  $[-3/2, 3/2]$ .

Die biaxiale mesomorphe Phase wird durch eine von allen drei Eulerschen Winkeln abhängige Verteilungsfunktion  $f(\varphi, \theta, \psi)$  beschrieben. Die Biaxialität einer Mesophase ist nicht an die Symmetrie der mesogenen Einheit gebunden. So können sich auch zylindrische Stäbchen in einer biaxialen Mesophase befinden, z. B. bei Phasenübergängen oder im Kern einer Disklination (Linieningularität, siehe **Kapitel 2**). Die Zahl der voneinander unabhängigen Ordnungsparameter ist für die vollständige Charakterisierung einer biaxialen Mesophase beträchtlich höher als die der uniaxialen Mesophasen. Nur ein kleiner Teil dieser Parameter ist experimentell verifizierbar.

### 1.3.4 Der isotrop-nematische Phasenübergang als spontane globale Symmetriebrechung in einem Direktorfeld beschrieben mit der molekular-statistischen Maier-Saupe-Theorie

Die Nematisch-mesomorphe Phase hat gegenüber der bei hohen Temperaturen stabilen isotropen Phase eine niedrigere Symmetrie, d.h. die nematische Mesophase ist mehr geordnet, als die isotrope. Der Ordnungszustand stellt sich in thermotropen Systemen bei einer bestimmten Temperatur spontan ein, der isotrop-nematische Phasenübergang erster Ordnung markiert eine im ganzen spontane Symmetriebrechung in der betrachteten Substanz. Der Ordnungstensor  $\underline{Q}$ , (in Gl. (1.9)) hat dann nicht verschwindende Eigenwerte für die weniger symmetrische bzw. mehr geordnete Phase.

Das dynamische Verhalten mesogener Einheiten und die komplexe Wechselwirkung benachbarter Mesogene kann derzeit mit keinem verfügbaren Modell und bei vertretbarem Rechenaufwand simuliert werden und die spontane Symmetriebrechung bei einem Phasenübergang erster Ordnung kann auf diesem Wege nicht vorhergesagt werden. Die experimentell beobachtbaren, meist makroskopischen Phänomene und die Grenztemperatur des Phasenüberganges, die sogenannte **Klärtemperatur**  $T_c$ , sind dagegen eindeutig erfassbar bzw. messbar. Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen wurden vereinfachte makroskopisch-phänomenologische Modelle einerseits und mikroskopisch/molekular-statistische Modelle andererseits zur Beschreibung des isotrop-nematischen Phasenüberganges entwickelt. Das von Landau bzw. de Gennes vorgeschlagene makroskopische Modell (siehe Landau und Lifschitz, 1980 bzw. de Gennes und Prost, 1993) basiert auf der Entwicklung der freien Energiedichte des Systems mit dem makroskopischen Ordnungstensor  $\underline{Q}$  bis zur vierten Ordnung. Die Minimierung der freien Energiedichte führt dann zu der Bestimmungsgleichung des Ordnungsparameters  $S$  bei dem Phasenübergang für  $T = T_c$ .

Obwohl die Landau-de Gennes-Theorie eine korrekte Beschreibung der Phasenübergänge bei verschiedenen Mesophasen gestattet, soll hier nur die molekular-statistische Modellbildung eingehender diskutiert werden. Molekular-statistische Theorien berücksichtigen die dominierenden zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte in dem betrachteten System. Ursache für die Ausbildung der nematisch-mesomorphen Phase sind Dispersionskräfte. In der von Onsager postulierten Theorie (Onsager, 1949) ist der die gestreckten Mesogene ordnende Mechanismus eine abstoßende, repulsive, molekulare Wechselwirkung. Sie wird deshalb vorwiegend zur

Beschreibung der stabilen nematischen Mesophase in lyotropen LC-Systemen angewendet. Die Maier-Saupe-Theorie (Maier und Saupe, 1958, 1959 und 1960) geht dagegen von anziehenden Wechselwirkungskräften zwischen den Mesogenen als wesentlichem Grund zur Ausbildung der anisotropen nematisch-mesomorphen Phase in konzentrierten Systemen aus. Diese Theorie wird hauptsächlich zur Modellierung der Phasenübergänge von thermotropen LC-Substanzen mit der Mesogenkonzentration 1 herangezogen, und wird deshalb hier detailliert behandelt.

Das thermodynamische Potential eines ruhenden, von äußeren Kräften freien Systems besitzt ein Minimum im thermodynamischen Gleichgewicht bei konstanter Dichte. Es ist deshalb zweckmäßig, die freie Energie (bzw. das chemische Potential) eines Mesogens  $G(\rho, T, S)$  einzuführen. Die auf eine mesogene Einheit bezogene freie Energie (d.h. die Helmholtzsche freie Energie) setzt sich gemäß der Gleichung

$$G(\rho, T, S) = G_i(\rho, T) + k_B T \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f \ln(4\pi f) \sin\theta d\theta d\varphi + G_l(\rho, T, S) \quad (1.19)$$

aus der freien Energie der isotropen Phase  $G_i(\rho, T)$ , aus der Entropieabnahme infolge der Orientierung der Mesogene mit dem Erwartungswert der Verteilungsdichte  $f \ln(4\pi f)$  und aus dem molekularen Wechselwirkungspotential  $G_l(\rho, T, S)$ , abhängig von dem Ordnungsparameter  $S$ , zusammen. In Gl. (1.19) stehen  $k_B$  für die Boltzmann'sche Konstante und  $T$  für die absolute Temperatur. Gemäß der Maier-Saupe-Theorie wird eine mit zunehmendem Ordnungsparameter  $S$  abnehmende, quadratische Funktion (aus der quantenmechanischen Störungsrechnung zweiter Ordnung)

$$G_l = -\frac{1}{2} U(\rho, T) S^2 \quad (1.20)$$

angenommen. Der Parameter  $U$  ist positiv und resultiert aus van der Waals-Dispersionskräften (ausschließlich Anziehungskräften). Der Ordnungsparameter  $S$  wird entsprechend der Gl. (1.4) definiert.

Die Verteilungsdichte  $f(\theta)$  der stäbchenförmigen Mesogene erhält man, indem die freie Energie  $G(\rho, T, S)$  minimiert wird. Dazu muss berücksichtigt werden, dass die Verteilungsdichte auf der Oberfläche der Einheitskugel über alle Raumwinkel  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  die totale Konzentration der Stäbchen gemäß der Gl. (1.5) ergibt. Mit dieser Nebenbedingung lässt sich die Variationsgleichung

$$\delta G = \lambda \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \delta f(\theta) \sin\theta d\theta d\varphi \quad , \quad (1.21)$$

mit dem Lagrangeschen Multiplikator  $\lambda$  aufstellen und die Minimierung des freien Energiefunktional in Gl. (1.19) ausführen. Man erhält zunächst durch Ableiten der Gl. (1.19) nach der Verteilungsdichte  $f$

$$\delta G = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \delta f \left\{ k_B T [\ln(4\pi f) + 1] - US \left( \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \right\} \sin\theta d\theta d\varphi \quad . \quad (1.22)$$

Verglichen mit der Variationsgleichung (1.21) und aufgelöst nach der Verteilungsdichte  $f(\theta)$  ergibt sich die Gleichung

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi N} e^{\frac{3}{2} \frac{US}{k_B T} \cos^2 \theta} \quad (1.23)$$

mit der Normierungskonstante

$$N = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\frac{3}{2} \frac{US}{k_B T} \cos^2 \theta} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (1.24)$$

Die Verteilungsdichte  $f(\theta)$  in Gl. (1.23) muß mit der Definitionsgleichung des Ordnungsparameters  $S$  in Gl. (1.4) verträglich (konsistent) sein. Durch Einsetzen der Gln. (1.23) und (1.24) in die Gl. (1.4) erhält man

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{k_B T}{US} \left[ \frac{e^{\left(\frac{3}{2} \frac{US}{k_B T}\right)}}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{\left(\frac{3}{2} \frac{US}{k_B T} \cos^2 \theta\right)} \sin \theta d\theta} - 1 \right] \quad (1.25)$$

Mit der Abkürzung

$$m = \frac{3}{2} \frac{US}{k_B T} \quad (1.26)$$

erhält man aus Gl. (1.25)

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{3}{4m} \left[ \frac{e^m}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{(m \cos^2 \theta)} \sin \theta d\theta} - 1 \right] \quad (1.27)$$

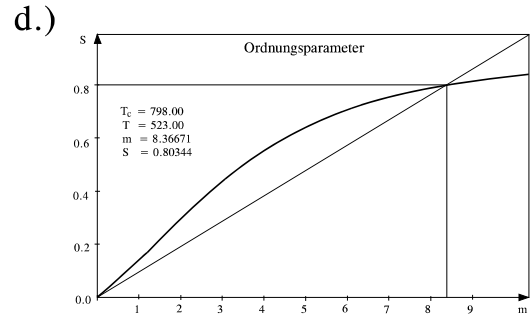
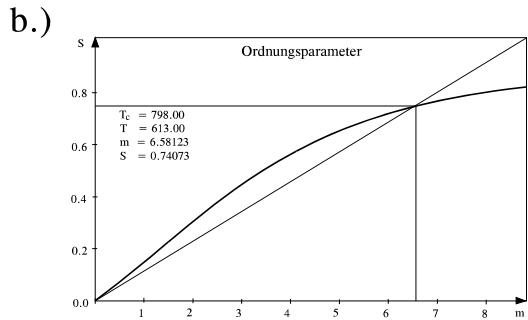
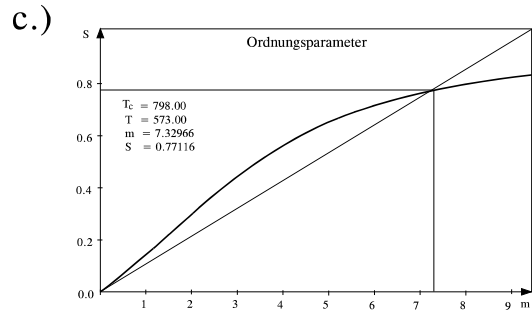
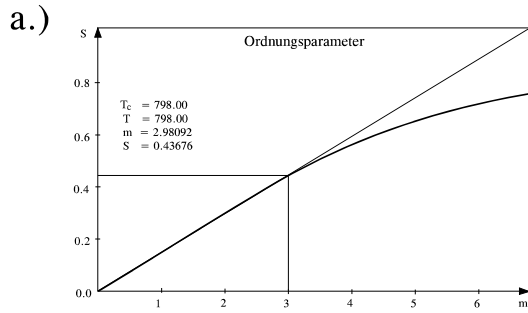
**Bilder 1.8a-d** zeigen die numerische Lösung des Gleichungssystems (1.26) und (1.27) bei vier verschiedenen Temperaturen. Unterhalb einer, für die flüssigkristalline Substanz charakteristischen Klärtemperatur  $T_c$  hat die Gerade aus Gl. (1.26) mit der Kurve aus Gl. (1.27) nicht nur bei  $S=0$  (entsprechend dem isotropen Zustand), sondern bei einem (oder in gewissen Temperaturbereichen bei zwei) weiteren Werten des Ordnungsparameters einen Schnittpunkt, bei dem die nematisch-mesomorphe Phase stabil bleibt. Speziell für  $T = T_c$  (**Bild 1.8a**) erfolgt der isotrop-nematische Phasenübergang erster Ordnung bei

$$\frac{U(T_c)}{k_B T_c} = 4,55 \quad (1.28)$$

für alle nematisch-flüssigkristallinen Substanzen. Der Ordnungsparameter beträgt für diesen Grenzfall

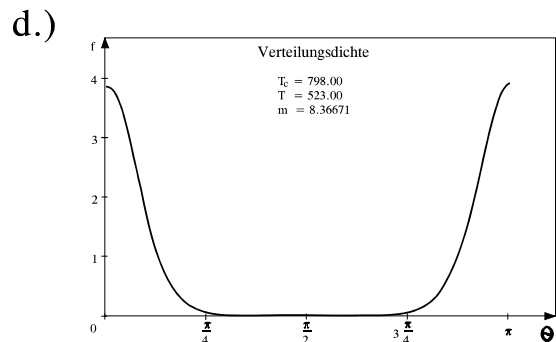
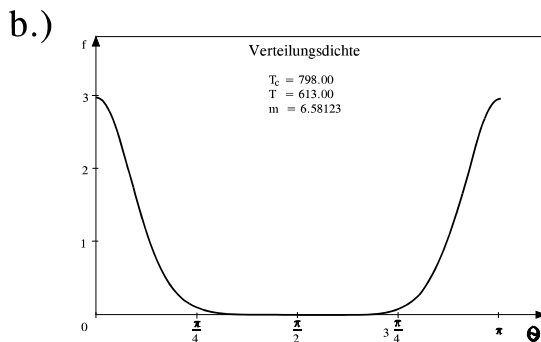
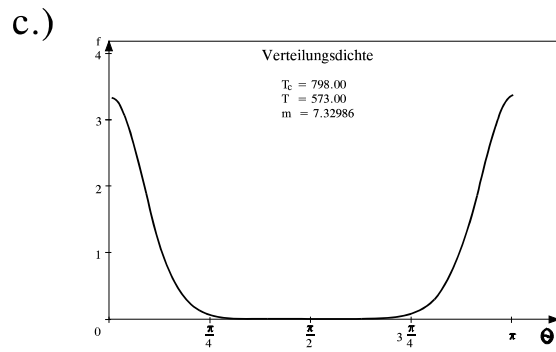
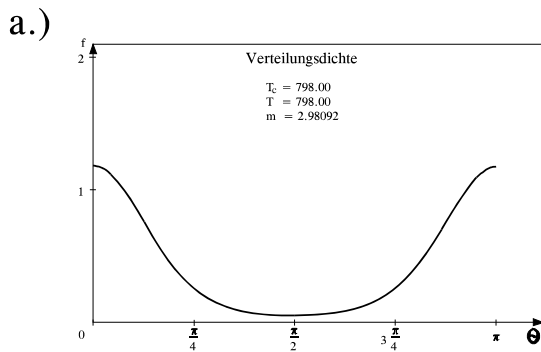
$$S_c = S(T_c) = 0,44 \quad .$$

Der Grenzwert  $S_c$  des isotrop-nematischen Phasenüberganges wurde experimentell hinreichend



**Bilder 1.8a-d:** *Ordnungsparameter in der nematisch-mesomorphen Phase thermotroper flüssigkristalliner Substanzen.*

genau bestätigt (Maier und Saupe, 1960). Berechnete Verläufe der Verteilungsdichte  $f(\theta)$  gemäß den Gln. (1.23) und (1.24) sind für vier verschiedene Temperaturen unterhalb  $T_c$  in den Bildern 1.9a-d dargestellt.

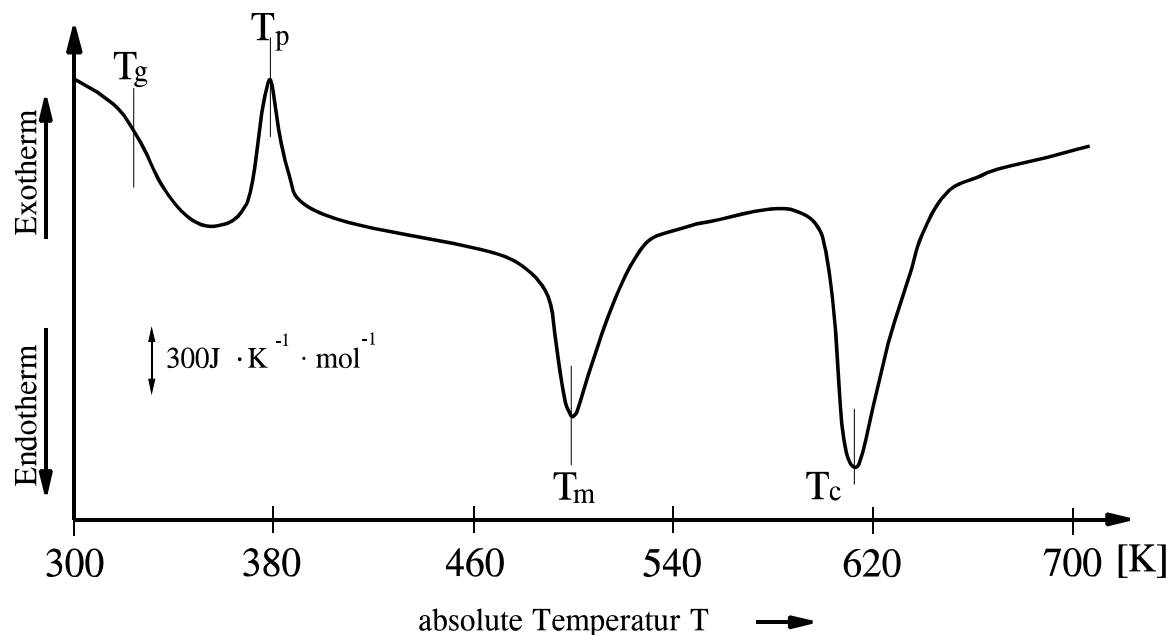


**Bilder 1.9a-d:** *Verteilungsdichte  $f(\theta)$  steifer achiraler Stäbchenmoleküle.*

Thermotrope Hauptketten LC-Polymere weisen einen isotrop-nematischen Phasenübergang erst bei einer Klärtemperatur  $T_c$  auf, bei der die Polymerschmelze chemisch nicht mehr stabil ist, d.h. eine Zersetzung des Polymers für  $T \geq T_c$  einsetzt. Dementsprechend ist der Ordnungsparameter  $S$  flüssigkristalliner Polymere hoch und hängt, gemäß den Gln. (1.26) und (1.27) wenig von der Temperatur in dem für die Verarbeitung relevanten Temperaturbereich ab. Die bisher in der Praxis eingesetzten LC-Polymere befinden sich demnach immer in der nematischesomomorphen Phase, woraus das spezifische Fließverhalten der Schmelze und die besonderen thermischen und mechanischen Eigenschaften der erstarrten Formteile resultieren.

### 1.3.5 Thermisches Verhalten - Prinzipieller Verlauf von Wärmestromdifferenz-Kurven

Flüssigkristalline Substanzen zeigen ein komplexes thermodynamisches Verhalten. Mit Hilfe des thermischen Analysesystems „DSC“ (Differential Scanning Calorimetry) lassen sich vier Phasenübergänge bei den meisten flüssigkristallinen Substanzen feststellen. **Bild 1.10** zeigt den prinzipiellen Verlauf der DSC-Kurve eines thermotropen, teilkristallinen Hauptketten-LC-Polymers (Noël et al., 1984 und Noël, 1988). Der Glasübergang erfolgt, wie bei konventionellen Thermoplasten, bei der so genannten Glasübergangstemperatur  $T_g$  mit einer positiven Wärmekapazität  $\Delta c_p$ . Unterhalb der Glasübergangstemperatur im festen Zustand liegt keine isotrope, sondern eine mesomorphe Phase vor, deren nematische Ordnung von der Abkühlgeschwindigkeit der LCP-Schmelze abhängt und gelegentlich bei sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten (Abschrecken) in einen isotropen Glaszustand übergehen kann (Grebowicz und Wunderlich, 1981).



**Bild 1.10:** Prinzipieller Verlauf der DSC-Kurven eines thermotropen Hauptketten-LC-Polymers, (Noël, 1988).

Nach dem Glasübergang kann eine Kaltkristallisation mit dem exothermen „Peak“ bei der Kristallisationstemperatur  $T_p$  in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit der thermisch vorbehandelten LCP-Probe eintreten. Je höher die Abkühlrate nach dem ersten DSC-Aufheiz-

vorgang eingestellt wird, desto stärker ist die exotherme Kaltkristallisation ausgeprägt (Grebowicz und Wunderlich, 1983).

Bei der Kristallitschmelztemperatur  $T_m$  liegt ein endothermer „Peak“ vor. Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  und -temperatur  $T_m$  hängen nur schwach von der Abkühlrate nach dem ersten DSC-Aufheizvorgang ab und  $\Delta H_m$  beträgt, verglichen mit Polymeren, die aus flexiblen Molekülketten aufgebaut sind, niedrigere Werte. Die aus  $\Delta H_m$  und  $T_m$  errechnete Entropie ist demzufolge niedrig und deutet auf die Koexistenz einer kristallinen und einer mesomorphen Phase unterhalb der Kristallitschmelztemperatur  $T_m$  hin. Die aus der mesomorphen Phase ausgehende endotherme Kristallisation ist irreversibel (Grebowicz und Wunderlich, 1983).

Der mesomorph-isotrope Phasenübergang spielt sich bei der für flüssigkristalline Substanzen spezifischen, sogenannten Klärtemperatur  $T_c$  ab. Dieser Übergang ist endotherm und vollständig reversibel. Die Enthalpie  $\Delta H_c$  liegt im allgemeinen niedriger als die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  und ist von der Abkühlrate nach dem ersten Aufheizvorgang unabhängig (Grebowicz und Wunderlich, 1981).

Die thermoplastische Verarbeitung thermotroper Hauptketten LC-Polymere erfolgt in dem Temperaturbereich zwischen der Kristallitschmelztemperatur  $T_m$  und der Klärtemperatur  $T_c$ , d.h. in der nematisch-mesomorphen Phase. Im Falle der so genannten teilkristallinen thermotropen LC-Polymere kann sich der mesomorphen, nematische Ordnungszustand durch Tempern neu organisieren. Lin und Winter, 1988 und 1991, definieren in dem Temperaturbereich  $T_m < T < T_c$  hochschmelzende Kristalle, die erst durch hinreichend langes Tempern bei der Temperatur  $T = T_m + 10$  K mit einer niedrigen Kristallisationsgeschwindigkeit entstehen. Sie sind durch einen weiteren, endothermen „Peak“ bei  $T_m + 20$  K  $< T_{m2} < T_m + 30$  K charakterisiert. Diese sogenannte unterkühlte mesomorphe Phase, führt zu einer beträchtlichen Zunahme des Speicher- und Verlustmoduls der LCP-Schmelze. Die thermische Vorgeschichte und die mechanische Vorbehandlung flüssigkristalliner Schmelzen spielen eine entscheidende Rolle bei der Einstellung derartiger, unterkühlter Schmelzestände und sind daher von großer Bedeutung für die thermoplastische Verarbeitung flüssigkristalliner Polymere.

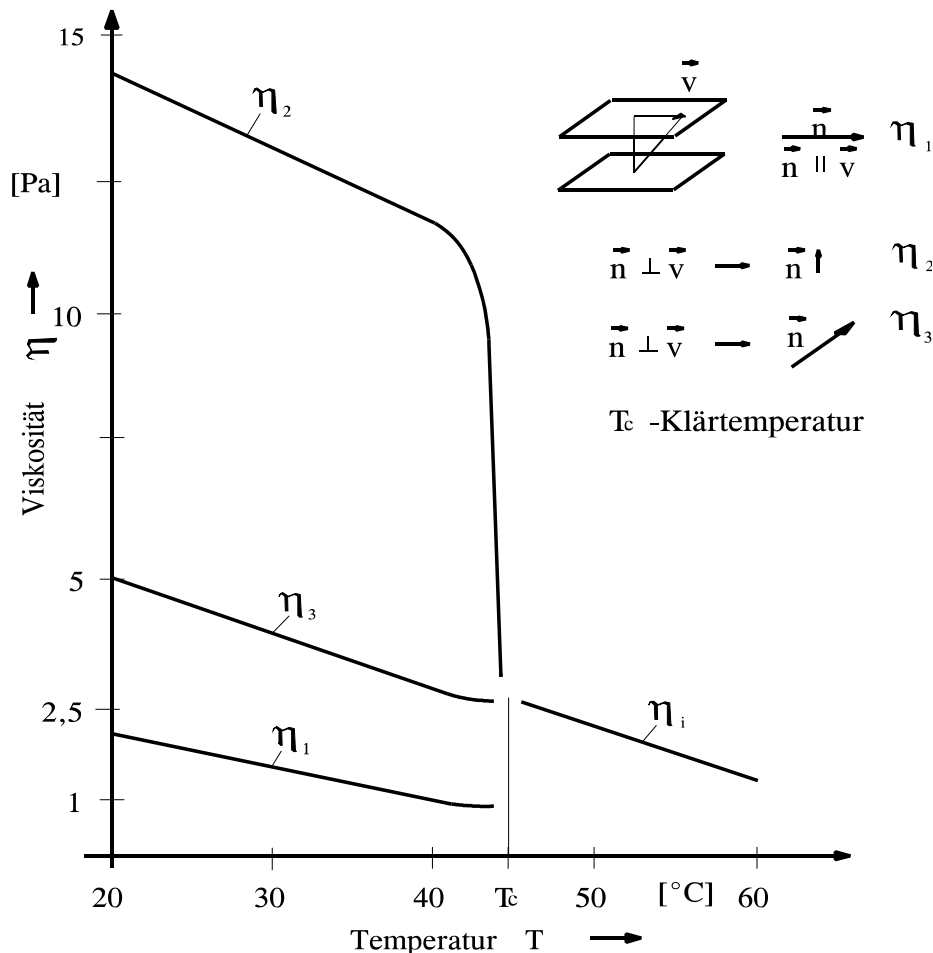
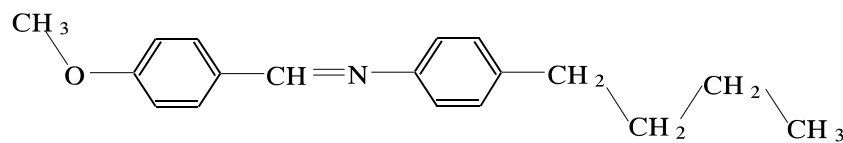
### 1.3.6 Rheologische Eigenschaften

Flüssigkeiten in der nematisch-mesomorphen Phase sind anisotrope Substanzen. Ihre in der Vorzugsrichtung orientierten stäbchenförmigen Mesogene bilden einen räumlich geordneten Verband mit kristallinen Symmetrien, in dem die meisten physikalischen Größen und Stoffwerte wie beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit, die Dielektrizität, die magnetische Suszeptibilität oder die Viskosität richtungsabhängig sind.

Niedermolekulare flüssige Kristalle zeigen ungewöhnliche Fließverhalten unterhalb der Klärtemperatur  $T_c$ . Ihre Viskosität hängt von der Orientierungsrichtung der Mesogenachsen bezogen auf die vorgegebene Scherrichtung der Scherströmung ab. Miesowicz, 1936, hat als erster die anisotropen Viskositäten niedermolekularer flüssiger Kristalle in der Scherströmung experimentell ermittelt, wobei die Direktororientierung in einem Magnetfeld stabilisiert wurde (Unterbindung der Nukleierung von Defekten). **Bild 1.11** zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der drei anisotropen Viskositäten in der nematisch-mesomorphen Phase und der Viskosität oberhalb der Klärtemperatur  $T_c$  in der isotropen Phase einer niedermolekularen LC

Lösung (MBBA). Wenn der Direktor  $\vec{n}$  parallel zur Scherrichtung gerichtet ist, zeigt die anisotrope Viskosität  $\eta_1$  deutlich niedrigere Werte als die isotrope Viskosität  $\eta_i$ . Schließt der Direktor mit der Scherrichtung den Winkel  $90^\circ$  ein und ist zur Gradientenrichtung parallel, nimmt die anisotrope Viskosität  $\eta_2$  beträchtlich höhere Werte als  $\eta_i$  an. Die anisotrope Viskosität  $\eta_3$ , gemessen in der flüssigkristallinen Substanz mit zur Scherrichtung und zur Gradientenrichtung senkrecht stehendem Direktor  $\vec{n}$ , unterscheidet sich wenig von der isotropen Viskosität  $\eta_i$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $\eta_1$  und  $\eta_3$  ist näherungsweise gleich der von  $\eta_i$ , während  $\eta_2$ , nahe der Klärtemperatur  $T_c$  bei dem isotrop-nematischen Phasenübergang eine ungewöhnlich stark ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Miesowicz hat ferner festgestellt, dass alle drei anisotropen Viskositäten niedermolekularer LC-Substanzen von der Schergeschwindigkeit unabhängig sind.

MBBA  $\hat{=}$  N - (p -methoxybenzylidene) - p -butylaniline



**Bild 1.11:** Die drei anisotropen Viskositäten einer MBBA-Lösung, (Miesowicz, 1936, Chandrasekhar, 1992).



Die rheologischen Eigenschaften flüssigkristalliner Polymerschmelzen und Polymerlösungen sind weit komplexer als die der niedermolekularen flüssigen Kristalle oder die der aus beweglichen Ketten bestehenden Kunststoffschmelzen. Aus der Steifigkeit und dem großen Länge-/Durchmesser-Verhältnis der in der Hauptkette eingliederten Mesogene resultieren besondere rheologische Effekte, die von den bei konventionellen, nicht kettensteifen Polymeren bekannten Effekten abweichen. So fehlt bei den meisten LCP-Typen der Nullviskositätsbereich für niedrige Schergeschwindigkeiten. Die Strangaufweitung ist vernachlässigbar gering und in gewissen Schergeschwindigkeitsbereichen treten **negative** erste Normalspannungsdifferenzen auf. Die Relaxationszeiten der aufgebauten Spannungen sind viel kürzer als die Retardationszeiten scherinduzierter Orientierungen. Der Gegenstand dieser Arbeit ist, eine Korrelation zwischen messbaren rheologischen Stoffwertfunktionen und der in der nematisch-mesomorphen Phase entstandenen und in der Scher- oder Drehströmung modifizierten Überstruktur der flüssigkristallinen Polymerschmelzen herzustellen.

## 2. Elastostatik nematischer, flüssigkristalliner Substanzen

Flüssigkristalline Substanzen bestehen aus Molekülen, die sich aufgrund ihrer Gestalt und Wechselwirkung zu einem definierten Ordnungszustand selbst organisieren. Makroskopisch betrachtet befinden sich die steifen, undeformierbaren Moleküle, die so genannten Mesogene, in einer thermodynamisch stabilen, nematisch-mesomorphen Phase. Die molekulare Fernordnung kann mit Hilfe der einfachen Maier-Saupe-Theorie hinreichend genau beschrieben und der isotrop-nematische Phasenübergang gut vorhergesagt werden. Näher betrachtet befinden sich die einzelnen Moleküle in einer nicht vollständigen, örtlich gestörten molekularen Nahordnung, in der die Symmetrien, die eine nematisch-mesomorphe Phase kennzeichnen, gestört, gebrochen sind. Die lokale Symmetriebrechung in dem flüssigkristallinen Zustand ist gleichbedeutend mit der Entstehung von Defekten. Die topologische Beschaffenheit, die Energie, die Mobilität und die Verteilungsdichte der Defekte determinieren das Fließverhalten und die viskoelastischen Eigenschaften flüssigkristalliner Substanzen bzw. Polymerschmelzen. Makroskopische Deformationen, die in der Scher- oder Dehnströmung der flüssigkristallinen Schmelze aufgeprägt werden, beeinflussen Dynamik und Verteilungsdichte dieser Defekte und der lokale Orientierungszustand mesogener Einheiten werden während des Deformationsvorganges kontinuierlich verändert.

Die nachfolgend zusammengestellten theoretischen Grundlagen sollen dazu dienen, das komplexe und noch nicht vollständig aufgedeckte Wechselwirkungsfeld zwischen makroskopischen Deformationen und Defekten in der nematisch-mesomorphen Phase darzustellen. Unter Zugrundelegung der Oseen-Frank-Elastizitätstheorie werden zunächst das statische Deformationsverhalten und die daraus resultierenden Defekte der nematisch-flüssigkristallinen Mesophase beschrieben.

## 2.1 Wechselwirkung stäbchenförmiger, steifer Moleküle - Die Oseen-Frank-Elastizitätstheorie der flüssigen Kristalle

Die Fernbereichsverzerrung einer flüssigkristallinen Substanz kann mit einem kontinuumsmechanischen Ansatz ohne Berücksichtigung der Details hinsichtlich der Struktur und der Dynamik einzelner Moleküle beschrieben werden. Dabei dürfen die Wechselwirkungskräfte der stäbchenförmigen Moleküle, der Mesogene, nicht als Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen elektrischen Dipolen aufgefasst, sondern als schwache Wechselwirkung der van der Waals-Kräfte gedeutet werden (Oseen, 1929). Die van der Waals-Wechselwirkungskräfte sind zum einen anziehende Kräfte zum anderen erzeugen sie ein Drehmoment, das die benachbarten Moleküle (Fréedericksz und Zolina, 1933) parallelisiert. Mit zunehmendem Molekül- abstand nehmen diese Kräfte ab. Das Wechselwirkungspotential zwischen den stäbchenförmigen Mesogenen eines flüssigen Kristalls als Folge der wirksamen van der Waals-Kräfte wird mit der freien Energiedichte beschrieben. Sie hängt von den Parametern des Ordnungsparameter-tensors (1.9) und von zusätzlichen Termen, die aus der energieelastischen Fernbereichsverzerrung der flüssigkristallinen Substanz resultieren, ab.

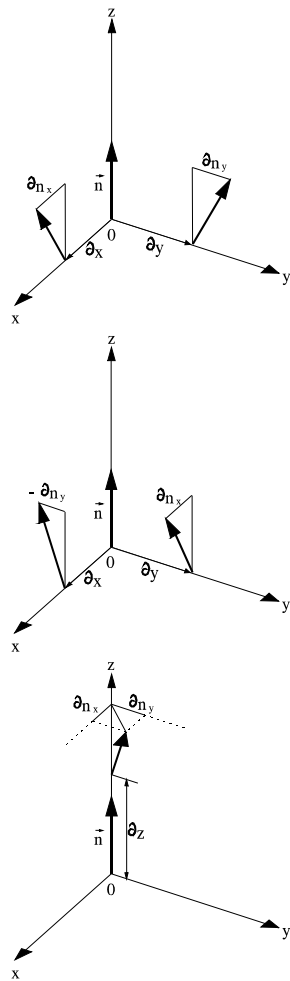
### 2.1.1 Krümmungsverformungen und freie Energiedichte - Die drei fundamentalen Frank'schen Elastizitätskonstanten

In der nematisch-mesomorphen Phase sind die Mesogene von zylindrischer Stäbchengestalt in einer Vorzugsrichtung, die der Einheitsvektor, der Direktor  $\vec{n}$ , charakterisiert, geordnet. Die angenommene zylindrische Symmetrie der mesogenen Einheiten einer flüssigkristallinen Substanz wird für die Betrachtung der drei wesentlichen Symmetrien der nematisch-mesomorphen Phase (siehe **Bild 1.2**) übernommen. Die zylindrische Symmetrie ist eine gemeinsame Eigenschaft der meisten flüssigkristallinen mesomorphen Phasen. Diese Symmetrie wird bedingt durch äußere Kräfte oder durch Unregelmäßigkeiten der partiellen Ordnung in der mesomorphen Phase verzerrt bzw. gebrochen.

Die Theorie, welche die Verzerrung der zylindersymmetrischen, molekularen Fernordnung in einer flüssigkristallinen Substanz beschreibt, wurde von Oseen, 1925 und in modifizierter Form von Frank, 1958 entwickelt. Folgende wesentlichen Annahmen sind dieser Theorie zugrundegelegt:

- 1.) Nur die **anziehenden** (und nicht die abstoßenden) **Wechselwirkungskräfte** zwischen benachbarten Molekülen (Mesogene), d. h. im Nahbereich, werden berücksichtigt.
- 2.) Die Richtungsänderung des Direktors  $\vec{n}$  im Raum wird durch infinitesimale so genannte **Krümmungsverformungen** beschrieben.
- 3.) Die **freie Energiedichte**  $F_f$  ist eine **gerade Funktion** der Krümmungsverformungen, gemäß der Annahme, dass nur achirale und unpolare Moleküle eine nematisch-mesomorphe Phase bilden, eine Phase, in der der Mesogen mit seinem Spiegelbild übereinstimmt und daher der Unterschied zwischen  $-\vec{n}$  und  $\vec{n}$  unbeobachtbar bleibt.
- 4.) Die **Torsionsspannungen** sind, analog zur Hookschen Elastizitätstheorie, **den Krümmungsverformungen proportional**.

Die infinitesimalen Krümmungsverformungen eines zylindrischen Mesogens, der sich in der nematisch-mesomorphen Phase befindet, werden in einem kartesischen Koordinatensystem definiert. Ausgehend von der zylindrischen Symmetrie der nematischen Mesophase wird die Mesogenlängsachse in Richtung einer der Koordinatenachsen z. B. in z-Richtung, gemäß der Darstellung im **Bild 2.1** weisen und deren Einheitsvektor mit dem Direktor  $\vec{n}$  identifiziert. Sechs voneinander unabhängige Krümmungsverformungen lassen sich somit in dem festgelegten Koordinatensystem definieren (siehe **Bild 2.1**):



Querbiegung: „splay”

$$s_1 = \frac{\partial n_x}{\partial x} = a_1 \quad , \quad (2.1)$$

$$s_2 = \frac{\partial n_y}{\partial y} = a_5 \quad , \quad (2.2)$$

Torsion: „twist”

$$t_1 = -\frac{\partial n_x}{\partial y} = -a_4 \quad , \quad (2.3)$$

$$t_2 = \frac{\partial n_y}{\partial x} = a_2 \quad , \quad (2.4)$$

Längsbiegung: „bend”

$$b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z} = a_3 \quad , \quad (2.5)$$

$$b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z} = a_6 \quad , \quad (2.6)$$

**Bild 2.1:** Krümmungsverformungen in der Frank'schen Elastizitätstheorie, Definition nach Frank, 1958.

Die infinitesimalen Änderungen der Komponenten des Direktors  $\vec{n}$  lassen sich durch eine Taylorreihe, die nach dem ersten linearen Glied abgebrochen wird, mit den Krümmungsverformungen aus den Gln. (2.1)-(2.6) darstellen:

$$n_x = a_1 x + a_2 y + a_3 z \quad , \quad (2.7)$$

$$n_y = a_4 x + a_5 y + a_6 z \quad , \quad (2.8)$$

$$n_z = 1 \quad . \quad (2.9)$$

Die gesamte freie Energie  $W$  eines flüssigen Kristalls ist das Volumenintegral der freien Energiedichte  $F_d$ :

$$W = \int_V F_d \, dV \quad . \quad (2.10)$$

Die freie Energiedichte  $F_d$  ist entsprechend der Annahme 3 eine quadratische Funktion der Krümmungsverformungen  $a_1, \dots, a_6$  aus den Definitionsgleichungen (2.7) und (2.8) gemäß der Gleichung:

$$F_d = k_{ij} a_{ij} + \frac{1}{2} k_{ijkl} a_{ij} a_{lm} \quad . \quad (2.11)$$

Sie ist eine skalare Funktion des Krümmungsverformungstensors  $a_{ij}$ .  $k_{ij}$  und  $k_{ijkl}$  sind Tensoren zweiter bzw. vierter Stufe; deren Komponenten werden als elastische Module bezeichnet und gewichten den Beitrag der jeweils ihnen zugeordneten Krümmungsverformung zu der freien Energiedichte  $F_d$  (Dimension:  $[Jm^{-3}]$ ).

Die Zahl der Komponenten der beiden Tensoren  $k_{ij}$  und  $k_{ijkl}$  in der skalaren Gl. (2.11) lässt sich reduzieren, wenn man die zylindrische Symmetrie der flüssigkristallinen mesomorphen Phasen und die Invarianz der freien Energiedichte  $F_d$  und der elastischen Modulen  $k_{ij}$ ,  $k_{ijkl}$  bezüglich der Wahl des Koordinatensystems berücksichtigt. Für das frei wählbare kartesische Koordinatensystem  $x', y', z'$  muss die Gleichung

$$F_d = k_{ij} a'_{ij} + \frac{1}{2} k_{ijkl} a'_{ij} a'_{lm} \quad (2.11a)$$

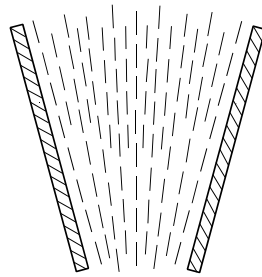
unverändert gelten, wobei  $a'_{ij}$  die Krümmungsverformungen in dem neu gewählten Koordinatensystem darstellen. Durch geeignete Drehung des ursprünglichen kartesischen Koordinatensystems um die  $z$ -Achse (die nematische Achse, mit der der Direktor  $\vec{n}$  zusammenfällt) und unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften achiraler und nichtpolarer Moleküle in der nematisch-mesomorphen Phase lässt sich die Zahl der elastischen Module in Gl. (2.11) von ursprünglich 90 auf 3 reduzieren. Man erhält mit diesen drei voneinander unabhängigen Modulen  $K_i$  ( $i=1..3$ ) nach umfangreichen Umformungen der skalaren Gleichung (2.11), den Ausdruck für die freie Energiedichte einer nematischen Substanz in der vektoriellen Schreibweise:

$$F_d = \frac{1}{2} [K_1 (\text{div } \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2] \quad , \quad (2.12)$$

wobei die drei elastischen Konstanten  $K_i$  die Dimension  $[N = Jm^{-1}]$  haben. Die freie Energiedichte in Gl. (2.12) ist die Zustandsgleichung der nematisch-mesomorphen Phase bei konstanter Temperatur, da sie über die drei Invarianten  $\text{div } \vec{n}$ ,  $\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n}$  und  $\vec{n} \times \text{rot } \vec{n}$  wegunabhängig darstellbar ist (analog zu der Hooke'schen Elastizitätstheorie). Die drei Invarianten werden deshalb auch als die drei voneinander unabhängigen Verzerrungsmodi einer nematischen Substanz bezeichnet.

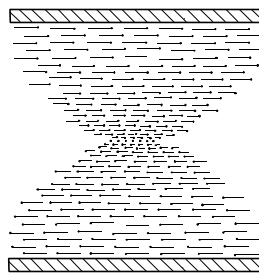
**Bild 2.2** zeigt die drei grundsätzlichen Krümmungsverformungen in einer nematischen Substanz. Den Energiebeitrag der Querbiegung zur freien Energiedichte  $F_d$  quantifiziert die Querbiegungskonstante  $K_1$ . Sie hängt empfindlich von der Länge der steifen Mesogene der LC-Polymere ab (Meyer, 1982, Sun und Kléman, 1984).

Querbiegung ("splay")  $\longrightarrow$  Querbiegungskonstante



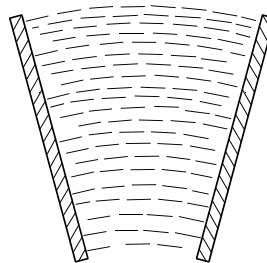
$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \longrightarrow K_1 \text{ [N]}$$

Torsion ("twist")  $\longrightarrow$  Torsionskonstante



$$(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \longrightarrow K_2 \text{ [N]}$$

Längsbiegung ("bend")  $\longrightarrow$  Längsbiegungskonstante

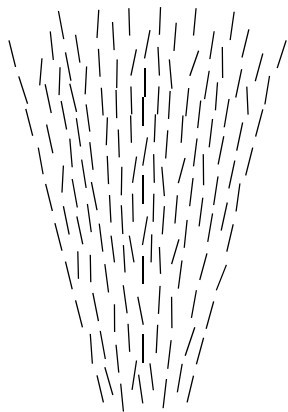


$$(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \longrightarrow K_3 \text{ [N]}$$

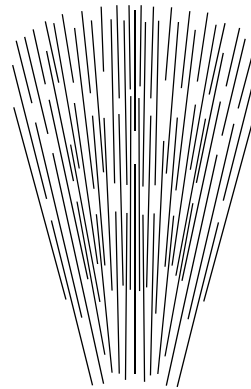
**Bild 2.2:** Die drei elastischen Krümmungsverformungen in einer flüssigkristallinen Substanz.

**Bild 2.3** zeigt den Vergleich der Querbiegung eines niedermolekularen flüssigen Kristalls und eines aus langen steifen Kettensegmenten aufgebauten makromolekularen flüssigen Kristalls. Im Falle der kurzen Mesogene (Länge ca. 20Å) kann die Querbiegung bei konstanter Zahlendichte der freien Mesogenenenden an einer Flächeneinheit senkrecht zum Direktor  $\vec{n}$  leicht zustande kommen, da die Freiräume zwischen den Mesogenen durch ihre Nachbarn ausgefüllt werden können. Bei langen Mesogenen eines LC-Polymers steht hingegen nur eine beträchtlich reduzierte Zahl der freien Kettenenden zur Verfügung, die die Freiräume zwischen benachbarten Mesogenen ausfüllen können. Die Querbiegung erfordert dann einen sehr viel höheren Energiebeitrag, wenn eine konstante Zahl der steifen Kettensegmenten pro Flächen-

einheit gefordert wird. Demgemäß nimmt die Querbiegungskonstante  $K_1$  mit der Länge der steifen Mesogene in der Hauptkette des LC-Polymers vergleichsweise stark zu.



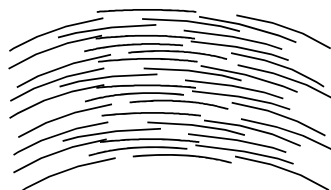
niedermolekulare LC - s



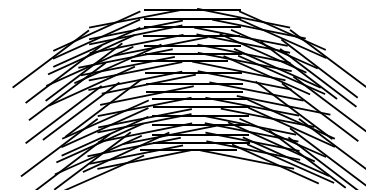
thermotrope Hauptketten LCP - s

**Bild 2.3:** Querbiegung (“splay”) niedermolekularer flüssiger Kristalle und thermotroper Hauptketten-LC-Polymere, (Meyer, 1982).

Die Längsbiegungskonstante  $K_3$  drückt den Beitrag der Längsbiegung zu der freien Energiedichte  $F_d$  aus. Sie hängt entscheidend von der Beweglichkeit der mesogenen Einheit in der Hauptkette des LC-Polymers ab. **Bild 2.4** veranschaulicht die Längsbiegung semiflexibler Makromoleküle in thermotropen Hauptketten- LCP-Schmelzen und steifer Makromoleküle in lyotropen flüssigkristallinen Polymeren (Meyer, 1982 und Lee und Meyer, 1991). Die steifen Kettensegmente, die durch den flexiblen Distanzhalter („spacer”) in der Hauptkette beweglich



semiflexible Makromoleküle  
(thermotroper Hauptketten LCP's)



steife Makromoleküle  
(lyotroper LCP -Lösungen)

**Bild 2.4:** Längsbiegung (“bend”) semiflexibler und steifer Makromoleküle, (Meyer, 1982).

sind, passen sich dem lokalen Direktor der Längsbiegung an, und demgemäß beeinflusst die Länge der steifen Kettensegmente die Längsbiegungskonstante  $K_3$  unwesentlich. Im Falle der lyotropen LC-Polymerlösungen folgen die langen, steifen Makromoleküle zwar der Orientierung des Direktors, aber deren Kettenenden liegen in Bereichen, in denen die Richtung der Mesogenlängsachsen und des lokalen Direktors der Längsbiegung voneinander beträchtlich abweichen. Für lyotrope LC-Polymere nimmt deshalb die Längsbiegungskonstante  $K_3$  mit der Länge und der Volumenkonzentration der steifen Makromoleküle vergleichsweise stark zu.

Die Torsionskonstante  $K_2$ , die den Energiebeitrag der Torsion zur freien Energiedichte  $F_d$  beinhaltet, ist von der Länge, der Volumenkonzentration und der Steifigkeit der Mesogene in thermotropen und in lyotropen LC-Polymeren unabhängig. Die steifen Kettensegmente oder Makromoleküle können der Verdrillung des Direktorfeldes bei dieser Krümmungsverformung ungehindert folgen (Meyer, 1982 und Sun und Kléman, 1984).

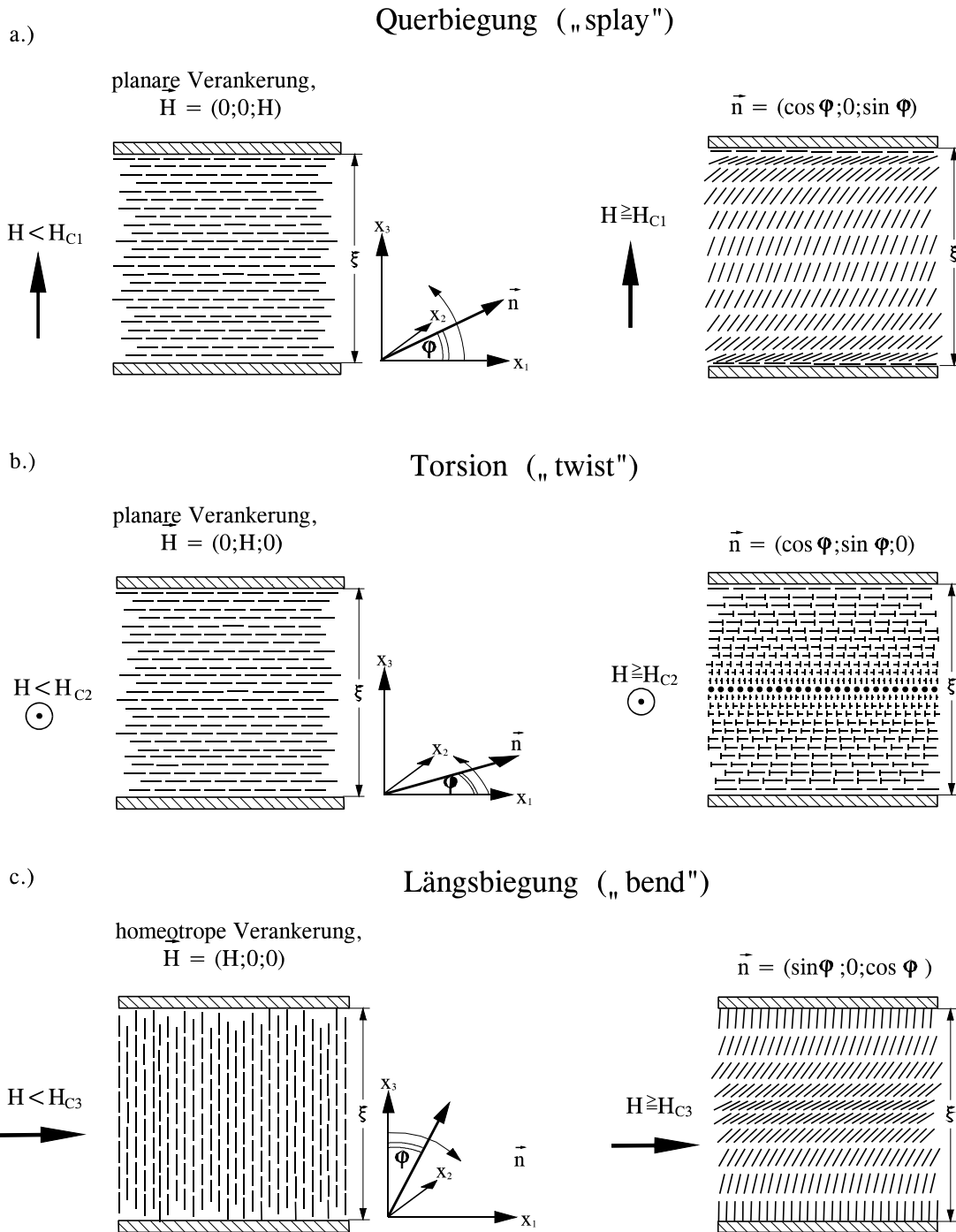
Die drei fundamentalen Frank'schen Elastizitätskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  sind durch die Steifigkeit, die Beweglichkeit, die Länge und die Konzentration der Mesogene determiniert, sie sind die „individuellen“ Materialkonstanten einer flüssigenkristallinen Substanz. Zwischen diesen Konstanten können Unterschiede mehr als einer Größenordnung bestehen, vorwiegend bei LC-Polymeren. Diese „Anisotropie“ der Frank'schen Elastizität spielt deshalb eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung von Defekten und Texturen in der flüssigkristallinen Mesophase und determiniert demgemäß die rheologischen Eigenschaften von LCP-Schmelzen und -Lösungen maßgeblich.

### 2.1.2 Messung der drei Frank'schen Elastizitätskonstanten - Der Fréedericksz-Übergang

Krümmungsverformungen sind elastische Deformationen in einer nematischen Flüssigkeit, deren Energiebeitrag zu der freien Energiedichte  $F_d$  die drei fundamentalen Frank'schen Elastizitätskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  beinhaltet. Zur Messung dieser Konstanten muss man von einem unverzerrten, ideal orientierten Zustand der nematischen Substanz ausgehen. Fréedericksz und Tsvetkov, 1934 haben die in den **Bildern 2.5a-c** skizzierte einfache Versuchsanordnung zur Ermittlung der Querbiegungs-, der Torsions- und der Längsbiegungskonstanten niedermolekularer LC-Substanzen vorgeschlagen. Die nematische Testflüssigkeit befindet sich zwischen zwei parallelen Glasplatten, deren Oberfläche, je nach ihrer Behandlung, die mesogenen Einheiten in einer definierten Richtung fest verankert. Mechanische Feinpolierung der Plattenoberflächen erzeugt eine **planare** Verankerung der Mesogene, sie sind parallel zur Polierrichtung der Platten orientiert (**Bilder 2.5a,b**). Durch eine weitere chemische Behandlung der polierten Glasplatten erhält man eine raue Glasoberfläche mit definierter Rauhtiefe, auf der die Mesogene **homeotrop**, d. h. senkrecht zur Plattenfläche, verankert sind (**Bild 2.5c**). Die Mesogene zwischen den Glasplatten folgen der orientierenden Wirkung der Verankerung und in dem gesamten Volumen zwischen den Platten herrscht eine nematisch-kristalline Ordnung mit dem Ordnungsparameter  $S = 1$ . Durch Anlegen eines magnetischen oder elektrischen Feldes, dessen Feldlinien einen Winkel mit der nematischen Achse einschließen, kann das ideal orientierte Direktorfeld verzerrt werden, da die Stäbchenmoleküle bestrebt sind, sich mit den Feldlinien des Magnetfeldes oder des elektrischen Feldes zu parallelisieren.

In der von Fréedericksz entwickelten Versuchsanordnung in den **Bildern 2.5a-c** ist ein Magnetfeld angelegt, dessen Feldlinien senkrecht zu der Richtung der Verankerung der Mesogene an den Platten stehen. Wenn das magnetische Feld  $H$  senkrecht zu den Platten steht, wie in **Bild 2.5a** dargestellt ist, so wird eine Querbiegung der nematischen Substanz zwischen den Platten erzeugt. Beim parallelen Anlegen des Magnetfeldes  $H$  erhält man, je nach Verankerung der mesogenen Einheiten an den Glasplatten, eine Torsion (**Bild 2.5b**) oder eine Längsbiegung (**Bild 2.5c**) der nematischen Flüssigkeit.





**Bilder 2.5a-c:** Versuchsanordnung zur Bestimmung der Frank'schen Elastizitätskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  beim Fréedericksz-Übergang, (Chandrasekhar, 1992).

Das Meßprinzip des Fréedericksz-Versuches basiert darauf, dass der für wenige Mesogene nur schwache Diamagnetismus der flüssigen Kristalle von kooperativer Natur ist, d. h. ein extern angelegtes Magnetfeld mit hinreichend hoher Feldstärke kann die nematisch-kristalline Ordnung erst bei ausreichend großer Zahl der Mesogene verzerren (Kléman, 1983). Die freie Energiedichte  $F_d$  in Gl. (2.12) muss bei einem angelegten Magnetfeld  $H$  um den Betrag

$$\Delta F_d = -\frac{1}{2} \chi_a (\vec{H} \cdot \vec{n}) \quad (2.13)$$

ergänzt werden, wobei  $\chi_a$  für die anisotrope magnetische Suszeptibilität der nematischen Substanz steht ( $\chi_a = 10^{-7}$ -cgs-Einheiten der magnetischen Feldkonstante und Feldstärke  $H$ ). Wenn das magnetische Feld  $H$  und der Direktor  $\vec{n}$  senkrecht zueinander stehen, verschwindet der Energiebeitrag  $\Delta F_d$  in Gl. (2.13). Nach Erreichen einer kritischen Schwelle der magnetischen Feldstärke  $H_c$  wird jedoch das Direktorfeld verzerrt, und das Skalarprodukt von  $H$  und  $\vec{n}$  vermindert die freie Energiedichte  $F_d$  um  $\Delta F_d$ , gemäß der Gl. (2.13). Es stellt sich ein stabiler verzerrter Zustand des Direktorfeldes ein.

Exemplarisch soll nur die Bestimmung der Querbiegungskonstante  $K_I$  gezeigt werden. In diesem Fall sind Direktor  $\vec{n}$  und magnetische Feldstärke  $H$  unter Zugrundelegung eines raumfesten kartesischen Koordinatensystems  $\langle x_1, x_2, x_3 \rangle$  wie folgt festgelegt:

$$\vec{n} = (\cos \varphi; 0; \sin \varphi) \quad , \quad (2.14)$$

$$\vec{H} = (0, 0, H) \quad , \quad (2.15)$$

wobei  $\varphi$  für den Winkel zwischen dem Direktor  $\vec{n}$  und der  $x_3$ -Achse des raumfesten kartesischen Koordinatensystems steht (**Bild 2.5a**). Der Winkel  $\varphi$  hängt nur von der  $x_3$ -Koordinate ab, da die parallelen Platten in  $x_1$ - und  $x_2$ -Richtung unendlich ausgedehnt angenommen werden. Die Energiedichte des Direktorfeldes aus den Gln. (2.12) und (2.13) ergibt mit den Gln. (2.14) und (2.15) sowie Gl. (10) zur Gesamtenergie des Direktorfeldes zwischen den beiden parallelen Glasplatten pro Flächeneinheit zu

$$W = \frac{1}{2} \int_0^\xi \left[ (K_I \cos^2 \varphi + K_3 \sin^2 \varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \right)^2 + \chi_a H^2 \sin^2 \varphi \right] dx_3 \quad . \quad (2.16)$$

Durch Minimierung der Gesamtenergie  $W$  in Gl. (2.16) mittels Variationsrechnung erhält man die nichtlineare Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left[ (K_I \cos^2 \varphi + K_3 \sin^2 \varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \right)^2 + \chi_a H^2 \sin^2 \varphi \right] = 0 \quad . \quad (2.17)$$

Die Differentialgleichung (2.17) einmal integriert ergibt:

$$(K_I \cos^2 \varphi + K_3 \sin^2 \varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \right)^2 + \chi_a H^2 \sin^2 \varphi = C \quad . \quad (2.18)$$

Die planare Verankerung der Mesogene Einheiten, gemäß der Darstellung in **Bild 2.5a** bedeutet, dass der Winkel  $\varphi = 0$  für  $x_3 = 0$  und  $x_3 = \xi$  ist. Daraus folgt, dass die Verzerrung des

Direktorfeldes bezüglich einer Drehung mit dem Winkel  $\pi$  um die  $x_2$ -Achse drehsymmetrisch und der Winkel  $\varphi = \varphi_{max}$  für  $x_3 = \xi/2$  ist. Aus der Symmetriebedingung resultiert auch die Zusatzbedingung

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \right|_{x_3 = \frac{\xi}{2}} = 0 \quad . \quad (2.19)$$

Die Integrationskonstante  $C$  lässt sich bestimmen, wenn man die Gl. (2.19) in die Gl. (2.18) einsetzt:

$$C = \chi_a H^2 \sin^2 \varphi_m \quad , \quad (2.20)$$

wobei der Index  $m$  für maximal steht.

Die Differentialgleichung (2.17) kann nach einigen Umformungen durch Separierung der Variablen  $\varphi$  und  $x_3$  sofort integriert werden, indem man die aus der Symmetrie abgeleiteten Integrationsgrenzen  $\varphi = 0$  bzw.  $\varphi = \varphi_m$  für  $x_3 = 0$  bzw.  $x_3 = \xi/2$  setzt. Man erhält das Integral

$$\int_0^{\varphi_m} \left[ \frac{K_1 + (K_3 - K_1) \sin^2 \varphi}{\sin^2 \varphi_m - \sin^2 \varphi} \right]^{\frac{1}{2}} d\varphi = \frac{\xi}{2} \chi_a^{\frac{1}{2}} H \quad . \quad (2.21)$$

Durch die geeignet gewählte Substitution

$$\sin \lambda = \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi_m} \quad (2.22)$$

wird das Integral (2.21) in die Form

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[ \frac{K_1 + (K_3 - K_1) \sin^2 \varphi_m \sin^2 \lambda}{1 - \sin^2 \varphi_m \sin^2 \lambda} \right]^{\frac{1}{2}} d\lambda = \frac{\xi}{2} \chi_a^{\frac{1}{2}} H \quad (2.23)$$

überführt. Der Grenzübergang  $\varphi_m \rightarrow 0$  in Gl. (2.23), bei dem gerade die Verzerrung des Direktorfeldes für die kritische magnetische Feldstärke  $H_c$  einsetzt, führt zu der Bestimmungsgleichung

$$H_{c1} = \frac{\pi}{\xi} \sqrt{\frac{K_1}{\chi_a}} \quad (2.24)$$

der Querbiegunskonstante  $K_1$  einer nematischen Substanz. Die kooperative Natur des Dia-

magnetismus der Mesogene ist aus Gl. (2.24) ersichtlich. Je geringer der Abstand der beiden parallelen Glasplatten,  $\xi$ , ist, desto größere kritische magnetische Feldstärke  $H_{c1}$  wird zur Verzerrung des Direktorfeldes benötigt.

Die Torsions- und Längsbiegunskkonstanten  $K_2$  und  $K_3$  werden gemäß der Darstellung in den **Bildern 2.5b,c** durch ähnliche Grenzübergänge bei der Verzerrung des Direktorfeldes bestimmt. Für sie gelten die Bestimmungsgleichungen:

$$H_{c2} = \frac{\pi}{\xi} \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a}} \quad , \quad (2.25)$$

$$H_{c3} = \frac{\pi}{\xi} \sqrt{\frac{K_3}{\chi_a}} \quad . \quad (2.26)$$

Die drei fundamentalen Frank'schen Elastizitätskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  lassen sich für die niedermolekularen flüssigen Kristalle einfach bestimmen. Gemessene Werte sind z. B. in dem Lehrbuch von de Gennes und Prost, 1993, zusammengestellt. Gemeinsames Merkmal niedermolekularer flüssiger Kristalle ist, dass alle drei Elastizitätskonstanten in derselben Größenordnung liegen ( $3 \cdot 10^{-7} - 10^{-11}$  N), ihre "Anisotropie" kann für viele nematische Substanzen vernachlässigt werden.

Die Frank'schen Elastizitätskonstanten thermotroper und lyotroper LC-Polymere weisen dagegen eine große "Anisotropie" auf. Sun und Kléman, 1984, zeigen, dass die Querbiegunskkonstante eines thermotropen LC-Polymers um eine Größenordnung höher ist als die Torsions- und die Längsbiegunskkonstante desselben. Für lyotrope LC-Polymerlösungen teilen Lee und Meyer, 1991, für die Längsbiegunskkonstante Werte mit, die bei hinreichend hoher Konzentration der steifen Makromoleküle die Torsions- und die Querbiegunskkonstante bis zu zwei Größenordnungen übertreffen.

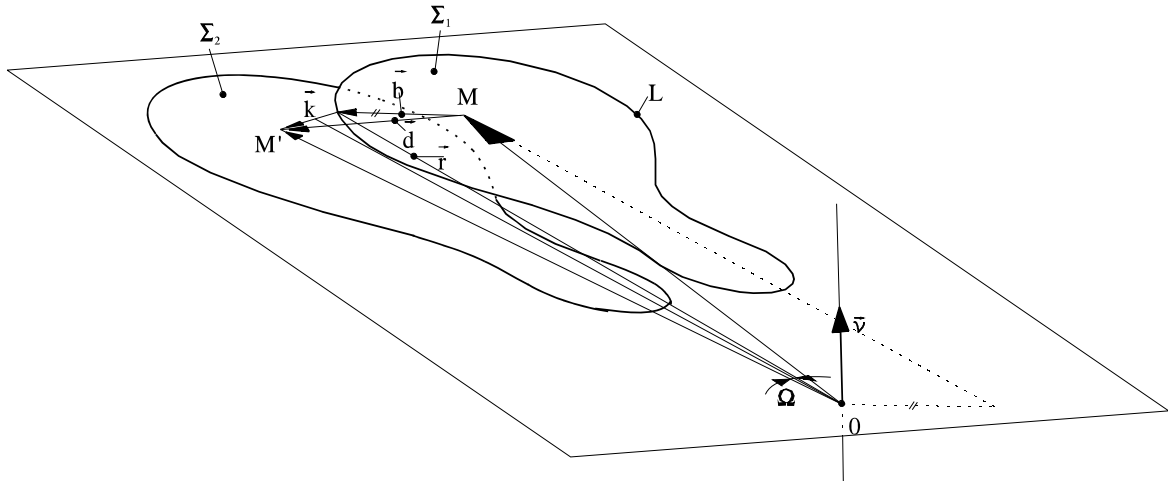
## 2.2 Defekte als spontane lokale Symmetriebrechung in der nematisch-mesomorphen Phase

Die Ausbildung einer vollständig oder teilweise geordneten Phase in anisotropen Kontinua ist die Folge der **globalen** Symmetriebrechung, zu der die Minimierung der freien Energie dieses zur Ordnung fähigen Systems führt. Die global vorherrschende Ordnung dieses Systems kann jedoch lokal (mikroskopisch oder makroskopisch) durch Nukleierung von singulären Stellen gestört werden. Singuläre Stellen in der geordneten Phase entsprechen Fehlstellen bzw. Defekten des im ganzen geordneten Kontinuums. Defekte verkörpern demnach die **lokale** Symmetriebrechung in einer geordneten Phase. In der Festkörperphysik sind Defekte in der dreidimensional geordneten Struktur kristalliner Substanzen (z. B. Metalle, anorganische Verbindungen) seit langem bekannt. Sie sind die Folge von eingelagerten Fremdatomen ("Verunreinigungen") in dem Kristallgitter oder makroskopischer plastischer Verformungen. Die diskrete Translationssymmetrie des Kristallgitters (Bravais-Gitter) wird durch **Versetzung** (Dislokation) benachbarter Atome um eine singuläre Linie örtlich gebrochen. Versetzungen sind die Quelle von Eigenspannungen, deren Analyse und Beschreibung Gegenstand der linearen Elastizitätstheorie der festen Körper sind (Kröner, 1957 und 1981). Flüssigkristalline Substanzen besitzen kontinuierliche Symmetrieelemente (s. **Bild 1.2**), die infolge der lokalen Orientierungsabweichung der Mesogene von der globalen Direktororientierung oder durch makroskopische Deformationen in der Scher- oder Dehnströmung der flüssigkristallinen Substanz gebrochen werden. Die lokale Symmetriebrechung vollzieht sich durch Drehung der Mesogene um eine singuläre Linie (oder in speziellen Fällen um einen singulären Punkt oder eine singuläre Fläche) und wird als **Disklination** bezeichnet. Disklinationen bedeuten deshalb eine Diskontinuität in der Rotationssymmetrie der flüssigkristallinen Mesophase. Das Wort Disklination ("disinclination") wurde von F. C. Frank 1958 eingeführt und stammt von dem griechischen Wort "cline"  $\hat{=}$  Neigung.

In dem nachfolgenden Abschnitt wird einleitend das Volterra-Verfahren zur Erzeugung einer Liniensingularität in Festkörpern und in nematisch-flüssigkristallinen Substanzen erläutert. Anschließend werden geradlinige Keil- und Torsionsdisklinationen beschrieben und deren **physikalische** und **topologische Stabilität** analysiert. Die detaillierte topologische Darstellung der geschlossenen Disklinationsschleifen und der Struktur des Kerns einer Disklination (d. h. der näheren Umgebung der singulären Disklinationslinie) schließen diesen Abschnitt.

### 2.2.1 Das Volterra-Verfahren

Die innere Spannung in homogen elastischen Kontinua wird durch singuläre Linien verursacht, längs derer die Verformung diskontinuierlich verteilt ist. **Bild 2.6** verdeutlicht in allgemeiner Form die Entstehung einer diskontinuierlichen Verformung mit Hilfe des so genannten **Volterra-Verfahrens** (Kléman, 1983). Man betrachte ein beliebiges Flächenstück  $\Sigma$ , berandet durch die Linie  $L$ , in dem spannungsfreien Kontinuum, schneide es längs  $\Sigma$  und verschiebe die so entstandenen zwei undeformierten Schnittflächen  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  relativ zueinander. Die relative Verschiebung  $\vec{d}$  eines Punktes  $M$  von  $\Sigma$  setzt sich aus der reinen Versetzung  $\vec{b}$  und der reinen Drehung  $\Omega OM$  zusammen, wobei  $\Omega$  für den Drehwinkel steht.



**Bild 2.6:** Das Volterra-Verfahren für Liniendefekte in einem Festkörper.

Man erhält den resultierenden Verschiebungsvektor  $\vec{d}$  gemäß der Gleichung

$$\vec{d} = \vec{OM}' - \vec{OM} = \vec{b} + 2 \sin \frac{\Omega}{2} \vec{v}, \quad (2.27)$$

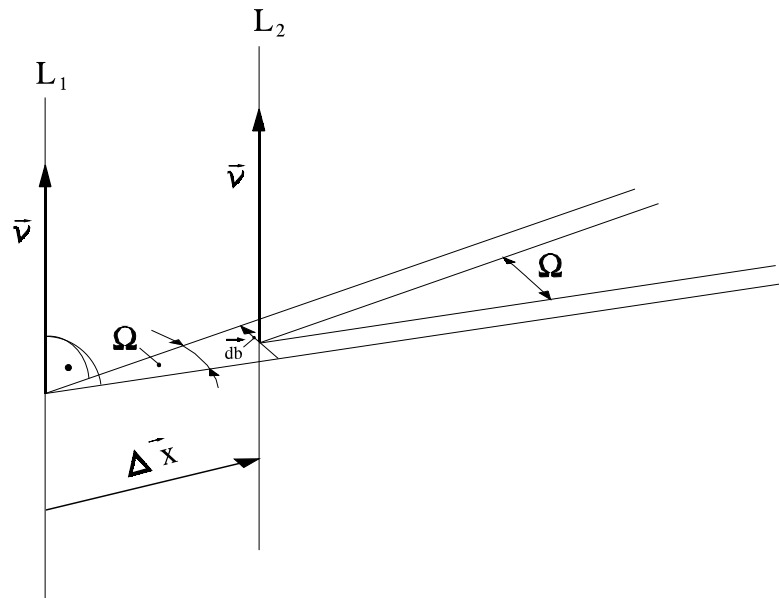
wobei der Einheitsvektor  $\vec{v}$  die Drehachse in  $O$  orientiert. Der Raum zwischen den verschobenen Flächenstücken  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  wird mit spannungsfreiem Material ausgefüllt und an  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  angeklebt, so dass keine elastische Rückstellung mehr eintreten kann. Der Versetzungsvektor  $\vec{b}$  gehört zu dem Verschiebungssymmetrieelement und der Drehwinkel  $\Omega$  (im allgemeinen der Drehtensor  $\underline{\Omega}$ ) zu den Rotationssymmetrieelementen des Kontinuums. Die reine Versetzung  $\vec{b}$ , der sogenannte **Burgers-Vektor**, korrespondiert somit mit einer reinen Verschiebungsinvariante und die Versetzung durch die Drehung  $\vec{k}$  mit einer Rotationsinvariante des geordneten Systems. Die Symmetrie des Kontinuums ist gemäß **Bild 2.6**, längs der Randlinie  $L$  gebrochen.

Eine **Schraubenversetzung** ist ein Liniendefekt bei dem der Burgers-Vektor  $\vec{b}$  parallel zu  $L$  verläuft. Bei einer **Stufenversetzung** steht  $\vec{b}$  senkrecht zu  $L$ . Eine sogenannte **Keildisklination** ist durch den Drehvektor  $\Omega\vec{v}$  **parallel** zu der singulären Linie  $L$  und eine **Torsionsdisklination** ist durch den Vektor  $\Omega\vec{v}$  **senkrecht** zu  $L$  charakterisiert. In einem Festkörper treten Versetzungen bevorzugt auf, da sehr viel geringere Energie zu ihrer Erzeugung erforderlich ist als zur Ausbildung einer Disklination mit endlichen, ganzzahligen Winkeln  $\pi/3, 2\pi/3, \dots, 2\pi$ , entsprechend den Rotationssymmetrieelementen des jeweiligen Kristallgitters. Infinitesimal kleine Drehungen mit beliebigem Winkel gehören hingegen nicht zu den Symmetrieelementen eines kristallinen Festkörpers. Sie können daher nur eine partielle Brechung der Drehsymmetrie eines Kristalls bewirken und erfordern zudem einen hohen Energiebeitrag.

Das Volterra-Verfahren läßt sich auch zur Beschreibung von Disklinationen in teilweise geordneten, anisotropen Flüssigkeiten anwenden (Kléman, 1974, 1975 und 1989). In einer teilweise geordneten Flüssigkeit existiert die durch die Liniensingularität hervorgerufene Spannung nur in eingefrorenem Zustand; in der flüssigkristallinen Mesophase relaxiert sie nahezu vollständig. Demgemäß kann ein Defekt in teilweise geordneten Flüssigkeiten durch

infinitesimale Versetzungen  $d\vec{b}$  und infinitesimale Drehungen  $d\vec{\Omega}$  beschrieben werden. Dabei gehört  $d\vec{b}$  zu dem kontinuierlichen Verschiebungssymmetrieelement der flüssigkristallinen Substanz (siehe **Bild 1.2**).

Man betrachte die **Keildisklination** um eine gerade Disklinationslinie  $L$  im **Bild 2.7** und versetze sie parallel zu sich selbst um die Strecke  $|\Delta\vec{x}| = \Delta x$ , so dass der Drehvektor  $\vec{\Omega} = \vec{\Omega}\vec{v}$  seine Position während der Ausführung dieser Versetzung beibehält.



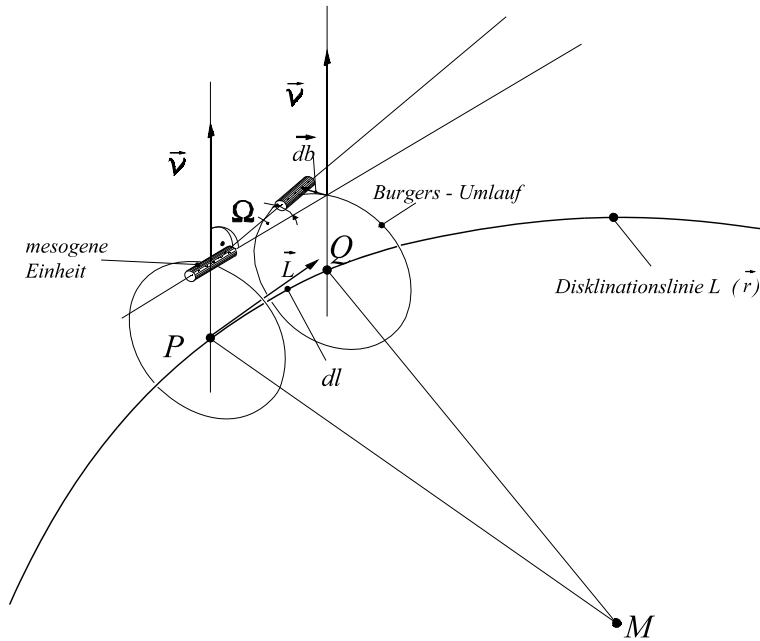
**Bild 2.7:** Das Volterra-Verfahren für Defekte mit **geraden** Disklinationslinien in nematischen Flüssigkeiten.

Der Vorgang entspricht exakt dem vorstehend für Festkörper beschriebenen Volterra-Verfahren, bei dem zwei (starre) Flächenstücke längs der Schnittfläche relativ zueinander verschoben werden. Der infinitesimale Burgers-Vektor dieser Versetzung kann dann für eine geradlinige Keildisklination gemäß der Gleichung

$$d\vec{b} = 2 \sin \frac{\Omega}{2} \vec{v} \times \Delta\vec{x} \approx \vec{\Omega} \times \Delta\vec{x} \quad (2.28a)$$

berechnet werden. Die zu dieser Versetzung erforderliche Energie verschwindet durch viskoses Fließen und der Drehvektor  $\vec{\Omega}$  folgt der Linie  $L$  zu ihrer neuen Position. Die Bewegung einer mobilen Keildisklination entspricht der Bildung bzw. der Eliminierung von diesen infinitesimalen Versetzungen.

**Bild 2.8** zeigt die gekrümmte Linie  $L(\vec{r})$  einer **Torsionsdisklination** in einer teilweise geordneten Flüssigkeit.



**Bild 2.8:** Das Volterra-Verfahren für Defekte mit **gekrümmten** Disklinationslinien in nematischen Flüssigkeiten.

Der Drehvektor  $\Omega$  verändert sich längs  $L(\vec{r})$ , so dass die innere Spannung, die die Disklination induziert, abnimmt. Dabei entstehen infinitesimale Versetzungen  $d\vec{b}$ , gebunden an der Linie  $L(\vec{r})$ . Sie lassen sich wie folgt berechnen: man betrachte die Punkte  $P$  und  $Q$  auf der Linie  $L(\vec{r})$  in infinitesimalem Abstand  $Ldl$  voneinander entfernt, wobei  $L$  für den tangentialen Einheitsvektor und  $dl$  für die infinitesimale Bogenlänge der Linie  $L(\vec{r})$  in  $P$  stehen. Der infinitesimale Burgers-Vektor längs der Schnittfläche  $PQM$  ergibt sich zu

$$d\vec{b} = 2 \sin \frac{\Omega}{2} \vec{v} \times \vec{QM} - 2 \sin \frac{\Omega}{2} \vec{v} \times \vec{PM} = 2 \sin \frac{\Omega}{2} \vec{v} \times \vec{L} dl \approx \vec{\Omega} \times \vec{L} dl \quad . \quad (2.28b)$$

Die Burgers-Vektorliniendichte erhält man, indem man die infinitesimale Bogenlänge auf die linke Seite der Gl. (2.28b)

$$\frac{d\vec{b}}{dl} = \vec{\Omega} \times \vec{L} \quad (2.29a)$$

bringt. An der Schnittfläche in einer erstarrten nematischen Substanz kehrt die Burgers-Vektorliniendichte das Vorzeichen entsprechend dem Ausdruck

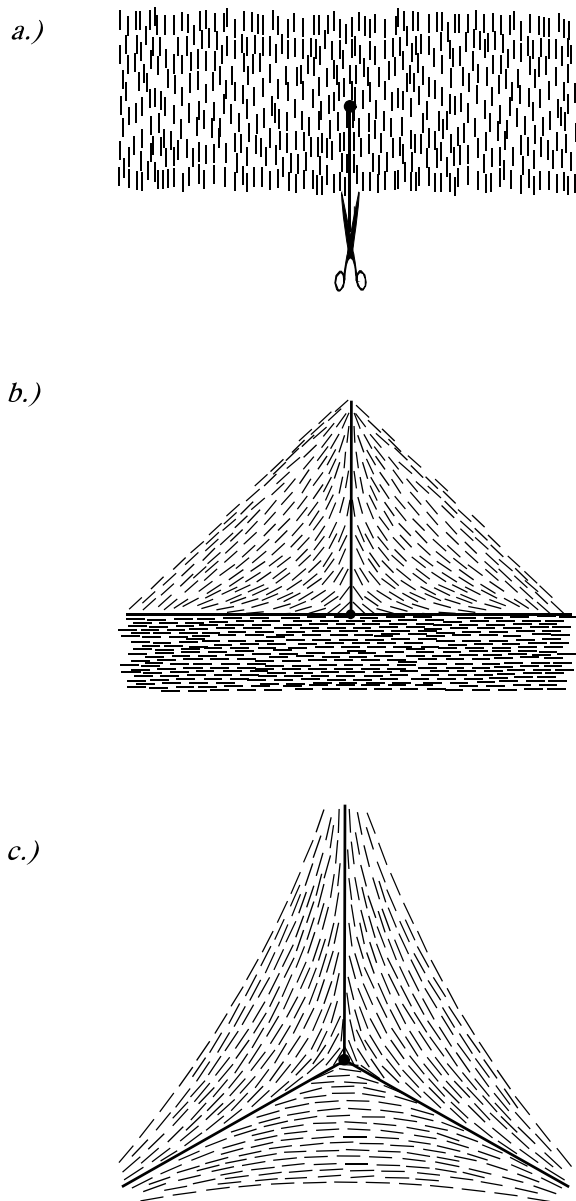
$$\frac{d\vec{b}}{dl} = \vec{L} \times \vec{\Omega} \quad (2.29b)$$

um.  $d\vec{b}$  ist von der Wahl der Schnittfläche  $PQM$  unabhängig und charakterisiert Richtung und Betrag der eingefrorenen Spannungen längs einer Torsionsdisklination in flüssigen Kristallen.

Die Konfiguration der mesogenen Einheiten einer nematischen Substanz in einer Keildisklination kann mit Hilfe des Volterra-Verfahrens auf einfachem Weg qualitativ gezeigt werden.



**Bild 2.9a** zeigt den Ausschnitt aus einer nematischen Flüssigkeit in der Ebene des Bildes.



Die gerade Disklinationslinie  $L$  stehe senkrecht zu den Achsen der Mesogene. Man führe einen geradlinigen Schnitt parallel zur nematischen Vorzugsrichtung ein, bei dem in der Substanz zwei zueinander parallele Schnittflächen entstehen. Wenn die beiden, materiellen Schnittflächen um die Linie  $L$  mit dem Winkel  $\pi$  voneinander weg gedreht werden, so entsteht die im **Bild 2.9b** skizzierte Konfiguration der Mesogene. Die auf diesem Wege aufgebaute Spannung relaxiert und man erhält schließlich nach Erreichen des voll relaxierten Zustandes die im **Bild 2.9c** dargestellte Mesogenenkonfiguration um  $L$ . In der so entstandenen Keildisklination ist das dritte Symmetrieelement der nematischen Mesophase (siehe **Bild 1.2**) gebrochen. Für den Umlauf mit dem Winkel  $2\pi$  um  $L$ , den so genannten Burgers-Umlauf, hat sich jeder Mesogen um eine zu dessen Längsachse senkrechte und mitgeführte Drehachse mit dem Winkel  $\pi$  gedreht. Dabei ist der Drehsinn dieser Drehung in diesem Beispiel dem Drehsinn des Umlaufes entgegengesetzt. Der Drehvektor  $\vec{Q}$  der Keildisklination ist parallel zu der Linie  $L$  und ergibt sich zu

$$\vec{Q} = 2\pi s \vec{v} \quad , \quad (2.30)$$

wobei  $\vec{v}$  für den Einheitsvektor längs der Disklinationslinie  $L$  steht und  $s$  eine skalare Größe ist. Für die in den **Bildern 2.9a-c** illustrierte Keildisklination beträgt  $s = -1/2$ . Das hier beschriebene Volterra-Verfahren ist die Grundlage der präzisen Interpretation der in einer nematischen Schmelze auftretenden Disklinationen und Texturen, die sich infolge der Verzerrung des Direktorfeldes um eine singuläre

**Bilder 2.9a-c:** Zweidimensionale Darstellung des Volterra-Verfahrens in einer anisotropen Flüssigkeit.

Disklinationslinie entwickeln. In dem nachfolgenden Abschnitt sollen die Liniensingularitäten in der nematisch-mesomorphen Phase unter Zugrundelegung der Oseen-Frank-Elastizitätstheorie aus rein energetischer Sicht analysiert werden (Kléman, 1983).

### 2.2.2 Minimierung der freien Energie

Die Verzerrung des Direktorfeldes um eine Disklinationslinie  $L$  in der nematischen Substanz wird als infinitesimale Drehung des Direktors  $d\vec{n}(\vec{r})$ , ( $\vec{r}$ -Ortsvektor) in einem Kontinuum

angenommen. Dabei wird für den Direktor  $\vec{n}$  die Nebenbedingung

$$\vec{n}^2 = 1 \quad (2.31)$$

gefordert. Die Gesamtenergie der nematischen Flüssigkeit in einem frei gewählten Kontrollraum muss als Volumenintegral der freien Energiedichte  $F_d$  aus Gl. (2.12) mit der Nebenbedingung in Gl. (2.31)

$$W = \int_V \left[ F_d - \frac{\lambda}{2} (\vec{n}^2 - 1) \right] dV \quad (2.32)$$

um die Disklinationslinie  $L$  minimiert werden, wobei  $W$  das Funktional des Direktorfeldes  $\vec{n}(\vec{r})$  und  $\lambda$  der geeignet gewählte Lagrange-Multiplikator dieses Variationsproblems sind. Die Minimierung der Gesamtenergie  $W$  muss unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der freien Energiedichte  $F_d$  von den Komponenten des Direktors  $n_i$ , von dessen örtlichen Gradienten  $n_{i,j}$  und von den Ortskoordinaten  $x_j$  erfolgen. Die Variationsgleichung besitzt für die Minimierung des Funktionals  $W$  in Gl. (2.32) eine differentielle Form, die die räumliche Änderung der freien Energiedichte  $F_d$  mit dem Direktor  $\vec{n}(\vec{r})$  gemäß dem Ausdruck

$$dW = \int_V \left[ \frac{\partial F_d}{\partial n_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} \right) - \lambda n_i \right] dn_i dV + \int_O \frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} dn_i dS_j \quad (2.33)$$

beinhaltet. Der zweite Term in Gl. (2.33) ist der Oberflächenbeitrag der Berandung des Kontrollvolumens  $V$ . Die notwendige Bedingung für die Minimierung des Funktionals  $W$  aus Gl. (2.33) ist die Euler-Lagrange Differentialgleichung, die **Gleichgewichtsbedingung** des nematischen Systems in der Form

$$\frac{\partial F_d}{\partial n_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} \right) - \lambda n_i = 0 \quad . \quad (2.34)$$

Gl. (2.34) gestattet die Minimierung der Gesamtenergie des betrachteten Volumens in der nematischen Mesophase sowohl ohne als auch mit Wirkung externer Felder (z. B. beim Anliegen eines magnetischen oder elektrischen Feldes, siehe Fréedericksz-Übergang, oder eines Spannungsfeldes in der Strömung usw.) und ist somit für die Ermittlung der Konfiguration des verzerrten Direktorfeldes von universeller Bedeutung.

Die freie Energiedichte  $F_d$  (Gl. (2.12)) ist eine nichtlineare (in  $n_{i,j}$  quadratische) skalare Zustandsgleichung, deren Einführung in die Gleichgewichtsbedingung in Gl. (2.34) auf ein nichtlineares partielles Differentialgleichungssystem führt, das nur in Ausnahmefällen analytisch lösbar ist. Es ist deshalb zweckmäßig zur Berechnung, Klassifizierung, Analyse und Darstellung von Disklinationen die sogenannte "one constant approximation" der freien Energiedichte (Kléman, 1983 und de Gennes und Prost, 1993), bei der die drei Frank'schen Elastizitätskonstanten die Bedingung

$$K_1 = K_2 = K_3 = K \quad (2.35)$$

erfüllen, einzuführen. Die Relation der Elastizitätskonstanten in Gl. (2.35) bedeutet, dass die Krümmungsverformungen Querbiegung, Torsion und Längsbiegung vergleichbar große Beiträge zu der freien Energiedichte  $F_d$  (Gl. (2.12)) leisten; ein Umstand der zwar mit experimentell verifizierten Relationen der Elastizitätskonstanten  $K_i$  nicht korrespondiert, aber eine qualitative Beschreibung der grundsätzlich möglichen Konfigurationen des Direktorfeldes um die Disklinationslinie  $L$  gestattet. Gl. (2.12) vereinfacht sich gemäß der Voraussetzung in Gl. (2.35) beträchtlich und läßt sich nach einigen Umformungen in der kompakten Form

$$F_d = \frac{1}{2} K [(\operatorname{div} \vec{n})^2 + (\operatorname{rot} \vec{n})^2] \quad (2.36)$$

allgemein darstellen. Gl. (2.36) kann auch in tensorieller Schreibweise angegeben werden (Kléman, 1983):

$$F_d = \frac{1}{2} K (n_{k,j} n_{k,j} + n_{j,j} n_{k,k} - n_{k,j} n_{j,k}) \quad (2.36a)$$

Man kann die beiden letzten Terme der Gl. (2.36a) in eine differentielle Form

$$n_{j,j} n_{k,k} - n_{k,j} n_{j,k} = (n_{j,j} n_k - n_{k,j} n_j)_{,k} \quad (2.36b)$$

umwandeln und die Gl. (2.36a) in die Form

$$F_d = \frac{1}{2} K (n_{k,j} n_{k,j}) + \frac{1}{2} K (n_{j,j} n_k - n_{k,j} n_j)_{,k} \quad (2.36c)$$

überführen. Der zweite Term in der Gl. (2.36c) entspricht gemäß dem verallgemeinerten Stoke'schen Integralsatz (mit  $dV = dx_k dS_j$ )

$$\int_V (n_{j,j} n_k - n_{k,j} n_j)_{,k} dx_k dS_j = \int_O (n_{j,j} n_k - n_{k,j} n_j) dS_j \quad (2.36d)$$

einem Oberflächenterm, dessen Energiebeitrag zu der Gesamtenergie des von äußeren Feldern unbeeinflussten Direktorfeldes um die Disklinationslinie  $L$  ohne Bedeutung ist. Die freie Energiedichte ergibt sich unter Vernachlässigung dieses Oberflächenterms in Gl. (2.36c) zu

$$F_d = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_3} \right)^2 \right] \quad (2.37)$$

Gl. (2.37) wird für die nachfolgende Analyse geradliniger Disklinationen zugrundegelegt. Die Gleichgewichtsbedingung aus der Gl. (2.34) lautet unter Berücksichtigung der Gl. (2.37):

$$K \Delta n_i = -\lambda n_i \quad (2.38)$$

bzw. in der vektoriellen Schreibweise:

$$K \Delta \vec{n} = -\lambda \vec{n} \quad (2.38a)$$

wobei  $\Delta$  für den Laplace-Operator steht.

### 2.2.3 Geradlinige Keil- und Torsionsdisklinationen

Geradlinige Liniensingularitäten in der nematisch-mesomorphen Phase sollen zunächst unter der Annahme, dass der Direktor  $\vec{n}$  parallel zu einer geeignet gewählten Ebene bleibt, analysiert werden. Den **geradlinigen Keildisklinationen** in einer nematischen Substanz werden gewöhnlich in dünnen Schichten (Dicken 10 bis 100  $\mu\text{m}$ ) zwischen zwei parallelen Glasplatten optisch analysiert. Der Direktor  $\vec{n}$  liegt dann bei planarer Verankerung der Mesogene an den beiden Glasplatten parallel zu der Schichtebene und dreht sich mit einem Drehvektor  $\mathcal{Q}$  parallel zu der Disklinationslinie  $L$ . Die Komponenten von  $\vec{n}$  in dem mit ihm mitgeführten Koordinatensystem  $\langle x_1', x_2', x_3' \rangle$ . ( $x_3'$  ist parallel zu  $L$ ) lauten:

$$\vec{n} = (\cos\varphi, \sin\varphi, 0) \quad , \quad (2.39)$$

wobei der Drehwinkel  $\varphi(x_1, x_2)$  für den Winkel zwischen einer raumfesten Richtung (z. B. der  $x_1$ -Richtung) und der aktuellen Orientierung des Direktors  $\vec{n}$  steht. Die freie Energiedichte berechnet man mit den Gln. (2.37) und (2.39) zu

$$F_d = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial\varphi}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \right)^2 \right] \quad . \quad (2.40)$$

Die Minimierung der Gesamtenergie gemäß der Gl. (2.34) führt zu der Laplace'schen Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_2^2} = 0 \quad , \quad (2.41)$$

bzw. in symbolischer Schreibweise mit dem Laplace-Operator zu:

$$\Delta\varphi = 0 \quad . \quad (2.41a)$$

Der Lagrange-Multiplikator in Gl. (2.41) wurde dabei gemäß der Definitionsgleichung von  $\vec{n}$  (Gl. 2.39) auf natürliche Weise in Gl. (2.38) eliminiert. Die Lösungsmannigfaltigkeit des linearen, elliptischen, partiellen Differentialgleichung (2.41) bilden die so genannten harmonischen Funktionen. Für die Analyse der ebenen Drehung des Direktors  $\vec{n}$  ist es zweckmäßig, die kartesischen Koordinaten  $x_1$  und  $x_2$  durch Polarkoordinaten  $r$  und  $\psi$  in dem raumfesten Koordinatensystem, dessen Ursprung auf der Linie  $L$  liegt, zu ersetzen. Die beiden Transformationsgleichungen lauten:

$$x_1 = r \cos\psi \quad (2.42)$$

und

$$x_2 = r \sin\psi \quad . \quad (2.43)$$

Man erhält nach Durchführung dieser Koordinatentransformation die Laplace'sche Differentialgleichung (2.41) in der Form

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \psi^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0 \quad . \quad (2.44)$$

Nur diejenige Teilmenge der Lösungsmannigfaltigkeit der Differentialgleichung (2.44) ist von Interesse, die die Drehung des Direktors  $\vec{n}$  mit dem Drehwinkel  $\varphi$  beschreibt und demzufolge vom Radius  $r$  unabhängig ist. Dafür können die radialen Änderungen des Drehwinkels  $\varphi$  in der Gl. (2.44) eliminiert werden. Man erhält dann eine gewöhnliche lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung

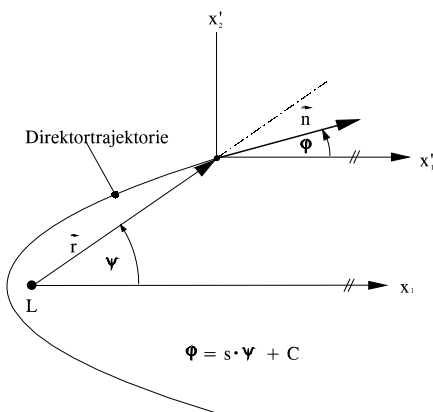
$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \psi^2} = 0 \quad . \quad (2.45)$$

Die Lösungsmannigfaltigkeit der Dgl. (2.45) lautet

$$\varphi(\psi) = s \psi + C \quad , \quad (2.46)$$

wobei  $\psi$  derjenige Umlaufwinkel ist, mit dem die Disklinationslinie  $L$  in dem raumfesten Polarkoordinatensystem umrundet wird. Das Konstante  $s$  bezeichnet die Stärke der Disklination. Betrachtet man bei einer Umrundung der Linie  $L$  mit dem Umlaufwinkel  $\psi$  (Burgers-Umlauf) die Drehung  $\varphi$  des Direktors  $\vec{n}$  bezüglich einer im Raum fixierten Richtung längs der Trajektorie im **Bild 2.10** (oder in den **Bildern 2.9a-c**), so läßt sich die Zahl der möglichen Disklinationsstärken  $s$  in Gl. (2.46) erheblich reduzieren. Da das dritte Symmetrielement der nematischen Substanz bei dem Burgers-Umlauf um  $L$  mit  $\psi = 2\pi$  gewahrt bleiben muss, - d. h. das **Volterra-Verfahren muss eine Symmetrieoperation** in der nematischen Substanz sein -, kann die Disklinationsstärke  $s$  nur Werte annehmen, bei denen sich der Direktor mit dem Winkel  $\varphi = \pm n\pi$  ( $n$ -ganzzahlig) bezüglich der gewählten, raumfesten Richtung dreht. Trifft der Direktor bei  $\psi = 2\pi$  auf sein Spiegelbild, so kann die Disklinationsstärke  $s$  nur die halb "integer" (bzw. halhintegralen) Werte (siehe auch Gl. (2.30) mit  $|\Omega| = \varphi!$ )

$\vec{n}$  - Direktor ( $|\vec{n}| = 1$ )  
 $\vec{r}$  - Ortsvektor  
 $L$  - Disklinationslinie  $\perp$  zu der  $\langle \vec{n}, x_i \rangle$ -Ebene  
 $(x'_1, x'_2, x'_3)$  - mitbewegtes Hilfskoordinatensystem



$\varphi$  - Winkel zwischen  $\vec{n}$  und  $x_1$   
 $\psi$  - Umlaufwinkel um  $L$   
 $s$  - Disklinationsstärke (+1/2-integer)  
 $C$  - Integrationskonstante

**Bild 2.10:** Entstehung einer Direktortrajektorie um die Disklinationslinie  $L$  einer Keildisklination.

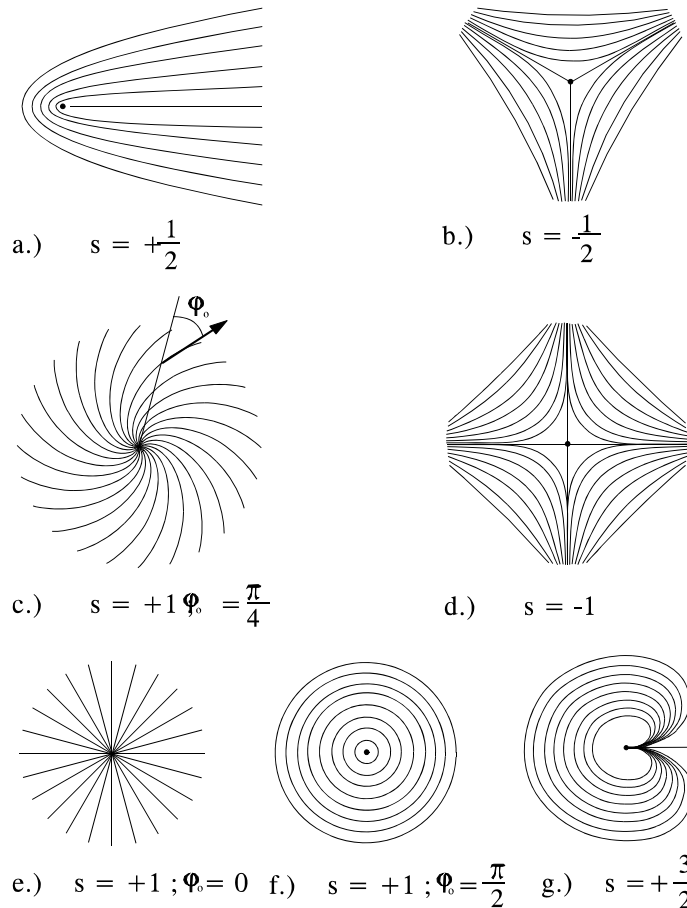
annehmen. Defekte mit diesen Stärken werden als halb "integer" Disklinationen bezeichnet. Erlangt  $\vec{n}$  dagegen seine ursprüngliche Orientierung nach  $\psi = 2\pi$  Umrundung von  $L$  wieder, so hat die Disklinationsstärke  $s$  die "integer" Werte:

$$s = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \pm \dots$$

$$s = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots$$

Defekte dieser Klasse werden als "integer" Disklinationen bezeichnet. Das Vorzeichen von  $s$  bezeichnet die Drehrichtung des Direktors  $\vec{n}$  mit  $\varphi$  bezogen auf die Drehrichtung der Umrundung der Linie  $L$  mit  $\psi$  bzw. auf die Orientierung der Disklinationslinie  $L$ .

Die **Bilder 2.11a-g** zeigen einige mögliche Konfigurationen der Direktorfelder (Trajektorien, zu denen  $\vec{n}$  tangential steht) für halb und ganz "integer" Keildisklinationen. Das Konstruktionsprinzip der Trajektorien kann dem **Bild 2.10** entnommen werden.



**Bilder 2.11a-g:** *Direktortrajektorien von Keildisklinationen mit unterschiedlicher Stärke.*

Die Integrationskonstante  $C = \varphi_0$  in Gl. (2.46) entspricht einer Drehung der Mesogene und somit der Figuren in den **Bildern 2.11a-g** mit dem festen Winkel  $\varphi_0$ , wobei die jeweilige Konfiguration des Direktorfeldes ihre Identität beibehält. Nur Keildisklinationen mit der Stärke  $s = 1$  bilden eine Ausnahme; in diesem Fall ist der Direktor  $\vec{n}$  mit dem (beliebigen) Ortsvektor  $\vec{r}$  fest verbunden (siehe die **Bilder 2.11c, e** und **f**). Eine Drehung der Mesogene mit einem festen Winkel  $\varphi_0$  verändert dann die Figur ohne sie zu drehen. Man unterscheidet in diesem Fall zwischen der radialen ( $\varphi_0 = 0$ ), der zirkularen ( $\varphi_0 = \pi/2$ ) und der spiralen ( $0 < \varphi_0 < \pi/2$ ) Konfiguration des Direktorfeldes.

Die Trajektorien des Direktors  $\vec{n}$  in einer geraden Keildisklination verlaufen in zueinander parallelen Schichten, senkrecht zu der Disklinationslinie  $L$ , und das Direktorfeld ist um  $L$  zweidimensional ohne Torsion ("twist") verzerrt. Die dominierenden Krümmungsverformungen in einer reinen Keildisklination sind daher die Quer- und die Längsbiegung gemäß dem

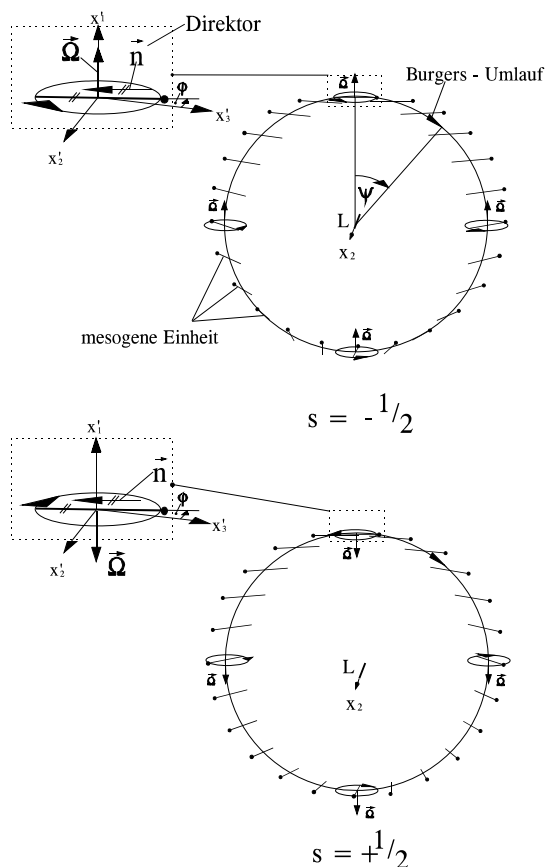
Bild 2.2, bzw. den Invarianten der Zustandsgleichung (2.12)

$$\operatorname{div} \vec{n} = -\sin\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial x_1} + \cos\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \quad , \quad (2.47)$$

$$\vec{n} \operatorname{rot} \vec{n} = 0 \quad (2.48)$$

und

$$\vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \sin 2\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial x_1} + \sin^2\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \\ -\cos^2\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial x_1} - \frac{1}{2} \sin 2\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (2.49)$$



**Torsionsdisklinationen** können in gleicher Weise zwischen parallelen Glasplatten mit planarer oder homeotroper Verankerung der Mesogene in dickeren ( $\geq 100\mu\text{m}$  dicken) Schichten entstehen und dort optisch identifiziert werden. Die schematische Darstellung im **Bild 2.12** zeigt die Entstehung einer **planaren Torsionsdisklination**. Die Disklinationslinie  $L$  ist jetzt parallel zu den Glasplatten in der  $x_2x_3$ -Ebene orientiert (z. B. gemäß **Bild 2.12** in die  $x_2$ -Richtung). Der Drehvektor  $\vec{Q}$  der Mesogene steht hingegen senkrecht zu  $L$  und behält beim Burgers-Umlauf seine Orientierung im Raum. Eine Torsionsdisklination kann - wie bereits im **Abschn. 2.2.1** erklärt - mit dem Volterra-Verfahren durch infinitesimale Versetzungen erzeugt werden (s.: Gl. (2.29a)). Da das Volterra-Verfahren eine Symmetrieoperation in der nematischen Substanz sein muss, werden alle drei Symmetrieelemente der Mesophase in der Torsionsdisklination während des Burgers-Umlaufes mit  $\psi = 2\pi$  gebrochen (siehe **Bild 1.2**). Die Komponenten des Direktors  $\vec{n}$  in dem mitgeführten Hilfskoordinatensystem  $\langle x_1', x_2', x_3' \rangle$

lauten:

**Bild 2.12:** Schematische Darstellung des Burgers-Umlaufes in einer  $s = |1/2|$  "integer" Torsionsdisklination.

$$\vec{n} = (0, \cos\varphi, \sin\varphi) \quad , \quad (2.50)$$

wobei  $\varphi$  für den Drehwinkel zwischen der raumfesten Richtung  $x_3$  und dem Direktor  $\vec{n}$  steht. Der Drehwinkel  $\varphi$  hängt - im Falle der planaren Torsionsdisklination - nur von der Koordinate  $x_1$  ab,  $\varphi = \varphi(x_1)$ , d. h. der Winkel  $\varphi$  ist in einer gegebenen Schicht senkrecht zu  $x_1$  in beliebigem Abstand von der Linie  $L$  konstant.

Nach Minimierung der freien Energie mit den Gln. (2.37) und (2.38) und Einführung der Polarkoordinaten

$$x_2 = r \cos \psi \quad (2.51)$$

und

$$x_3 = r \sin \psi \quad (2.52)$$

erhält man erneut die Mannigfaltigkeit der von  $r$  unabhängigen Lösungen gemäß der Gleichung

$$\varphi = s \psi + C \quad . \quad (2.53)$$

Da die Drehung des Mesogens mit  $\varphi$  bei  $\psi = 2\pi$  Umrundung von  $L$  eine Symmetrieoperation in der nematischen Substanz sein muss, kann die Disklinationsstärke  $s$  auch in diesem Fall nur halb und ganz "integer" Werte annehmen. **Bild 2.12** zeigt eine  $-1/2$ - und eine  $+1/2$ - "integer" Torsionsdisklination entsprechend des Drehsinns der Mesogene bezogen auf die Orientierung von  $L$ . Die Integrationskonstante  $C$  ist gleich Null, da die Torsionsdisklination für  $C = \varphi_0$  nur gedreht wird, ihre Identität jedoch beibehält.

In der planaren Torsionsdisklination tritt ausschließlich Torsion auf, während die Krümmungsverformungen Quer- und Längsbiegung darin nicht involviert sind gemäß den Invarianten der Gl. (2.12):

$$\operatorname{div} \vec{n} = 0 \quad , \quad (2.54)$$

$$\vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n} = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \quad (2.55)$$

und

$$|\vec{n} \times \operatorname{rot} \vec{n}| = 0 \quad . \quad (2.56)$$

#### 2.2.4 Freie Energie und Energie im Kern einer singulären Disklination

Die freie Energiedichte  $F_d$  einer nematischen Substanz lautet für die "one constant" Approximation (siehe Gl. (2.35)) und mit einem zweidimensionalen, planaren Direktorfeld gemäß den Gln. (2.39) und (2.40) bzw. (2.50) in Polarkoordinaten:

$$F_d = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \psi} \right)^2 \right] \quad . \quad (2.57)$$



Setzt man die Lösung (2.46) (bzw. (2.53)) der Laplace'schen Differentialgleichung (2.45) in die Gl. (2.57) ein, so erhält man die freie Energiedichte um eine Disklinationslinie  $L$ . Sowohl für eine Keil- als auch für eine Torsionsdisklination ergibt sich dieselbe freie Energiedichte gemäß der Gleichung

$$F_d = \frac{1}{2} K \frac{s^2}{r^2} . \quad (2.58)$$

Der Grenzübergang  $r \rightarrow 0$  in Gl. (2.58) führt zu unendlich hoher freier Energiedichte an der Disklinationslinie  $L$ , d. h. die Energiedichte würde in der (mikroskopischen) Umgebung der Linie  $L$  in dem so genannten Kern einer Disklination unrealistisch hohe Werte annehmen. Die Berechnung der freien Energie einer Disklination erfordert deshalb die Einführung eines kleinen Radius  $r_c$  als untere Integrationsgrenze der Energiegleichung (2.32). Man erhält dann die Gesamtenergie einer Disklination bezogen auf das infinitesimale Linienelement  $dL$  der Disklinationslinie  $L$  (Abstandselement der zum Direktor  $\vec{n}$  parallelen Flächen) zu

$$W = \int_{r_c}^R \frac{1}{2} K \frac{s^2}{r^2} 2 \pi r dr = \pi K s^2 \ln \frac{R}{r_c} . \quad (2.59)$$

Die linienbezogene Gesamtenergie  $W$  ist dem Quadrat der Disklinationsstärke  $s$  proportional. Aus diesem Ergebnis folgt unmittelbar, dass nur Disklinationen **niedriger Stärke** ( $s = |1/2|$ ,  $|1|$ ) in einer nematischen Substanz **bevorzugt** auftreten bzw. energetisch d. h. **physikalisch stabil** sind.

Die Energie im Kern einer Disklination ( $r \leq r_c$ ) kann nur dann berechnet werden, wenn man in der Umgebung der Disklinationslinie hypothetisch eine von der nematischen Mesophase des Fernbereiches abweichende Phase annimmt und diese für den Kern der Disklination zugrundelegt. Die isotrope Phase (Ordnungsparameter  $S = 0$ ) ist die einfachste und wahrscheinlichste Hypothese für den thermodynamischen Zustand des Kerns einer Disklination. Die molekulare Energie ist in diesem Fall  $k_B \Delta T_c$  proportional, wobei  $k_B$  für die Boltzmann'sche Konstante und  $\Delta T_c > 0$  für die Differenz der Klärtemperatur  $T_c$  und der tatsächlichen Temperatur  $T$  der nematischen Substanz stehen (Kléman, 1983).

Den Energieanteil des Kerns für die freie Energie erhält man mit dem Kernradius  $r_c$  der Molmasse  $M_w$  und der Dichte  $\rho$  der nematischen Substanz sowie der Avogadrozahl  $N$  zu

$$\Delta W = k_B \Delta T_c \pi r_c^2 \frac{\rho N}{M_w} , \quad (2.60)$$

$$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} ,$$

$$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} .$$

Die linienbezogene Gesamtenergie  $W + \Delta W$  einer Disklination mit dem Kernradius  $r_c$  wird gemäß den Gln. (2.59) und (2.60) minimiert. Nach Durchführung dieser Minimierung erhält

man für den (im allgemeinen mikroskopischen) Kernradius die Beziehung:

$$r_c = \left( \frac{1}{2} \frac{M_w}{\rho N} \frac{K}{k_B \Delta T_c} \right)^{\frac{1}{2}} s, \quad (2.61)$$

wobei  $M_w/\rho N$  das Volumen eines zylinderförmigen Mesogens darstellt. Eine niedermolekulare flüssigkristalline Substanz besteht aus Mesogenen mit der Länge  $l \approx 20 \text{ \AA}$  und dem Durchmesser  $d \approx 5 \text{ \AA}$  (siehe Abschnitt 1.3.1). Das Volumen des Mesogens ist somit

$$\frac{M_w}{\rho N} = \pi d^2 l \approx 1,57 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3. \quad (2.62)$$

Der Kernradius  $r_c$  einer "integer" Disklination ( $s = |1|$ ) ergibt sich mit den Gln. (2.61) und (2.62) für eine mittlere Frank'sche Elastizitätskonstante  $K \approx 10^{-11} \text{ N}$  (Kléman, 1983, de Gennes und Prost, 1993) und für eine Temperaturdifferenz  $\Delta T_c = T_c - T = 10 \text{ K}$  zu

$$r_c \approx 37,7 \text{ \AA},$$

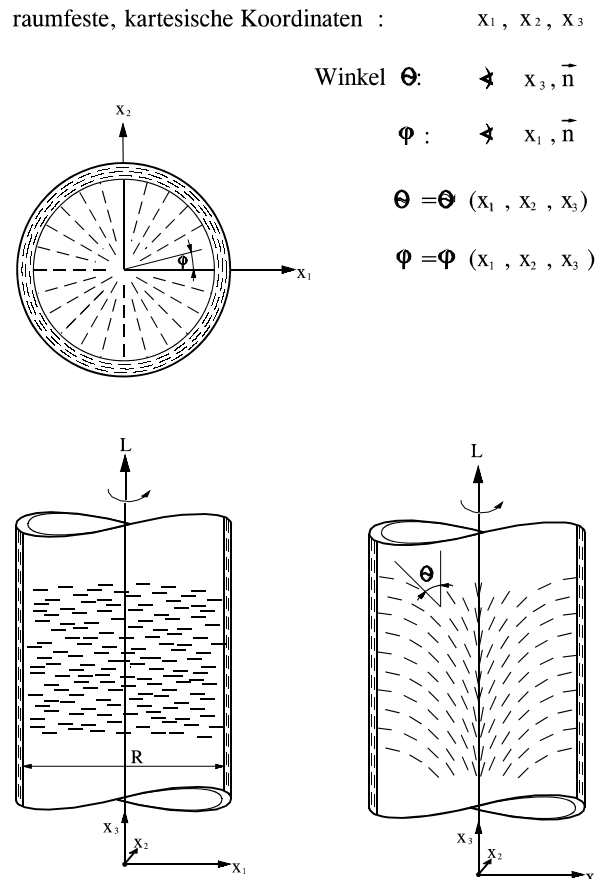
d. h. der Kernradius ist von mikroskopischer Größe. Je geringer die Temperaturdifferenz  $\Delta T_c$  ist, desto größer wird der Kern. Nahe der Klärtemperatur  $T_c$  wird  $r_c$  makroskopisch groß (siehe Gl. (2.61)). Die Größenordnung des berechneten Wertes  $r_c$  stimmt gut mit experimentell verifizierten Kernradien (z. B. bestimmt mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung) überein (Kléman, 1983). Die mikroskopische Größe von  $r_c$  weist ferner darauf hin, dass es sich bei den Disklinationen um eine Fernbereichsverzerrung des Direktorfeldes handelt. Die Symmetriebrechung der nematisch-mesomorphen Phase vollzieht sich über makroskopische Bereiche, die sehr viel größer als der Bereich des Disklinationenkerns sind. Die makroskopischen Deformationen in einer nematischen Flüssigkeit wirken dann auf diese bereits im Ruhezustand verzerrten Bereiche und tragen somit entscheidend zur Ausbildung einer Textur in den nematischen Substanzen bei.

### 2.2.5 Nichtsinguläre, kernlose Disklinationen

Die bisherigen Betrachtungen von Defekten in einer nematischen Substanz haben sich auf die **planaren** Disklinationen beschränkt, bei denen der Direktor  $\vec{n}$  im Raum, entsprechend der Definitionsgleichungen für Keil- (2.39) bzw. Torsionsdisklinationen (2.50), eine zweidimensionale planare Verteilung aufweist. Die Analyse der physikalischen Stabilität von Disklinationen erfordert jedoch eine dreidimensionale Betrachtung, für die das dreidimensionale Direktorfeld bei allen drei Krümmungsverformungen verzerrt wird. Das Variationsproblem zur Minimierung der freien Energie des Systems führt im allgemeinen zu nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen, die nur in speziellen Fällen analytisch gelöst werden können. Als Beispiel soll eine +1-integer Disklination untersucht werden, bei der spezielle, analytische Lösungen für die Berechnung der freien Energie und der physikalischen Stabilität dieses Defektes existieren.

Planare Keil- und Torsionsdisklinationen erscheinen, wenn zueinander parallel angeordnete Begrenzungsflächen durch eine planare Verankerung der Mesogene an ihnen im gesamten

Volumen der nematischen Substanz eine Vorzugsrichtung induzieren. Sie müssen in diesem Fall aus energetischen Gründen einen singulären Kern mit dem Radius  $r_c$  aufweisen, da sonst die Energie für  $r \rightarrow 0$  an der Linie  $L$  divergiert (siehe Gl. (2.59)). Für eine nichtplanare, dreidimensionale Disklination muss ein derartiger singulärer Kern nicht notwendigerweise angenommen werden. **Bild 2.13** zeigt eine mit nematischer Flüssigkeit gefüllte Glaskapillare. Durch spezielle Behandlung der Kapillareninnenwand kann eine **homeotrope** (zur Kapillarenwand senkrecht stehende) Verankerung der Mesogene erzwungen werden.



**Bild 2.13:**  $s = +1$ - "integer" Disklination in einer Kapillare mit homeotroper Mesogenenverankerung.

In Richtung der Kapillarenachse entsteht somit eine radiale ( $\varphi_0 = 0$ ),  $s = +1$  "integer" Keildisklination (siehe auch: **Bild 2.11e**). Der Direktor  $\vec{n}$  kann sich im Zentrum der Kapillare jedoch auch in Richtung der Kapillarenachse orientieren, so dass seine Komponenten jetzt durch die Drehwinkel  $\theta$  (Winkel zwischen  $\vec{n}$  und  $x_3$ ) und  $\varphi$  (Winkel zwischen  $\vec{n}$  und  $x_1$ ) gemäß der Definitionsgleichung

$$\vec{n} = (\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta) \quad (2.63)$$

festgelegt sind, wobei  $\theta = \theta(x_1, x_2, x_3)$  und  $\varphi = \varphi(x_1, x_2, x_3)$  gelten. Die freie Energiedichte  $F_d$  erhält man mit den Gln. (2.37) ("one constant" Approximation (2.35)) und (2.63) zu

$$F_d = \frac{1}{2} K [(\text{grad } \theta)^2 + \sin^2 \theta (\text{grad } \varphi)^2] \quad . \quad (2.64)$$

Die Minimierung der freien Energie mit den Gln. (2.38) und (2.64) führt zu den Gleichgewichtsbedingungen

$$\Delta \theta = \sin \theta \cos \theta (\text{grad } \varphi)^2 \quad , \quad (2.65)$$

$$\Delta \varphi + 2 \cos \theta \text{grad } \theta \text{grad } \varphi = 0 \quad , \quad (2.66)$$

wobei  $\Delta$  für den Laplace-Operator steht. Berücksichtigt man die zylindrische Symmetrie der Kapillare und die Projektion des Direktors  $\vec{n}$  in einer zur Zylinderachse senkrechten Ebene, so gelten für die beiden Drehwinkel:  $\theta = \theta(r)$  ( $r = x_1^2 + x_2^2$ ) und  $\varphi = \theta_r$ . Es ist zweckmäßig für die Lösung des Differentialgleichungssystems in den Gln. (2.65) und (2.66) erneut Zylinderkoordinaten  $(r, \theta_r, z)$  einzuführen. Man erhält aus Symmetriegründen mit  $\partial \varphi / \partial r = 0$ ,  $\partial \varphi / \partial \theta_r = 1$  und  $\partial \varphi / \partial z = 0$

$$\text{grad } \varphi = (0, 1/r, 0) \quad , \quad (2.67)$$

und mit  $\partial \theta / \partial \theta_r = 0$  und  $\partial \theta / \partial z = 0$

$$\text{grad } \theta = \left( \frac{\partial \theta}{\partial r}, 0, 0 \right) \quad . \quad (2.68)$$

Die zweite Gleichgewichtsbedingung in Gl. (2.66) ist somit erfüllt. Nach Einsetzen der Gln. (2.67) und (2.68) in die erste Gleichgewichtsbedingung (2.65) erhält man die gewöhnliche nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) - \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (2.69)$$

für die Bestimmung der dreidimensionalen Orientierung der Mesogene. Durch Einführung der Substitution

$$U(\theta) = r \frac{\partial \theta}{\partial r} \quad (2.70)$$

in die Dgl. (2.69) und Trennung der Variablen  $U$  und  $\theta$  erhält man nach ausgeführter Integration die Differentialgleichung (Cladis und Kléman, 1972 und Kléman, 1983)

$$r^2 \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = A - \cos^2 \theta \quad . \quad (2.71)$$

Man betrachtet nur den Fall  $A = 1$ , für die eine konvergierende Lösung in der Form

$$r = R \cot \left( \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \right) \quad (2.72)$$

existiert. Für  $r \rightarrow 0$  gilt:  $\theta \rightarrow 0$ , d. h. die Mesogene sind im Zentrum der Kapillare in Richtung der Kapillarenachse orientiert.

Die freie Energiedichte ergibt sich mit der Lösung (2.72) aus Gl. (2.64) zu

$$F_d = K \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \quad (2.73)$$

und die freie Energie längs der Kapillarenachse  $L$  ( $x_3$ -Richtung) gemäß der Gleichung zu

$$W = \int_0^R K \frac{\sin^2 \theta}{r^2} 2 \pi r dr = 2 \pi K \quad (2.74)$$

Die auf die Disklinalinie  $L$  bezogene freie Energie  $W$  ist demnach von dem Kapillarenradius  $R$  unabhängig, d. h. sie enthält keinen Kernradius und ist demzufolge nichtsingulär (Kléman, 1983). Die  $|s| = 1$ - "integer" Disklinationen sind somit energetisch nicht stabil, die mesogenen Einheiten können ohne einen Phasenübergang in die dritte Dimension, d. h.: in Richtung der Disklinalinie  $L$  "flüchten" und der Defekt eliminiert sich auf diesem Weg.

Die Berechnung der Energie einer nichtsingulären, kernlosen Disklination kann auf jede "integer" Disklinationsstärke  $|s|$  ausgedehnt werden (Kléman, 1983). Für die Änderung des Winkels in der  $x_1 x_2$ -Ebene gilt dann

$$\varphi = s \theta_r + \varphi_0 \quad (2.75)$$

Die Energie  $W$  erhält man auf dem vorstehend dargestellten Rechenweg zu

$$W = 2 \pi K |s| \quad (2.76)$$

Da die freie Energie  $W$  der Disklinationsstärke  $|s|$  proportional ist, werden Disklinationen mit  $|s| = 1$  in einer nematischen Substanz bevorzugt auftreten. Gl. (2.76) gilt auch für Torsionsdisklinationen mit "integer" Stärke (Kléman, 1983).

## 2.2.6 Energetische Stabilität von singulären und von kernlosen Disklinationen

Die Frage nach der Stabilität einer linienförmigen Disklination muss unter Beachtung **energetischer** (physikalischer) und **topologischer** (mathematischer) Gesichtspunkte gestellt werden. Die nächsten beiden Abschnitte sollen diese gleichberechtigt wichtigen Fragenkomplexe detailliert behandeln.

Die Gesamtenergie geradliniger singulärer Disklinationen ist gemäß der Gl. (2.59) dem Quadrat der Disklinationsstärke  $s$  proportional. Sie hängt ferner - im Falle der "one constant" Approximation (2.35) - von der mittleren Frank'schen Elastizitätskonstante  $K$  (linear) ab. Die "one constant" Approximation (2.35) entspricht einer isotropen Frank'schen Elastizität, die außer für wenige niedermolekulare LC-Substanzen, für die Mehrzahl der anisotropen Flüssig-

keiten und flüssigkristallinen Polymerschmelzen keineswegs zutrifft (siehe **Abschnitte 2.1.1** und **2.1.2**). Die drei fundamentalen Elastizitätskonstanten einer nematischen Substanz,  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ , können sich um Größenordnungen unterscheiden, so dass ihre Relation das Gewicht der drei Krümmungsverformungen in einer Disklination festlegen und zusammen mit der orientierenden Wirkung begrenzender Flächen die räumliche Position der Disklinationslinie  $L$  und die Disklinationsstärke  $s$  determinieren. Dzyaloshinskii, 1970 und Anisimov und Dzyaloshinskii, 1973 haben gezeigt, dass planare Keildisklinationen mit der Stärke  $|s| = 1/2$  für die Bedingung

$$K_2 > \frac{1}{2} (K_1 + K_3) \quad (2.77)$$

und planare Torsionsdisklinationen mit  $|s| = 1/2$  für die Bedingung

$$K_2 < \frac{1}{2} (K_1 + K_3) \quad (2.78)$$

in einer LC-Substanz stabil sind und somit bevorzugt auftreten. Dzyaloshinskii, 1970, hat ferner bewiesen, dass nur die  $s = +1$  "integer" Disklinationen mit radialen ( $\varphi_0 = 0$ , gemäß dem **Bild 2.11e**) und mit zirkularen ( $\varphi_0 = \pi/2$ , gemäß dem **Bild 2.11f**) Direktortrajektorien physikalisch stabil sind. Cladis und Kléman, 1972 ermittelten weitere Stabilitätskriterien für  $s = +1$  "integer" Disklinationen im Falle der anisotropen ("three constant") Frank'schen Elastizität.

Die physikalische Stabilität einer Disklination wird von der molekularen Ordnung und Größe des Kerns und von der Frank'schen Elastizitätsanisotropie determiniert. Eine genaue Analyse dieser Stabilität kann demnach nur unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie (Gl. (2.12)) und durch die Einführung experimentell verifizierter (physikalisch reeller) Elastizitätskonstanten, Kernstruktur und Kerngröße erfolgen und erfordert einen sehr hohen mathematischen Aufwand. Eine einfache Abschätzung der Energien in singulären und in kernlosen Disklination ist jedoch unter Zugrundelegung der "one constant" Approximation möglich. Eine planare  $|s|=1/2$ - "integer" Keildisklination besitzt, wie im nachfolgenden Abschnitt ausführlich erläutert wird, immer einen singulären Kern. Der Kernradius ist von molekularer Größe z. B.:  $r_c = 2 \cdot 10^{-10}$  m. Mit  $K = 10^{-11}$  N,  $\Delta T_c = 10$  K und dem Abstand zweier benachbarter Keildisklinationen von  $R = 10^{-5}$  m erhält man mit den Gln. (2.59) und (2.60) für die Energie der singulären  $|s|=1/2$ - "integer"-Disklination:

$$W + \Delta W = 6,91 \cdot 10^{-11} \text{ N} \quad (2.79)$$

Eine nichtsinguläre, kernlose  $|s|=1$ - "integer" Disklination hat dagegen gemäß der Gl. (2.74) die Energie:

$$W = 6,28 \cdot 10^{-11} \text{ N} \quad (2.80)$$

d. h. die  $|s|=1$ - "integer" Disklinationen sind bei dem hier betrachteten Beispiel tatsächlich physikalisch stabil. Dieses Ergebnis entspricht der experimentellen Beobachtung, wonach die  $|s|=1$ - "integer" Keildisklinationen bevorzugt in den meisten niedermolekularen LC-Substanzen auftreten.

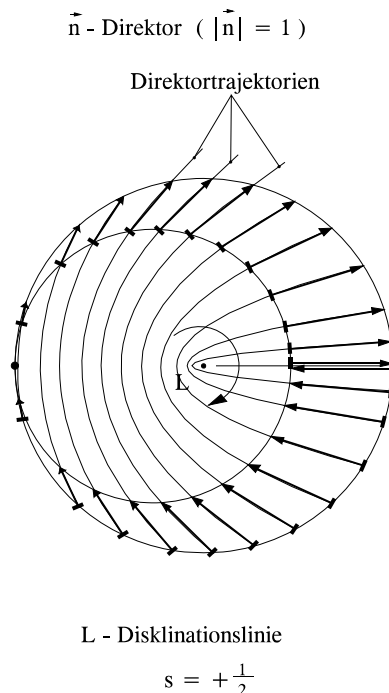
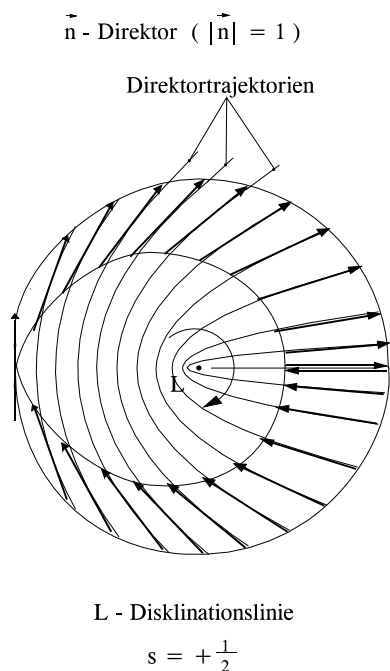
## 2.2.7 Topologische Stabilität von Disklinationen

Die lokale Symmetriebrechung in einer vollständig oder teilweise geordneten Phase läßt sich mit Hilfe des Volterra-Verfahrens konstruieren (siehe **Abschnitt 2.2.1**). Dabei müssen die spezifischen Symmetrieelemente des jeweiligen anisotropen Mediums in der Weise beachtet werden, dass das angewendete Volterra-Verfahren beim Burgers-Umlauf um die betrachtete singuläre Linie  $L$  eine **Symmetrieoperation** im Medium darstellt. Das Volterra-Verfahren ist ein topologischer Konstruktionsprozess, der jedoch nur auf die Liniensingularitäten im dreidimensionalen Raum beschränkt bleibt, nicht alle gekrümmten Liniensingularitäten, singulären Punkte und Flächen beschreibt und keine topologische Klassifikation aller in dem geordneten System möglichen Defekte gestattet (Kléman, 1983). In den nachfolgenden Ausführungen wird zunächst eine rein qualitative Analyse der topologischen Stabilität von den bereits beschriebenen Liniendisklinationen gegeben. Anschließend wird das gruppentheoretische Modell für die Symmetrieeigenschaften der nematisch-mesomorphen Phase vorgestellt und auf diesem Modell basierend die topologische Klassifikation von Defekten abgeleitet. Die Grundlagen der topologischen Analyse von Defekten sind in den Arbeiten von Toulouse und Kléman, 1976, Poenaru und Toulouse, 1977, Kléman und Michel, 1978, Mermin, 1978 und 1979, Michel, 1980, Trebin, 1982 und Holz, 1992 ausführlich dargelegt und für zahlreiche geordnete Phasen konsequent angewendet.

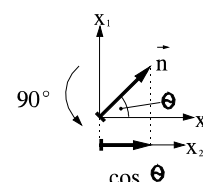
### 2.2.7.1 Qualitative Analyse

Die halb und ganz "integer" Disklinationen bilden diejenige Teilmenge der Lösungsmannigfaltigkeit der Laplace'schen Differentialgleichung (2.41) (oder (2.45)), für die ein abgeschlossener Burgers-Umlauf gemäß der Gl. (2.46) (oder (2.53)) eine Symmetrieoperation in der nematischen Mesophase darstellt. Hinsichtlich der topologischen Stabilität dieser Liniensingularitäten besteht jedoch ein fundamentaler Unterschied zwischen den halb und den ganz "integer" Konfigurationen. Bereits die energetische Analyse der  $s = |1|$  "integer" Keildisklinationen (Cladis und Kléman, 1972) zeigt, dass sich die Singularität des Direktorfeldes um die Linie  $L$  durch stetiges Ausweichen der Mesogene in Richtung der Linie, d. h. in die dritte Richtung, eliminieren kann und somit diese Disklination auch aus topologischen Gründen nicht stabil sein kann. Die Frage, die sich ausgehend von diesem Ergebnis stellt, lautet demnach: gibt es in der nematischen Mesophase **topologisch stabile** Defekte, bei denen das Direktorfeld nicht überall stetig ist und somit eine topologische Barriere an der Unstetigkeitsstelle die Beseitigung bzw. die Entwindung dieser Defekte verhindert? Die Antwort auf diese grundlegende Frage kann zunächst auf elementarem Weg qualitativ gegeben werden.

Die Disklinationslinie  $L$  einer planaren  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination werde beim Burgers-Umlauf mit  $\psi = 2\pi$  gemäß dem **Bild 2.14** umrundet. Ein Kreis mit beliebigem Radius schneidet die Direktortrajektorien bei dieser Umrundung. Wenn man in den Schnittpunkten den Direktor  $\vec{n}$  tangential zu der Trajektorie einzeichnet, ihn mit einem Mesogen identifiziert und die Mesogenenden an der Stelle der Pfeilspitze bzw. des Pfeilendes konsequent verbindet, so entsteht eine entartete Fläche in der Ebene der planaren  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination. Nach einer halben Umrundung der Linie  $L$  mit  $\psi = \pi$  schrumpft diese Fläche zu einem Punkt, in dem man keinen Mesogen auf der sonst eindeutig definierten Fläche unterbringen kann. Die Fläche, die überall durch die Flächennormale parallel zu  $L$  eindeutig definiert ist, wird in diesem Punkt singulär, d. h.: an dieser Stelle sind unendlich viele Flächennormalen möglich.



Kléman'sche Nagelkonvention:

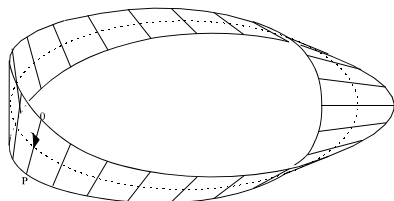
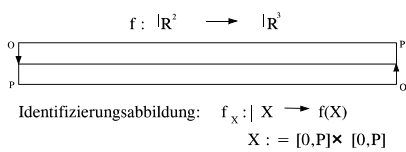
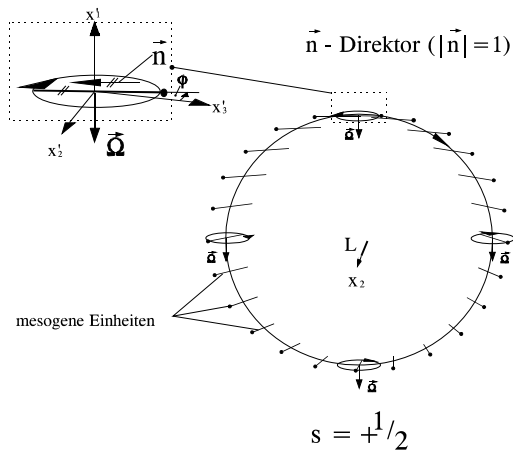


**Bild 2.14:** Nicht korrekte, zweidimensionale Repräsentation einer  $s = +1/2$ -“integer” Keildisklination in der Umgebung der Disklinationslinie  $L$ .

**Bild 2.15:** Korrekte, dreidimensionale Repräsentation einer  $s = +1/2$ -“integer” Keildisklination in der Umgebung der Disklinationslinie  $L$  durch eine nicht-orientierbare Fläche.

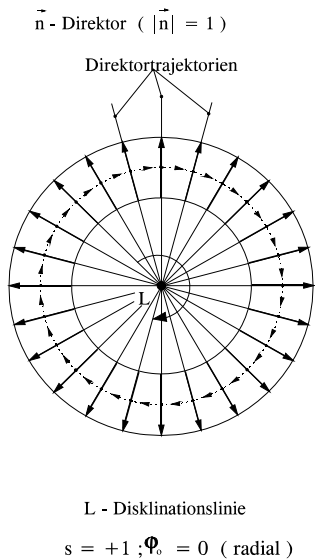
Die so angegebene Konstruktionsregel einer geschlossenen, eindeutig definierten bzw. orientierten Fläche um die Linie  $L$  ist nicht korrekt. Das Volterra-Verfahren, das die Entstehung einer planaren Disklination in der Ebene gemäß den **Bildern 2.9a-c** zweidimensional verdeutlicht, vermag die Entstehung eines aus festen Molekülen bestehenden, materiellen Bandes um die Disklinationslinie  $L$  nicht mehr einwandfrei zu beschreiben. Eine fehlerfreie Konstruktion dieses materiellen Bandes ist nur unter der Voraussetzung möglich, dass man dem Direktor  $\vec{n}$  gestattet, sich in die dritte Dimension, d. h. in Richtung der Disklinationslinie  $L$ , aus der Ebene der Direktortrajektorien bzw. der planaren Disklination herauszudrehen und so eine geschlossene materielle Fläche um  $L$  zu bilden. **Bild 2.15** veranschaulicht die Entstehung dieser dreidimensionalen Fläche. Der Direktor  $\vec{n}$  ist jetzt durch einen Nagel re-präsentiert, dessen Länge entsprechend der Projektion von  $\vec{n}$  auf die Ebene der Disklination  $\cos \theta$  beträgt, wobei  $\theta$  für den Winkel zwischen dem Direktor und der Bildebene steht (Kléman'sche Nagelkonvention). Nach einer halben Umrundung der Disklinationslinie  $L$  mit  $\psi = \pi$  steht der Direktor parallel zu der Linie  $L$  und erscheint im Bild als ein Punkt. Das so entstehende Band ist nach einer vollständigen Umrundung von  $L$  mit  $\psi = 2\pi$  einmal





Möbiusband

**Bild 2.16:** Topologische Repräsentation einer  $s = +1/2$ - "integer" Torsionsdisklination.



**Bild 2.17:**  $s = +1$ - "integer", radiale Keildisklination repräsentiert durch eine reguläre Fläche.

gedreht und stellt das sogenannte Möbius-Band dar. Das Möbius-Band ist eine nicht orientierbare Fläche, die beim Schrumpfen des Umfanges ihrer geschlossenen Mittellinie zu Null beliebig viele Direktororientierungen enthält. Das Direktorfeld der untersuchten  $s = +1/2$ - "integer" Disklination weist demgemäß in der näheren Umgebung der Linie  $L$ , d. h. am Rand des Kerns der Disklination eine Un- stetigkeit auf. Diese im Direktorfeld singuläre Stelle ist eine echte topologische Barriere, die das Ausweichen der Mesogene im Kern, z. B. in Richtung der Disklinationslinie  $L$  verhindert. Die planare  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination ist somit **topologisch stabil**. Die Konstruktion der  $s = +1/2$  "integer" Torsionsdisklination im **Bild 2.16** und deren Repräsentation durch das Möbius-Band zeigt, dass die topologische Stabilität ein gemeinsames Merkmal dieser Defektypen ist.

Die  $|s| = 1, 2, \dots$  "integer" Keil- und Torsionsdisklinationen sind dagegen topologisch nicht stabil. **Bild 2.17** veranschaulicht die Entstehung eines materiellen Bandes durch konsequentes Verbinden der Pfeilspitzen und -enden des Direktors  $\vec{n}$  an den eingezeichneten Trajektorien einer radial-planaren,  $s = +1$ - "integer" Keildisklination. Dieses, durch die Flächennormale überall eindeutig definierte, reguläre Band lässt sich durch Schrumpfen seiner Mittellinie zu Null bei stetigem Übergang in Richtung der Disklinationslinie  $L$  orientieren. Die Mesogene können jetzt in der näheren Umgebung des Kerns einer  $s = +1$ - "integer" Keildisklination ohne topologische Hindernisse in die dritte Dimension ausweichen ("flüchten"). Die Ausweitung dieser qualitativen Untersuchung auf alle ganz "integer" Keil- und Torsionsdisklinationen ergibt, dass sich immer ein überall eindeutig orientierbares, materielles Band um  $L$  finden lässt und somit diese Disklinationen aus **topologischen** Gründen **nicht stabil** sind. Sie können sich durch "Flüchten" der Mesogene in die dritte Raumrichtung parallel zu  $L$  (oder durch Zerfallen in zwei  $|s| = 1/2$ - "integer" Disklinationen) eliminieren.

Keil- und Torsionsdisklinationen von gleicher Stärke  $s$  sind ferner **topologisch äquivalent** (Bouligand, 1981). In **Bild 2.12** ist diese Äquivalenz direkt sichtbar. Betrachtet man die darin dargestellte  $s = +1/2$  (bzw.  $-1/2$ )-"integer" Torsionsdisklination nur in der Ebene des Bildes, d. h. zweidimensional, so stehen die Mesogene zu den Trajektorien einer (leicht verzerrten)  $s = +1/2$  (bzw.  $-1/2$ )-"integer" Keildisklination tangential. Der scheinbare Drehvektor der projizierten Mesogene ist zu der Projektionsrichtung und damit zu  $L$  parallel. Vertauscht man die linke Hälfte der Torsionsdisklination im **Bild 2.12** mit der rechten Hälfte, so wurden die  $s = -1/2$ - "integer" in eine  $s = +1/2$ - "integer" und die  $s = +1/2$ - "integer" in eine  $s = -1/2$ - "integer" Torsionsdisklination überführt. Diese Umwandlung kann längs der Disklinationslinie stetig erfolgen und somit z. B. eine  $s = +1/2$ - "integer" Torsionsdisklination über eine  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination in eine  $s = -1/2$ - "integer" Torsionsdisklination stetig überführt werden. Die topologische Äquivalenz von Disklinationen gleicher Stärke ist der Schlüssel zum Verständnis des statischen und dynamischen Verhaltens von Disklinationsschleifen (bzw. -dipolen) und komplexen Texturen, die die spezifischen rheologischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Substanzen determinieren.

### 2.2.7.2 Gruppenstruktur der nematisch-mesomorphen Phase

Die globalen Symmetrieeigenschaften der nematisch-mesomorphen Phase und die lokale Symmetriebrechung dieser Phase durch Disklinationen lassen sich mit Hilfe gruppentheoretischer Modelle exakt erfassen und quantifizieren. Die physikalischen Gesetze, die den thermodynamischen Zustand eines Systems festlegen, bilden eine Symmetriegruppe, eine im allgemeinen kompakte, zusammenhängende **topologische Gruppe**  $G$  ( $G$  wird auch als kontinuierliche oder unendliche Gruppe bezeichnet). Folgende drei Axiomen müssen für eine topologische Gruppe gelten:

- 1.) Assoziativität  $g_1, g_2, g_3 \in G \rightarrow (g_1 g_2) g_3 = g_1 (g_2 g_3)$
- 2.) Existenz eines Identitätselementen:  $e \in G$  mit  $eg = g$  für  $\forall g \in G$
- 3.) Existenz eines links (bzw. rechts) Inversen:  $g^{-1} \in G$  mit  $g^{-1}g = e$  für  $\forall g \in G$ .  
(bzw.  $gg^{-1} = e$  für  $\forall g \in G$ ).

Die topologische Gruppe  $G$  ist ferner ein topologischer Raum, in dem alle Gruppenoperationen stetig sind. Die Gruppenstruktur von  $G$  muss das Medium sowohl bezüglich der vollständig ungeordneten isotropen als auch der teilweise geordneten Phase als Kontinuum (d. h. zusammenhängend und kompakt) tragen. Sie muss deshalb für ein real physikalisches System **isometrisch** sein, d. h. alle Transformationen in dem betrachteten Medium müssen **streckentreu** bleiben. Die topologische Gruppe die diese Gruppenstruktur aufweist, ist die sogenannte **Euklidische Gruppe** gemäß der Definition

$$G := E(3) \quad . \quad (2.81)$$

Die Euklidische Gruppe  $E(3)$  wird mit der Gruppe aller räumlichen Verschiebungen (Translationen) und der Gruppe der orthogonalen Transformationen konstruiert. Die Voraussetzung für die Konstruktion dieser kompakten und zusammenhängenden topologischen Gruppe ist die Übertragung der Multiplikation durch die Gruppe der orthogonalen Transformationen  $O(3)$  auf die Translationsgruppe:

$$T := \mathbb{R}^3 \quad (2.82)$$

des dreidimensionalen Raumes, in dem das Kontinuum betrachtet wird. Die Abbildung der orthogonalen Transformationen  $O(3)$  auf die Automorphismusgruppe von  $\mathbb{R}^3$  ( $f: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ , z. B.: mit  $t, a \in \mathbb{R}^3, a$  fest; mit  $f(t) = t + a \in \mathbb{R}^3$ ):

$$\alpha: O(3) \rightarrow \text{Aut}(\mathbb{R}^3) \quad (2.83)$$

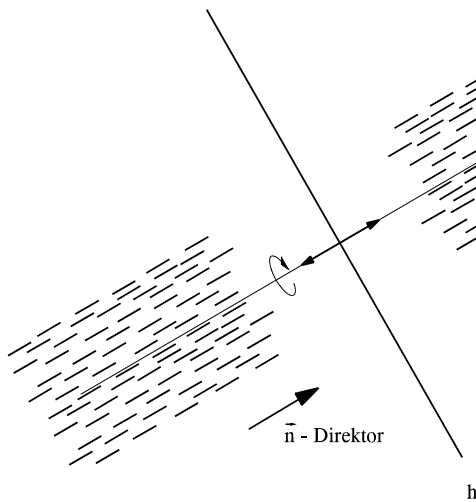
überträgt die Multiplikation zwischen den geordneten Elementpaaren  $o \in O(3)$  und  $t \in \mathbb{R}^3$  auf  $\mathbb{R}^3$  gemäß der Rechenvorschrift:

$$\alpha(o)(t) = oto^{-1} \quad , \quad (2.84)$$

d. h. bei voller Erhaltung der Orthogonalität aller Transformationen. Die Euklidische Gruppe  $E(3)$  erhält man dann als das so genannte **Produkt** der Translationsgruppe aus Gl. (2.82) mit der Gruppe der orthogonalen Transformationen gemäß der Schreibweise:

$$E(3) = \mathbb{R}^3 \times_{\alpha} O(3) \quad , \quad (2.85)$$

wobei  $\alpha$  mit Gl. (2.84) die Multiplikation der geordneten Paare  $t \in \mathbb{R}^3, o \in O(3)$  gemäß der Rechenvorschrift  $(t, o) \cdot (t', o') = (t \cdot \alpha(o)(t'), o \cdot o')$  auf  $\mathbb{R}^3$  überträgt.



Drehsymmetriegruppe  
mit Spiegelung auf eine  
Achse  $h \perp \vec{n}$

$D_{\infty h}$   
(Diedergruppe)

**Bild 2.18:** Drehsymmetriegruppe der nematisch-mesomorphen Phase.

Die **globale Symmetriegruppe**  $H$  des Gleichgewichtszustandes der ungestörten nematisch-mesomorphen Phase lässt sich in gleicher Weise wie die Euklidische Gruppe  $E(3)$  konstruieren. Ausgehend vom ersten Symmetrieelement der nematisch-mesomorphen Phase (siehe **Bild 1.2**) lässt sich die Verschiebungsinvarianz für das kompakte, zusammenhängende, nematische Kontinuum einführen, indem erneut die Translationsgruppe  $\mathbb{R}^3$  aus Gl. (2.82) als Untergruppe von  $H$  zugrundegelegt wird. Drehungen in der nematisch-mesomorphen Phase sind gemäß dem **Bild 2.18** durch die kontinuierliche Diedergruppe (Punktgruppe)  $D_{\infty h}$  repräsentiert.  $D_{\infty h}$  beinhaltet die Drehsymmetrie um eine Achse parallel zu dem Direktor  $\vec{n}$  bei beliebig kleinem Drehwinkel (zweites Symmetrieelement der nematischen Mesophase, siehe **Bild 1.2**) und um eine beliebige Achse  $h$  senkrecht zum  $\vec{n}$  mit dem Winkel  $\pi$  (drittes Symmetrieelement der nematischen Mesophase, siehe **Bild 1.2**) sowie

die Spiegelsymmetrie bzgl. einer beliebigen Gerade  $h$  senkrecht zum  $\vec{n}$ . Die Diedergruppe  $D_{\infty h}$  überträgt die Drehungen und Spiegelungen in jedem Punkt des nematischen Kontinuums auf  $\mathbb{R}^3$  bei voller Erhaltung der Orthogonalität der Koordinatentransformationen in einem mit den

steifen Mesogenen mitgeführten Koordinatensystem, so dass man die globale Symmetriegruppe  $H$  erneut als Produkt

$$H := \mathbb{R}^3 \times_{\alpha} D_{\infty h} \quad (2.86)$$

mit der Abbildung  $\alpha: D_{\infty h} \rightarrow \text{Aut}(\mathbb{R}^3)$  (mit  $d \in D_{\infty h}$  und  $t \in \mathbb{R}^3$  gilt:  $\alpha(d)(t) = dt d^{-1}$ ) darstellen kann.

Die globale Symmetriegruppe  $H$  der nematischen Mesophase ist, gemäß der Definitionsgleichung (2.86), eine Untergruppe der Euklidischen Gruppe  $E(3)$ . Die spezifische Eigenschaft von  $H$  in  $E(3)$  ist, dass die linke Nebenklasse, definiert als das Produkt  $gH$  mit  $g \in E(3)$ , dieselben Elemente wie die rechte Nebenklasse, definiert als das Produkt  $Hg$  mit  $g \in E(3)$ , für jedes Element  $g$  enthält.  $H$  ist damit ein **Normalteiler** (oder invariante Untergruppe) von  $E(3)$ . Die Gruppenstruktur des durch die Nebenklassen definierten Raumes ist mit dieser Eigenschaft festgelegt. Wenn  $H$  ein Normalteiler von  $E(3)$  ist, dann bildet die Menge der Nebenklassen von  $H$  in  $E(3)$  eine **Faktorgruppe**  $E(3)/H$ , (die Faktorgruppe ist die Euklidische Gruppe  $E(3)$  "dividiert" durch die globale Symmetriegruppe  $H$  der mesomorphen Phase). Die Faktorgruppe der nematischen Mesophase lässt sich mit den Gln. (2.85) und (2.86) zu

$$E(3)/H = (\mathbb{R}^3 \times_{\alpha} O(3))/(\mathbb{R}^3 \times_{\alpha} D_{\infty h}) \quad (2.87)$$

berechnen. Die Faktorgruppe in Gl. (2.87) repräsentiert einen (nicht notwendigerweise dreidimensionalen) topologischen Raum, in dem der (oder die) Ordnungsparameter der nematisch-mesomorphen Phase definiert wird (oder werden).  $E(3)/H$  ist zugleich die Nebenklasse der globalen Symmetriegruppe  $H$  in der Euklidischen Gruppe  $E(3)$  der ungeordneten isotropen Phase.

Die nematische Mesophase besitzt, gemäß ihrem ersten Symmetrieelement (siehe **Bild 1.2**) eine Verschiebungsinvarianz, so dass die Faktorgruppe in Gl. (2.87) der Faktorgruppe der orthogonalen Transformationen  $O(3)$  und der Diedergruppe  $D_{\infty h}$  **isomorph** ist. Dieser Gruppenisomorphismus folgt daraus, dass eine stetige und bijektive Abbildung  $p$  zwischen den beiden Faktorgruppen existiert. Die beiden Faktorgruppen sind zugleich topologische Räume, so dass der Gruppenisomorphismus gemäß der Bezeichnung " $\simeq$ " in der Gleichung

$$(\mathbb{R}^3 \times_{\alpha} O(3))/(\mathbb{R}^3 \times_{\alpha} D_{\infty h}) \simeq O(3)/D_{\infty h} \quad (2.88)$$

auch ein Homöomorphismus in topologischem Sinne ist.

Es genügt bezüglich der Gruppe der streckentreuen, orthogonalen Transformationen  $O(3)$  nur diejenigen Transformationen zu betrachten, die nur Drehungen enthalten und damit eine positiv-definite Matrix mit der Determinante  $\det O(3) = 1$  aufweisen und keine Spiegelungen enthalten. Wegen der Spiegelsymmetrie der nematischen Mesophase (achirale Mesogene, die mit ihrem Spiegelbild übereinstimmen) kann die Spiegelung an der Gerade  $h$  (s. **Bild 2.18**) eliminiert und  $D_{\infty h}$  auf  $D_{\infty}$  reduziert werden. Die orthogonale Transformationsgruppe  $O(3)$  wird durch Eliminieren sämtlicher Spiegelungen auf die **spezielle orthogonale Gruppe**  $SO(3)$  mit positiv-definiten Matrix reduziert. Zwischen den Faktorgruppen  $O(3)/D_{\infty h}$  und  $SO(3)/D_{\infty}$  besteht dann gemäß der Gleichung

$$O(3)/D_{\infty h} \simeq SO(3)/D_{\infty} \quad (2.89)$$

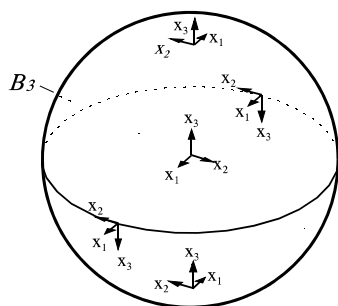
erneut ein Gruppenisomorphismus.

Die spezielle orthogonale Gruppe  $SO(3)$  wird auf der dreidimensionalen kompakten Vollkugel  $B_3$  (Ball) parametrisiert und repräsentiert **alle zulässigen dreidimensionalen Drehungen** eines starren Körpers. **Bild 2.19** zeigt die Einbettung der Drehungen des mitgeführten starren rechtwinkligen Koordinatensystems  $(x_1, x_2, x_3)$  in die Vollkugel  $B_3$ .

$$B_3 := \{x_i \in \mathbb{R}^3 \mid \sum_{i=1}^3 x_i^2 \leq \pi^2\}$$

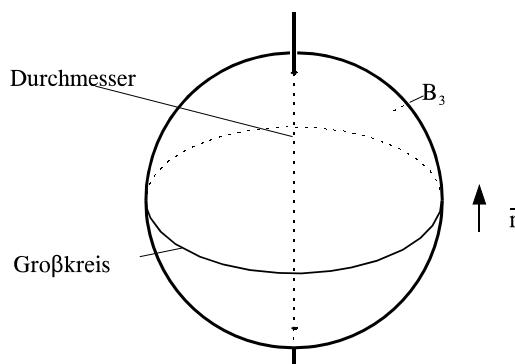
$$SO(3) = P_3$$

$P_3$  = 3D projektiver Raum



Repräsentation von  $P_3$  durch die abgeschlossene Vollkugel  $B_3$   
 Ordnungsparameterraum: Quotientengruppe  $SO(3)/D_\infty = P_2$   
 $P_2$  - die projektive Ebene

$\vec{n}$  - Direktor  
 $D_\infty$   
 Diedergruppe der  
 nematisch - mesomorphen Phase



Repräsentation von  $D_\infty$   
 durch den Durchmesser  
 und den Großkreis von  $B_3$

**Bild 2.19:** Topologische Repräsentation der speziellen orthogonalen Gruppe  $SO(3)$  und der Diedergruppe  $D_\infty$  der nematisch-mesomorphen Phase als Untergruppe von  $SO(3)$ .

Die Drehung dieses Koordinatensystems wird durch den Einheitsvektor  $\vec{v}$  und den Drehwinkel  $\Omega$  im Raum eindeutig festgelegt. Die orientierungsbedingte Position und der Betrag des Drehvektors  $\Omega\vec{v}$  bezüglich eines raumfesten Koordinatensystems lassen sich mit den beiden Polarwinkeln  $\theta$  und  $\varphi$  (Kugelkoordinaten in  $B_3$ ) und mit dem Drehwinkel  $\Omega$  gemäß den Gleichungen

$$x_1 = \Omega \sin\theta \cos\varphi \quad , \quad (2.90a)$$

$$x_2 = \Omega \sin\theta \sin\varphi \quad , \quad (2.90b)$$

$$x_3 = \Omega \sin\theta \quad (2.90c)$$

eindeutig festlegen. Der Drehwinkel  $\Omega$  ist somit der "variable" Radius einer Vollkugel, deren Punkte mit der Gleichung

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = \Omega^2 \quad (2.91)$$

definiert sind.  $\Omega$  wird im Intervall  $-\pi \leq \Omega \leq +\pi$  festgelegt. Die zusätzliche Variable  $x_4$ , die die Drehung des mit dem Körper mitgeführten starren Koordinatensystems gegenüber dem raumfesten System beschreibt, erhält man mit dem Drehwinkel  $\Omega$  zu

$$x_4^2 = \pi^2 - \Omega^2 \quad . \quad (2.92)$$

$\Omega = \pm\pi$  entspricht  $x_4 = 0$  und  $\Omega = 0$  den Werten  $x_4 = \pm\pi$ . Setzt man Gl. (2.92) in Gl. (2.91) ein, so erhält man

$$S_3: x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = \pi^2 \quad , \quad (2.93)$$

die Gleichung für den Rand  $S_3$  einer im **vierdimensionalen** Raum eingebetteten Vollkugel  $B_4$ . Die Einschränkung der Symmetrieeoperationen im Medium auf die zulässigen Drehungen ohne Spiegelungen erfordert die Parametrisierung von  $SO(3)$  in einem Raum, in dem die diametral-gegenüberliegenden Punkte  $(\pm x_i, i = 1, 2, 3, 4)$  bei einer Drehung mit dem Winkel  $2\pi$  identifiziert werden. Diesen Raum gewinnt man, indem man zunächst einen Punkt  $\{p\}$  von dem kompakten Rand  $S_3$  der Vollkugel  $B_4$  gemäß der Beziehung

$$S_3 \setminus \{p\} \approx B_3 \quad (2.94)$$

entfernt. Der so erzeugte topologische Raum kann stetig und bijektiv auf die dreidimensionale Vollkugel abgebildet werden und ist demgemäß  $B_3$  homöomorph (Gl. (2.94)).

Die Punkte der dreidimensionalen Vollkugel  $B_3$  werden für  $x_4 = 0$  mit der Gleichung

$$B_3: x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \leq \pi^2 \quad (2.95)$$

beschrieben. Die anschließende Identifizierung der diametral gegenüberliegenden Punkte des Randes  $S_2$  von  $B_3$  (mit  $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = \pi^2$ ) ergibt **den dreidimensionalen projektiven Raum  $P_3$** , dem  $SO(3)$  gemäß der Beziehung

$$SO(3) \approx P_3 \quad (2.96)$$

homöomorph ist.  $P_3$  repräsentiert somit die spezielle orthogonale Gruppe  $SO(3)$ .

Die Drehgruppe  $D_\infty$  der nematisch-mesomorphen Phase ist ebenfalls im **Bild 2.19** als normale Untergruppe (Normalteiler) vom  $SO(3)$  anschaulich dargestellt. Der vertikal eingezeichnete Durchmesser von  $B_3$  ist zu dem Direktor  $\vec{n}$  parallel orientiert und entspricht der Drehung der Mesogene um den Direktor (zweites Symmetrieelement, siehe **Bild 1.2**). Der Großkreis von  $B_3$ , dessen Ebene senkrecht zu  $\vec{n}$  (und damit zum Durchmesser von  $B_3$ ) steht, repräsentiert dagegen die Drehungen mit dem Winkel  $\pi$  (bzw.  $n\pi$ ,  $n$ -ganzzahlig) um eine beliebige Achse senkrecht zu  $\vec{n}$  (drittes Symmetrieelement, siehe **Bild 1.2** bzw. **Bild 2.18**), sofern die diametral gegenüberliegenden Punkte des Großkreises identifiziert werden.

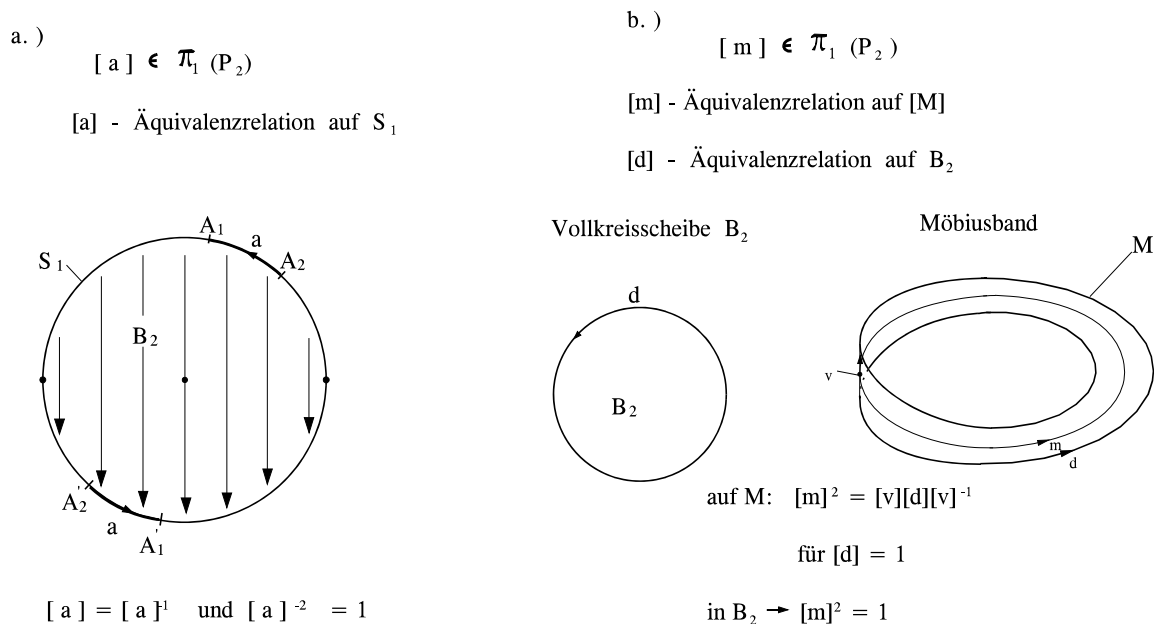
Jeder Punkt der Drehgruppe  $D_\infty$  muß in dem topologischen Raum  $P_3/D_\infty$  (der zugleich eine Faktorgruppe ist, siehe Gl. (2.89)) darstellbar sein, d. h. jeder Punkt  $A$  des Randes  $S_2$  der Vollkugel  $B_3$  ( $A \in S_2$ ) korrespondiert zu dem in  $A$  fixierten Durchmesser (parallel zu  $\vec{n}$ ) und zu dem dazu gehörenden Großkreis. Da die diametral-gegenüberliegenden Punkte von  $S_2$  identisch sind ( $\vec{n} = -\vec{n}$ ), ist der topologische Raum  $P_3/D_\infty$  durch die **projektive Ebene  $P_2$** , gemäß der

Beziehung

$$P_3 / D_\infty \simeq P_2 \quad (2.97)$$

darstellbar (bzw. dieser homöomorph).

Die Gruppenstruktur der projektiven Ebene  $P_2$  wird durch die Fundamentalgruppe  $\pi_1(P_2)$  repräsentiert und zur anschaulichen Darstellung von  $P_2$  herangezogen. Die **Bilder 2.20a,b** zeigen zwei Möglichkeiten zur Konstruktion der projektiven Ebene  $P_2$ . Im Fall a.) erhält man  $P_2$ , indem man die diametral gegenüberliegenden Punkte  $A, A'$  des Randes  $S_1$  der ebenen Voll-



**Bilder 2.20a,b:** Zwei Wege zur Konstruktion der projektiven Ebene  $P_2$ :  
a.) Identifikation diametraler Punkte vom Rand  $S_1$  auf der Kreisscheibe  $B_2$  oder  
b.) Verkleben des Randes  $d$  vom Möbius-Band mit der Kreisscheibe  $B_2$ .

kreisscheibe  $B_2$  (zweidimensionaler Ball bzw. Vollkreisscheibe) identifiziert. Das Kreissegment

$$a = \overline{A_1 A_2} \in S_1$$

induziert eine Äquivalenzrelation  $[a]$  auf dem Halbkreis von  $S_1$  mit den Eigenschaften:

**Reflexivität:**  $\overline{A_1 A_1} \in S_1$  ,

**Symmetrie:**  $\overline{A_1 A_2} \in S_1 \rightarrow \overline{A_2 A_1} \in S_1$  ,

**Transitivität:**  $\overline{A_1 A_2} \in S_1$  und  $\overline{A_2 A_3} \in S_1 \rightarrow \overline{A_1 A_3} \in S_1$  .

Sie erzeugt somit die Fundamentalgruppe  $\pi_1(P_2)$  mit den Eigenschaften  $[a] = [a]^{-1} \in \pi_1$  und  $[a]^2 = 1 \in \pi_1$ . Beim Konstruktionsweg b.) wird die Berandung  $d$  des **Möbius-Bandes**  $M$  an die Vollkreisscheibe  $B_2$  "angeklebt".  $\pi_1$  wird jetzt durch die Äquivalenzrelation  $[m]$  an dem Mittenkreis  $m$  von  $M$  erzeugt. Der zweimalige Umlauf  $m^2$  kehrt die Orientierung der Kleb-

stelle von  $d$  in  $B_2$  gemäß der Transformation  $[m]^\sharp = [v] \cdot [d] \cdot [v]^{-1}$  um. Die projektive Ebene  $P_2$  enthält dementsprechend das nichtorientierbare Möbius-Band und ist somit selbst eine nichtorientierbare Fläche. Die Kontraktion des Mittenkreises  $[d] = 1$  auf die Vollscheibe  $B_2$  führt zu der Äquivalenzrelation  $[m]^\sharp = 1$ , die auch Element der Fundamentalgruppe  $\pi_1$  ist.

Die Faktorgruppe und somit der topologische Raum  $SO(3)/D_\infty \simeq P_2$  (siehe Gl. (2.97)) wird auch als **Orbit** (bzw. in kristallographischem Sinne als Burgers-Umlauf) der globalen Symmetriegruppe der nematischen Mesophase in der Gruppe der speziellen orthogonalen Transformationen bezeichnet. Die projektive Ebene  $P_2$  ist demnach der topologische Raum, in dem die lokale Symmetriebrechung und  $D_\infty$  der Raum, in dem die orientierungsbedingte, ungestörte Ordnung der Mesogene repräsentiert werden, wobei die speziellen orthogonalen Transformationen in beiden Räumen gelten müssen.

### 2.2.7.3 Topologische Klassifikation von Disklinationen mittels Homotopieklassen

Die lokale Symmetriebrechung in der nematischen Mesophase kann durch die infinitesimale Änderung des Direktors (Krümmungsverformungen) mit einer Funktion  $f$  in dem Orbit der globalen Symmetriegruppe beschrieben werden. Die Funktion  $f$  ist in dem Volumenanteil um die singuläre Stelle definiert, den das geordnete Medium fern von der Disklination einnimmt. Kann die Funktion  $f$  über die Disklination nahe der Linie  $L$  stetig ausgedehnt werden, so ist der Defekt topologisch nicht stabil (Beispiel im **Abschnitt 2.2.5**).

Wenn eine derartige stetige Ausdehnung von  $f$  über der ganzen Disklination nicht möglich ist, muss die Funktion  $f$  um die Singularität zu einer so genannten **nichttrivialen Homotopieklasse** des Orbits  $E(3)/H$  (im Falle der nematischen Mesophase  $SO(3)/D_\infty$ ) gehören. (Kléman und Michel, 1978, Kléman, 1983).

Der topologischen Klassifikation von Defekten in geordneten Phasen liegen die Homotopieklassen  $\pi_n(E(3)/H)$  mit  $n = 0, 1, 2, \dots$  zugrunde (Mermin, 1978 und 1979, Michel, 1980, Kléman, 1983), wobei sie mit dem Index

- $n = 0$             die Flächensingularitäten,
- $n = 1$             die Liniensingularitäten, d. h. die Liniendisklinationen und
- $n = 2$             die Punktsingularitäten

repräsentieren. Es gibt keine topologische Flächensingularität in der nematisch-mesomorphen Phase, die Homotopieklasse ist mit

$$\pi_0(E/H) = \pi_0(P_2) = 1 \tag{2.98}$$

die konstante Abbildung. Die Liniensingularitäten, die man als Liniendisklination bezeichnet, bilden die Homotopieklasse

$$\pi_1(E/H) = \pi_1(P_2) = Z_2 \quad . \tag{2.99}$$

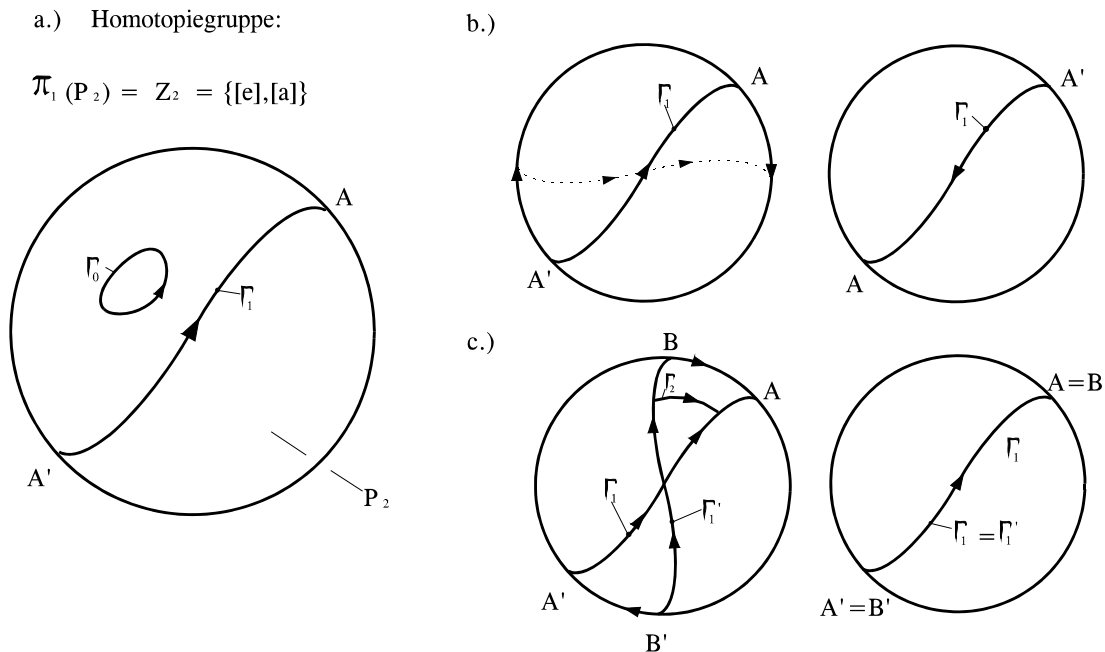
$Z_2$  ist Teilmenge der ganzen Zahlen und hat als Gruppe zwei Gruppenelemente (als Äquiva-



lenzrelationen); das neutrale Element  $[e]$ , das den singularitätsfreien Zustand symbolisiert und das Element  $[a] \neq [e]$ , das mit seinem Inversen  $[a]^{-1}$  gemäß den Beziehungen

$$[a] = [a]^{-1} \quad ; \quad [a]^2 = [e] \quad (2.100)$$

übereinstimmt und eine Singularität repräsentiert. **Bild 2.21a** verdeutlicht beide Gruppenelemente.



**Bilder 2.21a-c:** a.) Elemente der ersten Homotopiegruppe der projektiven Ebene  $P_2$   
 b.) Die Eigenschaft  $[a] = [a]^{-1}$  mit  $[a] \neq [e]$  und  
 c.) Die Eigenschaft  $[a]^2 = [e]$ .

Der Repräsentant des neutralen Elementes  $[e]$  entspricht einer zu einem Punkt kontrahierbaren Schleife  $\Gamma_0$ . Die Schleife  $\Gamma_1$ , die die diametral gegenüberliegenden Punkte  $AA'$  verbindet und einen Repräsentanten des Elementes  $[a]$  darstellt, ist hingegen nicht zu einem Punkt kontrahierbar. Wenn man  $\Gamma_1'$  eine Orientierung aufprägt und sie, gemäß dem **Bild 2.21b**, durch kontinuierliche Verschiebung der Punkte  $A$  und  $A'$  längs des Randes versetzt, erhält man nach einer halben Umrundung eine Schleife mit der entgegengesetzten Orientierung. Daraus folgt die erste Eigenschaft aus Gl. (2.100). Definiert man eine zweite Schleife  $\Gamma_1'$  von derselben Klasse als die der Schleife  $\Gamma_1$ , verbindet die beiden Schleifen durch eine dritte Schleife  $\Gamma_2$  gemäß der Darstellung im **Bild 2.21c**, und überführt  $B$  in  $A$  und  $B'$  in  $A'$  am Rand, so stimmen die beiden Schleifen  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_1'$  überein und die Schleife  $\Gamma_2$  ist dann zu einem Punkt zusammengeschrumpft. Sie ist somit von derselben Klasse wie die Schleife  $\Gamma_0$  im **Bild 2.21a**. Damit ist die Existenz der zweiten Eigenschaft in Gl. (2.100) gezeigt.

Das nichtneutrale Element  $[a]$  repräsentiert die halb-"integer" Disklinationen ( $|s| = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ), die nur durch eine nicht orientierbare Fläche in dem dreidimensionalen Raum darstellbar, daher topologisch stabil und dem Element  $[a] \in Z_2$  homotop sind.

Das neutrale oder Identitätselement  $[e]$  korrespondiert zu den Disklinationen mit ganz "integer" Stärke ( $|s| = 1, 2, 3, \dots$ ), die durch eine orientierbare reguläre Fläche in dem dreidimensionalen Raum darstellbar, daher topologisch nicht stabil und **nullhomotop** sind.

Punktsingularitäten sind durch die Homotopieklasse gemäß der Abbildung

$$\pi_2(E/H) = \pi_2(P_2) = Z \quad (2.101)$$

repräsentiert, wobei  $Z$  für die ganzen Zahlen steht. Da Punktsingularitäten in der nematisch-mesomorphen Phase der flüssigkristallinen Polymere nicht auftreten, wird auf eine detaillierte Diskussion dieser Singularitäten verzichtet (siehe dazu: Kléman, 1983).

Die Klassifikation der Disklinationen nach der Homotopiegruppe der projektiven Ebene  $\pi_1(P_2)$  gestattet nicht nur eine topologische Stabilitätsanalyse der Defekte sondern auch die Kombination von Defektpaaren bzw. Defektschleifen. Die nachfolgende **Tabelle 2.1** zeigt die Kombinationsmöglichkeiten der halb und ganz-"integer" Disklinationen gemäß der Gl. (2.100).

$$\pi_1(P_2) = Z_2 = \{ [e], [a] \}$$

[e] - neutrales Element

	[e]	[a]	[a] <sup>-1</sup>
[e]	[e]	[a]	[a] <sup>-1</sup>
[a]	[a]	[e]	[e]
[a] <sup>-1</sup>	[a] <sup>-1</sup>	[e]	[e]

**Tabelle 2.1:** Multiplikationstabelle zur Kombination von Disklinationen mittels der Homotopieklasse  $\pi_1(P_2)$ .

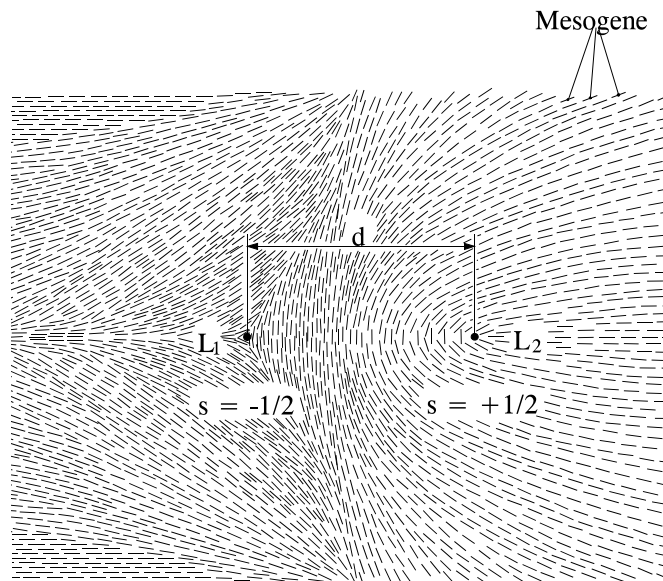
Zwei halb-"integer" Disklinationen hinreichend nahe beieinander können zu einer ganz-"integer" Disklination koalieren und eine ganz-"integer" (singuläre) Disklination kann in zwei halb-"integer" Disklinationen zerfallen. Die Kombination einer halb und einer ganz-"integer" Disklination führt dagegen wieder zu einer topologisch stabilen halb-"integer" Disklination. Diese topologisch-gruppentheoretischen Kombinationsgesetze der Disklinationen sind von großer Bedeutung für das Verstehen und Analysieren der Texturentwicklung in flüssigkristallinen Polymerschmelzen und anderen LC-Substanzen.

### 2.2.8 Disklinationsdipole und Disklinationsschleifen

Disklinationslinien, als Liniensingularität der nematischen Mesophase, können entweder als eine gerade, ins Unendliche ausgedehnte Linie oder als eine geschlossene Schleife in der nematischen Substanz auftreten (Kléman, 1973 und 1983). Keildisklinationen, die bevorzugt in dünnen Schichten einer nematischen Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Platten erscheinen, haben eine gerade, zu den Platten senkrecht stehende Disklinationslinie, die sich über die Schichtdicke der Flüssigkeit von Platte zu Platte ausdehnt. Eine  $s = +1/2$  und eine  $s = -1/2$  "integer" Keildisklination schließen sich zu einem Disklinationsdipol zusammen. Die Kraft  $F_{1,2}$ , die zwischen den zwei parallelen Disklinationslinien  $L_1$  und  $L_2$  im Abstand  $d$  wirkt, erhält man nach de Gennes und Prost, 1993 zu

$$F_{1,2} = 2 \pi K s_1 s_2 \ln \frac{d}{r_c} \quad , \quad (2.102)$$

wobei  $K$  für die mittlere Frank'sche Elastizitätskonstante der "one constant" Approximation,  $s_1$  und  $s_2$  für die Stärke der beiden singulären Disklinationen und  $r_c$  für den (größeren) Disklinationenkern stehen. Haben  $s_1$  und  $s_2$  verschiedene Vorzeichen, so ist  $F_{1,2}$  negativ und die beiden Disklinationen wirken anziehend aufeinander. Je kürzer der Abstand  $d$  ist, desto geringer wird die Anziehungskraft  $F_{1,2}$  und für  $d = r_c$  verschwindet sie. Im **Bild 2.22** ist ein  $|s| = 1/2$  "integer" Keildisklinationendipol gezeigt, der am häufigsten in niedermolekularen LC-Substanzen mit annähernd isotroper Frank'scher Elastizität beobachtet wird. Der Einfluß der Frank'schen Elastizitätsanisotropie auf die Energie und die Direktorkonfiguration in Disklinationendipolen wurde von Ranganath, 1983 detailliert untersucht.

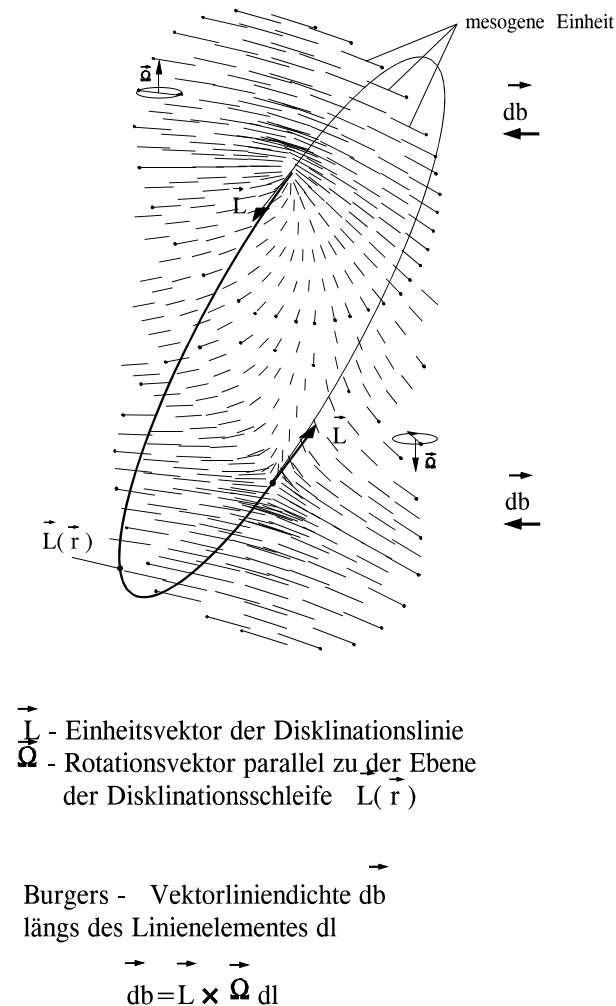


$L_1, L_2$  - Disklinationslinien  
 $d$  - Abstand der beiden  
 Disklinationslinien

**Bild 2.22:** Keildisklinationendipol in dünnen Schichten nematischer Flüssigkeiten.

Torsionsdisklinationen erscheinen in dicken nematischen Flüssigkeitsschichten mit homeotroper oder planarer Verankerung der Mesogene an den begrenzenden Flächen. Sie schließen sich leicht zu einer großräumig ausgedehnten, geschlossenen Schleife zusammen, gemäß der schematischen Darstellung im **Bild 2.23**. Die geschlossene Disklinationslinie  $L(\vec{r})$  wird mit einer definierten Orientierung versehen. Im Idealfall zieht sich die Schleife entsprechend der Minimierung ihrer freien Energie zu einer Kreisscheibe zusammen. Die Mesogene innerhalb der Schleife liegen in der Schleifenebene, außerhalb dieser stehen sie zu der Schleifenebene senkrecht (Graziano und Mackley, 1984a, De'Nève et al., 1993 und 1995). Der Drehvektor  $\mathcal{Q} = \mathcal{Q}\vec{v}$  behält seine Orientierung während des Burgers-Umlaufes in jedem Punkt der Linie  $L(\vec{r})$ , wenn planare Verzerrungen mit ausschließlicher Torsion in der nematischen Substanz bevorzugt auftreten (Bedingung:  $K_2 \ll K_1$  und  $K_2 \ll K_3$ ). Die planare Disklination erscheint dann exakt an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten der Schleife als perfekte Torsionsdisklination mit  $\mathcal{Q} \perp L$ . **Bild 2.23** zeigt die Verteilung der steifen mesogenen Einheiten für eine  $s = |1/2|$ - "integer" Torsionsdisklination an diesen speziell ausgezeichneten Stellen. Die dreidimensionale axonometrische Darstellung, projiziert auf die Ebene des Bildes lässt die  $s = |1/2|$ - "integer" Torsionsdisklination als Keildisklination von gleicher Stärke erscheinen, wenn

man die Trajektorien tangential zu der Abbildung der Mesogene im Bild nachzeichnet. Damit ist erneut die topologische Äquivalenz aller Disklinationen gleicher Stärke demonstriert! Die Liniendichte des Burgers-Vektors längs der geschlossenen Linie  $L(\vec{r})$  berechnet man mit Gl. (2.29b). Der infinitesimale Burgers-Vektor  $d\vec{b}$  zeigt auf einer Seite der Schleife längs  $L(\vec{r})$  und die Zugspannung in der geschlossenen Schleife bildet die Quelle dieser infinitesimalen Versetzungen in der eingefrorenen nematischen Flüssigkeit (De'Nève et al., 1993 und 1995).



**Bild 2.23:** Torsionsdisklinationsschleife.

Die aus der Linienspannung resultierende Spannkraft in der Schleife erhält man im Falle der "one constant" Approximation gemäß der von de'Gennes und Prost, 1993 für beliebig gekrümmte Disklinationen verallgemeinerten Gleichung mit der Schleifenlänge  $l$  zu

$$F_T = \pi K s^2 \ln \frac{l}{r_c} \quad (2.103)$$

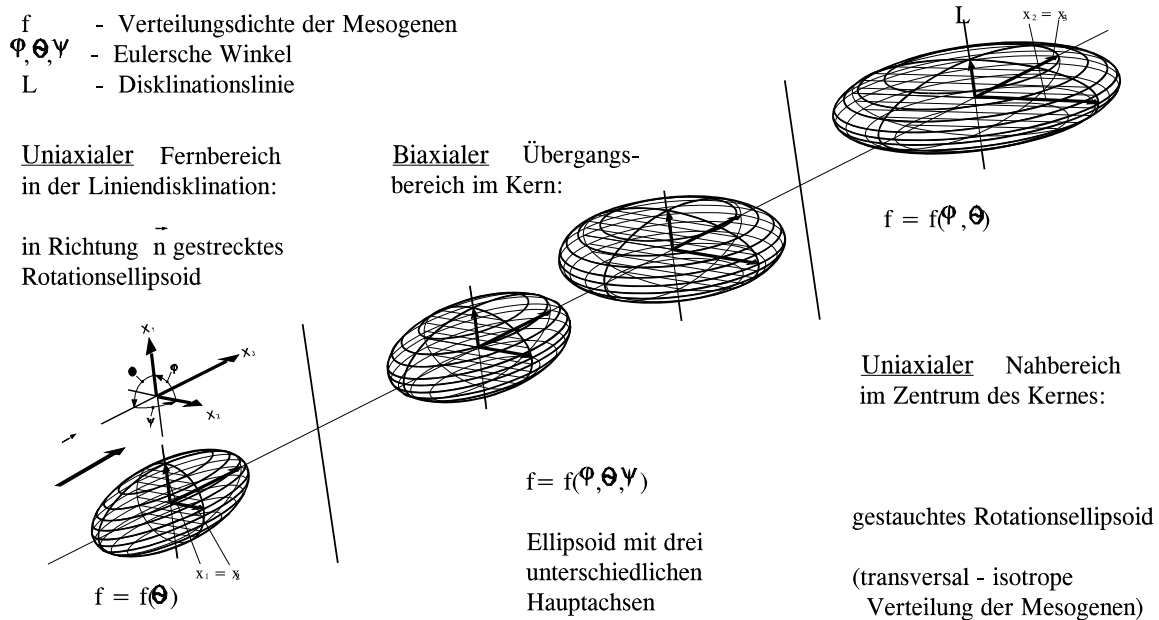
Disklinationen mit der Stärke  $|s|=1$  verbinden zwei  $|s|=1/2$  - "integer" Disklinationen. Da sie topologisch nicht stabil sind, verschwinden diese Schleifen im Gleichgewichtszustand vollständig.

Disklinationsschleifen sind die Keimzellen für die deformations- bzw. verformungsinduzierte Texturentwicklung in flüssigkristallinen Polymerschmelzen. Die makroskopischen Deformationsvorgänge (Scherung oder Dehnung) brechen nicht nur die Symmetrie der nematisch-mesomorphen Phase lokal, sondern auch die Symmetrie der bereits im Ruhezustand stabilen Disklinationen und bewirken demzufolge infinitesimale Verzerrungen des Direktorfeldes, die das Fließverhalten der LCP-Schmelze bei der Verarbeitung entscheidend beeinflussen.

### 2.2.9 Struktur des Kerns einer Disklination

Die vorstehend beschriebene topologische Klassifikation der Defekte kann ohne Berücksichtigung der freien Energie des Direktorfeldes in der unmittelbaren (mikroskopischen) Umgebung der singulären Linie  $L$  keine Vorhersage der flüssigkristallinen Ordnung im Kern der Disklinationen geben (Schopohl und Sluckin, 1987). Die Frank'sche Elastizitätstheorie ergibt unendlich hohe Energie an der Stelle  $L$  (siehe Gl. (2.58)) der Liniendisklination und erfordert deshalb die Einführung eines Kerns mit dem Radius  $r_c$  (Gl. (2.59)). Die Ausdehnung, die Struktur und der Ordnungszustand dieses Kerns hängen empfindlich von den molekularen

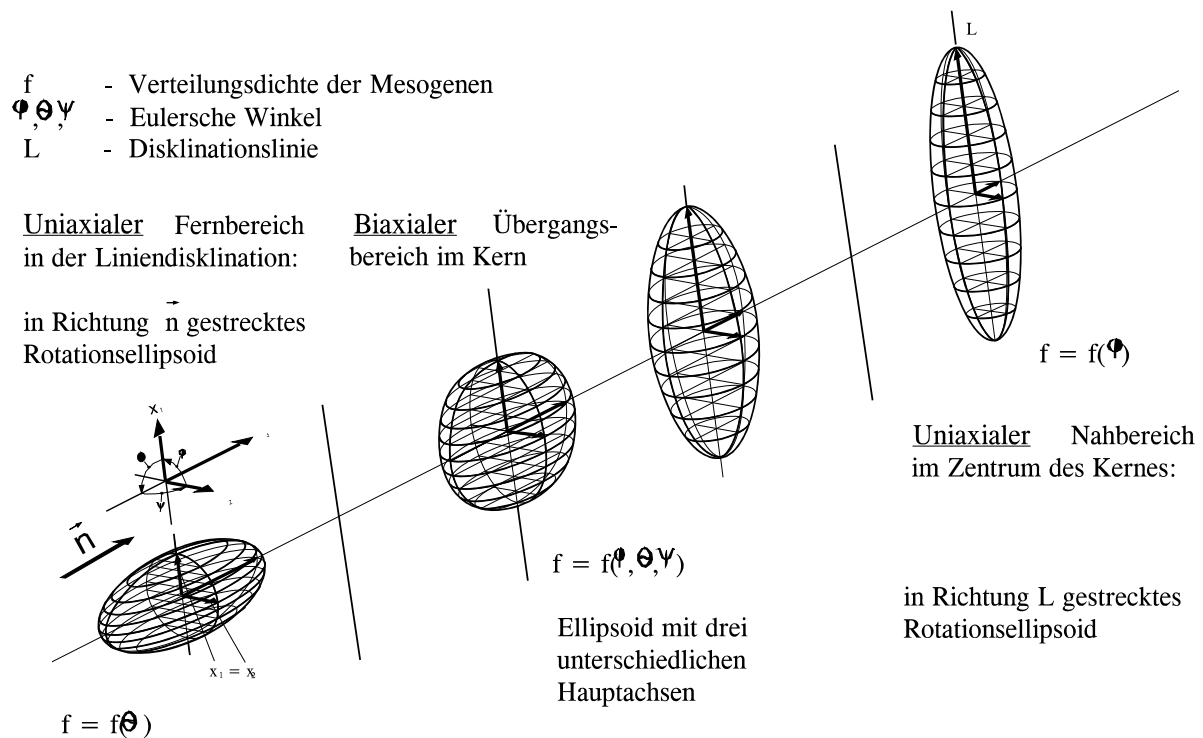
Wechselwirkungsmechanismen im Medium ab. Sie können nur unter Berücksichtigung des dynamischen Verhaltens der einzelnen Mesogene bzw. anderer benachbarter Mesogene bestimmt bzw. analysiert werden. Molekulardynamische Simulationsmodelle sind jedoch außerordentlich aufwendig, rechenzeitintensiv und erfordern sehr viele Vereinfachungen bezüglich des Modells für die mesogenen Einheiten, so dass eine zuverlässige Vorhersage bezüglich der Kernstruktur der Disklination derzeit mit dieser Methode noch nicht möglich ist. Eine Beschreibung der Kernstruktur kann deshalb nur mit der statistischen Landau-de Gennes-Theorie näherungsweise erfolgen, wobei die freie Energiedichte des Kerns einer Disklination bis zur vierten Potenz des Ordnungsparemetertensors  $Q$  (Gl. (1.3) bzw. Gl. (1.9)) in eine Taylor-Reihe entwickelt wird. Die Minimierung der freien Energie des teilweise geordneten Systems führt zu einem Ordnungsparemetertensor  $Q$ , dessen drei Eigenwerte voneinander verschieden sind und somit einen zweiachsigen (biaxialen) Zustand im Kern der Disklination beschreiben (Schopohl und Sluckin, 1987). **Bild 2.24** zeigt die Ellipsoide des Ordnungsparemetertensors, dessen Eigenwerte mit der Länge der Hauptachsen des in Richtung des Direktors **gestreckten Rotationsellipsoids** übereinstimmen.



**Bild 2.24:** Schematische Darstellung der Eigenwerte des Ordnungsparemetertensors innerhalb und außerhalb des Disklinationskerns. Transversal isotrope Verteilung der Mesogene im Disklinationskern.

Die Verteilungsdichte  $f$  der Mesogene um die Vorzugsrichtung  $\vec{n}$  hängt in diesem Fall nur von dem zweiten Eulerschen Winkel  $\theta$  (siehe **Bild 1.7**) ab. Die transversal isotrope Verteilung der Mesogene im Zentrum des Disklinationskerns kennzeichnet ein **gestauchtes Rotationsellipsoid**, dessen Rotationsachse (zugleich die kurze Hauptachse) mit der Disklinationslinie  $L$  zusammenfällt. Der Ordnungsparemetertensor hat somit auch hier nur zwei verschiedene Eigenwerte (wobei ein Eigenwert jetzt negativ ist) und die Verteilungsdichte  $f$  hängt nur von dem ersten ( $\varphi$ ) und dem zweiten ( $\theta$ ) Eulerschen Winkel ab. Der Übergang vom Fernbereich zum Zentrum der Disklination muss notwendigerweise **biaxial** sein. Der Ordnungsparemetertensor hat dann drei voneinander verschiedenen Eigenwerte und wird von einem Ellipsoid mit drei verschiedenen Hauptachsen repräsentiert. Die Verteilungsdichte  $f$  hängt in diesem Fall von allen drei Eulerschen Winkeln  $\varphi$ ,  $\theta$  und  $\psi$  ab.

Die Landau-de Gennes-Theorie wurde von Schopohl und Sluckin, 1987 für niedermolekulare flüssigkristalline Substanzen angewendet. Hudson und Larson, 1993 haben mit Hilfe der Monte Carlo-Simulation die Dreh- und Translationsbewegung langer Mesogene untersucht mit dem Ziel, die Ergebnisse der Landau-de Gennes-Theorie zu überprüfen. Das Wechselwirkungspotential zwischen den Mesogenen wird nur durch die ausgeschlossenen Volumenkräfte (Onsager, 1949, Vertogen und de Jeu, 1988) in dem zur Simulation festgelegten Kontrollraum determiniert. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis  $L/d$  der Mesogene wurde zwischen 5 und 15 variiert. Die Volumenkonzentration der Mesogene war konstant bei 0,5 gehalten. Die Kernstruktur der simulierten  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination stimmt für  $L/d = 5$  mit der von Schopohl und Sluckin ermittelten und vorstehend beschriebenen Kernstruktur überein. Die Simulation mit Mesogenen der Länge  $L \geq 11d$  ergab jedoch eine Kernstruktur, in der das Zentrum des Disklinationkernes in Richtung der Disklinationslinie orientiert war. Der Übergang vom Fernbereich zum Zentrum war jedoch auch bei dieser Simulation biaxial, d. h. durch den Ordnungsparametertensor mit drei voneinander verschiedenen Eigenwerten charakterisiert (siehe **Bild 2.25**).



**Bild 2.25:** Schematische Darstellung der Eigenwerte des Ordnungsparametertensors innerhalb und außerhalb des Disklinationkernes. Die Mesogene im Disklinationkern sind in Richtung der Disklinationslinie  $L$  "geflüchtet".

Die durch die Hudson - Larson - Simulation ermittelte Kernstruktur stimmt qualitativ gut mit der von Mazelet und Kléman 1986 bzw. von de'Nève et al. 1995 mitgeteilten, experimentell verifizierte Kernstruktur der  $|1/2|$ - "integer" Keildisklinationen in thermotropen flüssigkristallinen Polymeren überein.

## 2.3 Optische Identifikation von Disklinationen in der nematisch-mesomorphen Phase

Die globale Symmetriebrechung in flüssigkristallinen Substanzen resultiert aus einer partiellen orientierungs- und/oder lagebedingten Ordnung mesogener Einheiten; die Symmetrie der mesomorphen Phase ist dann gegenüber der Symmetrie der ungeordneten, isotropen Phase reduziert. Die Anisotropie bezüglich **aller** physikalischen Eigenschaften folgt aus dieser reduzierten Symmetrie der (teilweise) geordneten Phase. Dünne, transparente, flüssigkristalline Schichten polarisieren beispielsweise das einfallende Licht aufgrund ihres richtungsabhängigen, anisotropen Brechungsindex, sie zeigen sich **optisch anisotrop**. Der zur Schicht senkrecht einfallende Lichtstrahl wird in einen geraden (schnellen) und einen schrägen (langsamen) Strahlengang aufgeteilt, wobei die Schwingungsebenen der beiden, durch die flüssigkristalline Substanz polarisierten Strahlen zueinander senkrecht stehen. Die den einfallenden Lichtstrahl zweifach brechende, optische Eigenschaft flüssigkristalliner Substanzen und anderer anisotropen Materialien wird als **Doppelbrechung** bezeichnet. Die aus der Dieder-(Dreh-)Symmetrie  $D_{\infty}$  der nematisch-mesomorphen Phase resultierende, orientierungsbedingte Doppelbrechung kann vornehmlich zur Identifikation des flüssigkristallinen Gleichgewichtszustandes herangezogen werden.

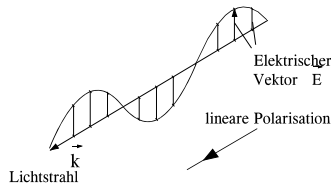
Disklinationen - als Erscheinungsbild lokaler Symmetriebrechung in der nematischen Mesophase - kennzeichnen das thermodynamische Gleichgewicht (d. h. Minimum der freien Energie) einer flüssigkristallinen Substanz. Gelingt es, die für eine nematische Mesophase typischen Disklinationen in einem dünnen anisotropen Flüssigkeitsfilm optisch zu identifizieren, so hat man damit auch die nematische Mesophase der Flüssigkeit eindeutig bestimmt. Die Verankerungsbedingung der Mesogene an den durchsichtigen Begrenzungsflächen (z. B. Glasplatten) muß dabei bekannt sein (homeotrop, planar oder unter einem Winkel zu der Fläche geneigt). Disklinationen sind deshalb charakteristische Merkmale bzw. "Fingerabdrücke" einer flüssigkristallinen Substanz. In dem folgenden Abschnitt wird die polarisationsoptische, orthoskopische Untersuchungsmethode erläutert und beispielhaft zur Analyse von Keil- und Torsionsdisklinationen einer niedermolekularen LC-Substanz in polarisiertem und in natürlichem Licht herangezogen.

### 2.3.1 Polarisationsoptische, orthoskopische Untersuchungsmethode

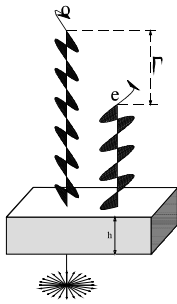
Doppelbrechende, flüssigkristalline Substanzen mit optisch inaktiven, achiralen Mesogenen werden vorwiegend in linear polarisiertem Licht untersucht. Das Prinzip der linearen Polarisation eines Lichtstrahles ist im **Bild 2.26a** veranschaulicht. Wenn das elektrische Feld (charakterisiert mit dem elektrischen Vektor  $E$ ) in einer **fixierten Richtung** mit konstanter Amplitude in dem Lichtstrahl oszilliert, spricht man von **linear polarisiertem** Licht. Der Betrag des elektrischen Feldvektors  $E$  ändert sich längs des Lichtstrahles harmonisch, wobei  $E$  in der Schwingungsebene bleibt. Die Entstehung der Doppelbrechung verdeutlicht **Bild 2.26b**. Das in die doppelbrechende Substanz einfallende Licht wird in zwei zueinander orthogonal polarisierte Lichtstrahlen mit einem Amplitudenunterschied und einer Phasenverschiebung aufgeteilt. Den Gangunterschied  $\Gamma$  des zur Probenoberfläche sich schräg ausbreitenden außerordentlichen Strahles zu dem zur Oberfläche sich senkrecht ausbreitenden ordentlichen Strahl erhält man mit der Differenz der beiden Brechungsindizes  $n_e$  (außerordentlich) und  $n_o$  (ordentlich) gemäß der Gleichung

$$\Gamma = (n_e - n_o) h \quad , \quad (2.104)$$

a.) Lineare Polarisation des Lichtes

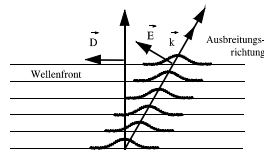


b.) Doppelbrechung



o - ordentlicher Strahl  
e - außerordentlicher Strahl

c.) Relation des elektrischen Vektors  $\vec{E}$  und des elektrischen Verschiebungsvektors  $\vec{D}$  zueinander

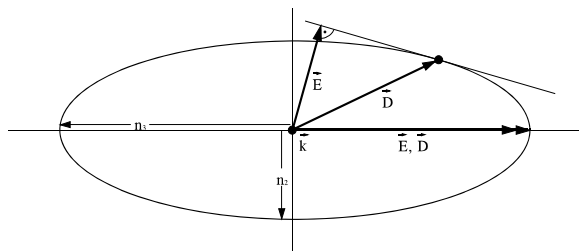


$\vec{k}$  - Wellenausbreitungsgeschwindigkeitsvektor

**Bilder 2.26:** a.) Lineare Polarisation, b.) Doppelbrechung, c.) Elektrischer Vektor und Verschiebungsvektor.

$$n_i = \sqrt{\epsilon_i} \quad \text{mit} \quad i = 1 \dots 3 \quad . \quad (2.107)$$

Der elektrische Vektor  $\vec{E}$  muss in der von dem Wellenausbreitungsgeschwindigkeitsvektor  $\vec{k}$  und dem elektrischen Verschiebungsvektor  $\vec{D}$  aufgespannten Ebene liegen.  $\vec{E}$  und  $\vec{k}$  bilden dann die **Polarisationsebene**.



$n_1, \dots, n_3$  - Brechungsindizes

$\vec{E}$  und  $\vec{D}$  sind kollinear

für  $\vec{E}$  der  $\langle \vec{k}, \vec{D} \rangle$ -Ebene

**Bild 2.27:** Optische Indikatrix für eine doppelbrechende nematische, flüssigkristalline Substanz.

wobei  $h$  für die Schichtdicke steht. Die relative Phasenverschiebung erhält man mit der Wellenlänge des polarisierten Lichtstrahles zu

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) h \quad . \quad (2.105)$$

**Bild 2.26c** zeigt schematisch den zur Wellenfront tangentialen Verschiebungsvektor  $\vec{D}$  und den elektrischen Vektor  $\vec{E}$  des außerordentlichen Strahles. Zwischen diesen beiden Vektoren besteht eine tensorielle Verknüpfung für anisotrope, doppelbrechende Materialien gemäß der Gleichung

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad , \quad (2.106)$$

wobei  $\epsilon_{ij}$  den dielektrischen Tensor symbolisiert und das als **optische Indikatrix** bezeichnete, i.a. dreiaxige Ellipsoid beschreibt. Die Hauptachsentransformation von  $\epsilon_{ij}$  führt zu dem dielektrischen Tensor in der Diagonalf orm, wobei die halben Hauptachsen der Indikatrix die prinzipiellen Brechungsindizes des geordneten Systems sind, gemäß der Beziehung

Eine nematisch-flüssigkristalline Substanz mit uniaxialer Drehsymmetrie  $D_\infty$  hat eine Symmetrieachse parallel zum Direktor  $\vec{n}$ , sie ist bezüglich der zu  $\vec{n}$  parallel gewählten  $x_3$ -Achse zylindersymmetrisch. Die Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  in  $x_1$  bzw.  $x_2$ -Richtung sind gleich und die optische Indikatrix ist ein Rotationsellipsoid, das in Richtung des Direktors  $\vec{n}$  bzw. der raumfesten  $x_3$ -Achse gestreckt ist. Der elektrische Vektor  $\vec{E}$  und der elektrische Verschiebungsvektor  $\vec{D}$  eines zu  $\vec{n}$  senkrechten linear-polarisierten Lichtstrahles müssen, gemäß der Skizze im **Bild 2.27**, kollinear sein. Somit ist die durch  $\vec{k}$  und  $\vec{E}$  aufgespannte Polarisationsebene zu dem Direktor  $\vec{n}$  parallel.

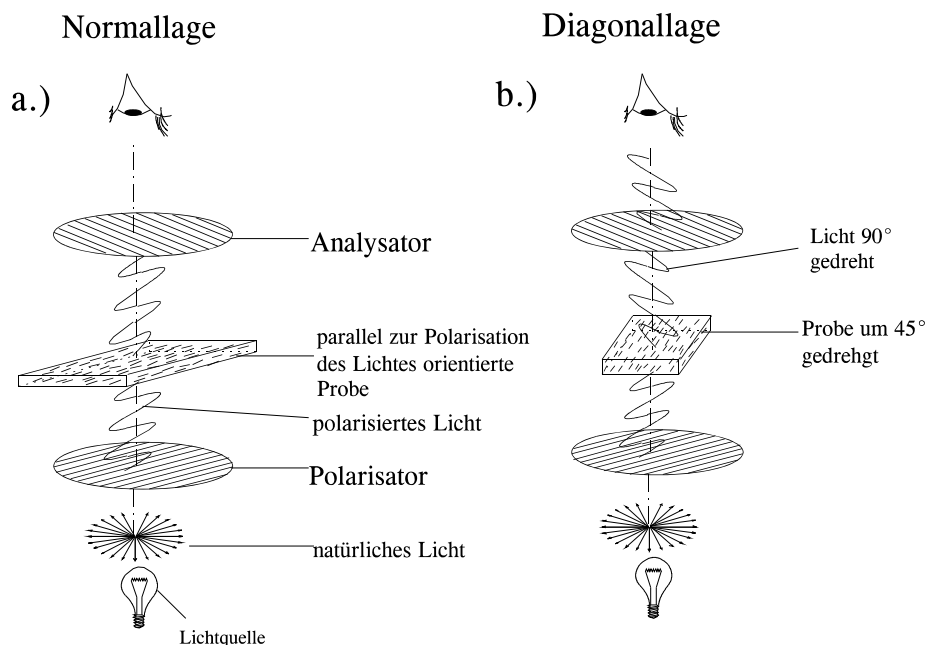


Die Intensität des Lichtstrahles durch eine dünne nematisch-flüssigkristalline Schicht ist in diesem Fall maximal. Stehen  $\vec{n}$  und  $\vec{E}$  zueinander senkrecht so wird die Intensität des Lichtstrahles durch die Probe ausgelöscht (engl. extinction).

Für eine einwandfreie optische Identifizierung des Orientierungszustandes mesogener Einheiten in dünnen Schichten sind zwei wesentliche Bedingungen erforderlich:

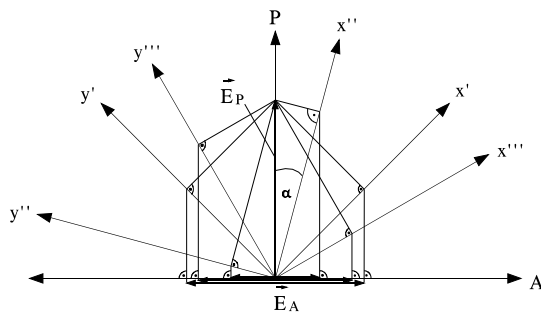
- die Verankerung der Mesogene an den begrenzenden Glasplatten muss durch geeignete Vorbehandlung der Glasplatten festgelegt werden (planare Verankerung in einer definierten Richtung) und
- die flüssigkristalline Probe muss zwischen zwei zueinander orthogonal angeordneten (gekreuzten) Polarisatoren untersucht werden.

**Bild 2.28a** zeigt eine dünne nematische Schicht zwischen einem Polarisator und einem dazu orthogonalen Analysator in der Dunkelstellung bzw. der so genannten **Normallage**.



**Bilder 2.28a,b:** *Nematisch-flüssigkristalline Schicht zwischen gekreuzten Polarisatoren in a.) Normallage (Dunkelstellung) und b.) Diagonallage (Hellstellung).*

Die Dunkelstellung der Probe kommt dann zustande, wenn die Mesogene entweder zu der Polarisationsebene des Polarisators (wie im **Bild 2.28a** dargestellt ist) oder zu der des Analysators parallel orientiert liegen. Der einfallende, linear polarisierte Lichtstrahl wird dann entweder durch die Probe hindurchgelassen und mit dem Analysator oder bereits durch die Probe selbst ausgelöscht. Für die Entscheidung der Frage in welcher Richtung die Mesogene orientiert sind, muss demnach die durch die Verankerungsbedingung an den Begrenzungsflächen der Mesogene induzierte Vorzugsrichtung bekannt sein! Das ist insbesondere für die optische Analyse von Keildisklinationen eine Grundvoraussetzung. Dreht man die vororientierte Probe um 45° in die sogenannte **Diagonallage**, so erscheint die Probe zwischen Polarisator und Analysator hell (siehe **Bild 2.28b**). Die Skizze im **Bild 2.29** zeigt den elektrischen



Vektor  $E_A$  des Lichtstrahles durch den Analysator in Abhängigkeit von der Stellung einer doppelbrechenden Probe zwischen dem Polarisator und dem Analysator bei einem vorgegebenem elektrischen Vektor  $E_P$ . Dreht man die  $x$ -Achse des probenfesten Koordinatensystems im Uhrzeigersinn mit dem Winkel  $\alpha$ , so nimmt die Lichtintensität  $I_A$  durch den Analysator gemäß der Gleichung (Pluta, 1993)

$$I_A = 2 I_P \tau^2 \tau_0 \sin^2 2\alpha \sin^2 \frac{\delta}{2} \quad (2.108)$$

- (  $x, y$  ) - probenfestes Koordinatensystem
- P - Polarisations Ebene des Polarisators
- $\vec{E}_P$  - elektrischer Vektor des Lichtstrahles durch den Polarisator
- A - Polarisations Ebene des Analysators
- $\vec{E}_A$  - elektrischer Vektor des Lichtstrahles durch den Analysator

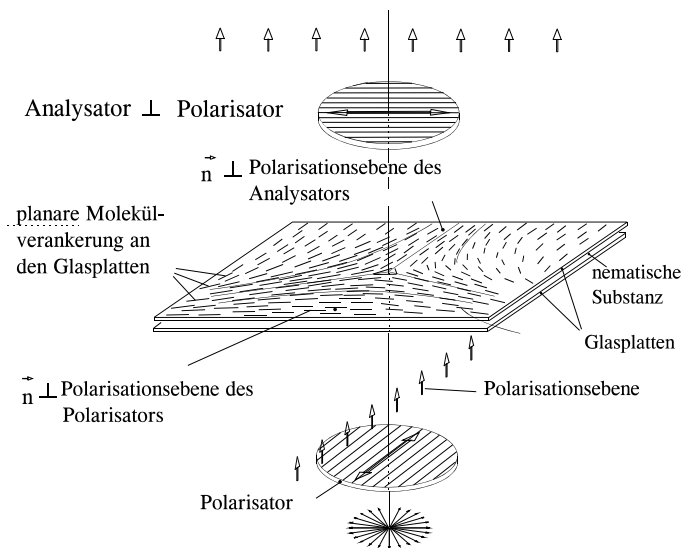
**Bild 2.29:** Die Helligkeit einer doppelbrechenden Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren bei ihrer Drehung.

zu.  $\tau$  in Gl. (2.108) ist der Transparenzkoeffizient der beiden Polarisatoren,  $\tau_0$  ist der der Probe.  $I_P$  steht für die Intensität des natürlichen Lichtstrahles durch den Polarisator. Der relative Phasenverschiebungswinkel  $\delta$  ist gemäß der Gl. (2.105) definiert. Die Lichtintensität  $I_A$  erreicht ihren maximalen Wert, wenn die Probe in die Diagonallage, d. h. in die Hellstellung mit  $\alpha = \pi/4$  gebracht wird. Die Auslöschung erfolgt bei den Winkeln  $\alpha = k\pi/2$  mit  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  und die Hellstellung bei den Winkeln  $\alpha = k\pi/4$  mit  $k = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ . Für eine qualitative Analyse werden Dunkel- und Hellstellung einer doppelbrechenden Probe durch Drehen dieser zwischen den gekreuzten Polarisatoren ermittelt.

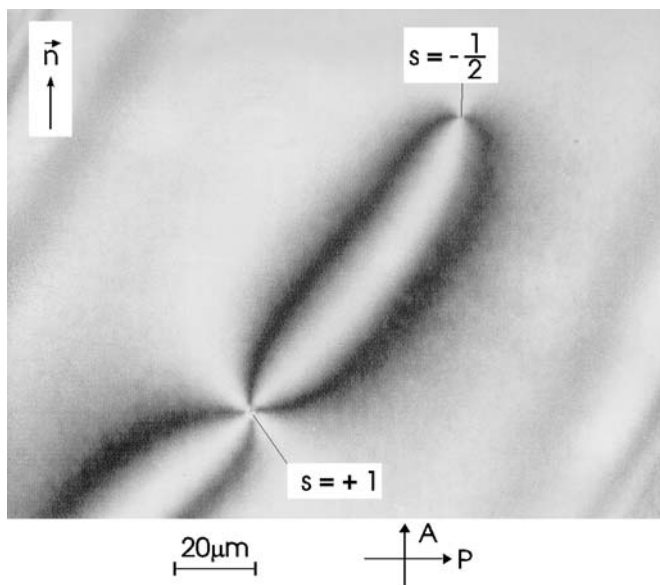
### 2.3.2 Keildisklinationen zwischen gekreuzten Polarisatoren

Die **Bilder 2.11a-g** zeigen planare Keildisklinationen, deren Direktortrajektorien nach Minimierung der freien Energie unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie (Gl. (2.12)) und der "one constant" Approximation (Gl. (2.35)) ermittelt wurden. Die Disklinationsstärke  $s$  zeigt Zahl und Drehsinn der Umdrehung der Mesogene um eine zu ihrer Längsachse senkrechte Rotationsachse bezogen auf einen Burgers-Umlauf  $\psi = 2\pi$  um die Disklinationslinie  $L$ . Nur Disklinationen mit niedriger Stärke  $s$  sind energetisch stabil (Gl. (2.58)). In einer dünnen flüssigkristallinen Schicht treten deshalb nur  $s = \pm 1/2$ - und  $s = \pm 1$ - "integer" Keildisklinationen auf, wenn die planare Verankerung der Mesogene an den begrenzenden Glasplatten eine zur Schichtebene parallele Orientierung des Direktors in der ganzen Schicht erzwingt. **Bild 2.30** zeigt eine  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination in einer dünnen LC-Schicht zwischen gekreuzten Polarisatoren schematisch. Auslöschung erfolgt an den Stellen, wo die Mesogene entweder senkrecht zum Polarisator oder senkrecht zum Analysator orientiert sind. Für eine  $s = |1/2|$ - "integer" Keildisklination existieren zwei bezüglich  $L$  genau gegenüberliegenden Bereiche der Auslöschung. Dreht man die Probe in einer Richtung (diese Drehung ist entgegengesetzt einem Burgers-Umlauf), so drehen sich die zwei Auslöschungsbereiche bei einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination gleich schnell und

entgegengesetzt der Probendrehung bzw. bei  $s = -1/2$  dreifach schneller mit der Probendrehung.  $s = |1|$ - "integer" Keildisklinationen haben vier zueinander senkrecht stehende Auslöschungsbereiche, die sich bei Drehung der Probe bei  $s = -1$  zweifach schneller mit der Probendrehung drehen bzw. bei  $s = +1$  stehen bleiben.



**Bild 2.30:** *Optische Identifizierung der "Schlierentextur" eines nematischen flüssigen Kristalls.*

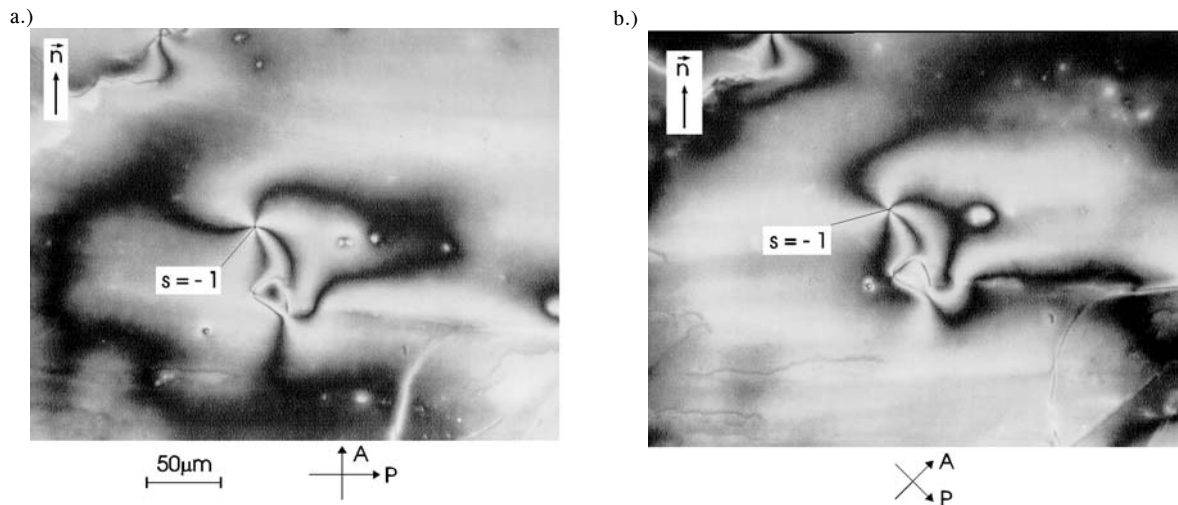


**Bild 2.31:**  *$s = +1$ - und  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination in dem niedermolekularen flüssigen Kristall MBBA ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage.*

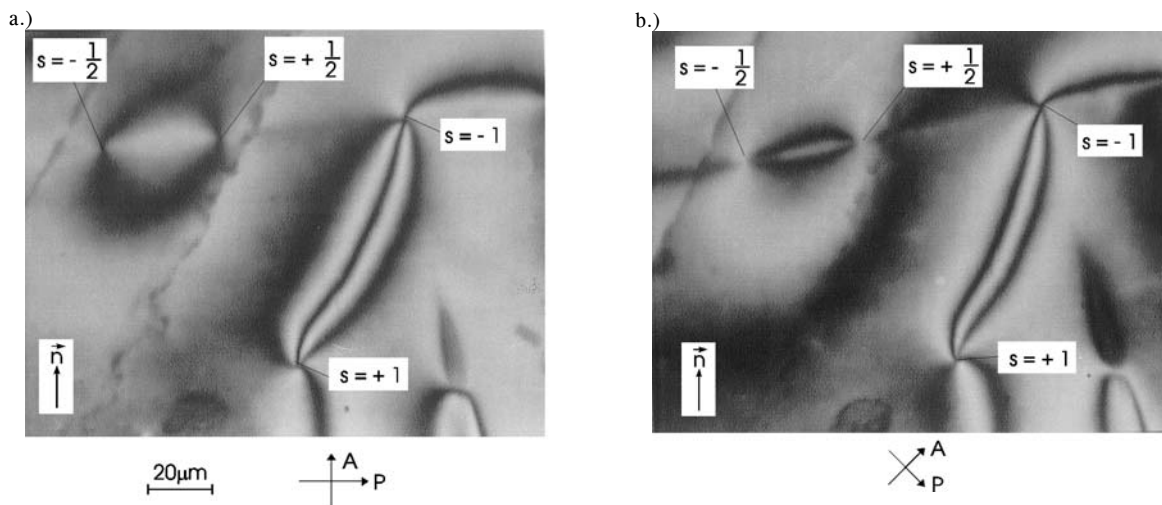
Keildisklinationen wurden in der niedermolekularen LC-Substanz N-(p-methoxybenzylidene)-p-butylaniline, kurz MBBA, optisch identifiziert. Ein Tröpfchen MBBA zerfloss bei Raumtemperatur ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) auf dem gereinigten Objektglas zu einem dünnen Film. Der Flüssigkeitsfilm wurde dann mit einem Deckglas abgedeckt, so dass sich eine konstante Schichtdicke einstellen konnte. Objekt- und Deckglas wurden zuvor durch Reiben ihrer Oberfläche in einer definierten Richtung behandelt, so dass sich eine durch die beiden Gläser erzwungene, bekannte planare Direktororientierung in der Flüssigkeitsschicht einstellen konnte. **Bild 2.31** zeigt eine  $s = +1$ - und eine  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Dunkelstellung (bzw. Normallage).

In den **Bildern 2.32a,b** wird eine  $s = -1$  "integer" Keildisklination in Normal- und Diagonallage analysiert. Eine Drehung der gekreuzten Polarisatoren im Uhrzeigersinn bewirkt die Drehung der vier dunklen Auslöschungsbereiche mit gleich großem Winkel und mit entgegengesetztem Drehsinn. Die **Bilder 2.33a,b** zeigen zwei Disklinationsdipole mit den Stärken

$s = |1|$  bzw.  $|1/2|$  in der Normal- und der Diagonallage. Man erkennt den entgegengesetzten Drehsinn der Auslöschungsbereiche der jeweiligen Dipolpartner und die beträchtliche makroskopische Ausdehnung des Dipols (Abstand  $L_1 L_2 \approx 50 \mu\text{m}$ ).

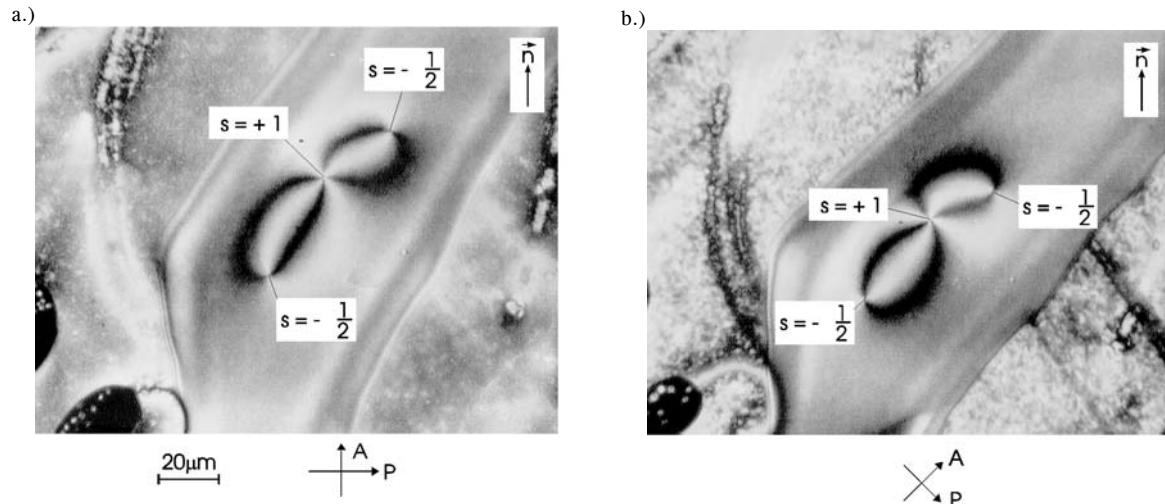


**Bilder 2.32a,b:**  $s = -1$ - "integer" Keildisklination zwischen gekreuzten Polarisatoren (Material: MBBA) in:  
 a.) Normallage (Dunkelstellung) und  
 b.) Diagonallage (Hellstellung).



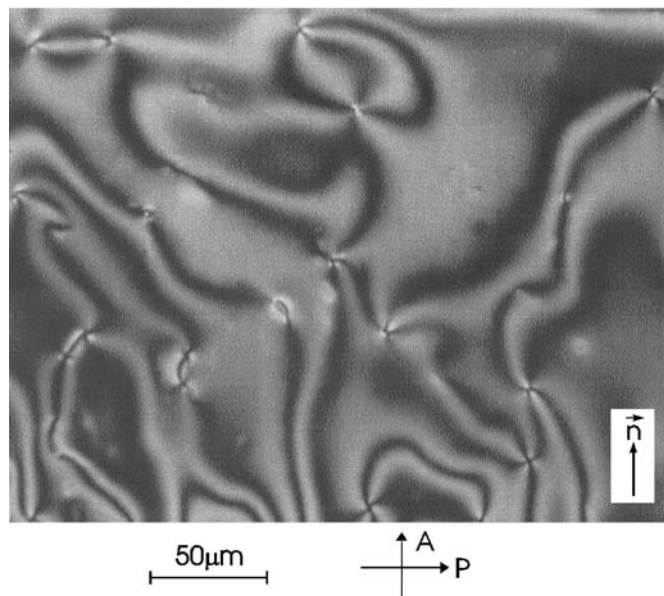
**Bilder 2.33a,b:**  $s = |1/2|$ - "integer" Keildisklinationdipol zwischen gekreuzten Polarisatoren (Material: MBBA) in  
 a.) Normallage (Dunkelstellung) und  
 b.) Diagonallage (Hellstellung).

Disklinationen können gemäß ihrer Kombinationsregeln (siehe **Tabelle 2.1**) zerfallen oder koalieren. **Bilder 2.34a,b** zeigen einen Disklinationdipol der Stärke  $s = |1|$  in der Normal- und der Diagonallage. Die Disklination mit  $s = -1$  ist in zwei, voneinander sehr weit entfernte  $s = -1/2$  "integer" Disklinationen zerfallen. Durch Verschieben des Deckglases parallel zum Objektglas in Richtung des Direktors  $\vec{n}$  wird die Schicht einer makroskopischen Scherdefor-



**Bilder 2.34a,b:** Eine  $s = +1$ - "integer" und zwei  $s = -1/2$ - "integer"-Keildisklination (entstanden durch Aufsplitten einer  $s = -1$ - "integer" Keildisklination) zwischen gekreuzten Polarisatoren (Material: MBBA) in:  
 a.) Normallage (Dunkelstellung) und  
 b.) Diagonallage (Hellstellung).

mation unterworfen und demgemäß erhöht sich die Zahl der Disklinationsdipole pro Flächeneinheit. **Bild 2.35** zeigt eine MBBA-Schicht mit gestiegener Zahl der Disklinationsdipole nach einem Schervorgang.



**Bild 2.35:** "Schlierentextur" in MBBA, bestehend aus  $s = |1|$  "integer" Keildisklinationen zwischen gekreuzten Polarisatoren in Normallage (Dunkelstellung).

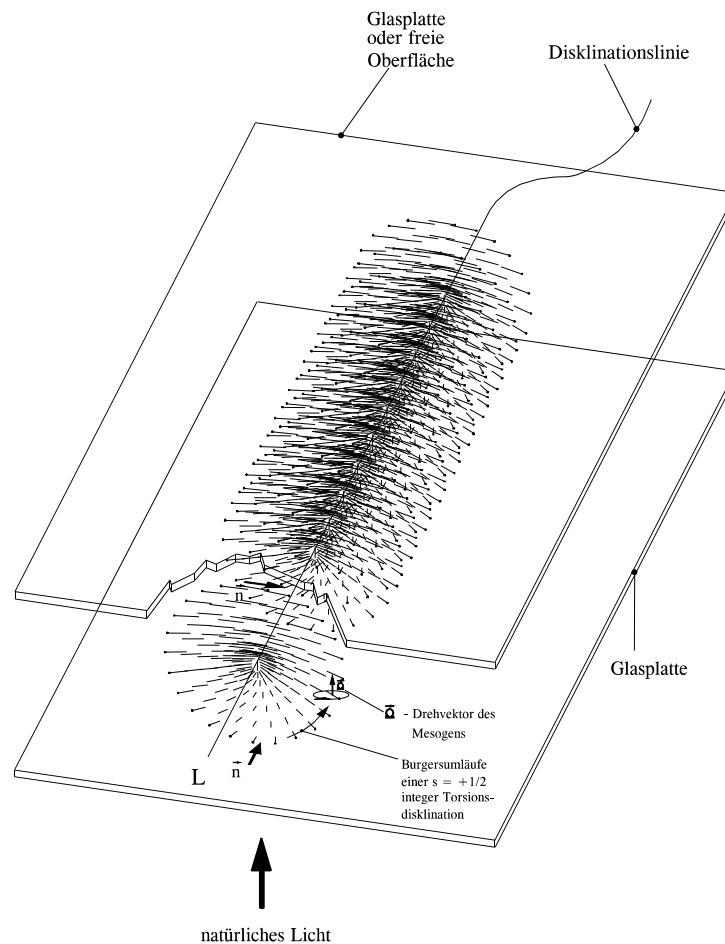
Eine derartige Textur wird als **Schlieren-Textur** (Friedel, 1922) der nematischen Flüssigkeit bezeichnet. Sie relaxiert über der Zeit durch Koaleszenz benachbarter Disklinationen, die Zahl der Disklinationslinien pro Fläche nimmt ab bis sich eine stabile Gleichgewichtstextur mit wenigen, voneinander weit entfernten Disklinationsdipolen einstellt.

### 2.3.3 Torsionsdisklinationen in natürlichem und in linear-polarisiertem Licht

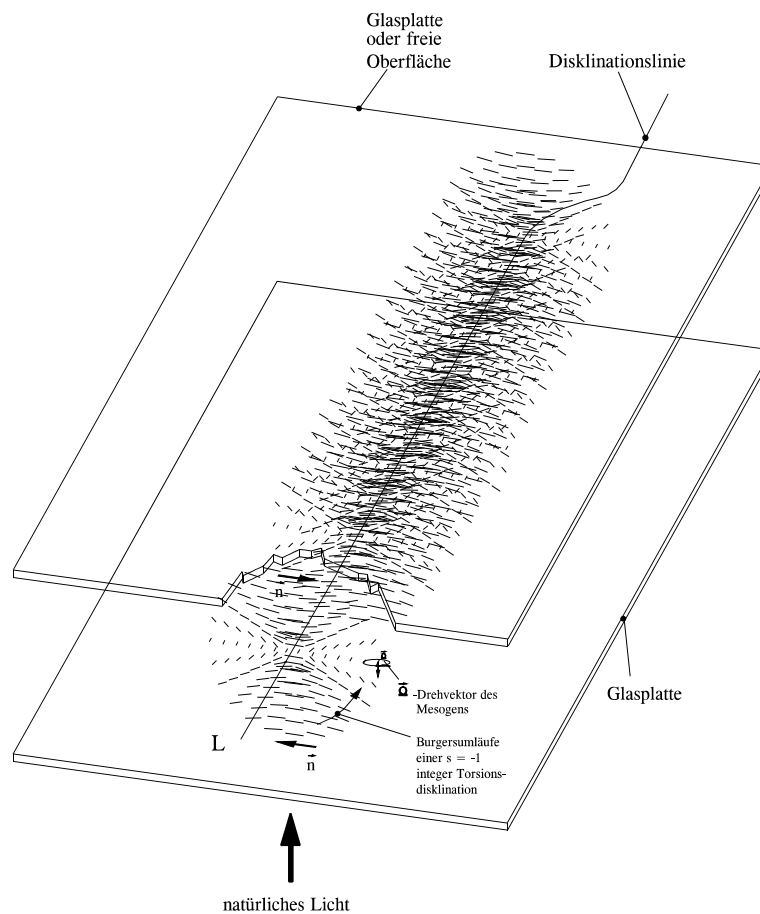
Planare Torsionsdisklinationen sind die charakteristischen Merkmale einer nematisch-flüssigkristallinen Substanz in dem Volumen dickerer (d. h. größer  $100\mu\text{m}$  dicker) Schichten. Der Drehvektor  $\vec{Q}$  der Mesogene steht, gemäß der Darstellung im **Bild 2.12**, jetzt senkrecht zu der Disklinationslinie  $L$ , die Disklinationsstärke  $s$  wird jedoch wieder durch Zahl und Drehsinn der Drehung der Mesogene, bezogen auf den Drehsinn des Burgers-Umlaufes um  $L$  festgelegt. Der Kern einer planaren, topologisch und energetisch stabilen  $s = |1/2|$ - "integer" Torsionsdisklination enthält die topologische Barriere, die das "Flüchten" der Mesogene in Richtung der Linie  $L$  verhindert (siehe **Abschnitt 2.2.7.3**). Die Umgebung des Kerns erscheint durch diese Singularität des Direktorfeldes bereits beim Durchstrahlen der Schicht mit natürlichem Licht stark lichtstreuend.

Torsionsdisklinationen bilden im Inneren einer dicken flüssigkristallinen Schicht makroskopisch ausgedehnte, dreidimensionale geschlossene Schleifen. Unabhängig von der Verankerung der Mesogene an den die Schicht begrenzenden Flächen (homeotrope Verankerung an der freien Oberfläche eines nematischen Tropfens oder planare Verankerung an einer unbehandelten Glasplatte) liegen die Disklinationslinien  $L$  im Probeninneren zu diesen Begrenzungsflächen parallel orientiert. Gemäß der Darstellung in den **Bildern 2.36a,b** streuen die (im Bild stark vergrößerten) Kernbereiche des als Gerade dargestellten Stückes einer Torsionsdisklinationslinie das natürliche oder das linear polarisierte Licht durch die Schicht.

a.)



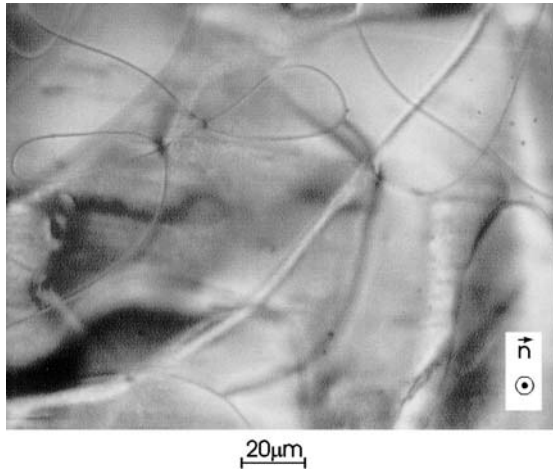
b.)



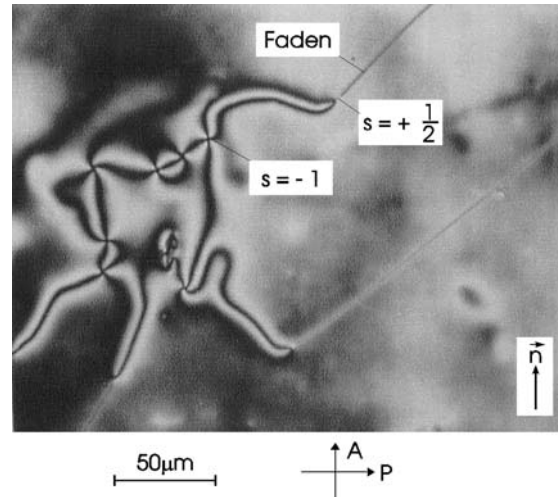
**Bilder 2.36a,b:** *Optisches Erscheinungsbild einer*  
 a.)  $s = +1/2$ - "integer" und einer  
 b.)  $s = -1$ - "integer" Torsionsdisklination  
 in dicken Schichten nematischer Flüssigkeiten in natürlichem Licht.

Die Disklinationslinien erscheinen demgemäß als dunkle Fäden im Strahlengang eines Durchlichtmikroskopes. Eine Verschiebung der Begrenzungsflächen (z. B. zwei Glasplatten) parallel zueinander führt zu beträchtlichem Anstieg der Zahl der geschlossene Schleifen bildenden Fäden unter dem Schereinfluss, die sogenannte Linientextur (englisch: "thread texture") bildet sich aus. **Bild 2.37** zeigt die Linientextur in einem flüssigkristallinen MBBA-Tropfen mit freier Oberfläche (homeotrope Verankerung der Mesogene). Die dunklen Fäden sind gegenüber der Polarisationsrichtung des Polarisators unempfindlich.

Häufig sind die dunklen, dünnen Fäden mit dicken, von der Polarisationsrichtung abhängigen hell oder dunkel erscheinenden kurzen Fäden verbunden bzw. "überbrückt". Die dicken Fäden verkörpern topologisch nicht stabile  $|s|=1$ - "integer" Torsionsdisklinationen, die durch Flüchten der Mesogene in Richtung der Linie  $L$  über die Zeit verschwinden bzw. relaxieren. Auch die Zahl der topologisch stabilen Disklinationen pro Flächeneinheit nimmt im Ruhezustand mit der Zeit ab, die Linientextur relaxiert zu einzelnen, isolierten, geschlossenen Schleifen.



**Bild 2.37:** "Linientextur" in einem MBBA-Tropfen mit freier Oberfläche in natürlichem Licht.



**Bild 2.38:** Koexistenz von "Schlieren"- und Fadentextur in einem MBBA-Tropfen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

**Bild 2.38** zeigt Keildisklinationen an der Oberfläche eines Deckglases (planare Verankerung der Mesogene) kombiniert mit dünnen Fäden im Inneren des flüssigkristallinen Films zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die Kombination einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination mit einer  $s = +1/2$ - "integer" Torsionsdisklination zu einer  $s = -1$ - "integer" Keildisklination in dem Disklinationsdipol belegt die topologische Äquivalenz von Disklinationen gleicher Stärke und deren Möglichkeit sich zu einer Disklination mit höherer Stärke gemäß der Multiplikationsregel in **Tabelle 2.1** zu koalieren. Eine detaillierte optische Analyse des scherinduzierten Verhaltens der Linientextur in MBBA wurde von Graziano und Mackley, 1984a mit einem speziell für diesen Zweck entwickelten Scherapparat durchgeführt.



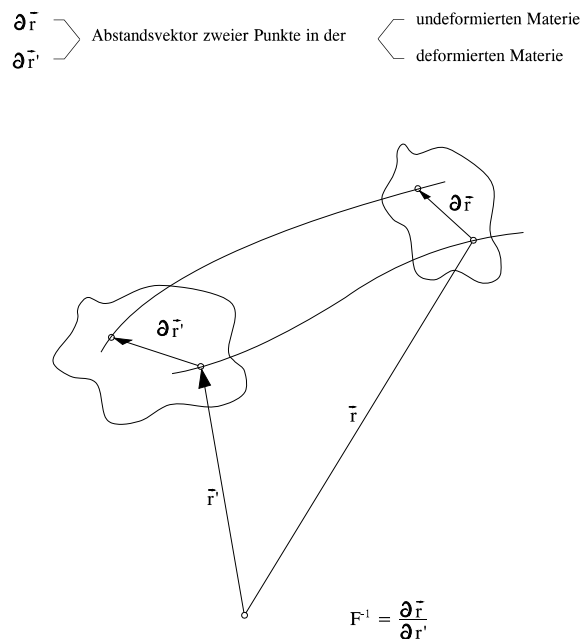
### 3. Makroskopische Deformationen in flüssigkristallinen Substanzen

Die Bewegung der Moleküle eines fließenden Kontinuums wird durch die Strömungsform bzw. durch die darin auftretenden makroskopischen Deformationen und durch die molekularen Wechselwirkungsmechanismen determiniert, wobei Gestalt, Symmetrie und Konzentration der Moleküle sowie die zwischen ihnen wirkenden Dispersionskräfte eine wesentliche Rolle für diese Mechanismen spielen. Die eingprägten makroskopischen Deformationen ändern die Symmetrie eines strömenden anisotropen Kontinuums gegenüber dem ruhenden im Gleichgewicht. So wird die globale, orientierungsbedingte Ordnung einer nematisch-flüssigkristallinen Substanz durch Scherung oder Dehnung neu organisiert, begleitet von Nukleierung bzw. Eliminierung von Defekten. Das kontinuumsmechanische Problem bei der Strömung flüssigkristalliner Substanzen resultiert daraus, dass die makroskopischen Deformationsvorgänge **mikroskopische Verzerrungen** und **Versetzungen** des geordneten Molekularfeldes induzieren, die nicht notwendigerweise affin mit den Deformationen ablaufen und abhängig von den Symmetrieelementen der nematischen Mesophase, zur Ausbildung spezifischer Disklinationen und Texturen führen. Das nun folgende Kapitel behandelt eine Gegenüberstellung affiner und nichtaffiner Deformationen in Polymerschmelzen sowie die Nukleierung und/oder Auflösung von Disklinationen und Texturen in anisotropen flüssigkristallinen Schmelzen.

### 3.1 Makroskopische Deformationen in einem Kontinuum

Der Ausgangspunkt der Bildung einer konstitutiven Modellgleichung für die Strömung makromolekularer Flüssigkeiten ist die Definition eines mit den im Kontinuum festgelegten makroskopischen Deformationen korrespondierenden lokalen, mikroskopischen Deformations- bzw. Verformungsmaßes, wobei es im wesentlichen auf die Gestalt und die Beweglichkeit der Makromoleküle in der Flüssigkeit ankommt.

Makroskopische Deformationen manifestieren sich in der Materie, wie in **Bild 3.1** schematisch dargestellt ist, als Längenänderung eines Abstandsvektors zweier materieller Punkte.



**Bild 3.1:** Definition des Deformationsgradiententensors in einem Kontinuum.

Definiert man für den undeformierten Zustand der Materie den Ortsvektor  $\vec{r}$  und für den aktuellen deformierten Zustand  $\vec{r}'$ , so lassen sich die infinitesimalen Änderungen dieser beiden Vektoren  $\partial \vec{r}$  und  $\partial \vec{r}'$  als Abstand zweier materieller Punkte festlegen und gemäß dem Transformationsgesetz

$$\partial \vec{r} = \underline{F}^{-1} \cdot \partial \vec{r}' \quad (3.1)$$

stetig und bijektiv aufeinander abbilden, wobei der Dyade  $\underline{F}^{-1}$  für den unsymmetrischen Deformationsgradiententensor steht. Ändert sich der Deformationszustand der Materie mit der Zeit, so kann die zeitliche Änderung des Deformationsgradiententensors wie folgt berechnet werden:

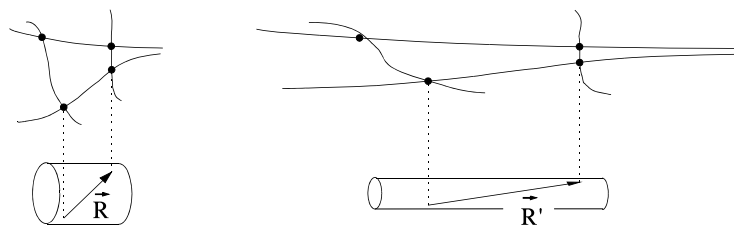
$$\frac{\partial}{\partial t} (\underline{F}^{-1}) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}'} \right) = \frac{\partial}{\partial \vec{r}'} \left( \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \right) = \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}'} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}'} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{r}} = \underline{F}^{-1} \cdot \text{grad} \vec{v} \quad , \quad (3.2)$$

wobei der Dyade  $\text{grad } \vec{v}$  für den Geschwindigkeitsgradiententensor in einem fließenden Kontinuum steht.

Das stetige und bijektive Abbildungsgesetz in Gl. (3.1) ist das Grundprinzip für die Beschreibung von Verformungen bzw. Deformationen in einem Kontinuum und bildet den Ausgangspunkt für die Betrachtung makroskopischer Deformationen in isotropen und in anisotropen Flüssigkeiten.

### 3.1.1 Affine Deformation flexibler Makromoleküle in einem Polymernetzwerk

Die in allen Richtungen beweglichen, flexiblen Makromoleküle in verdünnten Polymerlösungen und in Polymerschmelzen werden bei makroskopischen Deformationen **affin** deformiert (Larson, 1983). **Bild 3.2** verdeutlicht die affine Deformation flexibler Makromoleküle.



$$\vec{R} = E^{-1} \cdot \vec{R}'$$

**Bild 3.2:** Affine Deformation flexibler Makromoleküle in Polymerlösungen und Polymerschmelzen (Larson, 1983).

Die freien Kettenendpunkte verbindenden lokalen Abstandsvektoren  $R$  und  $R'$  ändern sich in gleicher Weise wie die Abstandsvektoren  $\partial \vec{r}$  und  $\partial \vec{r}'$  zweier materieller Punkte des Kontinuums bei makroskopischen Deformationen. Unter dieser Voraussetzung gilt das stetige und bijektive Abbildungsgesetz aus Gl. (3.1) für die Abstandsvektoren der Kettenendpunkte  $R$  und  $R'$  gemäß der Gleichung

$$\vec{R} = \underline{F}^{-1} \cdot \vec{R}' \quad . \quad (3.3)$$

Die zeitliche Ableitung des Abstandsvektors  $R$  der Kettenendpunkte lautet völlig analog zu der Gl. (3.2):

$$\frac{\partial \vec{R}}{\partial t} = \vec{R} \cdot \text{grad } \vec{v} \quad . \quad (3.4)$$

Der unsymmetrische Geschwindigkeitsgradiententensor  $\text{grad } \vec{v}$  in Gl. (3.4) (o. Gl. (3.2)) kann in einen symmetrischen Deformationsgeschwindigkeitstensor  $\underline{D}$  und in einen antisymmetrischen Drehgeschwindigkeitstensor  $\underline{W}$  aufgeteilt werden (Fritz, 1984):

$$\text{grad } \vec{v} = \underline{D} + \underline{W} \quad . \quad (3.5)$$

Gl. (3.4) (mit der Aufteilung in Gl. (3.5)) zeigt, dass sich eine zeitliche Änderung des Abstandsvektors der Kettenendpunkte im allgemeinen aus einer echten Formänderung entsprechend  $\underline{D}$  und aus einer Drehung entsprechend  $\underline{W}$  zusammensetzt, wobei nur die Formänderung einen Beitrag zu dem im Kontinuum vorherrschenden Spannungszustand leistet (Larson, 1983, Wagner, 1988).

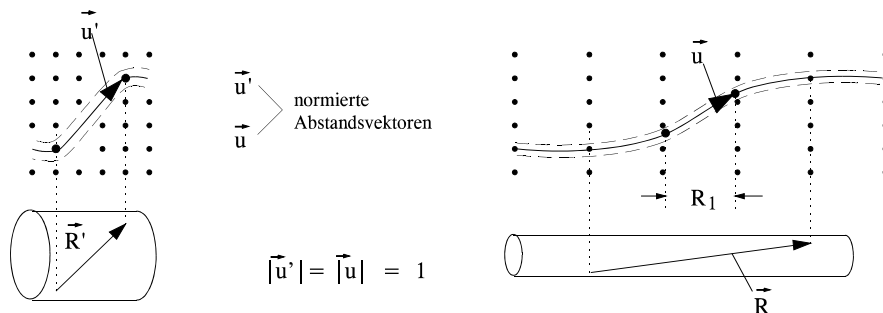
Die Normierung des Abstandsvektors  $R$  der Kettenendpunkte mit  $|R|$  lässt sich in Gl. (3.4) einführen. Man erhält den Ausdruck mit dem Einheitsvektor  $\vec{u} = R/|R|$  zu

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{u} \cdot \text{grad } \vec{v} \quad , \quad (3.6)$$

wobei  $\vec{u}$  dann dem Orientierungsvektor bzw. dem Direktor der Verbindungslinie der Kettenendpunkte entspricht.

### 3.1.2 Nicht-affine Deformation eines aus steifen Stäbchen bestehenden Kontinuums

Die lokalen makroskopischen Deformationen in einem aus starren Stäbchenmolekülen bestehenden anisotropen Molekülverbandes verlaufen nicht notwendigerweise vollständig affin mit den makroskopischen Deformation der als Kontinuum betrachteten anisotropen Flüssigkeit. Das in Gl. (3.1) postulierte stetige und bijektive Abbildungsgesetz für die Änderung der Abstandsvektoren in dem Kontinuum muss für die Beschreibung der lokalen Änderung der Orientierungsrichtung und der Position der Stäbchenmoleküle durch geeignet gewählte zusätzliche Annahmen modifiziert werden. Die Formulierung dieses Abbildungsgesetzes erfolgt in zwei Schritten, gemäß der schematischen Darstellung im **Bild 3.3**.



$$\vec{R} = a \mathbf{E}^{-1} \cdot \vec{u}'$$

**Bild 3.3:** Nicht-affine Deformation eines aus starren Stäbchen bestehenden Kontinuums (Larson, 1983).

Zunächst wird eine fiktive Längenänderung des Abstandsvektors  $R'$  gemäß dem für affine Deformationen zu Grunde gelegten Abbildungsgesetz in Gl. (3.3) angenommen. Der so erhaltene, gestreckte Abstandsvektor  $R$  muss sich in einem zweiten Schritt spontan auf die Ausgangslänge  $|R'|$  zusammenziehen (Retraktion von  $R$  auf  $R'$ ). Der Abstandsvektor in dem undeformierten Ausgangszustand des anisotropen Kontinuums lautet

$$\vec{R}' = a \vec{u}' \quad , \quad (3.7)$$

wobei  $a$  ein beliebiger konstanter Faktor und  $\vec{u}'$  der mit  $R'$  kollineare Einheitsvektor sind (Wagner und Geiger, 1997). Für die affine Deformation gilt zunächst unter Berücksichtigung der Gl. (3.7) die Transformationsgleichung:

$$\vec{R} = \underline{F}^{-1} \cdot \vec{R}' = a \underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}' \quad . \quad (3.8)$$

Der Betrag des Vektors  $\underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}'$  auf der rechten Seite der Gl. (3.8) wird als Normierungsfaktor festgelegt und der Abstandsvektor  $R$  gemäß der Gleichung

$$\frac{\vec{R}}{|\underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}'|} = a \frac{\underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}'}{|\underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}'|} = a \vec{u} \quad (3.9)$$

normiert. Mit diesem Normierungsschritt ist die Retraktion des Abstandsvektors auf die Länge des Abstandsvektors  $R$  in undeformiertem Zustand vollzogen.

Der Einheitsvektor  $\vec{u}$ , den man z. B. mit dem Direktor der nematisch-mesomorphen Phase identifizieren kann, ändert seine Position und Orientierung in dem fließenden Kontinuum. Die zeitliche Änderung von  $\vec{u}$  kann man dann direkt mit der Normierungsgleichung (3.9) umrechnen. Man erhält:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{\frac{\partial \underline{F}^{-1}}{\partial t} \cdot \vec{u} |\underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}'| - \underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}' \frac{\partial |\underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}'|}{\partial t}}{(\underline{F}^{-1} \cdot \vec{u}')^2} \quad . \quad (3.10)$$

Die zeitliche Ableitung des Betrages eines beliebigen Vektors  $\vec{p}$  lässt sich mit folgender Identität berechnen:

$$\frac{\partial |\vec{p}|}{\partial t} = \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|} \frac{\partial \vec{p}}{\partial t} \quad . \quad (3.11)$$

Unter Berücksichtigung der Identität in Gl. (3.11) für den Einheitsvektor  $\vec{u}$ , sowie der Gl. (3.2) erhält man aus Gl. (3.10) den Ausdruck

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{u} \cdot \text{grad } \vec{v} - (\vec{u} \cdot \text{grad } \vec{v} \cdot \vec{u}) \cdot \vec{u} \quad . \quad (3.12)$$

Der mit  $\bar{u}$  kolineare Anteil von  $\partial\bar{u}/\partial t$  ist derjenige Korrekturterm mit dem  $|\partial\bar{u}/\partial t|$  seine Länge beibehält, entsprechend der Annahme eines starren, nicht verstreckbaren Stäbchenmoleküls. Somit ist die nicht-affine Deformation eines aus Stäbchen bestehenden Kontinuums in Gl. (3.12) formuliert. Der schiefssymmetrische Anteil von  $\text{grad } \bar{v}$  - der Drehgeschwindigkeits-tensor  $\underline{W}$  aus Gl. (3.5) - hat keinen Beitrag zu dem Korrekturterm in Gl. (3.12), so dass  $\underline{D}$  statt  $\text{grad } \bar{v}$  in diesen Term eingesetzt werden darf. Man erhält dann die von Larson (1984) bzw. Marrucci (1990) angegebene Form der nicht-affinen Deformationen in anisotropen Flüssigkeiten zu

$$\frac{\partial\bar{u}}{\partial t} = \bar{u} \cdot \text{grad } \bar{v} - (\bar{u} \cdot \underline{D} \cdot \bar{u}) \cdot \bar{u} \quad . \quad (3.13)$$

Das in Gl. (3.13) (bzw. Gl. (3.12)) zugrundegelegte Deformationsmaß ist die Grundlage aller konvektiven, molekuldynamischen Modelle für anisotrope Flüssigkeiten.

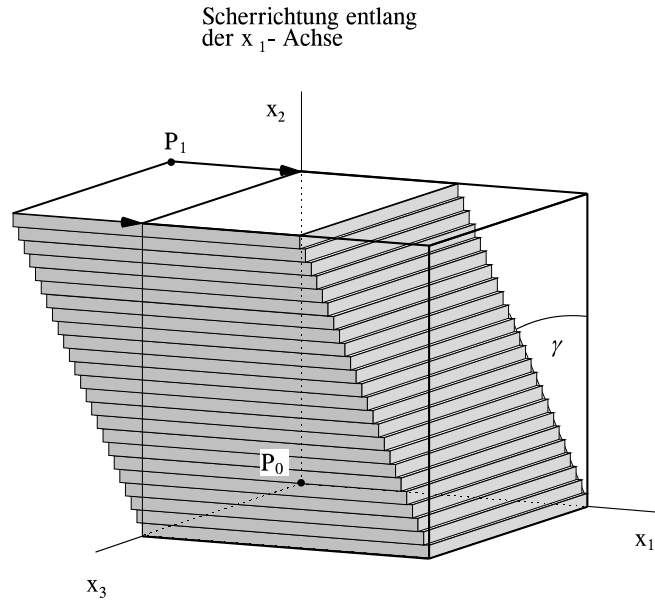
### 3.2 Orientierung steifer Stäbchen im dreidimensionalen Raum unter dem Einfluss makroskopischer Deformationen

Das im **Abschnitt 3.1.2** definierte, nicht-affine Deformationsmaß bzw. dessen zeitliche Ableitung (siehe Gln. (3.9) und (3.12)) gestatten die Berechnung der räumlichen Orientierung starrer Stäbchenmoleküle in einem anisotropen Kontinuum, wobei der lokale Orientierungszustand der Stäbchen durch zwei Drehwinkel und deren zeitliche Ableitung festgelegt wird. Eine wichtige Voraussetzung dieser Berechnungen ist die geeignete Wahl der an der Symmetrie der makroskopischen Deformationen des Kontinuums **und** an der Symmetrie der anisotropen Mesophase angepassten Drehwinkel der Stäbchenmoleküle. Die nun folgenden vier Beispiele sollen zeigen, in welcher Weise einfache Scherung, biaxiale, uniaxiale und planare-Dehnung den dreidimensionalen Orientierungszustand der Stäbchenmoleküle in der nematischen Mesophase beeinflussen.

#### 3.2.1 Einfache Scherung

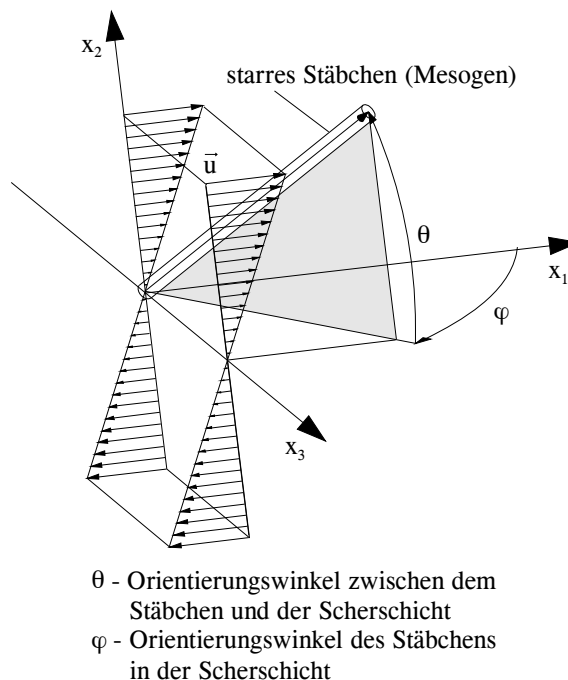
Die für die rheologische Charakterisierung eines Kontinuums wichtigste Strömungsform ist die stationäre Scher- bzw. Schichtenströmung. Eine Scherströmung wird, gemäß der Skizze in **Bild 3.4**, durch die Relativverschiebung von infinitesimal dünnen, parallelen Flüssigkeitsschichten in Scherrichtung modelliert.

Diese Schichten bilden die Symmetrieebene der einfachen Scherung im Kontinuum. Die Scherebene in der Scherströmung wird hingegen durch die Scher- und die Gradientenrichtung (in der die Dicke der dünnen parallelen Flüssigkeitsschichten gemessen wird) festgelegt. Die dritte, zu der Scher- und Gradientenrichtung orthogonale Richtung in der Scherschicht wird als indifferente Richtung bezeichnet, da in dieser Richtung keine Verschiebung der parallelen Schichten stattfindet. Bezüglich dieser Achse ist die Scherströmung punktsymmetrisch; im kristallographischen Sinne hat sie die Symmetrie  $C_2$ ; d. h. Drehungen um die Symmetrieachse mit den Winkeln  $\pi$  und  $2\pi$  sind möglich, jedoch keine Spiegelungen.



**Bild 3.4:** Modell für die stationäre Scherströmung (Fritz, 1984).

Die dreidimensionale Orientierung der starren Stäbchen (Mesogenen) einer flüssigkristallinen Substanz in der Scherströmung wird, wie in **Bild 3.5** dargestellt, mit dem Winkel  $\theta$  zwischen dem Mesogen und der Scherschicht und dem Winkel  $\varphi$  zwischen der Projektion des Stäbchens in der Scherschicht und der Scherrichtung definiert.



**Bild 3.5:** Dreidimensionale Orientierung eines starren Stäbchens in der stationären Scherströmung.

Der Mesogen wird mit dem Einheitsvektor  $\vec{u}$  identifiziert, dessen Koordinaten mit  $\theta$  und  $\varphi$  gemäß den Gleichungen

$$u_1 = \cos \theta \cos \varphi \quad , \quad (3.14)$$

$$u_2 = \sin \theta \quad \text{und} \quad (3.15)$$

$$u_3 = \cos \theta \sin \varphi \quad (3.16)$$

in dem mitbewegten kartesischen Koordinatensystem definiert sind. Der Geschwindigkeitsgradiententensor in der Scherströmung lautet

$$\mathbf{grad} \vec{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.17)$$

Die zeitliche Änderung des Einheitsvektors  $\vec{u}$  kann auf zwei Wegen berechnet werden. Sie wird einerseits mit der zeitlichen Änderung der beiden Orientierungswinkel  $\theta$  und  $\varphi$  des Stäbchens ermittelt. Die Ableitung der Komponentengleichungen (3.14)-(3.16) von  $\vec{u}$  nach der Zeit ergibt

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \begin{pmatrix} -\sin \theta \cos \varphi \dot{\theta} - \cos \theta \sin \varphi \dot{\varphi} \\ \cos \theta \dot{\theta} \\ -\sin \theta \sin \varphi \dot{\theta} + \cos \theta \cos \varphi \dot{\varphi} \end{pmatrix} . \quad (3.18)$$

Andererseits erhält man  $\partial \vec{u} / \partial t$  mit der Definitionsgleichung (3.12) der nicht-affinen Deformation starrer Stäbchen in der Scherströmung zu:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \begin{pmatrix} \sin \theta (1 - \cos^2 \theta \cos^2 \varphi) \\ -\sin^2 \theta \cos \theta \cos \varphi \\ -\sin \theta \cos^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi \end{pmatrix} \dot{\gamma} . \quad (3.19)$$

Der Vergleich der Komponenten von  $\partial \vec{u} / \partial t$  aus den Gln. (3.18) und (3.19) ergibt die zeitliche Änderung der beiden Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  zu

$$\dot{\theta} = -\sin^2 \theta \cos \varphi \dot{\gamma} \quad \text{und} \quad (3.20)$$

$$\dot{\varphi} = -\tan \theta \sin \varphi \dot{\gamma} . \quad (3.21)$$

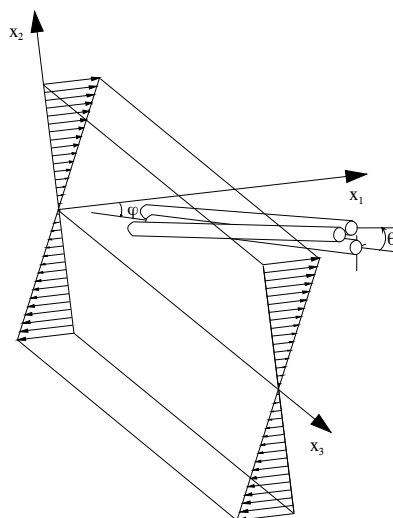


Die Gln. (3.20) und (3.21) zeigen, welchen Einfluss die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  in der Scherströmung auf den zum Beobachtungszeitpunkt vorliegenden Orientierungszustand der starren Stäbchen ausübt. Wenn die Orientierungsvorgänge der Stäbchen im wesentlichen in der Scherebene zweidimensional ablaufen, d. h.  $\varphi=0$  und somit aus Gl. (3.21)  $\dot{\gamma}=0$  sind, so erhält man aus der Gl. (3.20)

$$\dot{\theta} = -\sin^2 \theta \dot{\gamma} \quad (3.22)$$

das Deformationsmaß, das den meisten zweidimensionalen Modellbetrachtungen zur Bildung einer konstitutiven Gleichung zugrundegelegt wird (Marrucci und Maffettone, 1995).

Bereits die im **Abschnitt 2.2.7** ausführlich erläuterten topologischen Eigenschaften der Liniendisklinationen in einer ruhenden LCP-Schmelze machen eine dreidimensionale Betrachtung der Direktororientierung in der Scherströmung erforderlich. Die dreidimensionale Direktorbewegung entspricht der lokalen Verzerrung des Direktorfeldes, wobei die energieelastischen Krümmungsverformungen Querbiegung, Torsion und Längsbiegung unterschiedliche Energiebeiträge haben. Die hohe Steifigkeit und das große Länge/Durchmesserverhältnis der Mesogene führt zu einer Frank'schen Elastizitätsanisotropie, die auch die energetische Stabilität von Disklination und Texturen entscheidend beeinflussen. So ist die Torsion bei LCP's mit sehr langen Mesogenen eine energetisch wesentlich günstigere Krümmungsverformung als die Quer- oder die Längsbiegung (siehe **Abschnitt 2.1.1**). Die zeitlichen Änderungen der beiden Orientierungswinkel  $\theta$  und  $\varphi$  werden demnach nicht nur von dem lokalen Orientierungszustand der einzelnen Mesogene, sondern auch von den in der Scherströmung erzwungenen Krümmungsverformungen des Direktorfeldes in der Umgebung der Mesogene entscheidend beeinflusst. Eine rein zweidimensionale Betrachtung der Orientierungsvorgänge in der Scherebene würde bedeuten, dass nur die Krümmungsverformungen Quer- und Längsbiegung, jedoch keine Torsion beim Verzerren des Direktorfeldes auftreten. Lässt man hingegen eine dreidimensionale Orientierung der Mesogene zu, so sind alle drei Krümmungsverformungen bei der Verzerrung des Direktorfeldes in der Scherströmung einbezogen.



**Bild 3.6:** Starre Mesogene in der Scherschicht der Scherströmung.

**Bild 3.6** zeigt zwei benachbarte lange Mesogene z. B. mit einem Länge/Durchmesser-verhältnis  $L/d=100$ , die vollständig in Richtung des Direktors (nicht jedoch in Scherrichtung) orientiert sind.

Ein dritter Mesogen orientiere sich aus der Scherschicht zwischen den beiden parallelen Mesogenen gerade mit einem Winkel  $\theta$ , so dass

$$\tan \theta = \frac{d}{L} \quad (3.23)$$

gilt und der Winkel  $\varphi$  beliebig ist. Mit  $d/L=0,01$  kann  $\tan \theta \approx \sin \theta \approx \theta$  angenommen werden. Man erhält dann aus den Gln. (3.20) und (3.21) die Näherungsgleichungen:

$$\dot{\theta} \approx -\theta^2 \cos \varphi \dot{\gamma} \quad \text{und} \quad (3.24)$$

$$\dot{\varphi} \approx \theta \sin \varphi \dot{\gamma} \quad . \quad (3.25)$$

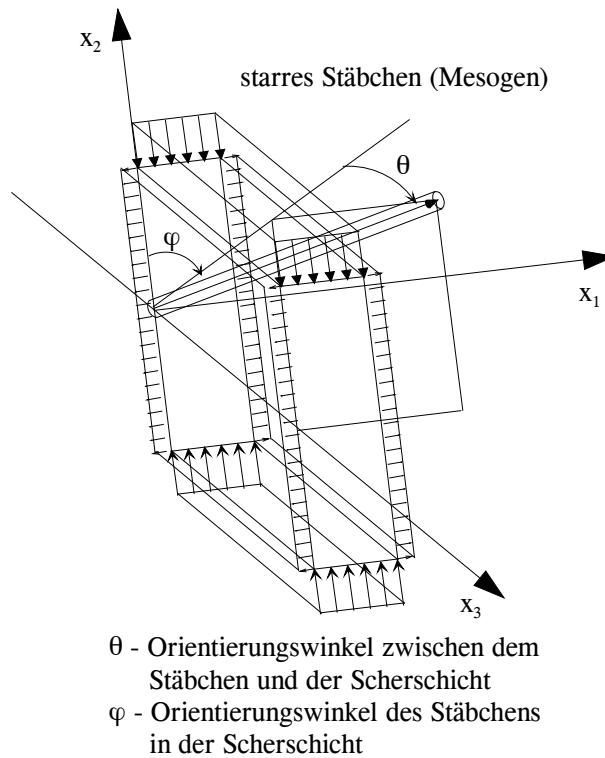
Der Quotient  $\dot{\varphi}/\dot{\theta}$  aus den Gln. (3.24) und (3.25)

$$\frac{\dot{\varphi}}{\dot{\theta}} = \frac{1}{\theta} \tan \varphi \quad (3.26)$$

ist für das Winkelintervall  $0 \leq \varphi \leq 0,01$  und für  $\theta=0,01$  kleiner als 1 und das Intervall  $0,01 \leq \varphi \leq \pi/2$  größer als 1. Die Mesogene orientieren sich demnach bei der energetisch günstigen Torsion leichter aus der Scherebene heraus, wenn der Orientierungswinkel  $\varphi \geq 0,01$  beträgt. Die Scherschicht ist somit diejenige Ebene, in der sich die Orientierungsvorgänge am leichtesten abspielen können und die starren Stäbchen drehen sich vorwiegend in dieser Schicht senkrecht zu der Gradientenrichtung.

### 3.2.2 Allgemeine biaxiale Dehnung

Obwohl die allgemeine biaxiale Dehnung für die Verarbeitung flüssigkristalliner Polymer-schmelzen keine wesentliche Rolle spielt, bildet sie den Ausgangspunkt für die Betrachtung der höher symmetrischen uniaxialen (Symmetriegruppe  $D_{\infty}$ ) und der planaren (Symmetriegruppe  $D_2$ ) Dehnströmungsformen. Die dreidimensionale Orientierung der starren Stäbchen in der biaxialen Dehnung wird, gemäß der Darstellung in **Bild 3.7**, mit dem Orientierungswinkel  $\theta$  zwischen dem Stäbchen und der Ebene senkrecht zur Verstreckrichtung  $x_1$  und dem Winkel  $\varphi$  zwischen der Projektion des Stäbchens und einer festen Richtung (z. B.  $x_2$ -Richtung) in der Ebene senkrecht zur Verstreckrichtung  $x_1$  definiert.



**Bild 3.7:** *Dreidimensionale Orientierung eines starren Stäbchens in der biaxialen Dehnströmung.*

Diese Wahl der beiden Orientierungswinkel  $\theta$  und  $\varphi$  berücksichtigt die spezifische Symmetrie der betrachteten Dehnströmungen bezüglich der Verstreckrichtung  $x_1$ . Ein Stäbchen (Mesogen) wird mit dem Einheitsvektor  $\vec{u}$  identifiziert, dessen Koordinaten mit den Winkeln  $\theta$  und  $\varphi$  jetzt gemäß den Gleichungen

$$u_1 = \sin \theta \quad , \quad (3.27)$$

$$u_2 = \cos \theta \cos \varphi \quad \text{und} \quad (3.28)$$

$$u_3 = \cos \theta \sin \varphi \quad (3.29)$$

in dem mitbewegten kartesischen Koordinatensystem definiert sind. Der Geschwindigkeitsgradiententensor in der allgemeinen biaxialen Dehnströmung einer inkompressiblen Substanz lautet

$$\text{grad } \vec{v} = \begin{pmatrix} \dot{\varepsilon}_1 & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\varepsilon}_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(\dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2) \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

mit den Dehngeschwindigkeiten  $\dot{\varepsilon}_1$  und  $\dot{\varepsilon}_2$ .

Für die Ermittlung der zeitlichen Änderung der beiden Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  werden die Komponenten des Einheitsvektors  $\vec{u}$  in den Gln. (3.27)-(3.29) nach der Zeit abgeleitet und mit den Komponentene der nicht-affinen Deformation starrer Stäbchen gemäß der Gl. (3.12) verglichen. Man erhält durch Vergleichen der entsprechenden Komponenten von  $\partial \vec{u} / \partial t$  die zeitliche Änderung der beiden Orientierungswinkel  $\theta$  und  $\varphi$  in Abhängigkeit von den beiden Dehngeschwindigkeiten  $\dot{\varepsilon}_1$  und  $\dot{\varepsilon}_2$  gemäß den Gleichungen

$$\dot{\theta} = \frac{1}{2} \sin 2\theta \left[ \frac{3}{2} \dot{\varepsilon}_1 - \cos 2\varphi \left( \frac{\dot{\varepsilon}_1}{2} + \dot{\varepsilon}_2 \right) \right] \quad \text{und} \quad (3.31)$$

$$\dot{\varphi} = -\sin 2\varphi \left( \frac{\dot{\varepsilon}_1}{2} + \dot{\varepsilon}_2 \right) \quad . \quad (3.32)$$

Basierend auf die Gln. (3.31) und (3.32) können nun die uniaxiale und die planare Dehnung analysiert werden.

### 3.2.3 Uniaxiale Dehnung

Die uniaxiale Dehnung besitzt die höchste Symmetrie unter den verschiedenen Dehnungen. Sie ist bezüglich der Verstreckrichtung  $x_1$  rotationssymmetrisch und in der Ebene senkrecht zur Verstreckrichtung ist sie folglich transversal isotrop. Setzt man für  $\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}$  und  $\dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_3 = -1/2 \cdot \dot{\varepsilon}$  in den Gln. (3.31) und (3.32) ein, so erhält man

$$\dot{\theta} = \frac{3}{4} \sin 2\theta \dot{\varepsilon} \quad \text{und} \quad (3.33)$$

$$\dot{\varphi} = 0 \quad . \quad (3.34)$$

Dabei entspricht die Winkelinvarianz bezüglich des Winkels  $\varphi$  in Gl. (3.33) und das Verschwinden von  $\dot{\varphi}$  (Gl. (3.34)) exakt dem transversal isotropen Charakter der uniaxialen

Dehnströmung. Die steifen Mesogene einer flüssigkristallinen Substanz orientieren sich in der uniaxialen Dehnung stets in Verstreckrichtung. Die uniaxiale Dehnung ist demnach eine Deformation, die die ursprüngliche Symmetrie der defektfreien nematischen Mesophase rekonstruiert und somit Defekte, in denen eine dreidimensionale Orientierung der Mesogene vorliegt, auf natürliche Weise eliminiert.

### 3.2.4 Planare Dehnung

Die Symmetrie der planaren Dehnung ist die gleiche wie die der allgemeinen biaxialen Dehnung. Der Unterschied zwischen diesen beiden Deformationen besteht lediglich darin, dass die dritte Dehnungskomponente  $\dot{\epsilon}_3 = (\dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2)$  bei der planaren Dehnung fehlt und somit  $\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}$  und  $\dot{\epsilon}_2 = -\dot{\epsilon}$  ist. Eingesetzt in die Gln. (3.31) und (3.32) erhält man

$$\dot{\theta} = \frac{1}{4} \sin 2\theta (3 + \cos 2\varphi) \dot{\epsilon} \quad \text{und} \quad (3.35)$$

$$\dot{\varphi} = \frac{1}{2} \sin 2\varphi \dot{\epsilon} \quad . \quad (3.36)$$

Die zeitliche Änderung  $\dot{\varphi}$  wird bei konstanter Dehngeschwindigkeit ausschließlich durch den Orientierungswinkel  $\varphi$  bestimmt, der Winkel  $\theta$  hat hingegen keinen Einfluss auf  $\dot{\varphi}$ .

#### 4. Fließverhalten von Hauptketten-LCP-Formmassen in Scher- und Dehnströmungen

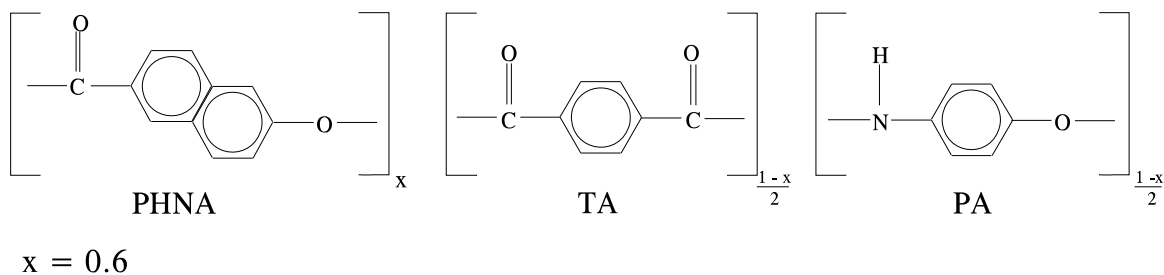
Bezugnehmend auf die Zielsetzung dieser Arbeit sollen diejenigen flüssigkristallinen Polymertypen (LCP), die in ihrer Hauptkette durch die steifen Mesogene eigenverstärkt der Werkstoffgruppe "Hochleistungskunststoffe" zuzuordnen sind, hinsichtlich ihres Fließverhaltens in Scher- und Dehnströmungen untersucht werden. Die thermoplastisch verarbeitbaren LCP-Typen zeigen besondere Fließverhalten sowohl unter Schereinfluss als auch unter dem Einfluss der uniaxialen und/oder planaren Dehnung. Wie bereits in **Kapitel 3** gezeigt wurde, werden die steifen Mesogene in der Hauptkette des LC-Polymers in der Scher- und Dehnströmung orientiert und die Mikrostruktur der anisotropen Schmelze scher- bzw. dehninduziert neu organisiert. Die jeweils zugrundeliegende Mikrostruktur determiniert dann das bei makroskopischen Deformationen beobachtete Fließverhalten der LCP-Schmelze.

Die Untersuchung des Fließverhaltens der anisotropen LCP-Schmelzen wird unter Zugrundelegung eines gezielt ausgewählten Polymers aus der Gruppe der kommerziell eingesetzten flüssigkristallinen Kunststoffe durchgeführt. Die Beschreibung des chemischen Aufbaus und der Struktur des Polymers, die phänomenologische Analyse des Fließverhaltens in der Scherströmung und die Untersuchung des Dehnverhaltens mittels des Rheotensversuches sollen ein umfassendes Bild über das Fließverhalten dieser LCP-Schmelze bei technologisch relevanten Strömungsformen, Deformationsgeschwindigkeiten und Spannungen geben.

## 4.1 Chemischer Aufbau, Strukturparameter und thermisches Verhalten einer markt-gängigen LCP-Formmasse

### 4.1.1 Strukturformel der steifen Mesogene in der Hauptkette

Das rheologisch zu charakterisierende LCP ist ein Mitglied der Vectra-Familie der Fa. Ticona (ehemals Hoechst Celanese) und wird als Vectra B 950 bezeichnet. Dieser Polyesteramid besteht, gemäß der Darstellung in **Bild 4.1**, zu 60% aus p-Hydroxynaphtholsäure (PHNA), zu 20% aus Terephthalsäure (TA) und ebenfalls zu 20% aus p-Aminophenol (PA).

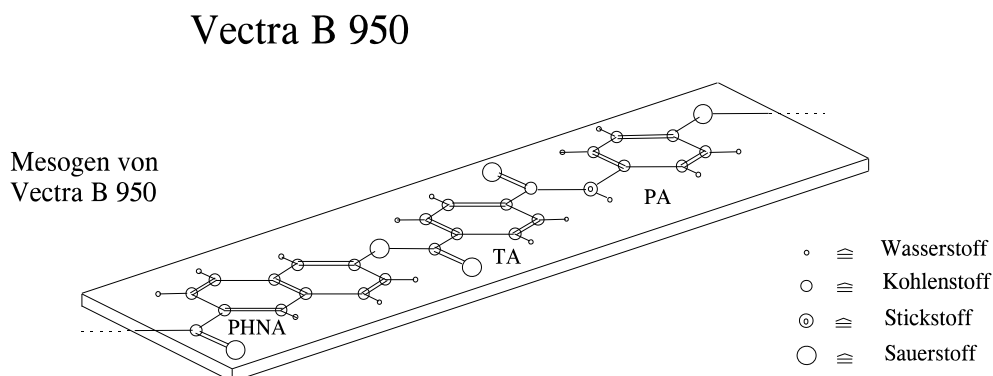


**Bild 4.1:** Strukturformel des Polyesteramids Vectra B 950 (N.N., 1995b).

PHNA erzeugt aufgrund des Doppelringes einen parallelen Versatz in der Hauptkette und gewährleistet somit die Senkung der Schmelztemperatur in einen für die thermoplastische Verarbeitung dieses Polymers zugänglichen Temperaturbereich.

### 4.1.2 Geometrie und Strukturparameter der Mesogene

Vectra B 950 ist aufgrund des vergleichsweise hohen Anteils von PHNA mit der versetzten Doppelringeinheit biaxial. **Bild 4.2** zeigt das Strukturmodell in Gestalt eines flachen, gestreckten Quaders bzw. einer Latte (De'Neve, 1993).



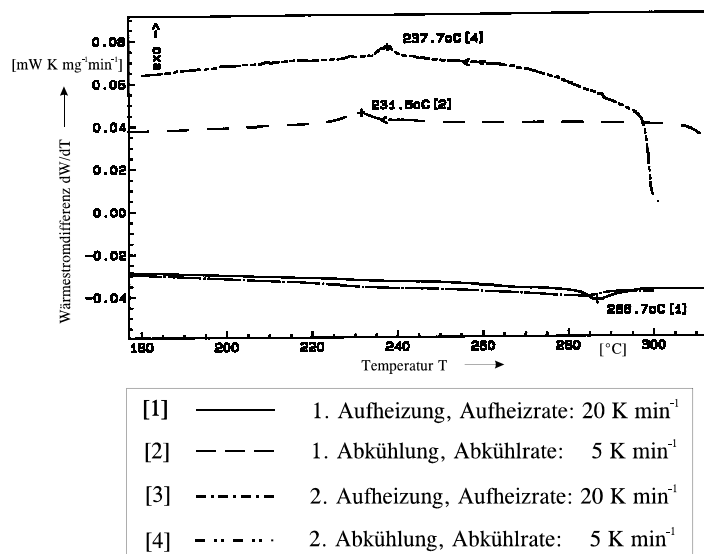
**Bild 4.2:** Lattengestalt der mesogenen Einheiten in Vectra B 950 (De'Neve, 1993).

Zugleich resultiert eine sehr hohe Steifigkeit des im **Bild 4.2** dargestellten Mesogens aus dem hohen PHNA-Anteil. Die mittlere Molmasse eines Monomers beträgt 128,4g/mol (Ixner, 1995). Da der Polymerisationsgrad flüssigkristalliner Polymere vergleichsweise niedrig ist und die massenmittlere Molmasse 20.000g/mol nicht überschreitet, kann man davon ausgehen, dass keine Verschlaufungen der Makromoleküle entstehen und somit das Verhalten der Schmelze bei makroskopischen Deformationen das energieelastische Verhalten gegenüber dem entropieelastischen dominiert.

Neben der massenmittleren Molmasse ist auch die auf die Dicke des lattenförmigen Mesogens bezogene Länge, (engl. aspect ratio), das energieelastische Verhalten der LCP-Schmelze bestimmender Strukturparameter. Bei einer Länge der längsten Kante der in **Bild 4.2** skizzierten Latte von ca. 200-500Å (De'Neve et al. 1992) und bei einer Dicke der Latte zwischen 3-5Å erhält man ein Länge/Dicke-Verhältnis größer als 100. Das Breite/Dicke-Verhältnis der steifen Latten liegt bei cca. 3-5 und repräsentiert eine ausgeprägte Biaxialität der Mesogene in der nematisch-mesomorphen Phase. Die Symmetrieelemente der biaxial nematisch-mesomorphen Phase sind im **Kapitel 1, Abschnitt 1.3.2** aufgelistet. Das große Länge/Dicke-Verhältnis **und** die Biaxialität der Mesogene führen zu einer großen **Frank'schen Elastizitätsanisotropie**, bei der, gemäß der Darstellung in **Bild 2.3**, die Querbiegung einen sehr viel höheren Energieeintrag als die Torsion- und die Längsbiegung erfordert. Durch das Fehlen ausreichend vieler freier Kettenenden ist dann diese Krümmungsverformung nicht mehr volumenkonservativ und die Wanderung der Versetzungen an den Kettenenden senkrecht zu der Biegelinie (Klettern) wird bei der Querbiegung sehr energieintensiv (siehe **Kapitel 5, Abschnitt 5.2.2.2**).

#### 4.1.3 Thermisches Verhalten der LCP-Formmasse

**Bild 4.3** zeigt die Wärmestromdifferenzkurven (DSC) bei zwei aufeinander folgenden Aufheizungen mit der Aufheizrate 20 Kmin<sup>-1</sup>.



**Bild 4.3:** Wärmestromdifferenzkurven (DSC) von Vectra B 950 bei der ersten und zweiten Aufheizung bzw. Abkühlung (Jacobsen, 1993).



Nach der ersten Aufheizung weist Vectra B 950 einen endothermen Peak korrespondierend zu einem Kristallitschmelzpunkt  $T_{m1}=283^{\circ}\text{C}$  in dem für die DSC-Untersuchungen verwendeten LCP-Granulat auf. Bei der zweiten Aufheizung verschiebt sich dieser Peak geringfügig zu der Temperatur  $T_{m2}=286^{\circ}\text{C}$  hin. Diese Verschiebung von  $T_m$  resultiert aus der thermisch/mechanischen Vorbehandlung des Granulates, die zur Entstehung hochschmelzender Kristallite mit der Schmelztemperatur  $T_{m2}=286^{\circ}\text{C}$  führt (Jacobsen, 1993). Die Kristallisationstemperatur  $T_p$  liegt nach beiden Abkühlversuchen reproduzierbar bei  $T_p=240^{\circ}\text{C}$ . In dem verhältnismäßig weiten Temperaturbereich zwischen  $T_p$  und  $T_{m2}$  liegt die untersuchte LCP-Formmasse als unterkühlte Schmelze vor. Oberhalb von  $T_{m2}$  ist die Formmasse vollständig aufgeschmolzen und die Schmelze befindet sich in der nematisch-mesomorphen Phase. Eine Klärtemperatur  $T_c$  konnte nicht ermittelt werden, da sich das Polymer bereits oberhalb  $350^{\circ}\text{C}$  zersetzt und bis zu dieser Temperatur kein den nematisch/isotropen Phasenübergang kennzeichnender endothermer Peak feststellbar war.

## 4.2 Phänomenologische Analyse des Fließverhaltens der LCP-Formmasse in der Scherströmung

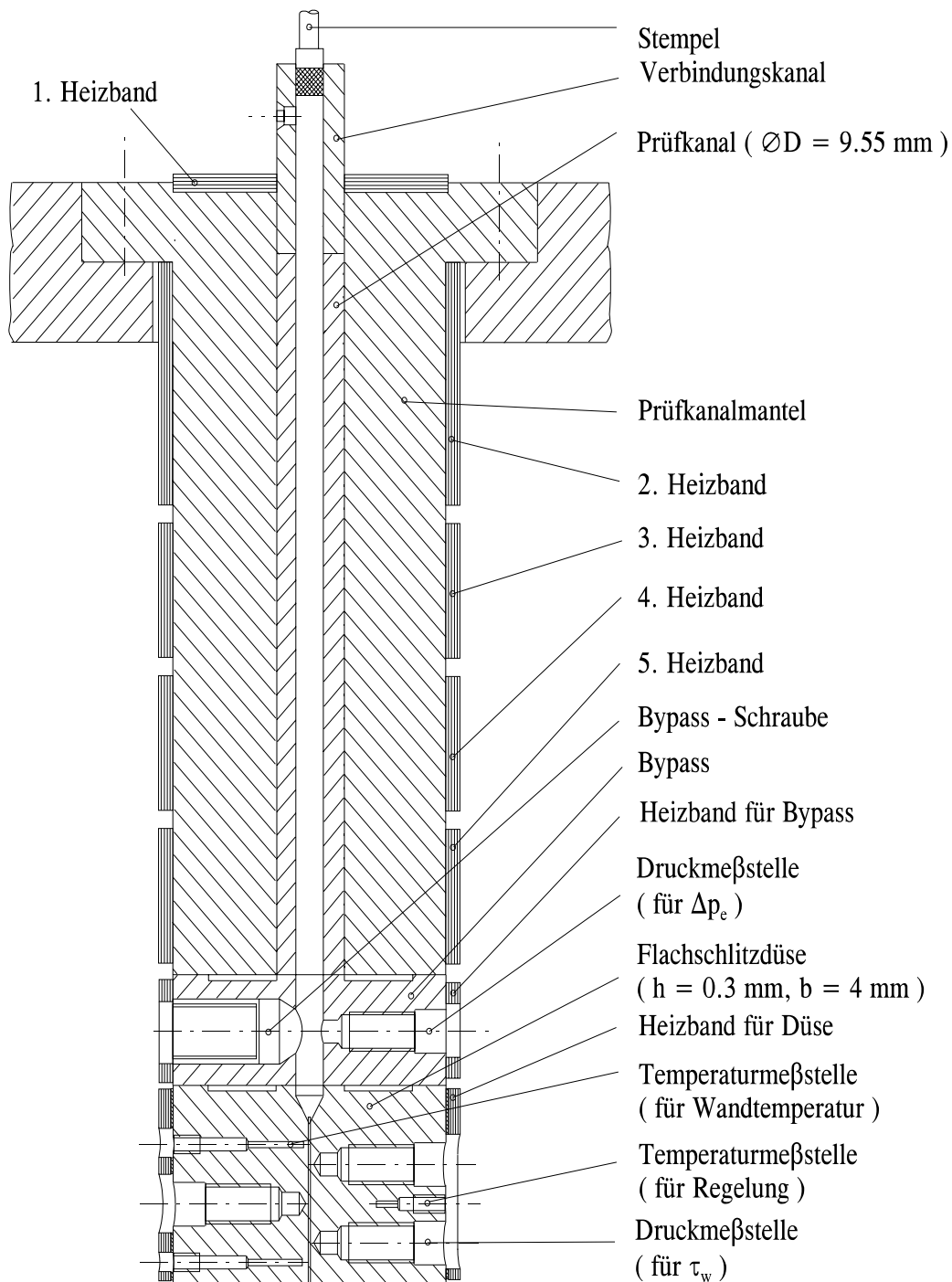
Die flüssigkristalline Formmasse Vectra B 950 wird mit konventionellen Verarbeitungsmaschinen (Extruder, Spritzgießmaschine) thermoplastisch verarbeitet. Die wichtigste Strömungsform bei den thermoplastischen Verarbeitungsverfahren ist die Scherströmung. Dabei liegen die verarbeitungsrelevanten Schergeschwindigkeiten zwischen  $1-10.000\text{s}^{-1}$ . Deshalb wird die rheologische Charakterisierung der oben genannten Formmasse in einer Druckströmung mit Hilfe des Hochdruck-Kapillarrheometers vorgenommen. Die Aufnahme einer Fließkurve mit dem Kapillarrheometer bildet den ersten Schritt der Charakterisierung einer Schmelze unter weitgehend verarbeitungsrelevanten Versuchsbedingungen. Das bei diesen Versuchen beobachtete und messtechnisch verifizierte Fließverhalten der Schmelze gibt entscheidende Hinweise auf die Bewegung und Deformation komplexer, anisotroper Strukturen wie sie bei flüssigkristallinen Polymeren vorliegen. Aus diesem Grund wird zunächst eine rein phänomenologische Analyse des komplexen Fließverhaltens der ausgewählten LCP-Formmasse vorgenommen. Dabei werden die Viskositätsfunktion mechanisch/thermisch unbehandelter und unter definierten Bedingungen mechanisch/thermisch vorbehandelter Strukturen ermittelt, die simultan mit der Viskosität gemessenen Einlaufdruckverluste ausgewertet und diese Ergebnisse detailliert analysiert. Ferner wird ein hypothetisch-phänomenologisches, zweidimensionales Modell zur Beschreibung der Verzerrung des Direktorfeldes in wandnahen Schichten in der Scherströmung entwickelt und die theoretisch abgeschätzte Schichtdicke mit den experimentell verifizierten Schichtdicken verglichen. Darauf basierend wird ein einfaches Modell zur Zweiphasenströmung unterschiedlich orientierter Mikrostrukturen in der Druckströmung vorgeschlagen.

### 4.2.1 Fließverhalten der mechanisch/thermisch unbehandelten LCP-Schmelze

Die Möglichkeit einer mechanisch/thermischen Vorbehandlung von LCP-Schmelzen als ein wesentlicher Einflussfaktor auf deren rheologischen Eigenschaften wurde bereits von Wissbrun und Griffin, 1982 bzw. Wissbrun, 1985 vorhergesagt und von Wissbrun et al., 1987 mittels kapillarrheometrischer Untersuchungen gezeigt. In dem nun folgenden Abschnitt wird ein neuer Weg zur gezielten Vorbehandlung des im **Abschnitt 4.1** beschriebenen thermotropen LCP'-s vorgestellt (Geiger, 1990, 1991, 1993a und 1993b).

#### 4.2.1.1 Aufbau des Hochdruck-Kapillarrheometers

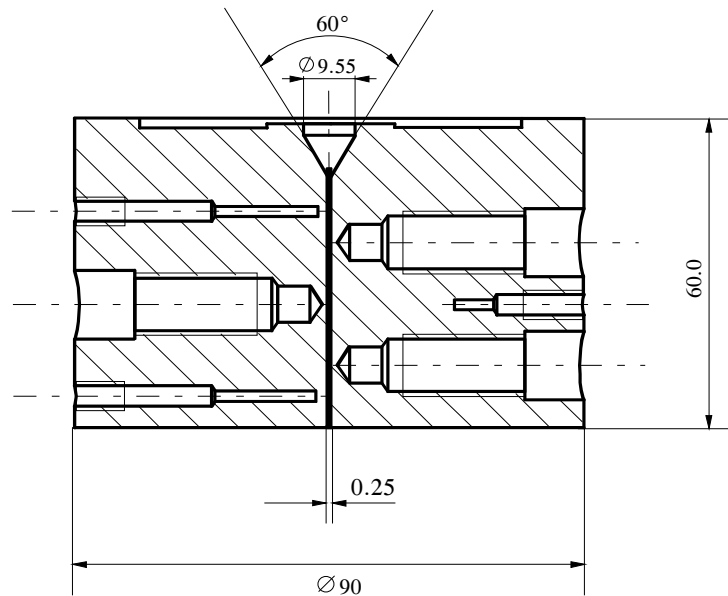
**Bild 4.4** zeigt den Längsschnitt des für die rheologische Charakterisierung der LCP-Formmasse eingesetzten Hochdruck-Kapillarrheometers bestehend aus Prüfkanal, Bypass und Flachschrützdüse (Geiger, 1989). Der Prüfkanaldurchmesser beträgt in Anlehnung an das genormte Schmelzindex-Messverfahren  $\varnothing D=9,55\text{mm}$ . Dieser Kanaldurchmesser wurde gewählt, um die Messung der Fließ- und Viskositätskurven mit geringen Materialmengen durchführen zu können und die Schmelzevorlage in möglichst kurzer Zeit auf eine räumlich und zeitlich konstante Temperatur erwärmen zu können. Dem Prüfkanal schließt sich das Bypasselement mit der Bypass-Schraube an. Der Bypass ist Bestandteil des Vorlagekanals und dient dazu, die beim Füllen eingebrachten Luftblasen aus dem Kanal zu entfernen und die Qualität bzw. den thermischen Zustand der Schmelzevorlage nach dem Füllen zu überprüfen. Im Bypass wird der Einlaufdruck vor der eigentlichen Messdüse im Vorlageraum gemessen.



**Bild 4.4:** Aufbau des Hochdruck-Kapillarrheometers.

Für die Messung der Scherviskosität wurden zwei geometrisch ähnliche Flachschlitzdüsen eingesetzt, um eine eventuell vorliegende "scheinbare" Geometrieabhängigkeit der Viskositätskurve der LCP-Formmasse ermitteln zu können.

Im **Bild 4.5** ist eine der beiden Flachschlitzdüsen im Längsschnitt dargestellt.



Düse	Höhe h [mm]	Breite b [mm]	Länge L [mm]	Druckaufnehmerabstand $\Delta x$ [mm]	Einlaufwinkel
D1	0,25	4,0	50	12,5	$\sim 60^\circ$
D2	0,50	8,0	100	25,0	$\sim 60^\circ$

**Bild 4.5:** Aufbau und Geometrieparameter der geometrisch ähnlichen Flachschlitzdüsen.

Der Druckgradient wird mit Hilfe drei äquidistant eingebrachter Druckaufnehmer hinter den Druckmessbohrungen ("pressure holes") erfasst. Der Düseneinlauf ist konisch gestaltet, damit eine strömungsgünstige Zuführung der Schmelze zu der Flachschlitzdüse gewährleistet ist. Die Tabelle in **Bild 4.5** enthält die wichtigsten Geometrieparameter der beiden geometrisch ähnlichen Flachschlitzdüsen.

#### 4.2.1.2 Materialkonditionierung und Gewinnung von Strangproben

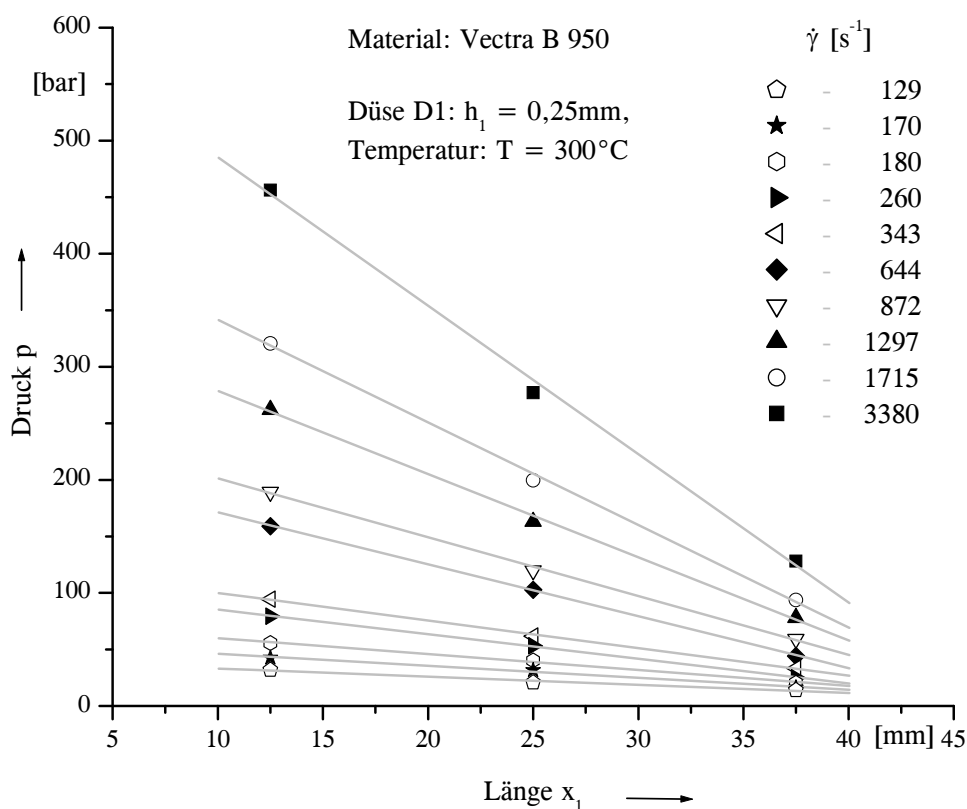
Flüssigkristalline Polyesteramide neigen bereits bei geringem Feuchtegehalt (ca. 2-4‰ Wassergehalt) zum hydrolithischen Abbau, so dass eine intensive Vakuumtrocknung bei der Überlagerung von Stickstoff vor der Verarbeitung oder der rheologischen Messung unbedingt erforderlich ist. Das Vectra B 950 Granulat wurde vor jedem rheometrischen Versuch bei  $T_{tr}=140^\circ\text{C}$  16 Stunden lang im Vakuumtrockenschrank in einer Stickstoffatmosphäre bei 25mbar Absolutdruck getrocknet. Das konditionierte Granulat konnte dann in den Vorlagekanal manuell eingefüllt werden, ohne dass eine nennenswerte Feuchteaufnahme eintrat und somit kein hydrolithischer Abbau der Mesogene während des Aufschmelzens im Prüfkanal zu unerwünschter Blasenbildung und zu Veränderung der Viskosität der Schmelze führen konnte.

Die Trocknung des Materials durfte nur einmal vorgenommen werden, eine erneute Trocknung führte wegen der Nachkondensation des Polyesteramids bei zu langer Trocknungszeit zu einer beträchtlichen Viskositätszunahme (Jacobsen, 1993).

Die aus dem Flachsitz extrudierten Schmelzestränge wurden unmittelbar nach ihrem Austritt im Wasser abgeschreckt und so die scherinduzierte Textur der Schmelze fixiert. Die so gewonnenen Strangproben konnten für morphologische Untersuchungen mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop verwendet werden (siehe **Abschnitt 4.2.3.1**).

#### 4.2.1.3 Druckprofile längs der Flachsitzdüse

Das unter exakt definierten Bedingungen konditionierte Material wurde mit dem im **Abschnitt 4.2.1.1** beschriebenen Hochdruck-Kapillarrheometer unter Einsatz der in **Bild 4.5** dargestellten Flachsitzdüsen in einem Schergeschwindigkeitsbereich von  $5-4.000\text{s}^{-1}$  rheologisch charakterisiert. **Bild 4.6** zeigt exemplarisch Druckprofile längs der Wand des Flachsitzes D1 mit der Schlitzhöhe  $h_1=0,25\text{mm}$ .



**Bild 4.6:** Druckprofile längs der Flachsitzwand (Düse D1,  $T=300^\circ\text{C}$ , Material: Vectra B 950).

Das bei allen eingestellten Wandschergeschwindigkeiten lineare Druckprofil entspricht einer im Flachschnitt thermisch und rheologisch vollentwickelten Schichtenströmung und einer von der Scherzeit unabhängigen scherinduzierten Textur der LCP-Schmelze. Der konstante Druckgradient

$$p' = \frac{\partial p}{\partial x} = \text{konst.} \quad (4.1)$$

wurde durch lineare Regression des Druckprofils bestimmt. Die linearen Druckprofile mit einem steilen Verlauf besagen ferner, dass es sich bei der Druckströmung der LCP-Formmasse um viskoses Fließen handelt.

#### 4.2.1.4 "Scheinbare" Scherviskosität und Einlaufdruckverluste

Unter der Voraussetzung der thermisch **und** rheologisch vollentwickelten Strömung im Flachschnitt, der Inkompressibilität der nematischen Schmelze und des Haftens der Schmelze an der Flachschnittwand kann die Wandschubspannung  $\tau_w$  mit dem konstanten Druckgradienten aus Gl. (4.1) gemäß der Auswertegleichung

$$\tau_w = \frac{h}{2} p' \quad (4.2)$$

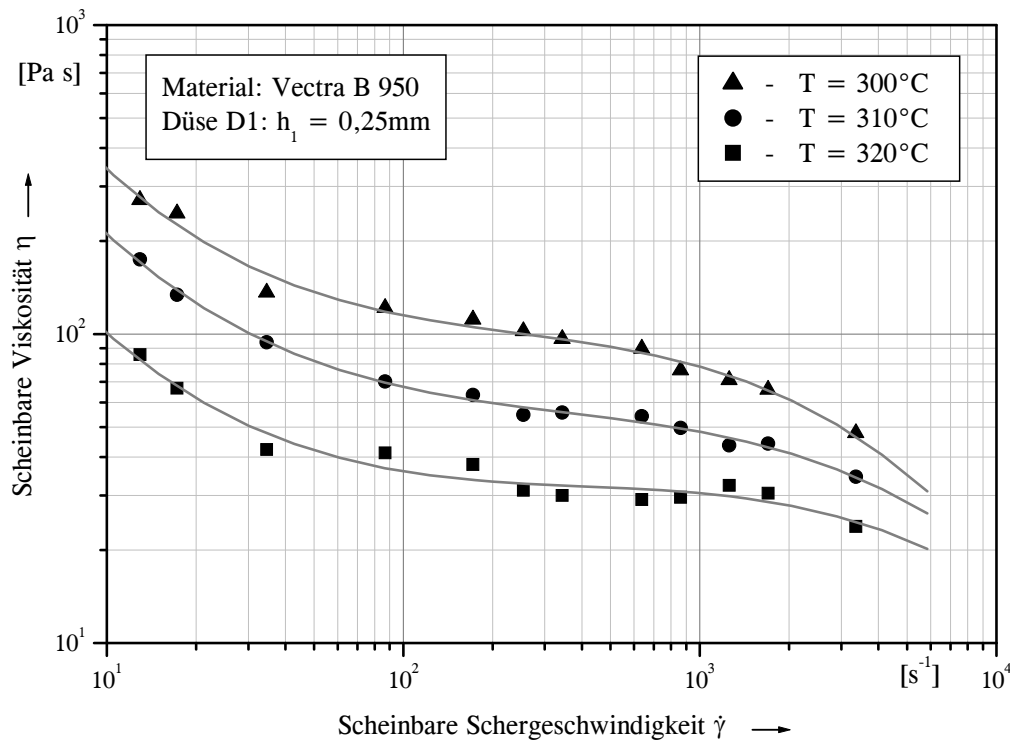
berechnet werden, wobei  $h$  für die Schlitzhöhe steht. Die scheinbare Wandschergeschwindigkeit erhält man mit dem konstanten Durchsatz  $\dot{V}$  und den Geometrieparametern Schlitzbreite  $b$  und Schlitzhöhe  $h$  zu

$$\gamma_w^* = \frac{6 \dot{V}}{b h^2} \quad (4.3)$$

Der Quotient der Wandschubspannung und der scheinbaren Wandschergeschwindigkeit (Gln. (4.2) und (4.3)) wird als scheinbare Viskosität  $\eta^*$  definiert. Da flüssigkristalline LCP-Schmelzen ein komplexes, von der thermisch/mechanischen Vorbehandlung stark abhängiges Fließverhalten zeigen, erfolgte die Auswertung der Viskosität ohne Unterstellung eines Fließgesetzes nur bis zu den scheinbaren Werten.

**Bild 4.7** zeigt die scheinbare Viskosität als Funktion der scheinbaren Schergeschwindigkeit bei drei Prüftemperaturen. Der Verarbeitungstemperaturbereich der LCP-Formmasse ist entsprechend den Ergebnissen der DSC-Untersuchungen (siehe **Abschnitt 4.1.3**) eng, so dass man bereits bei der Prüftemperatur  $T=320^\circ\text{C}$  mit thermischem Abbau des Polymers rechnen muss. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist verglichen mit konventionellen Polymerschmelzen sehr stark ausgeprägt, eine Verschiebbarkeit der  $\eta^*$ -Kurven im Sinne des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (Wagner, 1989) lassen sich in **Bild 4.7** nicht erkennen. Der Grund hierfür liegt in der mechanisch/thermischen Vorgeschichte des LCP-Granulates, die im Vorlagekanal durch Tempern nicht vollständig eliminiert werden kann. Eine vollständige Relaxation der bei der Herstellung (Granulierung) entstandenen Texturen im Granulat würde

nämlich eine sehr lange Temperzeit beanspruchen (mehrere Stunden), so dass die dabei eintretenden thermisch bedingten Abbauerscheinungen keine reproduzierbare Messung mehr zulassen würden.

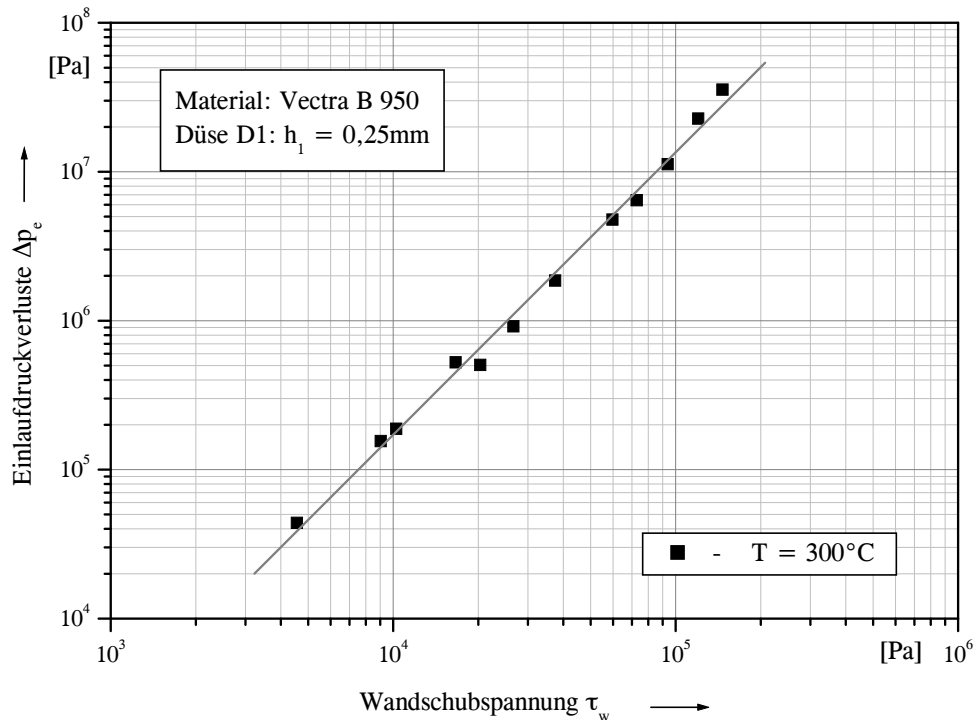


**Bild 4.7:** *Scheinbare Viskosität als Funktion der scheinbaren Schergeschwindigkeit für Vectra B 950 bei drei verschiedenen Prüftemperaturen.*

Alle drei Viskositätsverläufe zeigen die von Onogi und Asada, 1980, an LC-Polymeren erstmals experimentell verifizierten drei Schergeschwindigkeitsbereiche. Im Bereich niedriger scheinbarer Schergeschwindigkeiten fällt die Viskosität mit steigender scheinbarer Schergeschwindigkeit steil ab. Der mittlere und weite  $\dot{\gamma}^*$ -Bereich der scheinbaren Viskositätskurven ist durch eine konstante Viskosität gekennzeichnet und wird als Plateau-Bereich bezeichnet. Auf diesen Bereich folgt schließlich ein zweiter strukturviskoser Bereich bei hohen scheinbaren Schergeschwindigkeiten. Alle drei  $\dot{\gamma}^*$ -Bereiche korrespondieren zu der scherinduzierten Änderung der Mikrostruktur der anisotropen LCP-Schmelze, die im **Abschnitt 4.2.3.1** detailliert analysiert und dargestellt wird.

Simultan zu der Viskosität wurden die Einlaufdruckverluste zwischen Vorlagekanalende und Flachschrützeintritt im konischen Übergang erfasst. Der Einlaufdruckverlust bei konstanter Wandschubspannung wird als Differenz zwischen dem im Bypasselement (siehe **Bild 4.4**) gemessenen Einlaufdruck und dem aus dem linearen Druckprofil auf den Flachschrützeintritt extrapolierten Druck gebildet. Er ist ein Maß für die Dehnviskosität und die Elastizität der

Polymerschmelze (Cogswell, 1972). **Bild 4.8** zeigt die mit der scheinbaren Viskosität simultan gemessenen Einlaufdruckverluste von Vectra B 950 exemplarisch bei der Prüftemperatur  $T=300^\circ\text{C}$ .



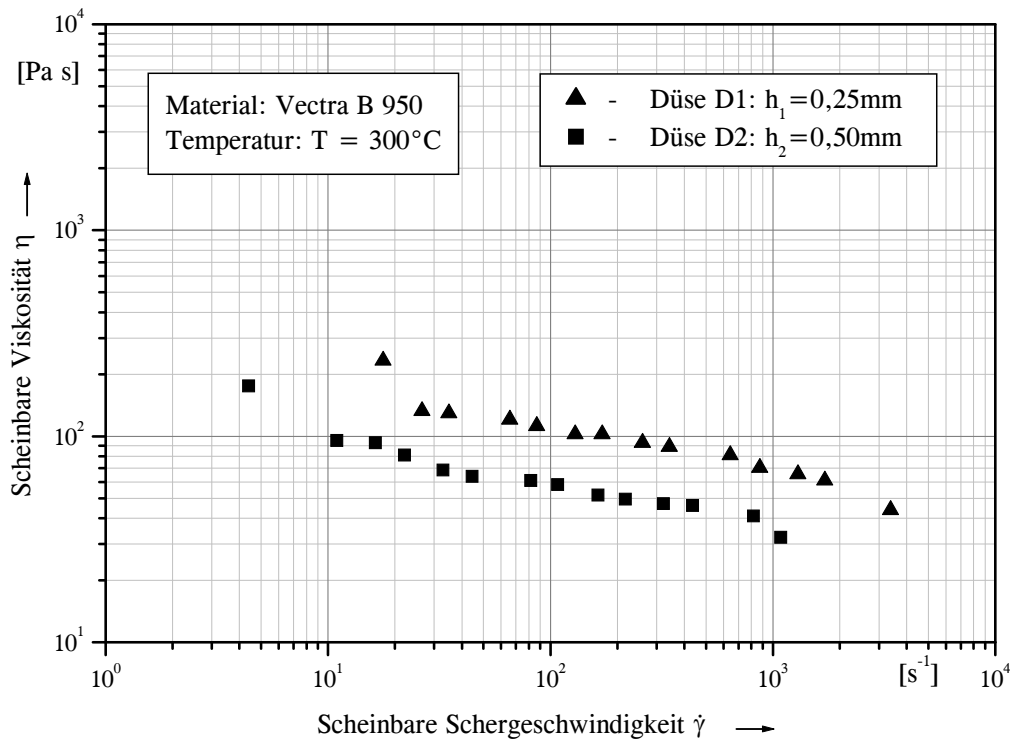
**Bild 4.8:** Einlaufdruckverluste in Abhängigkeit von der Wandschubspannung für Vectra B 950 bei der Prüftemperatur  $T=300^\circ\text{C}$ .

Verglichen mit Polymeren, die aus nicht steifen, beweglichen Polymerketten aufgebaut sind, liegen die Einlaufdruckverluste dieser anisotropen Schmelze um eine Größenordnung höher. Sie resultieren aus der energiereichen Querbiegung im Einlaufbereich der Flachslochdüse und werden später im **Abschnitt 4.3** in Zusammenhang mit der Dehnviskosität von Vectra B 950 diskutiert.

#### 4.2.1.5 "Geometrieabhängigkeit" der scheinbaren Scherviskosität

Die scheinbare Viskosität der LCP-Schmelze Vectra B 950 wurde mit beiden, geometrisch ähnlichen Flachslochdüsen gemessen. In **Bild 4.9** sind Viskositätskurven, die jeweils bei der Prüftemperatur  $T=300^\circ\text{C}$  mit den Düsen D1 und D2 ermittelt wurden, dargestellt. Die Viskosität, die mit der größeren Düse D2 (Schlitzhöhe  $h_2=0,5\text{mm}$ ) gemessen wurde, ist sehr viel niedriger als die mit der Düse D1 gemessene. Dieses anomale Fließverhalten nematischer LCP-Schmelzen wurde bereits von Wissbrun et al, 1987, bzw. La Mantia und Valenza, 1989, mit Kreiskapillaren in der gleichen Weise festgestellt. Die "geometrieabhängige" Viskosität tritt bei allen Prüftemperaturen und unabhängig von der thermischen Vorbehandlung der LCP-Schmelze immer auf.





**Bild 4.9:** *Scheinbare Viskosität als Funktion der scheinbaren Schergeschwindigkeit mit dem Geometrieparameter Schlitzhöhe (Material: Vectra B 950).*

Die "Geometrieabhängigkeit" des Fließverhaltens von Vectra B 950 hat zwei wesentliche Ursachen. Zum einen ist der Umformgrad  $U_i = \pi \cdot D^2/4$  bei der jeweils eingesetzten Messdüse durch die Beeinflussung des Orientierungszustandes der steifen Mesogene am Düseneinlauf viskositätsbestimmend. Zum anderen spielen die biaxiale Gestalt und die daraus resultierende, extrem hohe Querbiegunskonstante  $K_I$  der nematischen Schmelze (De'Neve et al, 1994) bei der Verzerrung bzw. beim Fließen wandnaher Schichten innerhalb der jeweiligen Messdüse eine wesentliche Rolle. Der Umformgrad der Düse D1 beträgt  $U_1 = 71,63$ , derjenige der Düse D2  $U_2 = 17,91$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass mehr biaxiale (lattenförmige) Mesogene mit ihrer breiten Seite parallel zur Düsenwand hin orientiert die Messdüse erreichen und demgemäß die mit der Düse D2 ermittelte scheinbare Viskosität deutlich niedriger ist, ist bei einem kleineren Umformgrad größer. Zugleich wird die in Scherrichtung orientierte Wandschicht in der Messdüse durch das wandnahe Schubspannungsfeld energieelastisch verzerrt. Die Verzerrung der mit ihrer breiten Seite parallel zur Düsenwand orientierten Mesogene in der Düse D2 erfordert daher weniger Energie als die der weniger ideal orientierten, wandnahen Mesogene in der Düse D1 mit dem größeren Umformgrad. Im **Abschnitt 4.2.3** wird ein zweidimensionales Modell unter Zugrundelegung der im **Kapitel 2** beschriebenen Frank'schen Elastizitätstheorie zur Verzerrung wandnaher nematischer Schmelzeschichten entwickelt und mit diesem Modell die Geometrieabhängigkeit der Viskosität beschrieben.

#### 4.2.2 Einfluss der mechanisch/thermischen Vorbehandlung auf die Scherviskosität und die Einlaufdruckverluste der LCP-Formmasse

Wie bereits in der Einleitung (**Kapitel 1**) dargestellt, gehören die Hauptketten-LC-Polymere zu jener Werkstoffgruppe, in der die steifen Mesogene in der Hauptkette des Makromoleküls das **eigenverstärkende** Element darstellen. Im Gegensatz zu fremdverstärkten Polymersystemen, wie etwa den Faserverbundwerkstoffen, besitzen flüssigkristalline Polymere ein beträchtliches Potential bezüglich der gezielten Einstellung und Beeinflussung der molekularen Fernordnung der steifen Mesogene. So können beispielsweise hochorientierte Randschichten in dünnwandigen Formkörpern oder in extrudierten, dünnen Bändern durch die wandnahen, hohen Schergeschwindigkeiten bzw. Schubspannungen erzeugt werden. Die weiter innenliegenden Schichten sind weniger gut in Verarbeitungsrichtung orientiert und enthalten Defekte oder weisen spezielle, einheitlich aufgebaute Texturen auf, deren Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Formteile noch nicht vollständig analysiert und verstanden sind. Die Texturen müssen nicht unbedingt von den hochorientierten Randschichten scharf getrennt auftreten, der Übergang kann mechanisch und/oder thermisch beeinflusst bzw. eingestellt werden. Dabei spielt die mechanische und/oder thermische Vorgeschichte der "anisotropen" LCP-Schmelze eine entscheidende Rolle.

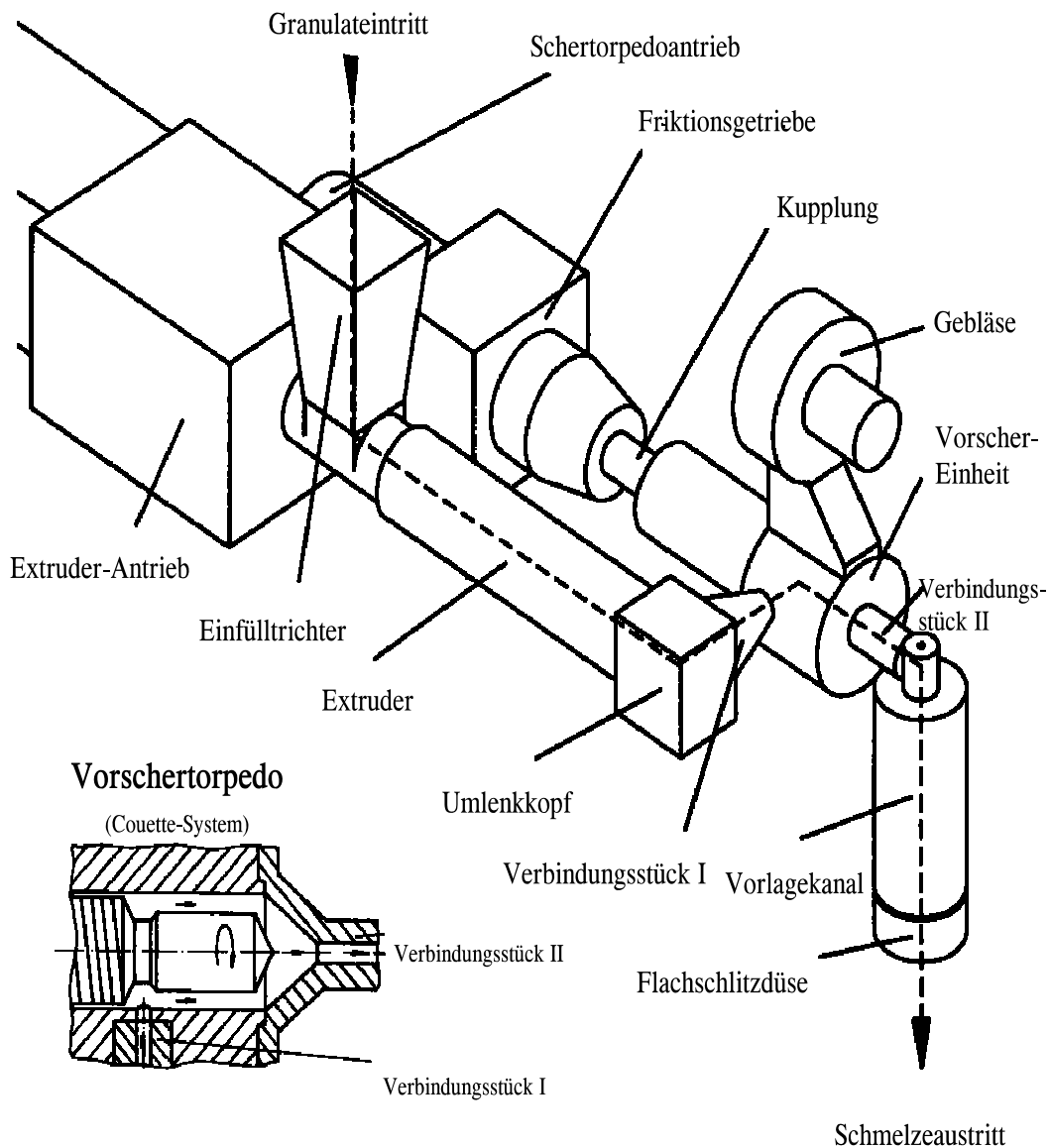
Die mechanisch/thermische Vorbehandlung von LCP-Formmassen kann vor der eigentlichen Formgebung z. B. zwischen der Aufbereitungs- bzw. Homogenisierungseinheit und dem Ausformwerkzeug in der Zone der Schmelzezuführung realisiert werden. In dem nun folgenden Abschnitt wird eine spezielle Einrichtung vorgestellt, die die gezielte Einstellung von Texturen und Orientierungszuständen in der LCP-Schmelze unter definierten mechanischen und thermischen Bedingungen gestattet. Das Fließverhalten der so "vorstrukturierten" anisotropen Schmelze wird mittels des im **Abschnitt 4.2.1** beschriebenen Hochdruck-Kapillarrheometers untersucht und Aussagen bezüglich des Einflusses der mechanisch/thermischen Vorbehandlung auf das Verarbeitungsverhalten der LCP-Formmasse getroffen.

##### 4.2.2.1 Vorschertorpedo zur mechanischen Vorbehandlung der LCP-Schmelze

Die mechanisch/thermische Vorbehandlung der LCP-Formmasse Vectra B 950 hat zwei Ziele:

- Erzeugung einer definierten Textur in der Schmelze bei konstanten Vorscherschergeschwindigkeiten und -temperaturen in der nematischen Mesophase und
- Konservierung der schnell relaxierenden Texturen durch Unterkühlung der Schmelze und Untersuchung des Einflusses dieser Texturen auf das Fließverhalten der Schmelze.

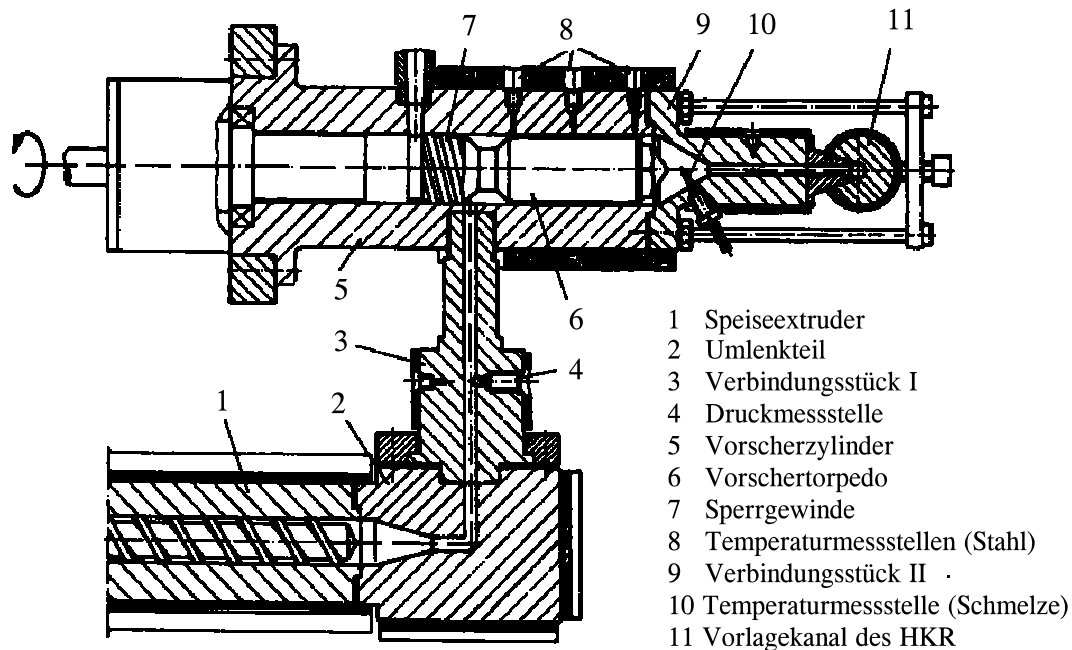
**Bild 4.10** zeigt die zur mechanischen Vorbehandlung der LCP-Schmelze eingesetzte Vorschereinrichtung in isometrischer Gesamtansicht (Russ, 1992). Die wesentlichen Funktionseinheiten dieser Einrichtung sind die Plastifiziereinheit ( $\varnothing 30\text{mm}$ -Extruder mit konventionellen Dreizonen-Schnecke), das Vorschertorpedo (als Couette-System zur Vorschierung der LCP-Schmelze in azimuthaler Richtung) und das Hochdruck-Kapillarrheometer bestehend aus Vorlagekanal und Flachschilddüse. Die im Extruder aufgeschmolzene und homogenisierte Schmelze gelangt über dem Umlenkopf und das Verbindungsstück I in das für die einheitliche Schmelzevorscherung vorgesehene Couette-System, das mit einem Friktionsgetriebe separat angetrieben wird.



**Bild 4.10:** Gesamtansicht der Vorschereinheit mit Extruder und Kapillarrheometer (Russ, 1992).

In **Bild 4.11** ist der Längsschnitt der Vorschereinrichtung dargestellt. Das eigentliche Vorschertorpedo **6** (Rotor) wird im Vorscherzylinder **5** mit einem Friktionsgetriebe stufenlos einstellbar zwischen  $13\text{Umin}^{-1}$  und  $130\text{Umin}^{-1}$  angetrieben. Über eine Variation der Drehzahl des Schertorpedos (azimutale Strömungskomponente) und der Verweilzeit der Schmelze im Vorscherzylinder, die durch die Drehzahl des Speiseextruders **1** vorgegeben wird (axiale Strömungskomponente), kann die LCP-Schmelze bei unterschiedlichen Vorscherbedingungen definiert vorgeschert werden. Bei einer Spaltweite  $h=0,5\text{mm}$  des Couette-Systems können Vorscherschergeschwindigkeiten entsprechend dem o.a. Drehzahlbereich zwischen  $60\text{s}^{-1}$  und  $600\text{s}^{-1}$  in azimutaler Richtung realisiert werden. Das Austreten der Schmelze in Richtung des

Lagers wird durch das Sperrgewinde 7 im gesamten Drehzahlbereich vollständig unterbunden. Die Temperatur der vorgescherten Schmelze wird im konischen Übergang des Verbindungsstückes II 9 (siehe auch Bild 4.10) nach dem Schertorpedo mit einem Thermoelement 10 gemessen.



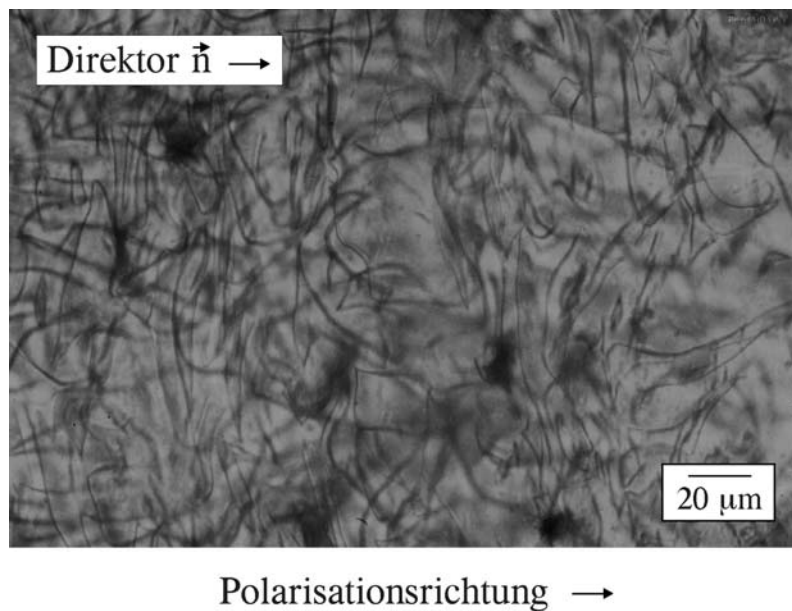
**Bild 4.11:** Aufbau und Funktionselemente des Vorschertorpedos (Geiger, 1991).

Die im Schertorpedo vorgescherte Schmelze wird bei einem geringen Massestrom  $\dot{m}$  ( $\dot{m}=3,89 \cdot 10^{-1} \text{kg s}^{-1} \triangleq \dot{\gamma}_{w,ax}=52,6 \text{s}^{-1} < \dot{\gamma}_{vorscher}$ ) über dem Verbindungsstück II dem Vorlagekanal 11 des Hochdruckkapillarrhemeters zugeführt und dort temperiert bzw. ggf. unterkühlt. Die beiden Verbindungsstücke I und II bieten eine zusätzliche Möglichkeit zur Schmelzeunterkühlung vor bzw. nach dem Vorschertorpedo.

#### 4.2.2.2 Konservieren der scherinduzierten Texturen der LCP-Schmelze durch Unterkühlen

Flüssigkristalline Polymerschmelzen in der nematischen Mesophase weisen analog zu den niedermolekularen flüssigen Kristallen bereits im Ruhezustand Disklinationen (Defekte) auf (siehe Kapitel 2, Abschnitte 2.2 und 2.3). Sie resultieren aus der lokalen Orientierungsabweichung der einzelnen Mesogene von der Vorzugsrichtung (dem Direktor  $\vec{n}$ ), sind sowohl **energetisch** als auch **topologisch** stabil und durch die niedrigste  $s=|1/2|$ -“integer” Disklinationsstärke gekennzeichnet. Die in flüssigkristallinen Polymeren am häufigsten identifizierten Torsionsdisklinationen bestehen aus einem um die Disklinationslinie  $L$  verzerrten Direktorfeld und einem isotropen mikroskopischen Kern (siehe Bild 2.32 bzw. Bild 2.36a). Die Drehung des lokalen Direktors erfolgt in der Torsionsdisklination mit einem Drehvektor senkrecht zu der Disklinationslinie  $L$  (siehe Bild 2.16). In linear polarisiertem Licht, dessen Polarisationssebene parallel zu der globalen Vorzugsrichtung der steifen Mesogene ist, erscheint der Kern einer  $s=|1/2|$ -“integer” Torsionsdisklination dunkel, da er durch die topologische

Barriere des Direktorfeldes streng lichtstreuend ist (Anmerkung: bereits im natürlichen Licht erscheint der Disklinationenkern dunkel). **Bild 4.12** zeigt derartige dunkle dreidimensionale Linien, die so genannten "threads" von Vectra B 950.



**Bild 4.12:** *Linientextur ("thread texture") in Vectra B 950 in linear polarisiertem Licht. Die Polarisationssebene ist zur Orientierungsrichtung der steifen Mesogene parallel. Kein Analysator wurde verwendet. (Geiger, 1993a).*

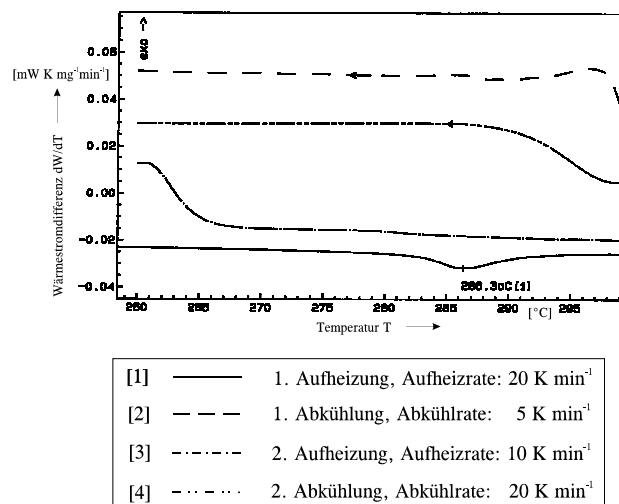
Sie entstehen, wenn man die scherinduziert stark orientierte Außenhaut einer extrudierten und am Flachsritzaustritt abgeschreckten Strangprobe zwischen zwei Glasplatten (Objekt- und Deckglas) in der nematischen Mesophase aufschmilzt und relaxieren lässt. Der gesamte Polymerquerschnitt erscheint nach wenigen Minuten durch geschlossene dreidimensionale Schleifen bzw. Fäden ("threads") dichtdurchwoben (Geiger, 1993a).

Das dynamische Verhalten der Disklinationen unter Schereinwirkung und der sich daraus entwickelnden Texturen wurde von Graziano und Mackley, 1984b, bei fünf LCP's mit unterschiedlicher massenmittlerer Molmasse mit Hilfe einer rheo-optischen Scherzelle untersucht. Folgende für nematisch-flüssigkristalline Schmelzen allgemeingültige Schlussfolgerungen wurden gemacht; Bereits niedrige Schergeschwindigkeiten ( $\dot{\gamma} < 1\text{s}^{-1}$ ) erhöhen die Zahl der in **Bild 4.12** gezeigten dunklen Linien bzw. Disklinationsschleifen und eine so genannte Linientextur entsteht. Eine Steigerung der Schergeschwindigkeit ( $1\text{s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10\text{s}^{-1}$ ) führt zu der Entstehung einer eng durchwobenen Linientextur, die allmählich in eine weniger lichtstreuende, dafür aber bezüglich der Polarisationsrichtung des polarisierten Lichtes empfindliche "Wurmtextur" übergeht. Die Bezeichnung "Wurmtextur" entspricht dem Erscheinungsbild von kurzen, dicken, kernlosen  $s = |1|$ -"integer" Torsionsdisklinationen (siehe **Bild 2.36b**), die durch ihre höhere Symmetrie und durch das Fehlen des lichtstreuenden Kerns in polarisiertem Licht weniger kontrastreich abgebildet werden. Die energetische und topologische Stabilität dieser Übergangstextur ist gering, und nach Stoppen des Schervorgangs relaxiert diese Textur sehr schnell in die ursprüngliche Linientextur. Bei hinreichend hohen Schergeschwindigkeiten tritt dann ein zweiter Texturübergang auf. Diese Textur weist neben der orientierungsbedingten Ordnung zusätzlich auch eine meist makroskopische, periodische, d. h. positionelle Ordnung auf und ist daher in

polarisiertem Licht streng doppelbrechend. Sie wird deshalb als "geordnete" Textur bezeichnet. In dieser Textur dominiert die scherinduzierte Orientierung der steifen Mesogene. Die Relaxationszeiten der geordneten Textur sind erheblich länger als die der Wurmtextur, wobei nicht die Linientextur, sondern die periodisch geordnete, so genannte Bandtextur (engl. banded texture) mit hellen und dunklen Linien senkrecht zur Scherrichtung nach der Texturrelaxation entsteht. Die Schergeschwindigkeiten, die die Texturübergänge (Linientextur → Wurmtextur bzw. Wurmtextur → geordnete Textur) markieren, verschieben sich zu niedrigen Werten hin mit abnehmender Temperatur. Zugleich nehmen die Texturrelaxationszeiten zu, so dass die Möglichkeit besteht, bei niedrigeren Schmelzetemperaturen (z. B. in dem Temperaturbereich, wo die nematische Schmelze unterkühlt vorliegt) den Orientierungszustand der steifen Mesogene gezielt durch Scherung einzustellen und über längere Prozesszeiten hinweg stabil zu erhalten.

Die Relaxationszeit der geordneten Textur der biaxial-nematischen LCP-Schmelze Vectra B 950 beträgt  $\lambda_{Text} = 60 \text{ s}$  bei der Schmelzetemperatur  $T = 300^\circ\text{C}$  (De'Neve, 1993). Die geordnete Textur entsteht in dem Schergeschwindigkeitsbereich, der bei der Vorscherung im Schertorpedo realisiert werden kann ( $60 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma}_{vorscher} \leq 600 \text{ s}^{-1}$ ). Ist die Verweilzeit in dem Verbindungsstück II (siehe Bild 4.11) und in dem Vorlagekanal des Hochdruck-Kapillarrheometers während des Füllvorganges und der Messung der Viskosität länger als 60s, so relaxiert diese Textur über die Wurmtextur in die ursprüngliche Linientextur und das Fließverhalten der geordneten bzw. der Wurmtextur kann nicht ermittelt werden. Es ist deshalb erforderlich, die unter definierten Vorscherbedingungen mechanisch vorbehandelte LCP-Schmelze unmittelbar nach dem Austritt aus dem Scherspalt des Vorschertorpedos zu unterkühlen und somit die Texturrelaxationszeiten soweit zu erhöhen, dass die während des Vorscherprozesses erzeugte Textur erhalten, "konserviert" wird.

Die Unterkühlung der LCP-Schmelze Vectra B 950 ist nur unter der Bedingung sinnvoll, für die keine Kristallisation bei der Unterkühltemperatur eintritt. Bild 4.13 zeigt die DSC-Abkühlkurve bis  $T_{\text{unterkühl}} = 260^\circ\text{C}$ .



**Bild 4.13:** DSC-Aufheiz- und Abkühlkurven zur Studie des thermischen Verhaltens der LCP-Schmelze Vectra B 950 bei einer Unterkühlung (Jacobsen, 1993).

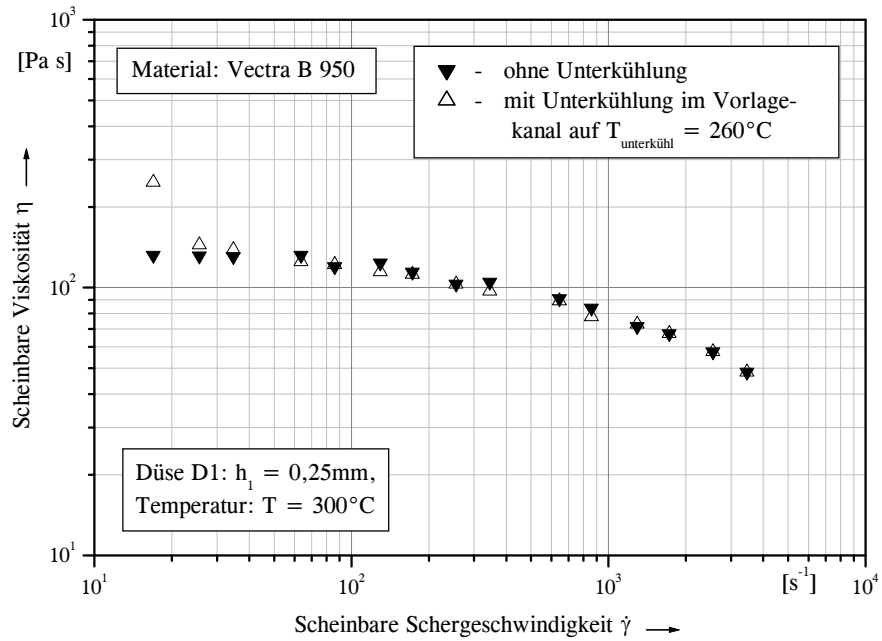
Die hinreichend große Temperaturdifferenz von der exothermen Kristallisationstemperatur  $T_c=240^\circ\text{C}$  (siehe **Bild 4.1**) bedeutet, dass keine Kristallitschmelztemperatur  $T_m$  nach dem zweiten Aufheizen an dem Verlauf der Wärmestromdifferenzkurve wahrnehmbar ist. Die LCP-Schmelze befindet sich in der vollständig unterkühlten nematischen Mesophase ohne Kristallite und die Wiedererwärmung auf die gewünschte Prüftemperatur erfolgt ohne Phasenübergänge und somit ohne Verzerrung der in der unterkühlten Phase erzeugten bzw. "konservierten" Texturen. Demnach besteht die Möglichkeit die LCP-Schmelze in dem Temperaturintervall von  $260^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$  zu unterkühlen.

Obwohl gemäß dem **Bild 4.7** die scheinbaren Viskositätskurven von Vectra B 950 nicht auf eine temperaturinvariante Masterkurve verschiebbar sind, kann eine Aktivierungsenergie aus den Viskositäten im Plateaubereich als repräsentativer Wert für die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Relaxationszeit der Textur der Schmelze ermittelt werden. Die Aktivierungsenergie beträgt in dem Temperaturbereich  $300^\circ\text{C} \leq T \leq 320^\circ\text{C}$   $E_o = 130 \text{ kJmol}^{-1}$ ; dieser Wert kann auch für die Temperaturabhängigkeit der Texturrelaxationszeit der nicht unterkühlten LCP-Schmelze angenommen werden. Unter Zugrundelegung dieser Aktivierungsenergie erhöht sich die Texturrelaxationszeit bei einer Unterkühlung auf  $260^\circ\text{C}$  auf 6,6min. Innerhalb dieser Zeit kann eine Viskositätskurve der vor dem Flachsloch auf die Prüftemperatur wiedererwärmten LCP-Schmelze in einem Schergeschwindigkeitsbereich von  $10 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma}_w^* \leq 5.000 \text{ s}^{-1}$  gemessen werden und somit eine Aussage über das Fließverhalten der bei definierter Vorscherschergeschwindigkeit in dem Schertorpedo eingestellten Texturen getroffen werden.

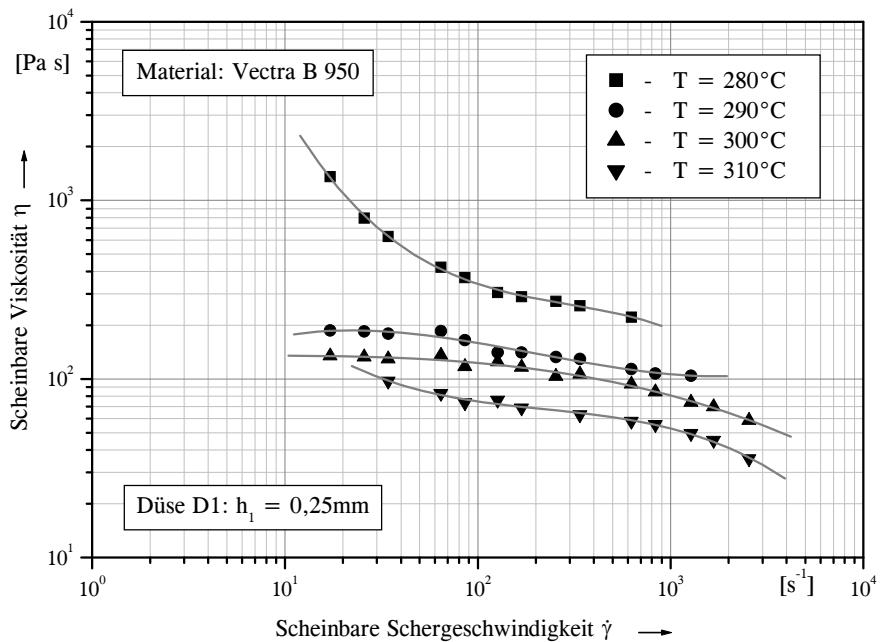
#### 4.2.2.3 Einfluss der homogenen Vorscherung der LCP-Schmelze auf die Scherviskosität und die Einlaufdruckverluste

Die LCP-Schmelzen müssen hinsichtlich Spritzgießen und Extrusion in dem für diese Verarbeitungsprozesse relevanten Schergeschwindigkeits- und Schubspannungsbereich rheologisch charakterisiert werden. Das Fließverhalten mechanisch/thermisch vorbehandelter Schmelzevorlagen des LCP's Vectra B 950 wurde mit dem in **Bild 4.4** dargestellten Hochdruck-Kapillarrheometer untersucht, wobei die geometrisch ähnlichen Flachslochdüsen (siehe **Bild 4.5**) eingesetzt wurden.

Der Druck vor der Flachslochdüse, der zur Bestimmung der Einlaufdruckverluste erfasst wurde, wurde hinreichend weit vom Düseninlauf im Bypass des Kapillarrheometers gemessen (siehe **Bild 4.4**). Die Temperatur der jeweils eingesetzten Flachslochdüse und des davor angeflanschten Bypasses wurden auf die gleiche Prüftemperatur eingestellt, so dass man auch im Falle der auf  $260^\circ\text{C}$  unterkühlten Schmelzevorlage die gleichen Einlaufdruckverluste wie im Falle der thermisch nicht vorbehandelten Schmelze messen konnte. **Bild 4.14** zeigt die scheinbare Viskositätskurve einer von Hand gefüllten, thermisch nicht vorbehandelten und einer auf  $T_{\text{unterkühl}} = 260^\circ\text{C}$  unterkühlten, jedoch nicht vorbehandelten Schmelzevorlage von Vectra B 950. Die gute Übereinstimmung der beiden Kurven lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Unterkühlung der Schmelze im Vorlagekanal und die anschließende Wiedererwärmung auf die Prüftemperatur ohne Einfluss auf die vorliegende Textur der im Vorlagekanal ruhenden Schmelze war. Die Schmelze im Flachsloch hatte ferner die vorgewählte Prüftemperatur bei allen Wandschergeschwindigkeiten und somit bei allen Stempelvorschubgeschwindigkeiten. Diese Voruntersuchung war Grundvoraussetzung für alle weiteren Vorscher- und Unterkühlversuche.



**Bild 4.14:** Einfluss der Unterkühlung der LCP-Schmelze Vectra B 950 im Vorlagekanal auf die scheinbare Viskosität (Flachschlitz D1).



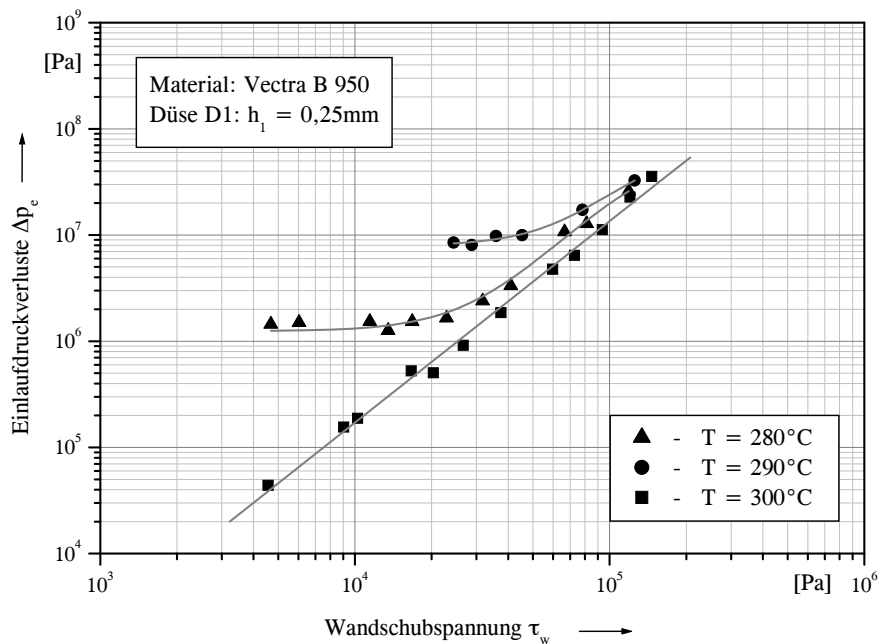
**Bild 4.15:** Scheinbare Viskosität handgefüllter (mechanisch nicht vorbehandelter) unterkühlter Schmelzevorlagen des LCP's Vectra B 950 bei verschiedenen Prüftemperaturen (Jacobsen, 1993).



In **Bild 4.15** sind scheinbare Viskositätskurven unterkühlter Schmelzevorlagen des LCP-s bei Prüftemperaturen im Bereich der nematischen Mesophase ( $T=300^{\circ}\text{C}$  und  $310^{\circ}\text{C}$ ) und im Bereich der unterkühlt nematischen Mesophase ( $T=280^{\circ}\text{C}$  und  $290^{\circ}\text{C}$ ) dargestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist in der unterkühlt-nematischen Mesophase noch wesentlich stärker als in der nematischen Mesophase ausgeprägt, so dass die tatsächlichen Texturrelaxationszeiten noch wesentlich länger sind als der theoretisch abgeschätzte Wert von 6,6min bei  $T=260^{\circ}\text{C}$ . Bei der niedrigeren Prüftemperatur ( $T=280^{\circ}\text{C}$ ) in der unterkühlt-nematischen Mesophase fällt die scheinbare Viskosität im ersten Schergeschwindigkeitsbereich (Bereich 1 nach Onogi und Asada, 1980) steil mit steigender Schergeschwindigkeit ab. Offensichtlich dominiert bei niedrigen Schergeschwindigkeiten das plastische Fließverhalten der unterkühlten LCP-Schmelze.

**Bild 4.16** zeigt die mit der scheinbaren Viskosität simultan gemessenen Einlaufdruckverluste der unterkühlten Schmelzevorlagen als Funktion der Wandschubspannung bei drei Prüftemperaturen.



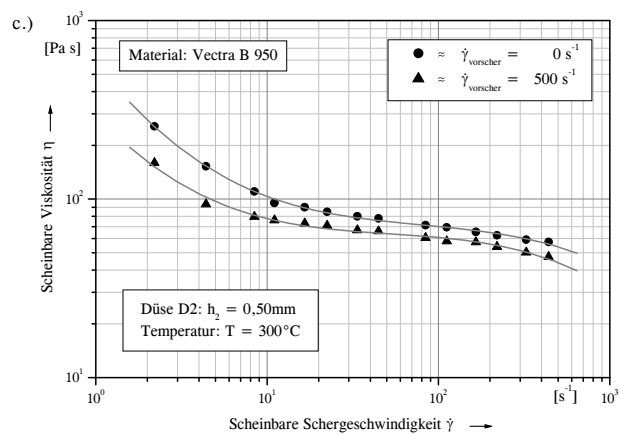
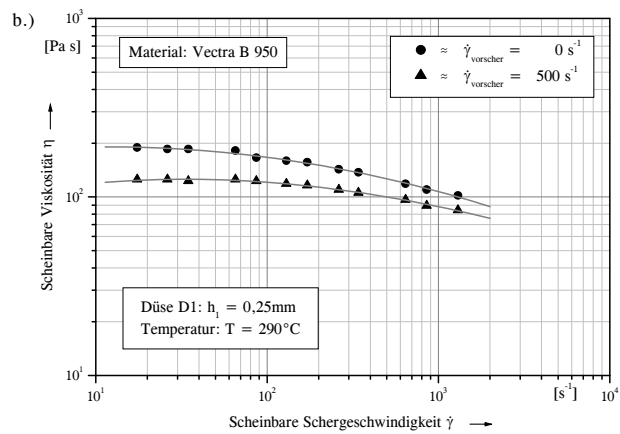
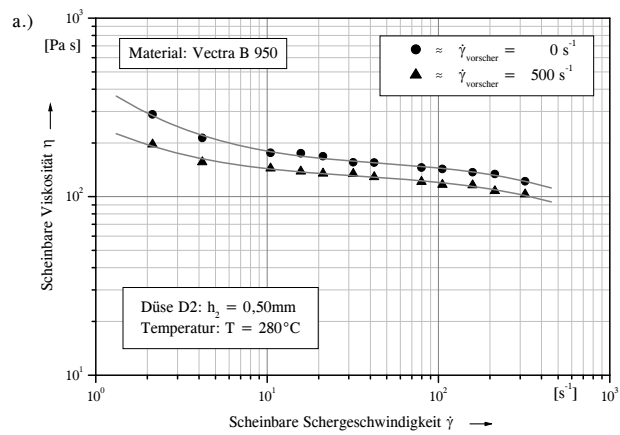
**Bild 4.16:** Einlaufdruckverluste der unterkühlten LCP-Schmelze Vectra B 950 bei drei Prüftemperaturen (Flachschlitz D1) (Geiger, 1993).

Die Einlaufdruckverluste einer aus beweglichen Makromolekülen bestehenden Polymer-schmelze, über die Wandschubspannung aufgetragen, sind in guter Näherung temperaturinvariant oder zeigen eine meist vernachlässigbar geringe Temperaturabhängigkeit. Diese Invarianz lässt sich damit begründen, dass die Temperaturabhängigkeit der Scher- und der Dehnviskosität einer rheologisch einfachen, isotropen Schmelze gleich sind. Die untersuchte LCP-Schmelze zeigt diese Temperaturinvarianz allenfalls im Bereich sehr hoher Wandschubspannungen. Die Textur der anisotropen Schmelze, die bei niedrigen Dehngeschwindigkeiten (entsprechend niedriger Wandschubspannungen) in großen makroskopischen Gebieten (ko-

nischer Einlauf der Flachslochdüse) und in großen, einheitlich orientierten Molekülverbänden unorientiert werden, erfordern - abhängig von der Beweglichkeit bzw. Mobilität der steifen Mesogene und von der Höhe der Querbiegekonstante  $K_I$  - einen hohen Anteil der der Vorlage zugeführten mechanischen Energie. Vectra B 950 besitzt, wie bereits im **Abschnitt 4.1.2** erwähnt, eine sehr hohe Querbiegekonstante. Die Temperaturabhängigkeit von  $K_I$  kann in erster Näherung mit dem, für die nematische Schmelze gefundenen Temperaturverschiebungsfaktor (mit der Aktivierungsenergie  $E_0=130\text{kJmol}^{-1}$ ) beschrieben werden. Das bedeutet, dass die Plateau-Werte der Einlaufdruckverluste, die dem plastischen Fließverhalten der LCP-Schmelze entsprechen, mit steigender Temperatur in der unterkühlt-nematischen Mesophase drastisch abnehmen.

Die Vorschichtung der LCP-Schmelze Vectra B 950 wurde mittels des in den **Bildern 4.10** und **4.11** dargestellten Schertorpedos in der nematischen (Temperaturbereich:  $300^\circ\text{C} \leq T \leq 320^\circ\text{C}$ ) und in der unterkühlt-nematischen Mesophase ( $280^\circ\text{C} \leq T_{\text{unterkühlt}} \leq 300^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Die in der nicht-unterkühlten nematischen Mesophase vorherrschende Textur ist die energetisch und topologisch nicht stabile Wurmtextur. In der unterkühlt-nematischen Mesophase wird hingegen eine geordnete Textur bereits bei den kleinsten Vorschichterschergeschwindigkeiten induziert. Die Schergeschwindigkeit der Vorschichtung und die dabei erzielte mittlere Scherung  $\bar{\gamma}'$  in dem Couette-System der Vorschichtereinheit sind so hoch, dass beide Texturen, ohne weitere Übergänge, von der Schergeschwindigkeit unabhängig, in dem gesamten Scherspalt einheitlich entstehen. Der Vergleich der gemessenen Viskositätskurven der im Schergeschwindigkeitsbereich  $60\text{s}^{-1} \leq \dot{\gamma}_{\text{vorschicht}} \leq 500\text{s}^{-1}$  vorgescherten Schmelzevorlagen ergaben Viskositätsunterschiede innerhalb der kapillarrheometrischen Messunsicherheit, so dass man tatsächlich auf eine einheitliche, von  $\dot{\gamma}_{\text{vorschicht}}$  unabhängige Textur der Schmelze schließen konnte.

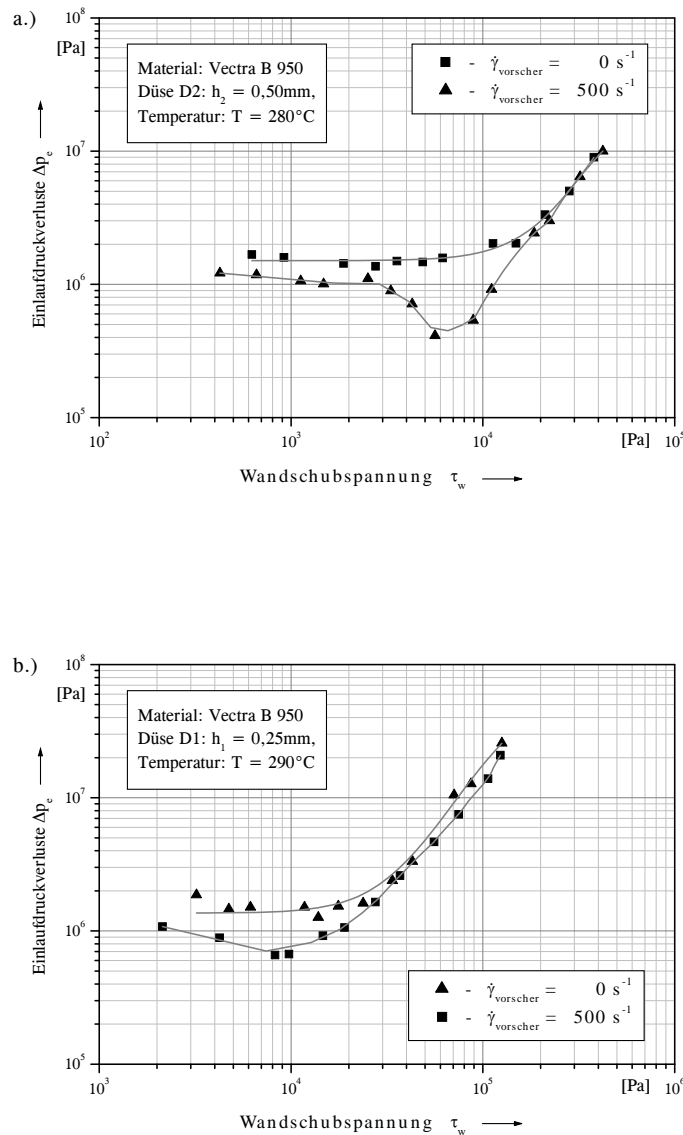
In den **Bildern 4.17a-c** sind drei Beispiele für den Vorschichtereinfluss auf das Fließverhalten der LCP-Schmelze Vectra B 950 gezeigt. Die Viskosität der nicht vorgescherten Schmelzevorlage ist in dem gesamten untersuchten Schergeschwindigkeitsbereich deutlich höher als die Viskosität der vorgescherten Vorlage. Das deutet darauf hin, dass die steifen biaxialen Mesogene in dem Couette-System eine geordnete Textur bilden und in Scherrichtung bezüglich ihrer Längsachse (siehe **Bild 4.2**) orientiert werden. Die Schmelzevorlage weist dann nach der  $90^\circ$ -Umlenkung zwischen dem Verbindungsstück II und dem Vorlagekanal (siehe **Bild 4.11**) einen Orientierungszustand auf, in dem die steifen Lattenmesogene bezüglich ihrer breiten Seite in Strömungsrichtung, d. h. parallel zur Achse des Vorlagekanals orientiert sind. Damit ist die Viskosität der vorgescherten LCP-Schmelze grundsätzlich niedriger als die Viskosität der mechanisch nicht vorbehandelten Schmelzevorlage, bei der zunächst kein äußerer, ordnender Schereinfluss eine definierte Vorzugsrichtung der steifen Lattenmesogene begünstigt. Die Viskositätskurve der nicht vorgescherten Schmelzevorlage repräsentiert das Fließverhalten einer relaxierten, engmaschigen Linientextur gemäß dem **Bild 4.12**. Die drei Beispiele in den **Bildern 4.17a-c** zeigen ferner, dass weder die Prüftemperatur ( $280^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$  unterkühlt,  $300^\circ\text{C}$  nicht unterkühlt) noch der Umformgrad  $U$  (Düse D1: 71, Düse D2: 17) die durch die Vorschichtung hervorgerufene Viskositätsreduktion der LCP-Schmelze beeinflussen. Die experimentell gefundene Viskositätsdifferenz repräsentiert das unterschiedliche Fließverhalten der Linientextur und der geordneten Textur in der LCP-Schmelze Vectra B 950.



**Bilder 4.17a-c:**

*Scheinbare Viskosität einer nicht vorgescherten und einer mit  $\dot{\gamma}=500 \text{ s}^{-1}$  vorgescherten LCP-Schmelzevorlage (Material: Vectra B 950):*  
a.)  $T=280^\circ\text{C}$ , Düse D2, b.)  $T=290^\circ\text{C}$ , Düse D1,  
c.)  $T=300^\circ\text{C}$ , Düse D2, (Jacobsen, 1993).

In den **Bildern 4.18a,b** sind die mit der Viskosität simultan gemessenen Einlaufdruckverluste als Funktion der Wandschubspannung für beide Flachschießdüsen (D1 und D2) in doppeltlogarithmischem Maßstab dargestellt.



**Bilder 4.18a,b:** *Einlaufdruckverluste einer nicht vorgescherten und einer mit  $\dot{\gamma} = 500\text{s}^{-1}$  vorgescherten LCP-Schmelzevorlage (Material: Vectra B 950): a.)  $T = 280^\circ\text{C}$ , Düse: D2, b.)  $T = 290^\circ\text{C}$ , Düse: D1, (Jacobsen, 1993).*

Der Einlaufdruckverlust einer flüssigkristallinen LCP-Schmelze beinhaltet die Energieanteile, die zur Umorientierung der steifen, biaxialen Mesogene (Umformarbeit) und zum viskosen Fließen in der Dehnströmung am Düsen einlauf aufgebracht werden müssen. Niedrigere Wandschubspannungen in der  $\Delta p_e(\tau_w)$ -Auftragung entsprechen sehr geringen Dehngeschwindigkeiten im Einlaufbereich. In diesem Fall muss der Hauptanteil der in dem Vorlagekanal der Schmelze zugeführten mechanischen Energie zur Umorientierung der biaxialen Lattenmesoge-

nen bezüglich ihrer Längsachse in Fließrichtung aufgewendet werden. Zu dieser Orientierungsarbeit muss eine Grenzspannung der einheitlich strukturierten, plastischen Schmelzevorlage überwunden werden, die sich in einem Plateau der Einlaufdruckverlustverläufe äußert. Deutlich zeigt sich auch der Vorscher einfluss auf die  $\Delta p_e$ -Werte in diesem unteren Schubspannungsbereich. Die durch Vorscherung reduzierte Dehnviskosität der Schmelze erleichtert die Orientierung der Mesogene im Bereich der dominierenden Dehnströmung. Die Molekülorientierung bezüglich der Längsachse der Mesogene ist zugleich mit der Nukleierung bzw. der Auslöschung von Defekten in der vorgescherten Textur verbunden. Eine dehninduzierte Auslöschung von Defekten kann zur Abnahme der  $\Delta p_e$ -Werte in einem bestimmten Wandschubspannungsbereich führen (siehe die Minima in den **Bildern 4.18a,b**). Der niedrigste Wert der Einlaufdruckverluste kann als eine Grenzspannung angesehen werden, bei der die durch Vorscherung vororientierte Schmelzevorlage die niedrigste Zahl der Defekte (Torsionsdisklinationen) aufweist. Die höheren Dehngeschwindigkeiten am Düsen einlauf, die einer hohen Wandschubspannung in der  $\Delta p_e(\tau_w)$ -Auftragung entsprechen, zerstören die einheitliche Textur der Schmelzevorlage und reduzieren die Größe der einheitlich orientierten Bereiche. Die zugeführte mechanische Energie muss in diesem Fall vorwiegend für das viskose Fließen der Schmelze in der Dehnströmung des Einlaufbereiches aufgewendet werden. Die Einlaufdruckverluste steigen demnach mit zunehmender Wandschubspannung beträchtlich an, und der Einfluss der Vorscherung verschwindet für hohe  $\tau_w$ -Werte.

#### 4.2.3 Zweidimensionales, phänomenologisches Modell zur Beschreibung der Verzerrung hochorientierter Randschichten im Flachs schlit z unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie

Das Ziel dieses Abschnittes ist es, die mit dem Flachs schlit z (Düsen D1 und D2) verifizierte, "scheinbare" Geometrieabhängigkeit (genauer: Schlitzhöhenabhängigkeit) der Scherviskosität der LCP-Schmelze Vectra B 950 (siehe **Bild 4.9**) basierend auf den Ergebnissen rasterelektronen-mikroskopischer und lichtmikroskopischer Untersuchungen unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie zu beschreiben (Geiger und De'Neve, 1994a und 1994b). Bei der Druckströmung im Flachs schlit z hängt die Verzerrung des Direktorfeldes in der Nähe der Schlitzwand vom lokalen Orientierungszustand der Mesogene ab. Diese Verzerrung führt zu einer lokalen Viskositätsänderung in Gradientenrichtung, die sich schließlich als "geometrieabhängige" Viskosität der anisotropen flüssigkristallinen Substanz z. B. in einer Kreiskapillare oder in einem Flachs schlit z äußert. Für homeotrop verankerte Mesogene ist die Viskosität in der Nähe der Wand der verwendeten Messdüse (Kapillare oder Flachs schlit z) höher als die in weiter innenliegenden Schmelzeschichten. Fisher und Fredrickson, 1969, haben dieses Phänomen erstmals an dem niedermolekularen flüssigen Kristall PAA (p-azoxyanisole) mit Hilfe von Glaskapillaren mit unterschiedlichem Durchmesser untersucht. Sie fanden eine signifikante Abhängigkeit der Viskosität vom Kapillarendurchmesser, insbesondere bei homeotropem Orientierungszustand der Mesogene an der Kapillarenwand. Basierend auf der Leslie-Ericksen-Theorie, (Ericksen, 1961, Leslie, 1965) haben Fisher und Fredrickson die Viskosität unter der Annahme einer hochviskosen Wandschicht korrigiert und eine durchmesserunabhängige Viskosität eingeführt. Die Schichtdicke nimmt mit der Schergeschwindigkeit ab, aber sie bleibt verglichen mit den mikroskopischen Dimensionen der Mesogene makroskopisch. Tseng et al., 1972, haben ein kontinuumsmechanisches Modell für flüssigkristalline Substanzen entwickelt. Diese Theorie sagt die Durchmesserabhängigkeit der Viskosität in der Druckströmung vorher und beschreibt die von Fisher und Fredrickson, 1969, geometrieinvariant dargestellte Viskosi-

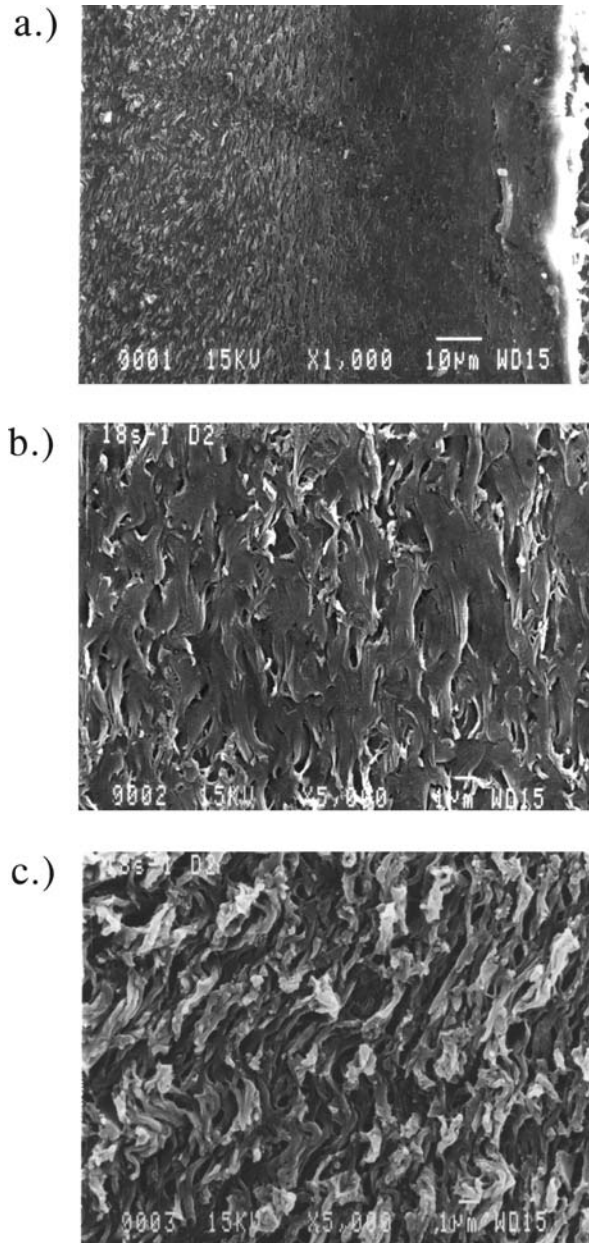
tätsmasterkurve. Für flüssigkristalline Polymere haben erstmals Shin und Chung, 1988, über die durchmesserabhängige Viskosität eines thermotropen Copolyesters (4,4'-Dihydroxybiphenyl und Heptan-1,7-Dicarbonsäure) berichtet. Sie haben die Viskositätskurve in der gleichen Weise wie Tseng et al., 1972, korrigiert und die Darstellung einer durchmesserinvarianten Masterkurve vorgeschlagen. Die von Shin und Chung untersuchte Polymerschmelze ist niederviskos und hat eine mittlere Frank'sche Elastizitätskonstante  $K$  (siehe "one constant approximation" im **Abschnitt 2.2.2**, Gl. (2.35)) gleich groß wie die eines niedermolekularen flüssigen Kristalls. Die Dicke der homeotrop orientierten Wandschicht liegt zwischen 2,5 und 20  $\mu\text{m}$  und nimmt mit steigender Wandschergeschwindigkeit ab. La Mantia und Valenza haben 1989 ebenfalls geometrieabhängige Viskositätskurven von Vectra B 950 publiziert, wobei die Geometrieabhängigkeit bei höheren Schergeschwindigkeiten stärker ausgeprägt war. Ähnliche Ergebnisse wurden von Wissbrun et al., 1987, für die flüssigkristalline Polymerschmelze 73/27 HBA/HNA (Hydroxybenzolsäure/Hydroxynaphtolsäure) gefunden.

Die Hauptschwierigkeit bei der Interpretation der kapillarrheometrischen Messungen von LCP-Schmelzen besteht darin, die verschiedenen, scherinduzierten Texturen zu identifizieren und deren Einfluss auf die Viskosität zu erklären. Die energieelastische Verzerrung des Direktorfeldes, die bis hin zu makroskopischen Längen im Vergleich mit den mikroskopischen Dimensionen der Mesogene ausgedehnt sein kann, führt zur Nukleierung von Defekten und beeinflusst zugleich die Scherviskosität der anisotropen LCP-Schmelze.

#### 4.2.3.1 Analyse der Morphologie der extrudierten Strangproben mittels Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie

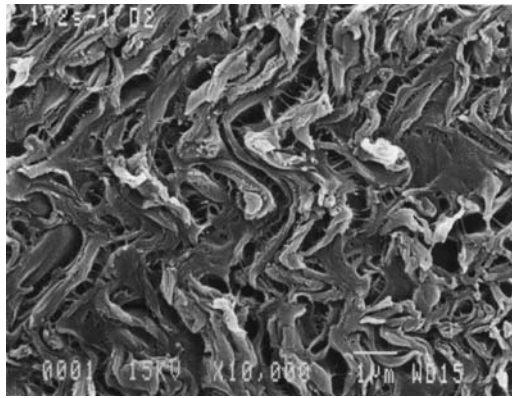
Die extrudierten LCP-Schmelzestränge besitzen eine, der jeweiligen Wandschergeschwindigkeit der kapillarrheometrischen Messung entsprechende scherinduzierte Textur. Für die nachfolgend beschriebene mikroskopische Analyse wurden die extrudierten Stränge am Flachschriffzustritt in Wasser abgeschreckt und längs der Scherebene (der durch Strömungsrichtung und Gradientenrichtung aufgespannten Ebene) mit einem Reichert-Ultra-Microtom mittels eines Diamantenmessers geschnitten. Die Schnittfläche wurde für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen 20s lang mit konzentrierter Schwefelsäure geätzt. Die mit dem Microtommesser abgetragenen dünnen Filme hatten eine Dicke von 0,2  $\mu\text{m}$  und konnten für polarisationsoptische Untersuchungen verwendet werden.

Die rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme von einem bei  $\dot{\gamma}_w^* = 18\text{s}^{-1}$  extrudierten Schmelzestrang (Düse: D2) in **Bild 4.19a** zeigt klar die Existenz zweier verschiedener Schichten in der Scherebene. In der Nähe der Flachschriffzwand, d. h. am rechten Probenrand ist die Schnittfläche sehr glatt. Die fünffache Vergrößerung dieses Bereiches in **Bild 4.19b** ist zwar durch einige aufgerissene Gebiete gestört, weist aber eine eindeutige Orientierung in Scherrichtung auf. Im Inneren der Strangprobe auf **Bild 4.19a** sind Bruchflächen erkennbar. Sie zeigen in der Vergrößerung in **Bild 4.19c** ein gewelltes Muster mit ca.  $\pm 45^\circ$ -Orientierung bezogen auf die Scherrichtung im Flachschriffz. Die Orientierung bei  $+45^\circ$  (bzw. bei  $-45^\circ$ ) ist über einen Abstand von 3  $\mu\text{m}$  ausgedehnt und der Übergang von einer Orientierungsrichtung zur anderen verläuft weich, harmonisch. Den gleichen  $\pm 45^\circ$ -orientierten inneren Bereich einer nun bei  $\dot{\gamma}_w^* = 172\text{s}^{-1}$  extrudierten Strangprobe zeigt **Bild 4.20** in der fünffachen Vergrößerung. Die Längsskala dieser periodischen Textur von 3  $\mu\text{m}$  hängt demnach nicht von der Wandschergeschwindigkeit ab.



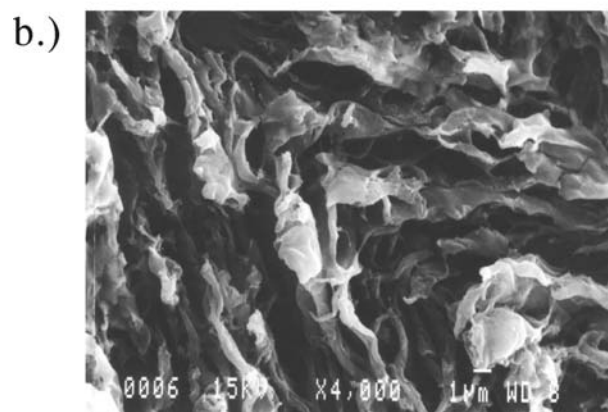
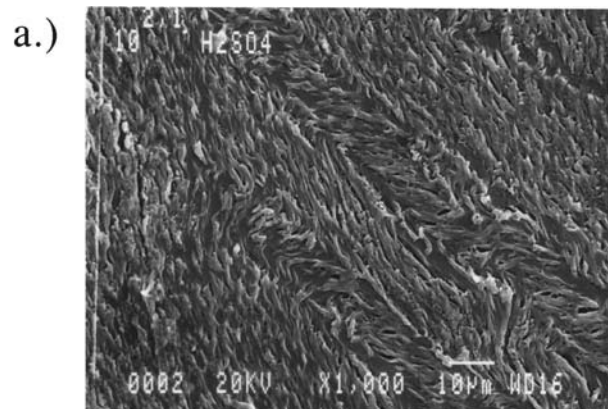
**Bilder 4.19a-c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche parallel zur Scherebene (Material: Vectra B 950, Düse: D2,  $\dot{\gamma}_w^* = 18s^{-1}$ ): a.) Übersicht, b.) Rand 5fach vergrößert, c.) Probeninneres 5fach vergrößert, (Geiger und De'Neve, 1994b).

Diese an extrudierten Strangproben gezeigten Texturen unterscheiden sich stark von denen, die man in Scherversuchen mit dem Kegel-Platte-System beobachtete (De'Neve et al., 1993). Die im Kegel-Platte-System gescherten Proben wurden unter denselben Bedingungen in der Scherebene präpariert wie die extrudierten Strangproben. Bei einer Schergeschwindigkeit von  $18s^{-1}$  erhält man geschlossene, in Scherrichtung verstreckte Disklinationsschleifen. Sie erscheinen als weiße Linien in einer umgebenden dunklen Matrix und sind  $s = |1/2|$ -“integer” Torsionsdisklinationen (De'Neve et al., 1993). Diese Schleifen konnten bei den extrudierten Strangproben nicht identifiziert werden. Die periodische Textur des Stranginneren ist die sogenannte geordnete Textur, die mit dem Kegel-Platte-System bei im gesamten Scherspalt konstanten Schergeschwindigkeit erst oberhalb von  $\dot{\gamma} > 100s^{-1}$  erzeugt wird.



**Bild 4.20:** Vergrößerter innerer Bereich einer bei  $\dot{\gamma}_w^* = 172s^{-1}$  extrudierten Strangprobe (Material: Vectra B 950, Düse: D2) (Geiger und De'Neve, 1994b).

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in den **Bildern 4.21a,b** zeigen diese mit dem Kegel-Platte-System erzeugte Textur.

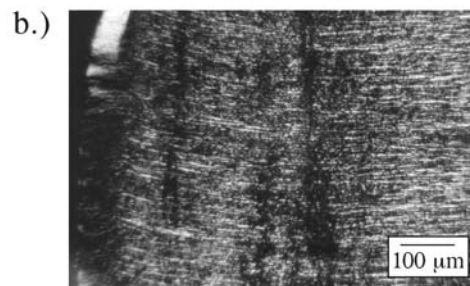



**Bilder 4.21a,b:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit dem Kegel-Platte-System gescherten Probe. Die Scherrichtung ist  $-45^\circ$  orientiert (Material: Vectra B 950,  $\dot{\gamma} = 126s^{-1}$ ): a.) Übersichtsbild, b.) 10fache Vergrößerung, (Geiger und De'Neve, 1994b).

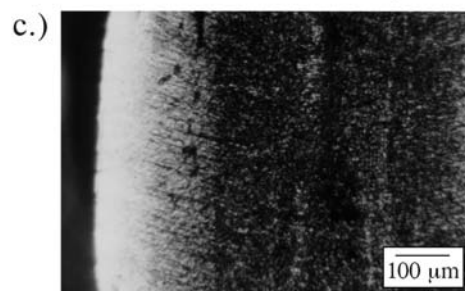


De'Neve et al. haben 1993 gezeigt, dass diese Textur zu der scherinduzierten, periodisch geordneten Textur korrespondiert und das gewellte Muster auch in den durch das Kegel-Platte-System einheitlich gescherten Proben entsteht.

Die mit dem Ultra-Microtom in der Scherebene abgetragenen dünnen Filme (Dicke:  $0,2\mu\text{m}$ ) konnten unter dem Polarisationsmikroskop im Durchlicht bezüglich ihrer Orientierungszustände und Texturen analysiert werden. **Bild 4.22a** zeigt den Microtomschnitt einer Strangprobe parallel zur Scherebene ( Scherrichtung ist vertikal in den **Bildern 4.22a-c**), die bei  $\dot{\gamma}_w^* = 172\text{s}^{-1}$  extrudiert wurde, in natürlichem Licht. Keine durch  $s = |1/2|$ - oder  $s = |1|$ - "integer" Torsionsdisklinationen induzierte Streuung des natürlichen Lichtes ist im Probenquerschnitt erkennbar, so dass man die Existenz der Linien- und der Wurmtextur ausschließen kann.



Normallage 

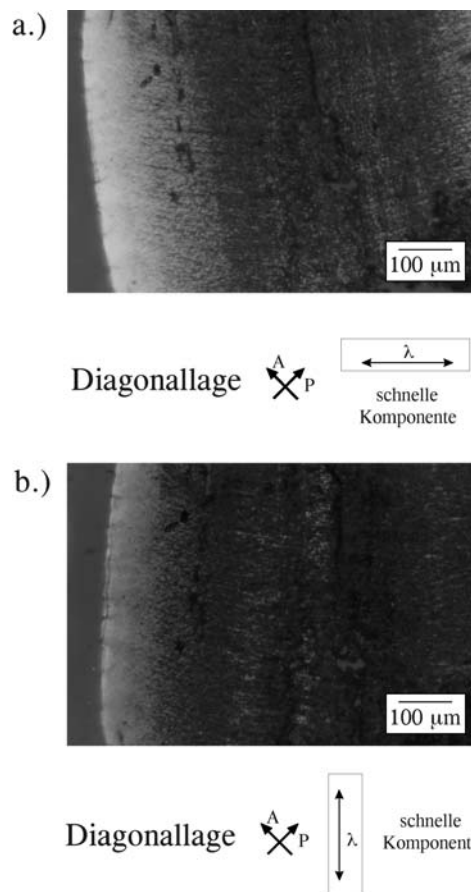


Diagonallage 

**Bilder 4.22a-c:** *Microtomschnitt (Dicke:  $0,2\mu\text{m}$ ) parallel zur Scherebene (Material: Vectra B 950, Düse: D2,  $\dot{\gamma}_w^* = 172\text{s}^{-1}$ , Scherrichtung ist vertikal):*  
*a.) in natürlichem Durchlicht,*  
*b.) zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage,*  
*c.) zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Diagonallage*  
*(Geiger und De'Neve, 1994b).*

Dieses Ergebnis ist mit denen der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen in gutem Einklang (siehe **Bilder 4.19a-c, Bild 4.20**). Der linke Rand des Films (**Bild 4.22b**) - die so genannte Randschicht - erscheint zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage dunkel. Der weiter innen liegende Bereich enthält in dieser Lage dunkle Linien senkrecht zur Scherrichtung. Die Randschicht in der Diagonallage (**Bild 4.22c**) ist hingegen hell und der weiter innen liegende Bereich erscheint jetzt vollständig dunkel.

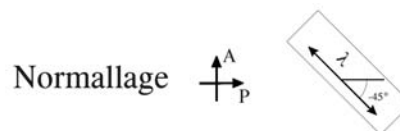
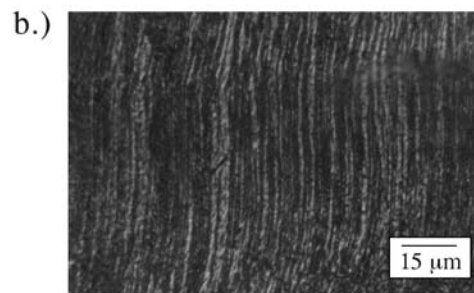
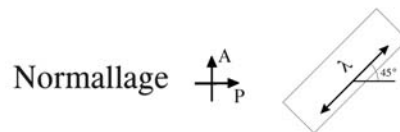
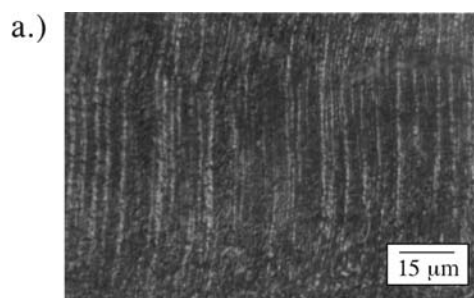
Der Orientierungszustand der Randschicht konnte mit Hilfe eines Quarzkeils (variable Verzögerungsplatte, Beschreibung: siehe im **Kapitel 5, Abschnitt 5.1.1**) identifiziert werden. Schiebt man den Quarzkeil zwischen dem in der Diagonallage positionierten Film und dem Analysator unter  $45^\circ$  orientiert zur Polarisationsrichtung des Polarisators ein, so dass der ordentliche Strahl des Quarzkeils senkrecht zur Scherrichtung steht, so wechselt die Farbe der Randschicht von weiß in gelb entsprechend der Subtraktion einer bestimmten Wellenlänge von der des linear polarisierten Lichtes (siehe **Bild 4.23a**, hellgrauer Randbereich entspricht der Farbe blau).



**Bilder 4.23a,b:** *Microtomschnitt (Dicke:  $0,2\mu\text{m}$ ) parallel zur Scherebene (Material: Vectra B 950, Düse: D2,  $\dot{\gamma}_w^* = 172\text{s}^{-1}$ , Scherrichtung ist vertikal) zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Diagonallage mit Quarzkeil mit dessen schneller Komponente  $\lambda$ :*  
*a.) senkrecht zur Scherrichtung (Subtraktionslage),*  
*b.) parallel zur Scherrichtung (Additionslage),*  
*(Geiger und De'Neve, 1994b).*

Dreht man den Film um  $90^\circ$ , so dass die schnelle Komponente des Quarzkeils jetzt parallel zur Scherrichtung ist, so wechselt die Farbe der Randschicht von weiß in blau-magenta entsprechend der Addition einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  zu der des linear polarisierten Lichtes (siehe **Bild 4.23b**, dunkelgrauer Randbereich entspricht der Farbe blau-magenta). Dieser Farbwechsel korrespondiert zu einer optischen Hauptachse (entsprechend dem kleinsten Brechungsindex) die zur Scherrichtung parallel ist. Die Mesogene der Randschicht sind demgemäß in Scherrichtung orientiert.

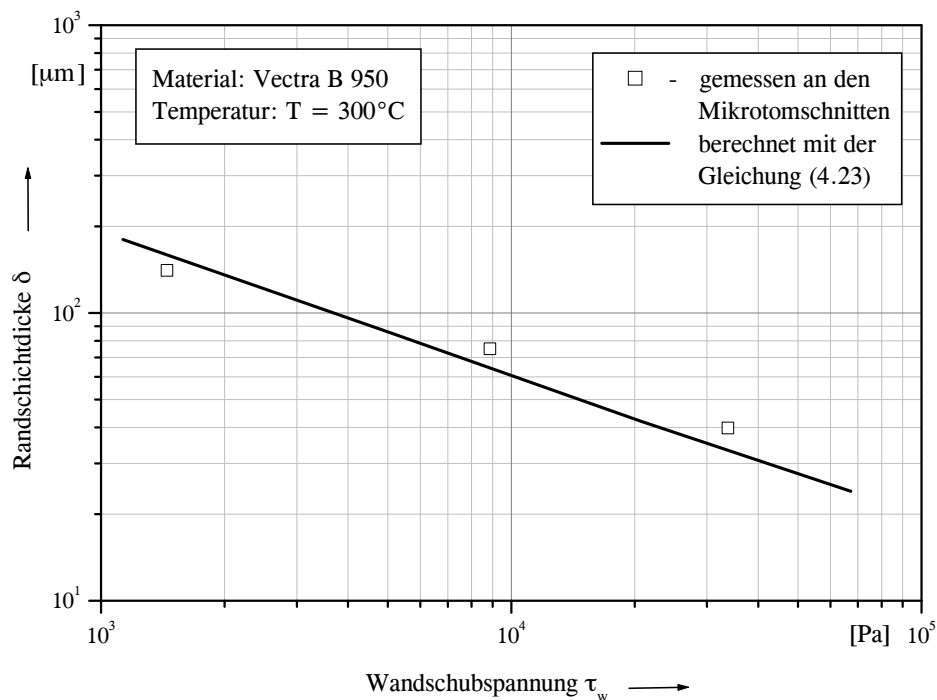
Der Quarzkeil wurde zur optischen Analyse der weiter innen liegenden Bereiche des Films ebenfalls eingesetzt. Die **Bilder 4.24a,b** zeigen diesen Bereich, stark vergrößert, zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage mit dem Quarzkeil, dessen ordentlicher Strahl im **Bild 4.24a** unter  $+45^\circ$  zur Polarisationsrichtung des Polarisators und im **Bild 4.24b** unter  $-45^\circ$  zur Polarisationsrichtung des Polarisators orientiert ist.



**Bilder 4.24a,b:** *Microtomschnitt (Dicke:  $0,2\mu\text{m}$ ) parallel zur Scherebene (Material: Vectra B 950, Düse: D2,  $\dot{\gamma}_w^* = 172\text{s}^{-1}$ , Scherrichtung ist parallel) zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage mit Quarzkeil mit dessen schneller Komponente  $\lambda$ :*  
*a.)  $+45^\circ$  zur Scherrichtung orientiert (Subtraktionslage),*  
*b.)  $-45^\circ$  zur Scherrichtung orientiert (Additionslage),*  
*(Geiger und De'Neve, 1994b).*

Die Textur erscheint dann abwechselnd blau-magenta (dunkelgrau) und gelb (hellgrau) entsprechend einer  $\pm 45^\circ$ -Orientierung des Direktors bezogen auf die Scherrichtung. Dieses Ergebnis korrespondiert wieder mit den aus den rasterelektronenmikroskopischen Analysen gewonnenen Ergebnissen (siehe **Bilder 4.19a-c**, und **Bild 4.20**).

Dünne Microtomschnitte parallel zur Scherebene wurden für Strangproben, die bei den scheinbaren Wandschergeschwindigkeiten  $\dot{\gamma}_w^* = 18\text{s}^{-1}$ ;  $172\text{s}^{-1}$  und  $860\text{s}^{-1}$  extrudiert wurden, untersucht.  $\dot{\gamma}_w^*$  hat keinen Einfluss auf den Abstand der in den **Bildern 4.24a,b** gezeigten gelben (hellgrauen) und blauen (dunkelgrauen) Streifen im innenliegenden Bereich der Filme, d. h. in der so genannten geordneten Textur. Die Dicke der Randschicht hängt dagegen von der Wandschergeschwindigkeit bzw. der Wandschubspannung ab. **Bild 4.25** zeigt die zu den drei scheinbaren Wandschergeschwindigkeiten korrespondierenden Randschichten  $\delta$  über die Wandschubspannung  $\tau_w$  in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die Schichtdicke nimmt umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Wandschubspannung ab (Steigung:  $-1/2$  im doppeltlogarithmischen Diagramm).



**Bild 4.25:** Die Randschichtdicke  $\delta$  als Funktion der Wandschubspannung  $\tau_w$  (Material: Vectra B 950, Prüftemperatur  $T=300^\circ\text{C}$ ; Kernradius  $r_c=500\text{\AA}$ ).

#### 4.2.3.2 Energieelastische Verzerrung wandnaher, hochorientierter, nematischer Randschichten in strömenden LCP-Schmelzen

Die im Flachsitz vorliegende stationäre Scherströmung ist nicht drehungsfrei. Man kann dies zeigen, indem man die Rotation des Geschwindigkeitsvektors  $\vec{v}$  aus Gl. (3.5) bildet:

$$\text{rot } \vec{v} = \left( 0, 0, \frac{\partial v_I}{\partial x_2} \right) . \quad (4.4)$$

Die Komponente  $\partial v_I / \partial x_2$  ist mit der Schergeschwindigkeit der stationären Scherströmung  $\dot{\gamma}$  identisch. Sobald eine Flüssigkeit Partikeln enthält oder aufgrund ihrer komplexen Mikrostruktur anisotrop ist, werden die Partikeln in der Scherströmung gedreht bzw. makroskopische Bereiche der anisotropen Flüssigkeit durch die Scherströmung teilweise verzerrt. So werden die hochorientierten, nematischen Randschichten mit einem einheitlichen Direktorfeld in der Scherströmung verzerrt. Wenn diese nematische Randschicht hinreichend dick ist, wird die vorliegende lokale Schubspannungsdifferenz ausreichen, um das wandnahe Direktorfeld energieelastisch zu verzerrern. Dabei spielt die bereits im **Kapitel 2, Abschnitt 2.1.2** erwähnte Frank'sche Elastizitätsanisotropie der LCP-Schmelze eine entscheidende Rolle.

Die biaxial-nematische Ordnung der LCP-Schmelze Vectra B 950 führt zu einer dominanten Querbiegunngskonstante  $K_I$  gegenüber den beiden anderen Frank'schen Elastizitätskonstanten  $K_2$  (Torsion) und  $K_3$  (Längsbiegung). De'Neve et al., 1992, haben die Querbiegunngskonstante  $K_I$  von der LCP-Schmelze Vectra B 950 mittels des Fredericksübergangs (siehe **Kapitel 2, Abschnitt 2.1.2**) zu  $K_I = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ N}$  bestimmt. Sie haben für die Messung zylindersymmetrischer Mesogene angenommen, da die Biaxialität der nematischen LCP-Schmelze "weich" ist, d. h.: in der Scherströmung unter Schereinwirkung eine untergeordnete Rolle spielt (De'Neve et al., 1994).

Für die Berechnung der energieelastischen Verzerrung der hochorientierten nematischen Randschicht wird eine zylindrische Symmetrie der Mesogene angenommen. **Bild 4.26** zeigt die Schubspannungsverteilung im Flachsclitz und vergrößert die Verzerrung der nematischen Randschicht. Die Differenz der Wandschubspannung  $\tau_w$  und die im Abstand  $x_3 = h/2 - \delta$  wirksame Schubspannung  $\tau_{x_3 x_1}$  erzeugen ein Drehmoment, das das Direktorfeld in der Scherebene zweidimensional verzerrt. Man erhält den Spannungsvektor  $\vec{f}_{x_1}$  zu der Schnittfläche  $\langle x_2 x_1 \rangle$  mit der Flächennormalen  $\vec{e}_{x_3}$  mit der Differenz der Spannungstensoren  $\underline{\tau}_w$  (an der Wand) und  $\underline{\tau}$  (an der Stelle  $x_3$ ) zu

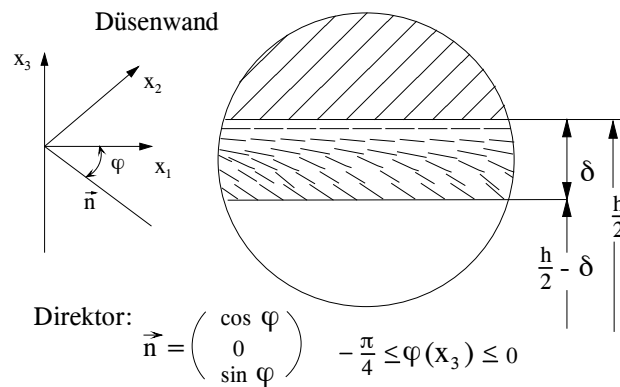
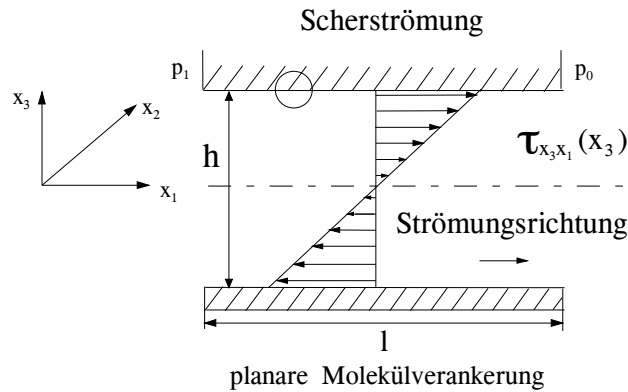
$$\vec{f}_{x_1} = (\underline{\tau}_w - \underline{\tau}) \cdot \vec{e}_{x_3} = [(\tau_w - \tau_{x_3 x_1}) ; 0 ; 0] , \quad (4.5)$$

wobei die Normalspannungskomponenten in den beiden Spannungstensoren vernachlässigt werden. Die Schubspannungsdifferenz erhält man für den Flachsclitz mit dem Druckgradienten  $p' = (p_0 - p_1) / l < 0$  gemäß der Gleichung zu

$$\tau_w - \tau_{x_3 x_1} = \left( \frac{h}{2} - x_3 \right) p' . \quad (4.6)$$

Für die Wandschubspannung gilt Gl. (4.2), so dass der Druckgradient  $p'$  in Gl. (4.6) durch die Wandschubspannung ersetzt werden kann und man erhält

$$\tau_w - \tau_{x_3 x_1} = \frac{2 \tau_w}{h} \left( \frac{h}{2} - x_3 \right) . \quad (4.7)$$



**Bild 4.26:** *Verzerrung der hochorientierten Randschicht in LCP-Schmelzen durch die Schubspannungsdifferenzen im Flachsclitz bei einer Druckströmung (Geiger und De'Neve, 1994b).*

Die zweidimensionale Betrachtung der Verzerrung des Direktorfeldes in der Scherebene bedeutet, dass der Winkel  $\varphi$  (siehe auch **Bild 4.26**) zwischen dem Direktor  $\vec{n}$  und der  $x_1$ -Achse ( $x_1$ -Strömungsrichtung) nur von  $x_3$  ( $x_3$ -Gradientenrichtung) abhängt gemäß der Gleichung

$$\varphi = \varphi(x_3) \quad , \quad (4.8)$$

und keine lokalen Änderungen des Winkels  $\varphi$  in Strömungsrichtung und in indifferenter Richtung auftreten, d. h.:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} = 0 \quad (4.9)$$

gilt. Gl. (4.9) entspricht ferner der Annahme, dass Verzerrungen nur längs der Flachsclitzwand bei vollentwickelter Strömung betrachtet werden.

Der Drehmomentbeitrag des Spannungsvektors  $\vec{f}_{x_i}$  zu der freien Energiedichte,  $\Delta F_d$ , wird als quadratische Funktion des Direktors  $\vec{n}$  gemäß der Gleichung

$$\Delta F_d = -\frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{max}} (\vec{f}_{x_1} \times \vec{n})^2 \quad (4.10)$$

angenommen, wobei  $\tau_{max}$  der verzerrenden Spannung des Direktorfeldes bei kleinstmöglichem Verzerrungsradius  $r_c$  entspricht. Mit einer mittleren Frank'schen Elastizitätskonstante  $K$  erhält man diese Spannung zu

$$\tau_{max} = \frac{K}{r_c^2} \quad . \quad (4.11)$$

Bei der großen Frank'schen Elastizitätsanisotropie von Vectra B 950 wird die dominierende Querbiegekonstante  $K_1$  für  $K$  in Gl. (4.11) eingesetzt (De'Neve et al., 1993).

Die freie Energiedichte  $F_d$  in der Frank'schen Elastizitätstheorie (Frank, 1958) erhält man für eine uniaxiale nematische Flüssigkeit mit der Gl. (2.12). Beschränkt man die Direktordrehung ausschließlich auf Drehungen in der Scherebene (zweidimensionale Betrachtung), so ergibt sich  $\vec{n}$  mit dem Winkel  $\varphi$  zu

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ 0 \\ \sin \varphi \end{pmatrix} \quad . \quad (4.12)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (4.12) erhält man die freie Energiedichte aus Gl. (2.12) zu

$$F_d = \frac{1}{2} (K_1 \cos^2 \varphi + K_3 \sin^2 \varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \right)^2 \quad , \quad (4.13)$$

und den zusätzlichen Energiebeitrag der das Direktorfeld verzerrende Schubspannungsdifferenz aus Gl. (4.10) mit der Gl. (4.7) zu

$$\Delta F_d = -\frac{1}{2} \frac{4\tau_w^2}{\tau_{max} h^2} \left( \frac{h}{2} - x_3 \right)^2 \sin^2 \varphi \quad . \quad (4.14)$$

Die Gesamtenergie  $W$  längs einer Linie in Gradientenrichtung  $x_3$  kann bis zu der Stelle der Randschicht  $x_3 = h/2 - \delta$  berechnet werden, bei der das Direktorfeld mit dem Winkel  $\varphi = \pm \pi/4$  - gemäß der geordneten Textur in den **Bildern 4.19c** und **4.20** - verzerrt wird. Aus Symmetriegründen ergibt sich das Linienintegral  $W$  zu

$$W=2 \int_{h/2-\delta}^{h/2} \left[ (K_I \cos^2 \varphi + K_J \sin^2 \varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \right)^2 - \frac{4 \tau_w^2}{\tau_{max} h^2} \left( \frac{h}{2} - x_3 \right)^2 \sin^2 \varphi \right] dx_3 \quad . \quad (4.15)$$

Nach der Minimierung von  $W$  bezüglich  $x_3$  in Gl. (4.15) und umfangreicher Umformungen der Euler-Lagrange-Gleichung dieses Variationsproblems erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \left[ (K_I \cos^2 \varphi + K_J \sin^2 \varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} \right)^2 \right] = - \frac{a}{2} \left( \frac{h}{2} - x_3 \right)^2 \sin 2\varphi \quad (4.16)$$

$$\text{mit } a = \frac{4 \tau_w^2}{\tau_{max} h^2} \quad . \quad (4.17)$$

Gl. (4.16) kann durch Separierung der Veränderlichen  $\varphi$  und  $x_3$  in dem Intervall  $-\pi/4 \leq \varphi \leq 0$  integriert werden. Man erhält die Differentialgleichung

$$(K_I \cos^2 \varphi + K_J \sin^2 \varphi) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \right)^2 = \frac{a}{2} \left( \frac{h}{2} - x_3 \right)^2 \quad . \quad (4.18)$$

Nach einer erneuten Separierung der Veränderlichen  $\varphi$  und  $x_3$  und Integration erhält man die Lösung der Differentialgleichung (4.18) zu

$$\int_{-\pi/4}^0 \sqrt{K_I \cos^2 \varphi + K_J \sin^2 \varphi} d\varphi = \frac{\sqrt{a}}{2\sqrt{2}} \left[ \frac{h^2}{4} - h \left( \frac{h}{2} - \delta \right) + \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^2 \right] \quad . \quad (4.19)$$

Es genügt zunächst, die "one constant approximation" mit  $K_I = K_J$  zu betrachten. Unter Berücksichtigung dieser Annahme vereinfacht sich Gl. (4.19) zu

$$\left( \frac{h}{2} - \delta \right)^2 - h \left( \frac{h}{2} - \delta \right) + \frac{h^2}{4} - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2K_I}{a}} = 0 \quad . \quad (4.20)$$



Die physikalisch korrekte Lösung der quadratischen Gleichung (4.20) lautet

$$\frac{h}{2} - \delta = \frac{h}{2} - \sqrt{\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2K_1}{a}}} \quad (4.21)$$

Mit der maximalen verzerrenden Schubspannung  $\tau_{max}$  der Gl. (4.11) und der Abkürzung  $a$  aus Gl. (4.17) erhält man schließlich die Dicke der Randschicht  $\delta$  zu

$$\delta = \frac{h}{2} \sqrt{\frac{\sqrt{2}\pi K_1}{\tau_w r_c h}} \quad (4.22)$$

oder näherungsweise zu

$$\delta \approx \sqrt{\frac{K_1 h}{\tau_w r_c}} \quad (4.23)$$

Neben der "one constant approximation" soll auch der Fall großer Frank'scher Elastizitätsanisotropie mit  $K_1 \neq K_3$  betrachtet werden. Da die Verzerrung der Randschicht nur zweidimensional in der Scherebene analysiert wird und der Direktor nur Komponenten in  $x_1$ - und  $x_3$ -Richtung hat, spielt die ohnehin geringe Torsionskonstante  $K_2$  bei der Minimierung der Energie des verzerrten Direktorfeldes keine Rolle. Man unterscheidet somit zwischen dem so genannten "thermotropen" Fall mit  $K_1 \gg K_3$  und dem sogenannten "lyotropen" Fall mit  $K_3 \gg K_1$  (siehe hierzu im **Kapitel 2, Abschnitt 2.1.1** und die **Bilder 2.3** und **2.4**). In beiden Fällen geht man von der Gl. (4.19) aus, die gelöst werden muss. Man erhält das elliptische Integral

$$\int_0^{\pi/4} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} \, d\psi = \frac{\sqrt{a}}{2\sqrt{2}} \left[ \frac{h^2}{4} - h \left( \frac{h}{2} - \delta \right) + \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^2 \right] \quad (4.24)$$

wobei  $\psi = -\varphi$  ist und  $k$  für den "thermotropen" Fall mit

$$k = \sqrt{1 - \frac{K_3}{K_1}} \quad (4.25)$$

und für den "lyotropen" Fall mit

$$k = \sqrt{1 - \frac{K_1}{K_3}} \quad (4.26)$$

definiert wird.

Das elliptische Integral in Gl. (4.24) ist das Legendresche Normalintegral zweiter Art und kann mit Hilfe von Integraltafeln (Gradstein und Ryshik, 1981) gelöst werden. Die Schichtdicke  $\delta$  erhält man, indem man den Integralwert  $E$  (im Intervall:  $1 \leq E \leq \pi/2$ ) an der linken Seite der Gl. (4.24) einführt und die quadratische Gleichung löst. Die physikalisch korrekte Lösung lautet jetzt:

$$\delta = \sqrt{\sqrt{2} \frac{E}{2} \sqrt{\frac{K_1 h}{\tau_w r_c}}} \quad (4.27)$$

oder näherungsweise:

$$\delta \approx \sqrt{\frac{K_1 h}{\tau_w r_c}} \quad (4.28)$$

Gl. (4.28) stimmt mit der Näherungsgleichung (4.23) überein, so dass die Frank'sche Elastizitätsanisotropie keinen großen Einfluss auf die Randschichtdicke hat, sehr wohl jedoch die Höhe der einzelnen Elastizitätskonstanten  $K_1$  bzw.  $K_2$ .

Die Gl. (4.23) gestattet die Berechnung der Randschichtdicke  $\delta$  unter Berücksichtigung der Querbiegung des Direktorfeldes, wenn der Verzerrungsradius  $r_c$  kleiner als die Schlitzhöhe  $h$  des Flachschlitzes ist. Erfolgt die Verzerrung des Direktorfeldes auf einer Strecke gleich der Schlitzhöhe  $h$ , so ist die Schichtdicke

$$\delta \approx \sqrt{\frac{K_1}{\tau_w}} \quad (4.29)$$

Gl. (4.29) wurde bereits von de Gennes, 1974 für die elastische Verzerrung nematischer Randschichten in niedermolekularen, flüssigen Kristallen angegeben. Sofern man flüssigkristalline Polymerschmelzen betrachtet, repräsentiert diese Randschichtdicke die Größenordnung des Kernes in einer Disklination.

Das vorgeschlagene Modell berücksichtigt die Größe des Disklinationkerns. Die Verzerrung des an der Flachschlitzwand orientierten Direktorfeldes durch die Schubspannungsdifferenz

erzeugt einen Defekt mit dem Kernradius  $r_c$  in einem Abstand  $\delta$  von der Flachschriftwand. Mit der Gl. (4.23) besteht die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Randschichtdicke  $\delta$  von der Wandschubspannung  $\tau_w$  vorherzusagen. Es ist ferner möglich, den Absolutwert von  $\delta$  abzuschätzen, wenn der Kernradius  $r_c$  geeignet gewählt wird. Mit der Querbiegungskonstante  $K_1 = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{N}$  und dem Kernradius  $r_c = 500 \text{\AA}$  erhält man, gemäß der Darstellung im **Bild 4.25**, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den mit Gl. (4.23) berechneten und den experimentell unter dem Polarisationsmikroskop verifizierten Randschichtdicken.

#### 4.2.3.3. Zweiphasenströmung von Schichten mit unterschiedlicher Struktur in einem Flachschrift

Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen und der polarisationsoptischen Untersuchungen haben die Existenz von zwei, hinsichtlich ihrer Textur völlig verschiedenen Schichten in den bei hohen Wandschergeschwindigkeiten extrudierten LCP-Schmelzesträngen gezeigt. Die wandnahen Schichten sind nahezu einheitlich in Scherrichtung orientiert und müssen gemäß der experimentell gefundenen Geometrieabhängigkeit der Scherviskosität als hochviskos angenommen werden. In den weiter innen liegenden Schichten liegt eine geordnete Textur mit  $\pm 45^\circ$ -Orientierung des Direktors  $\vec{n}$  in der **Scherebene** vor. Diese Textur hat eine deutlich niedrigere Viskosität als die hochorientierte, wandnahe Schicht. In dem nun folgenden Abschnitt wird eine Zweiphasenströmung für die Druckströmung der aus zwei unterschiedlich hochviskosen Schichten aufgebauten LCP-Schmelze im Flachschrift zugrundegelegt.

Den Volumendurchsatz der Druckströmung in einem Flachschrift erhält man durch Integration des parabelförmigen Geschwindigkeitsprofils über die Ortskoordinate  $x_3$  in Gradientenrichtung (siehe **Bild 4.26**) gemäß der Gleichung

$$\dot{V} = 2b \int_0^{\frac{h}{2}} v_{x_1}(x_3) dx_3 \quad . \quad (4.30)$$

Durch partielle Integration der Gl. (4.30) lässt sich die Geschwindigkeit  $v_{x_1}$  durch die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{x_2x_1}$  ersetzen. Nach Einsetzen der Integrationsgrenzen und Berücksichtigung der Randbedingung  $v_{x_1}(x_3 = h/2) = 0$  erhält man aus Gl. (4.30)

$$\dot{V} = -2b \int_0^{\frac{h}{2}} \dot{\gamma}_{x_2x_1}(x_3) x_3 dx_3 \quad . \quad (4.31)$$

Als skalares Fließgesetz wird das Potenzgesetz nach Ostwald/de Waele (1925) für beide Schichten gemäß der Schreibweise

$$\dot{\gamma}_{x_2x_1} = \phi \tau_{x_2x_1}^m \quad (4.32)$$

unterstellt. Der Gesamtvolumendurchsatz  $\dot{V}_{ges}$  setzt sich aus dem Volumendurchsatz  $\dot{V}_R$  der beiden wandnahen Randschichten und aus dem der innen liegenden Schichten  $\dot{V}_B$  gemäß der Bilanzgleichung

$$\dot{V}_{ges} = 2 \dot{V}_R + \dot{V}_B \quad (4.33)$$

zusammen. Die Schergeschwindigkeitsverteilung  $\dot{\gamma}_{x_2 x_1}(x_3)$  im Flachschnitt erhält man unter Zugrundelegung des Stoffgesetzes in Gl. (4.32) (Fritz, 1984) zu

$$\dot{\gamma}_{x_2 x_1}(x_3) = -\phi \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^m x_3^m \quad (4.34)$$

Der Volumendurchsatz der Randschicht  $\dot{V}_R$  lässt sich dann mit den Gln. (4.32) und (4.34) im Intervall  $h/2 - \delta \leq x_3 \leq h/2$  gemäß der Gleichung

$$\dot{V}_R = b \frac{\phi_R}{m_R + 2} \left[ \left( \frac{h}{2} \right)^{m_R + 2} - \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^{m_R + 2} \right] \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^{m_R} \quad (4.35)$$

berechnen, wobei  $\phi_R$  und  $m_R$  für die Parameter des Potenzgesetzes für die Randschicht stehen. Der Volumendurchsatz  $\dot{V}_B$  lässt sich im Intervall  $0 \leq x_3 \leq h/2 - \delta$  völlig analog zu  $\dot{V}_R$  berechnen. Man erhält dann

$$\dot{V}_B = 2 b \frac{\phi_B}{m_B + 2} \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^{m_B} \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^{m_B + 2}, \quad (4.36)$$

wobei  $\phi_B$  und  $m_B$  die Parameter des Potenzgesetzes für die weiter innen liegenden Schichten sind. Der Gesamtvolumendurchsatz  $\dot{V}_{ges}$  wird unter Zugrundelegung des Potenzgesetzes für die gemessene scheinbare Viskositätskurve berechnet. Mit den Parametern  $\phi_A$  und  $m_A$  (Index  $A$  für "apparent"  $\triangleq$  "scheinbar") erhält man  $\dot{V}_{ges}$  aus Gl. (4.31) zu

$$\dot{V}_{ges} = 2 b \frac{\phi_A}{m_A + 1} \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^{m_A} \left( \frac{h}{2} \right)^{m_A + 2} \quad (4.37)$$

Die Gln. (4.35), (4.36) und (4.37) eingesetzt in Gl. (4.33) ergeben

$$\frac{\phi_A}{m_A + 2} \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^{m_A} \left( \frac{h}{2} \right)^{m_A + 2} = \frac{\phi_R}{m_R + 2} \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^{m_R} \left[ \left( \frac{h}{2} \right)^{m_R + 2} - \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^{m_R + 2} \right] + \frac{\phi_B}{m_B + 2} \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^{m_B} \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^{m_B + 2} \quad (4.38)$$

Unter Zugrundelegung der gemessenen, scheinbaren Viskositätskurve  $\eta^*(\dot{\gamma}_w^*)$  (siehe **Bild 4.9**) und der in **Bild 4.26** dargestellten Randschichtendicke  $\delta$  in Abhängigkeit von der Wandschubspannung  $\tau_w$  können die unbekannt Parameter des Potenzgesetzes für die Randschicht,  $\Phi_R$  und  $m_R$ , und diejenigen des Potenzgesetzes für die weiter innen liegenden Schichten,  $\Phi_B$  und  $m_B$ , bestimmt werden.

Die hochorientierte Randschicht kann als ein von Disklinationen und von aus diesen zusammengesetzten Texturen freier, makroskopisch ausgedehnter Monodomän angenommen werden. Die zweiachsigen, lattenförmigen Mesogene in diesem Monodomän bilden eine Randschicht, deren Orientierungszustand durch die beiden Ordnungsparameter  $S$  (siehe Gl. (1.17)) und  $T$  (siehe Gl. (1.18)) charakterisiert ist. Der Orientierungszustand in Scherrichtung wird durch  $S$  repräsentiert, der in der indifferenten Richtung durch  $T$ . Bereits bei geringsten Abweichungen von dem maximalen Wert von  $T$  ( $T=3/2$  für  $\psi=0;\pi;2\pi;\dots$ , siehe **Abschnitt 1.3.3**) behindern sich die lattenförmigen Mesogene in der Scherrichtung, so dass man von einer sehr hohen Viskosität dieser Randschicht ausgehen muss. Andererseits ist diese in Scherrichtung einheitlich orientierte Struktur bei allen Schergeschwindigkeiten identifizierbar, so dass man für diese Schicht eine von der Schergeschwindigkeit unabhängige konstante Viskosität annehmen kann, d. h. der Fließexponent  $m_R=1$  und die Fluidität  $\Phi_R=\eta_R^{-1}$  sind (gemäß der Gl. (4.32)).

Die weiter innen liegenden Schichten weisen durch periodische, unter  $\pm 45^\circ$  zur Scherrichtung orientierte Textur auf. Der räumliche Abstand der hell/dunklen Bereiche bzw. Streifen auf den REM-Aufnahmen in den **Bildern 4.19c** und **4.20**, sowie auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen in den **Bildern 4.24a,b** ist von der Wandschergeschwindigkeit weitgehend unabhängig, so dass man auch für das Fließverhalten dieser Textur eine konstante Viskosität annehmen kann, d. h. der Fließexponent  $m_B=1$  ist. Bereits De'Neve et al. (1992) haben mit Hilfe einer rheo-optischen Scherzelle nachgewiesen, dass die scherinduzierte, geordnete Textur der LCP-Schmelze Vectra B 950 eine niedrige Viskosität  $\eta_B=1/\Phi_B$  (gemäß der Gl. (4.32)) hat.

Die Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der gemessenen scheinbaren Viskosität ist demgemäß ausschließlich von den Volumenanteilen der hochorientierten und zugleich hochviskosen Randschicht und der weiter innenliegenden, weniger gut orientierten, niederviskosen Schichten im Schlitzquerschnitt determiniert. Die Viskosität der weiter innen liegenden Schichten lässt sich mit der Gl. (4.38) berechnen, wenn man für  $m_R=m_B=1$  und  $\eta_R=10.000\text{Pas}\approx 100\eta_A$  ansetzt. Man erhält unter Zugrundelegung der gemessenen scheinbaren Viskositätsfunktion (Gl. (4.32)) die Viskosität der weiter innen liegenden Schichten gemäß der Gleichung

$$\eta_B = \frac{\left(\frac{h}{2} - \delta\right)^3}{\frac{2\Phi_A}{m_A+2} \left(\frac{2\tau_w}{h}\right)^{m_A-1} - \frac{1}{\eta_R} \left[\left(\frac{h}{2}\right)^3 - \left(\frac{h}{2} - \delta\right)^3\right]} \quad (4.39)$$

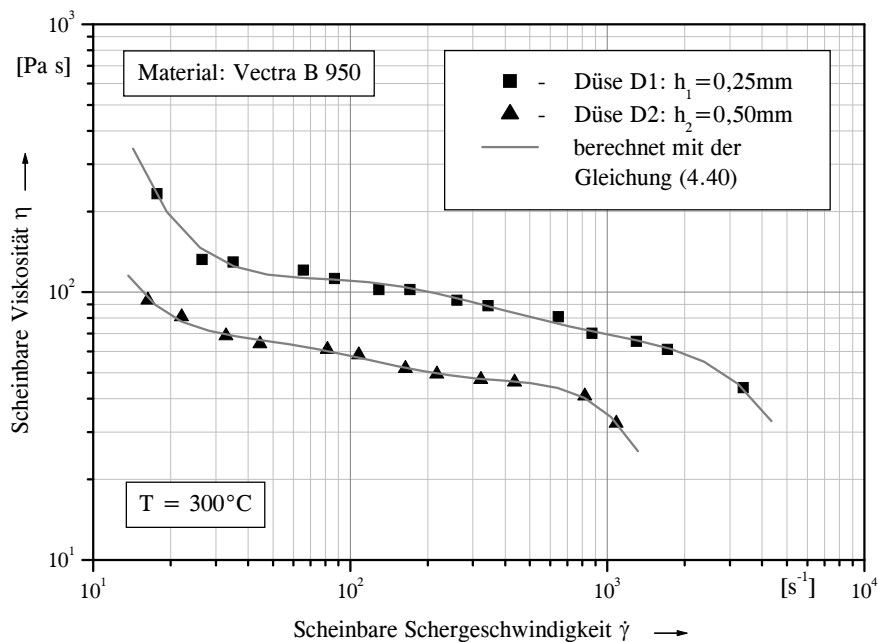
$\eta_B$  ist im gesamten Schergeschwindigkeits- bzw. Schubspannungsbereich der zugrundeliegenden Messung konstant und beträgt 20Pas. Diese niedrige Viskosität charakterisiert das Fließverhalten der geordneten Textur im zentralen Bereich der Flachschritzdüse.

Die morphologischen Untersuchungen zur Bestimmung der von der Wandschubspannung abhängigen Randschichtdicke  $\delta$  wurden nur an Proben, die mit der Flachschritzdüse D2 (siehe **Bild 4.5**) erzeugt worden waren, durchgeführt. Man kann nun die scheinbare Viskosität  $\eta_A$ , die mit der Düse D1 ermittelt wurde, mit den Viskositäten  $\eta_R$ ,  $\eta_B$  und der schubspannungsabhängigen Randschichtdicke  $\delta(\tau_w)$  berechnen. Dazu wird das Potenzgesetz (4.32) zugrundegelegt und der Fließexponent  $m_A$  aus der Steigung der Viskositätskurve zwischen zwei benachbarten Messpunkten bestimmt. Mit der Gleichung

$$\Phi_A = \frac{m_A + 2}{2} \left( \frac{2 \tau_w}{h} \right)^{1 - m_A} \left\{ \frac{1}{\eta_B} \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^3 + \frac{1}{\eta_R} \left[ \left( \frac{h}{2} \right)^3 - \left( \frac{h}{2} - \delta \right)^3 \right] \right\} \quad (4.40)$$

erhält man die Fluidität  $\Phi_A$ .

**Bild 4.27** zeigt den Vergleich der mit der Düse D1 gemessenen und der mit  $\Phi_A$  (berechnet aus Gl. (4.40)) und  $m_A$  (aus der scheinbaren Viskositätskurve) berechneten Viskositätskurven. Die Übereinstimmung des gemessenen und des berechneten  $\eta_A^*(\dot{\gamma}_A^*)$  ist in dem gesamten zugrundeliegenden Schergeschwindigkeitsbereich gut.



**Bild 4.27:** Gemessene und berechnete scheinbare geometrieinvariante Viskositätsfunktion (Material: Vectra B 950,  $T=300^\circ\text{C}$ ) (Fritz und Geiger, 1993).

Nimmt man an, dass die Randschichtdicke  $\delta$  gegenüber der Schlitzhöhe sehr gering ist und somit  $V_R$  gegenüber  $V_{ges}$  in Gl. (4.33) vernachlässigt werden kann, so kann man die effektive

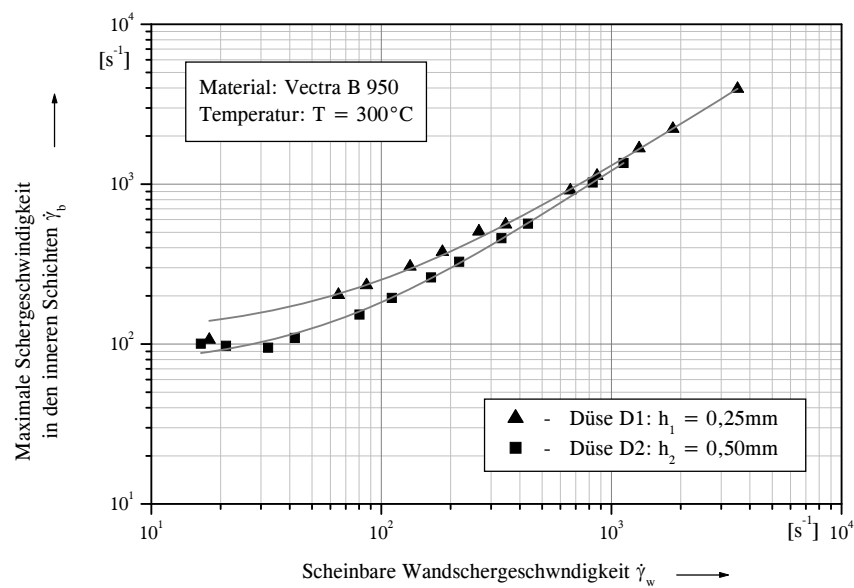
maximale Schergeschwindigkeit in den weiter innen liegenden Schichten berechnen. Man erhält dann

$$\dot{\gamma}_{max} \approx \frac{2 \dot{V}_{ges}}{b(h-2\delta)^2} \quad , \quad (4.41)$$

bzw. mit der Definitionsgleichung der scheinbaren Schergeschwindigkeit (4.3)

$$\dot{\gamma}_{max} \approx \dot{\gamma}_w^* \left( \frac{h}{h-2\delta} \right)^2 \quad . \quad (4.42)$$

**Bild 4.28** zeigt  $\dot{\gamma}_{max}$  in Abhängigkeit von der scheinbaren Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w^*$ , die gemäß der Gl. (4.42) berechnet wurde.



**Bild 4.28:** *Effektive maximale Schergeschwindigkeit in den weiter innenliegenden Schichten in den Flachsitzdüsen D1 und D2 (Material Vectra B 950, T=300 °C), (Fritz und Geiger, 1993).*

Die effektiv auftretende maximale Schergeschwindigkeit in den weiter innen liegenden Schichten ist immer höher als  $100s^{-1}$ . In diesem Schergeschwindigkeitsbereich existiert eine geordnete Textur der LCP-Schmelze und ist die Folge der ideal in Scherrichtung orientierten **und** hochviskosen bzw. verfestigten Randschicht in der jeweiligen Flachsitzdüse.

### 4.3 Untersuchung des Dehnverhaltens der LCP-Formmasse mittels des Rheotensversuches

Die steifen Mesogene bzw. Kettensegmente flüssigkristalliner Polymere lassen sich bei einer uniaxialen Dehnströmung sehr wirksam in Verstreckrichtung orientieren. Dabei werden Disklinationen eliminiert und die ursprüngliche, thermodynamisch stabile nematische Mesophasse rekonstruiert. Die Orientierungsvorgänge erfordern jedoch aufgrund der für flüssigkristalline Polymere charakteristischen, hohen Frank'schen Elastizitätsanisotropie einen erheblichen Energieaufwand. Bei der einachsigen Dehnströmung sind die langen stäbchen- bzw. lattenförmigen Mesogene von LCP's permanent der Krümmungsverformung Querbiegung unterworfen, deren Energiebedarf aufgrund der dominierenden Querbiegungskonstante  $K_I$  beträchtlich ist. Die im **Abschnitt 4.2.1.4** diskutierten hohen Einlaufdruckverluste (**Bild 4.8**) in der LCP-Schmelze Vectra B 950 lassen sich nur mit einer sehr hohen Dehnviskosität erklären, die aus der energiereichen Krümmungsverformung Querbiegung an dem konischen Fließkanalübergang zwischen Vorlagekanal und Flachsloch (siehe hierzu **Bild 4.5**) resultieren. Das Ziel des nun folgenden Abschnittes ist es, die Dehnviskosität von Vectra B 950 in einer klar definierten uniaxialen Dehnströmung direkt zu ermitteln und diese gemessenen Werte mit den aus den Einlaufdruckverlusten berechneten Dehnviskositäten zu vergleichen (Geiger, 1997, 1998a und 1998b, Wagner et al., 1997). Ferner sollen der Einfluss der Vorscherung bei definierter Schergeschwindigkeit auf das Dehnverhalten der o.a. LCP-Schmelze untersucht und die Temperaturabhängigkeit der Dehnviskosität ermittelt werden. Die uniaxial verstreckten LCP-Filme mit einheitlicher Orientierung der Mesogene in Fließ- bzw. Verstreckrichtung sollen dann bei Variation der Schergeschwindigkeit der Vorscherung und des Verstreckverhältnisses für weiterführende polarisationsoptische Untersuchungen hergestellt werden.

#### 4.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

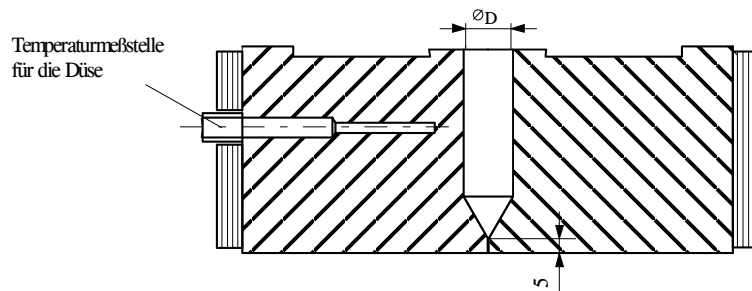
Die Untersuchung des Dehnverhaltens der LCP-Schmelze bei der uniaxialen Dehnströmung erfolgte mit Hilfe des Rheotensversuches (Wolff, 1990), wobei die zu verstreckenden, transparenten LCP-Filme mit einer neu entwickelten, sogenannten Feindüse erzeugt wurden. Nachfolgend sollen die Feindüse, der Aufbau des Rheotensversuches, die Auswertung des technischen Dehnungsdiagrammes und die Herstellung definiert verstreckter LCP-Filme näher erläutert werden.

##### 4.3.1.1 Feindüse zur Erzeugung von LCP-Filmen

Zur Herstellung von extrem dünnen und somit transparenten LCP-Strängen ist eine Flachslochdüse mit sehr geringer Schlitzhöhe erforderlich. **Bild 4.29** zeigt den Längsschnitt dieser Feindüse parallel zu der durch Gradienten- und indifferenten Richtung aufgespannten Scherebene. Die Feindüse hat die Schlitzlänge  $l=5\text{mm}$ , die Schlitzbreite  $b=5\text{mm}$  und die Schlitzhöhe  $h=0,034\text{mm} \pm 34\ \mu\text{m}$ . Um eine viskosimetrische Schichtenströmung in diesem Flachsloch zu erreichen, mussten die Flachslochwände hochglanzpoliert werden. Die Mikroprofilanalyse der ebenen Flächen ergab einen arithmetischen Mittenrauhwert  $R_a=0,01\ \mu\text{m}$  und einen quadratischen Mittenrauhwert  $R_A=0,03\ \mu\text{m}$ . Das Verhältnis Mittenrauhwert/Flachslochhöhe beträgt bei  $h=34\ \mu\text{m}$  (siehe **Bild 4.29**) 1:1100, so dass die Voraussetzungen für eine viskosimetrische Strömung, wie sie bei konventionell gefertigten und polierten Flachslochdüsen (z. B. mit  $h=2,0\text{mm}$ ,  $R_a=2-5\ \mu\text{m}$ ) vorliegt, weitgehend erfüllt sind. Die Dichtflächen und die Flachslochwände in den beiden Düsenhälften sind, gemäß der isometrischen, räumlichen

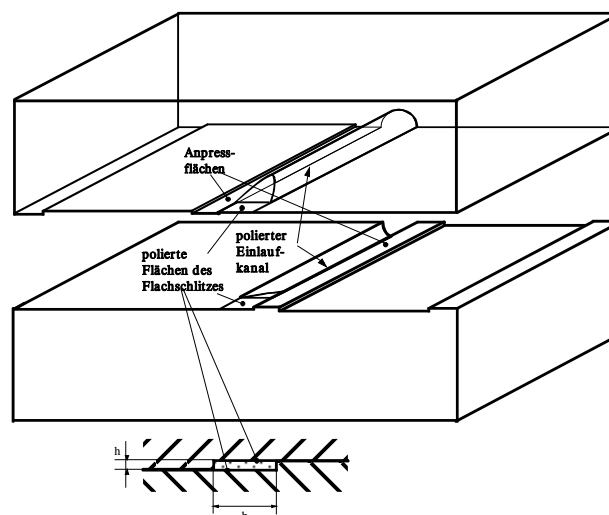


Darstellung im **Bild 4.30**, bezüglich der Längsachse des Flachschlitzes punktsymmetrisch angeordnet. Diese Konstruktionsmaßnahme war notwendig für die einwandfreie Einrichtung der auf optische Qualität hochglanzpolierten Flachschlitzwände und der Anpress- bzw. der Dichtflächen. Der konische Einlaufbereich des Flachschlitzes wurde ebenfalls hochglanzpoliert. Diese Maßnahme war notwendig, um die am Flachschlitzeinlauf induzierten Fließstörungen zu unterdrücken und einwandfreie Schmelzestränge am Flachschlitzaustritt bei jeder Schergeschwindigkeit zu erhalten.



Durchmesser des Vorlagekanals	$D = 9,55 \text{ mm}$
Einlaufwinkel	$\sim 60^\circ$
Schlitzhöhe	$h = 0,034 \text{ mm}$
Schlitzbreite	$b = 5 \text{ mm}$
Schlitzlänge	$l = 5 \text{ mm}$

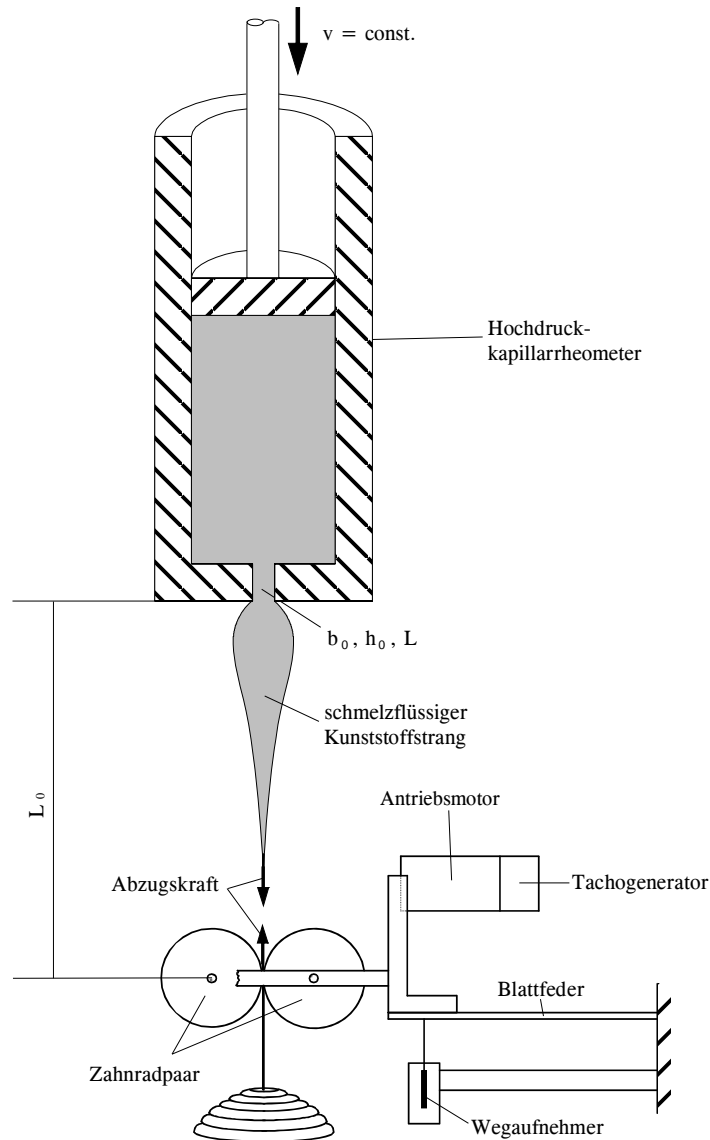
**Bild 4.29:** Längsschnitt der Feindüse für die Rheotensversuche (Ixner, 1995).



**Bild 4.30:** Räumliche Darstellung der Feindüse und deren polierter Flächen (Ixner, 1995).

#### 4.3.1.2 Rheotensversuch: Aufbau, Funktion und Auswertung

Für die Erzeugung einer uniaxialen Dehnströmung in der LCP-Schmelze wurde der Rheotensversuch aufgebaut. **Bild 4.31** veranschaulicht den Aufbau und die Funktion des Rheotensgerätes.



**Bild 4.31:** Aufbau und Funktion des Rheotensgerätes (Ixner, 1996).

Der zu verstreckende Schmelzestrang wurde mit der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen und an dem im **Bild 4.4** dargestellten Hochdruck-Kapillarrheometer angeflanschten Feindüse extrudiert. Der mit konstanter Geschwindigkeit austretende Strang wird mit den Abzugsrädern vertikal nach unten verstreckt. Die zur Verstreckung erforderliche Abzugskraft wird über die Auslenkung der Blattfeder mit einem induktiven Wegaufnehmer gemessen. Die Abzugsräder rotieren gegensinnig und können glatt oder profiliert ausgeführt sein. Der Antriebsmotor wird über einen Tachogenerator gesteuert.

Zwei grundsätzliche Betriebsarten des Rheotensgerätes sind möglich:

- a.) Die Drehzahl des Radpaares wird mit konstanter Beschleunigung  $a$  kontinuierlich erhöht und die Abzugskraft als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit gemessen und somit das technische Dehnungsdiagramm der Schmelze aufgenommen.
- b.) Eine konstante Drehzahl wird vorgewählt und somit der austretende Schmelzestrang bei konstanter Abzugsgeschwindigkeit verstreckt. Diese Betriebsart ermöglicht die Herstellung definiert verstreckter, transparenter Schmelzefilme.

Der Abstand zwischen dem Flachschlitzaustritt und der Verbindungslinie der Achsen der beiden Abzugsräder wird i. a. auf 10cm festgelegt. Bei den sehr dünnen Schmelzesträngen (ca. 35-40 $\mu$ m) erstarrt jedoch die austretende Schmelze bereits nahe des Flachschlitzaustritts (nicht isotherm geführter Rheotensversuch), so dass die isotherme effektive Länge des Schmelzestranges kürzer als 10cm ist und somit thermisch korrigiert werden muss (s. **Abschnitt 4.3.3**).

Das technische Dehnungsdiagramm der uniaxial verstreckten Schmelze kann in Abhängigkeit von dem Parameter Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w^*$  im Flachschlitz (entspricht dem Volumendurchsatz  $\dot{V}$  bzw. der Austrittsgeschwindigkeit des Schmelzestranges  $v_0$ ), der Prüftemperatur  $T$  und der Beschleunigung  $a$  ermittelt werden. Die gemessenen Abzugskraft-/Abzugsgeschwindigkeit-Diagramme werden mit dem von der Fa. Göttfert Prüfmaschinen entwickelten Softwarepaket EXTENS (N.N., 1995a) ausgewertet und dargestellt. Nachfolgend sind die wichtigsten Auswertgleichungen dieser Software zusammengestellt.

Der am Hochdruckkapillarrheometer einstellbare Volumendurchsatz  $\dot{V}$  wurde mit der Querschnittsfläche des Stempels  $A_{st} = \pi/4 D_{st}^2$  und der Stempelgeschwindigkeit  $v_{st}$  gemäß der Gleichung

$$\dot{V} = \frac{\pi}{4} D_{st}^2 v_{st} \quad (4.43)$$

berechnet. Die mittlere Geschwindigkeit  $v_0$  des aus dem Flachschlitz austretenden Schmelzestranges erhält man aus der Kontinuitätsgleichung zu

$$v_0 = \frac{D_{st}^2}{4bh} v_{st} \quad , \quad (4.44)$$

wobei  $h$  für die Schlitzhöhe und  $b$  für die Schlitzbreite stehen. Neben  $v_0$  wird noch diejenige Stranggeschwindigkeit  $v_s$  definiert, bei der der Abzug kraftfrei erfolgt und somit der austretende Schmelzestrang unverstreckt bleibt. Polymerschmelzen mit verschlauften Makromolekülen weiten sich am Schlitzaustritt aufgrund ihres entropieelastischen Verhaltens bezüglich makroskopischer Deformation auf. Der im Flachschlitz vorliegende anisotrope Spannungszustand bewirkt am Schlitzaustritt beträchtliche reversible Deformationen, so dass die Geschwindigkeit des austretenden Schmelzestranges  $v_s$  deutlich geringer als  $v_0$  ist. Die Skizze in **Bild 4.31** verdeutlicht die Strangaufweitung in entropieelastischen Schmelzen. Die nematische anisotrope LCP-Schmelze Vectra B 950 verhält sich hingegen bezüglich der makroskopischen Deformationen überwiegend energieelastisch, d. h. die Scherung induziert einen dreidimensio-

nalen Spannungszustand in der bei den Krümmungsverformungen Querbiegung, Torsion und Längsbiegung verzerrten nematischen LCP-Schmelze. Die elastische Rückstellung der auf diese Weise "plastisch verformten" Schmelze läuft im Vergleich zu den Prozesszeiten (Verweilzeit der Schmelze in dem Flachsitz bzw. die Zeit zur Verstreckung des Schmelzestranges) so langsam ab, dass keine Strangaufweitung auftritt und somit  $v_s = v_0$  gesetzt werden kann. Die Stranggeschwindigkeit  $v$  des verstreckten Stranges bezogen auf  $v_s$  ergibt das Verstreckverhältnis bzw. die Verstreckung

$$\lambda = \frac{v}{v_s} \quad , \quad (4.45)$$

wobei bei den Rheotensversuchen mit dem LCP Vectra B 950 konsequent bei allen Schergeschwindigkeiten  $v_s = v_0$  gesetzt wurde.

Die Dehngeschwindigkeit über die Stranglänge ist im Schmelzbereich, d. h. im Bereich, wo eine thermoplastische Deformation des Schmelzestranges möglich ist, inhomogen. Deshalb wird eine mittlere Dehngeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  gemäß der Gleichung

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{l_s} \ln \left( \frac{v}{v_s} \right) \quad (4.46)$$

zugrunde gelegt, wobei  $l_s$  für die Stranglänge zwischen dem Düsenaustritt und der Verbindungslinie der Achsen der beiden Abzugsräder steht. Mit Gl. (4.45) erhält man  $\dot{\epsilon}$  zu

$$\dot{\epsilon} = \frac{v_s}{l_s} \lambda \ln \lambda \quad . \quad (4.47)$$

Die Voraussetzung für die Annahme der Stranglänge  $L_s$  ist eine über die Länge  $l_s$  und dem Strangquerschnitt  $A$  konstante einheitliche Temperatur der Schmelze (isotherm gefahrener Rheotensversuch). Diese Annahme ist jedoch bei der Verstreckung sehr dünner flacher Schmelzestränge kritisch zu bewerten, da die Wärmeabgabe über die breiten Seiten des Stranges an die Umgebung durch Strahlung und Konvektion sehr schnell erfolgt. Deshalb muss eine von der Schmelzeaustrittsgeschwindigkeit  $v_s$  abhängige, effektive Stranglänge  $l \leq l_s$  für die Berechnung der Dehngeschwindigkeit zugrundegelegt werden. Bei der Diskussion der Dehviskosität der LCP-Schmelze im **Abschnitt 4.3.3** wird eine Korrektur der mittleren Dehngeschwindigkeit unter Berücksichtigung der nicht isothermen Bedingungen während der Verstreckung des Schmelzestranges (nicht-isotherm gefahrener Rheotensversuch) vorgeschlagen.

Die Zugspannung  $\sigma_{11}$  im verstreckten Strang berechnet man mit der Abzugskraft  $F$  und der zugehörigen Strangquerschnittsfläche  $A$  gemäß der Gleichung

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A} \quad . \quad (4.48)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung folgt

$$A = \frac{A_0 v_0}{v} \quad . \quad (4.49)$$

Mit Gl. (4.45) und unter der Voraussetzung  $v_s = v_0$  erhält man

$$A = \frac{A_0}{\lambda} \quad . \quad (4.50)$$

Gl. (4.50) eingesetzt in Gl. (4.48) ergibt schließlich die Zugspannung zu

$$\sigma_{11} = \frac{\lambda}{A_0} F \quad . \quad (4.51)$$

Der Quotient der Zugspannung  $\sigma_{11}$  (Gl. (4.51)) und der mittleren Dehngeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}$  (Gl. (4.47)) ist die Dehnviskosität der Schmelze bei einer uniaxialen Dehnung:

$$\mu = \frac{\sigma_{11}}{\dot{\varepsilon}} \quad . \quad (4.52)$$

Die mit der Gl. (4.52) berechnete Dehnviskosität kann jedoch erst nach Durchführung einer thermischen Korrektur der Dehngeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}$  als repräsentative rheologische Stoffwertfunktion der LCP-Schmelze angesehen und mit der Verzerrung bzw. Verformung der LCP-Mikrostruktur korreliert werden.

#### 4.3.1.3 Herstellung definiert verstreckter LCP-Filme mit dem Rheotensgerät

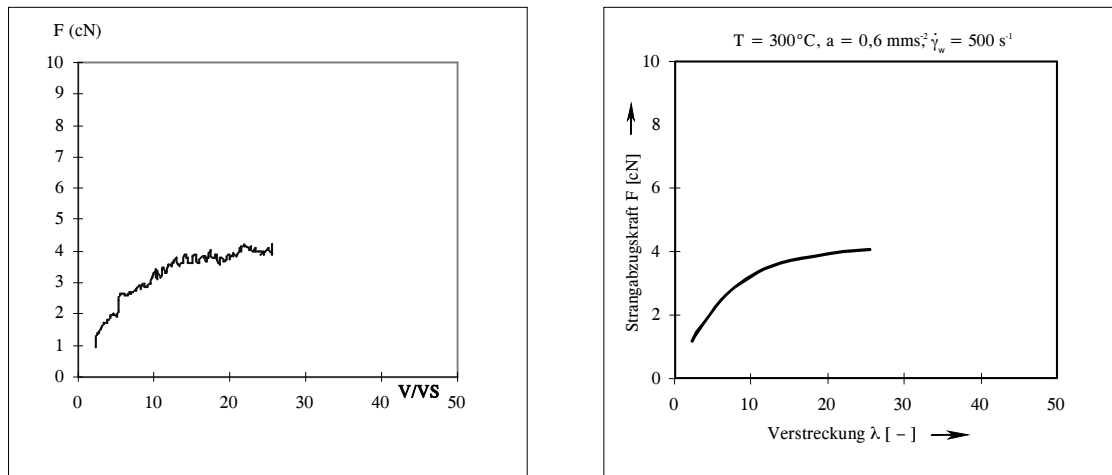
Hochverstreckte LCP-Filme konnten mit dem Rheotensgerät bei definierter Verstreckung hergestellt werden. Der bei konstanter Wandschergeschwindigkeit in der Feindüse vorgescherte LCP-Schmelzestrang wurde hierzu bei einer Abzugsgeschwindigkeit verstreckt. Nachdem sich eine konstante Abzugskraft eingestellt hatte, konnte der verstreckte und erstarrte LCP-Film zwischen dem Flachschriffaustritt und den Abzugsrädern herausgeschnitten werden. Die jeweilige Abzugsgeschwindigkeit  $v$  wurde so gewählt, dass bei den Wandschergeschwindigkeiten  $\dot{\gamma}_w^* = 200\text{s}^{-1}$ ,  $500\text{s}^{-1}$ ,  $1000\text{s}^{-1}$  und  $2000\text{s}^{-1}$  Verstreckungen  $\lambda = 1, 5, 10, 15, 20$  und  $40$  erreicht werden konnten. Die verstreckten LCP-Filme ( $\lambda \geq 5$ ) waren bei allen Wandschergeschwindigkeiten und bei beiden Versuchstemperaturen ( $T = 300^\circ\text{C}$  und  $310^\circ\text{C}$ ) transparent und hatten eine konstante Dicke. Sie wurden für die Bestimmung der Doppelbrechung bei definierter Verstreckung und als Proben für die Aufschmelzversuche zur Analyse der scherinduzierten Nukleierung von Disklinationen hergestellt (siehe **Kapitel 5**).

#### 4.3.2 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Rheotensversuche

Der nun folgende Abschnitt enthält die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchung des Dehnverhaltens der LCP-Schmelze Vectra B 950. Die Verstreckbarkeit dieser anisotropen

nematischen Schmelze wurde bei Variation folgender Versuchs- bzw. Betriebsparameter des Rheotensversuches untersucht:

- 1.) Wandschergeschwindigkeit in der Feindüse:  $\dot{\gamma}_w^* = 100 - 5000 \cdot s^{-1}$
- 2.) Beschleunigungsfaktor des Rheotensversuches  $a = 0,6, 6 \text{ und } 60 \text{ mms}^{-2}$
- 3.) Schmelzetemperatur  $T = 300^\circ\text{C} \text{ und } 310^\circ\text{C}$



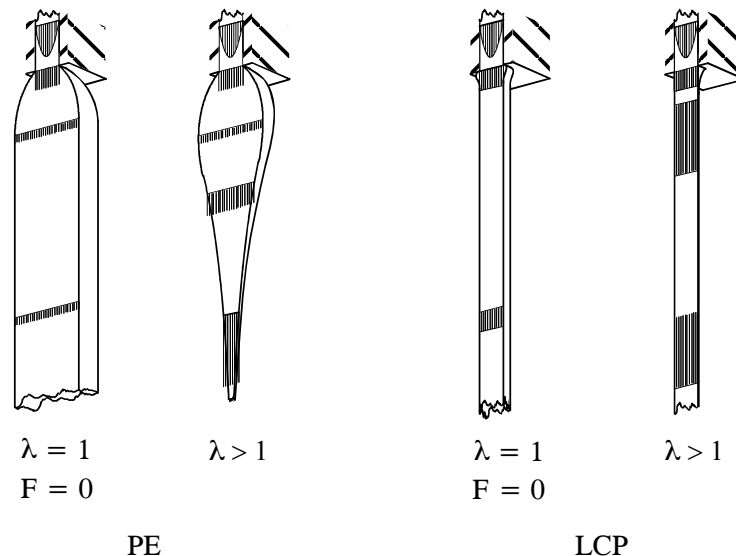
**Bild 4.32:** Vergleich des mit dem Datenerfassungsprogramm EXTENS ermittelten und des mit dem Softwareprogramm EXCEL geglätteten technischen Dehnungsdiagramms von Vectra B 950 ( $T=300^\circ\text{C}$ ,  $a=0,6 \text{ mms}^{-2}$ ,  $\dot{\gamma}_w = 500 \text{ s}^{-1}$ ).

Das von der Fa. Göttfert bereitgestellte Datenerfassungsprogramm EXTENS (N.N., 1995a) gestattet die Aufnahme und Auswertung des technischen Dehnungsdiagramms (Kraft  $F$  über Verstreckung  $\lambda = v/v_0$ ). Diese Rohdaten bildeten die Grundlage für die weitere Analyse des Dehnverhaltens der LCP-Schmelze. Da sich mikroskopische Orientierungsvorgänge in der anisotropen Schmelze bei der uniaxialen Verstreckung abspielen, unterlagen die gemessenen Kräfte in dem verstreckten Schmelzestrang Schwankungen, die für die weitere Auswertung des technischen Dehnungsdiagramms geglättet werden mussten. **Bild 4.32** zeigt links das mit dem Datenerfassungsprogramm EXTENS ausgewertete technische Dehnungsdiagramm  $F(\lambda)$ . Mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms EXCEL konnte dieser Kurvenverlauf geglättet werden. Im **Bild 4.32** rechts ist das mit einer Parabel 5. Ordnung angenäherte, geglättete, technische Dehnungsdiagramm dargestellt. Die Zugspannung/Verstreckungs-Diagramme  $\sigma_{1f}(\lambda)$  wurden dann gemäß der Auswertegleichung (4.51) aus den geglätteten  $F(\lambda)$ -Kurven ermittelt.

#### 4.3.2.1 Beobachtungen an verstreckten Schmelzefilmen am Düsenaustritt

Sowohl der aus der Feindüse austretende Schmelzestrang als auch der mit dem Rheotensgerät verstreckte Schmelzefilm zeigen ein für Polymerschmelzen mit beweglichen Makromolekülen ungewöhnliches Deformationsverhalten der LCP-Schmelze. Wie bereits La Mantia und Valenza 1989 mit Kreiskapillaren gezeigt haben, ist die Strangaufweitung am Flachschriffaustritt verschwindend gering, der Querschnitt der unverstreckten LCP-Schmelze ist nach dem

Abkühlen annähernd dem Schlitzquerschnitt gleich. Somit verhält sich die flüssigkristalline Schmelze nach Aufheben der Scherung am Düsenaustritt als eine plastische Masse. **Bild 4.33** verdeutlicht für  $\lambda = 1$  die entropieelastische Strangaufweitung einer Polyethylen-Schmelze und die reduzierte bzw. verschwindende Strangaufweitung der LCP-Schmelze. Bedingt durch die scherinduzierte Orientierung der Mesogene und die durch die Scherung erhöhte Dichte der Disklinationen (Defekte) ist eine entropieelastische Rückstellung der makroskopischen Deformationen weitgehend unterbunden. Die geringe Strangaufweitung der LCP-Schmelze war demnach auch von der Wandschergeschwindigkeit unabhängig (siehe hierzu die Beispiele in **Bild 4.34b**).

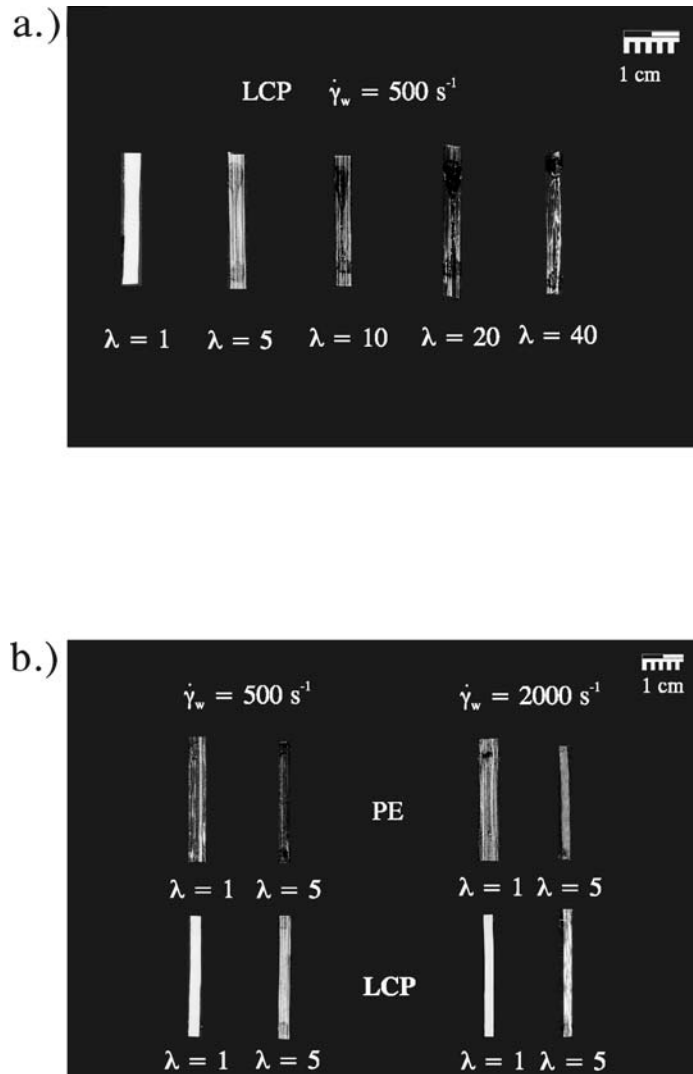


**Bild 4.33:** Vergleich des Verstreckverhaltens einer PE-Schmelze mit Strangaufweitung mit dem einer LCP-Schmelze ohne Strangaufweitung beim Rheotensversuch (Wagner et al., 1997).

Das Dehnverhalten der im Rheotensversuch verstreckten LCP-Schmelze unterscheidet sich ebenfalls signifikant von dem einer verknäuelten, entropieelastischen Polymerschmelze. **Bild 4.33** zeigt für  $\lambda > 1$  einen PE- und einen LCP-Schmelzefilm. Nach der Strangaufweitung am Schlitzaustritt verjüngt sich der PE-Schmelzestrang affin und die Breite und Dicke des abgekühlten PE-Films ist deutlich geringer als die der Feindüse. Der austretende LCP-Schmelzestrang behält hingegen sowohl von der Verstreckung  $\lambda$  als auch von der Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w$  unabhängig seine Breite und verjüngt sich nur bezüglich seiner Dicke, d. h. bezüglich der Gradientenrichtung in der Feindüse.

**Bild 4.34a** zeigt für fünf verschiedene Verstreckraten die Schmelzefilme mit annähernd der gleichen Breite. Die unter der Voraussetzung gleicher Filmbreite berechnete Filmdicke stimmt mit der gemessenen Filmdicke bei allen Verstreckungen und Wandschergeschwindigkeiten gut überein. Damit liegt bei der LCP-Schmelze eine planare Verstreckung vor, die aus der dehninduzierten Reorientierung der lattenförmigen Mesogene der LCP-Schmelze Vectra B 950 in der biaxial nematischen Mesophase resultiert (De'Neve et al., 1992 und 1994). Die Mesogene orientieren sich bereits in der Feindüse mit ihrer breiten Seite parallel zu der Schlitzwand und behalten diesen Orientierungszustand bei der Verstreckung, woraus eine planare Dehnung resultiert, d. h. die Einschnürung des Schmelzefilms fällt in der indifferenten Richtung deutlich

geringer als in der Gradientenrichtung aus. **Bild 4.34b** verdeutlicht noch einmal den fundamentalen Unterschied zwischen dem Deformationsverhalten einer PE- und einer LCP-Schmelze beim Rheotensversuch für zwei verschiedene Wandschergeschwindigkeiten.



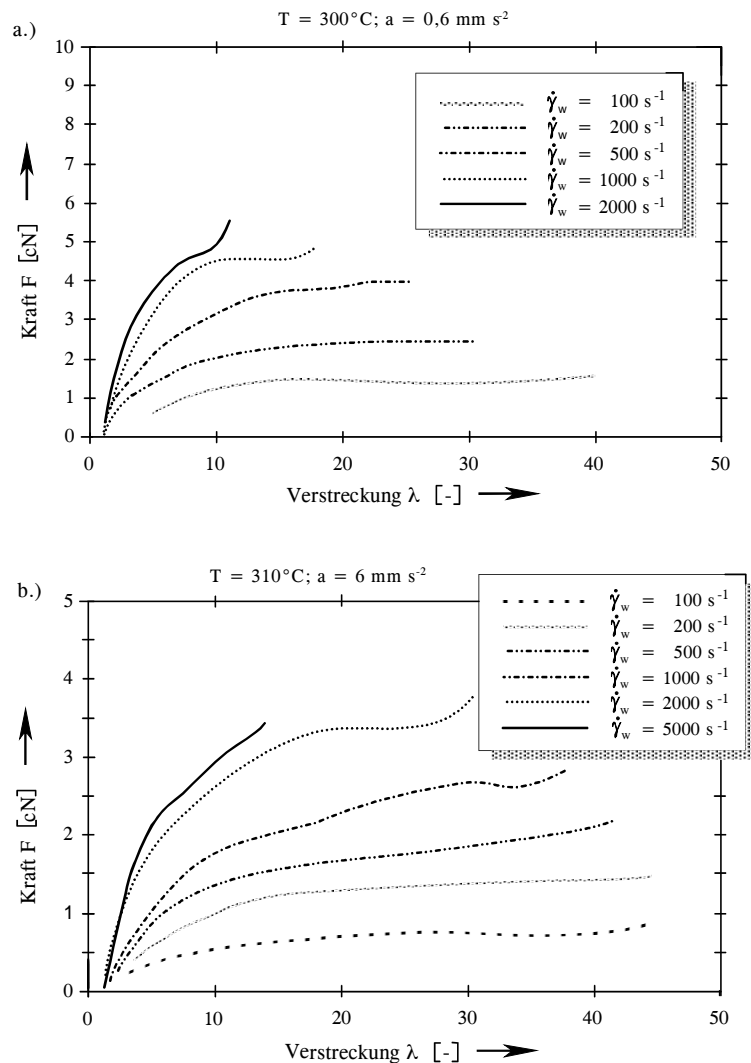
**Bilder 4.34a,b:** a.) Einfluss der Verstreckung auf die LCP-Filmbreite,  
 b.) Vergleich des Einflusses der Vorscherung auf die Breite eines PE- und eines LCP-Films.

#### 4.3.2.2 Einfluss der Wandschergeschwindigkeit auf das technische Dehnungsdiagramm und das Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm

Die **Bilder 4.35a,b** zeigen - exemplarisch für zwei Prüftemperaturen  $T$  und zwei Beschleunigungsfaktoren  $a$  - typische technische Dehnungsdiagramme  $F(\lambda)$  mit dem Parameter Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w$ . Die Vorscherung der Schmelze im Flachsitz ist wegen der parabelförmigen Verteilung des Geschwindigkeitsprofils bei der Druckströmung "inhomogen". Dennoch stellt die Wandschergeschwindigkeit, die zugleich die jeweils maximale Scher-



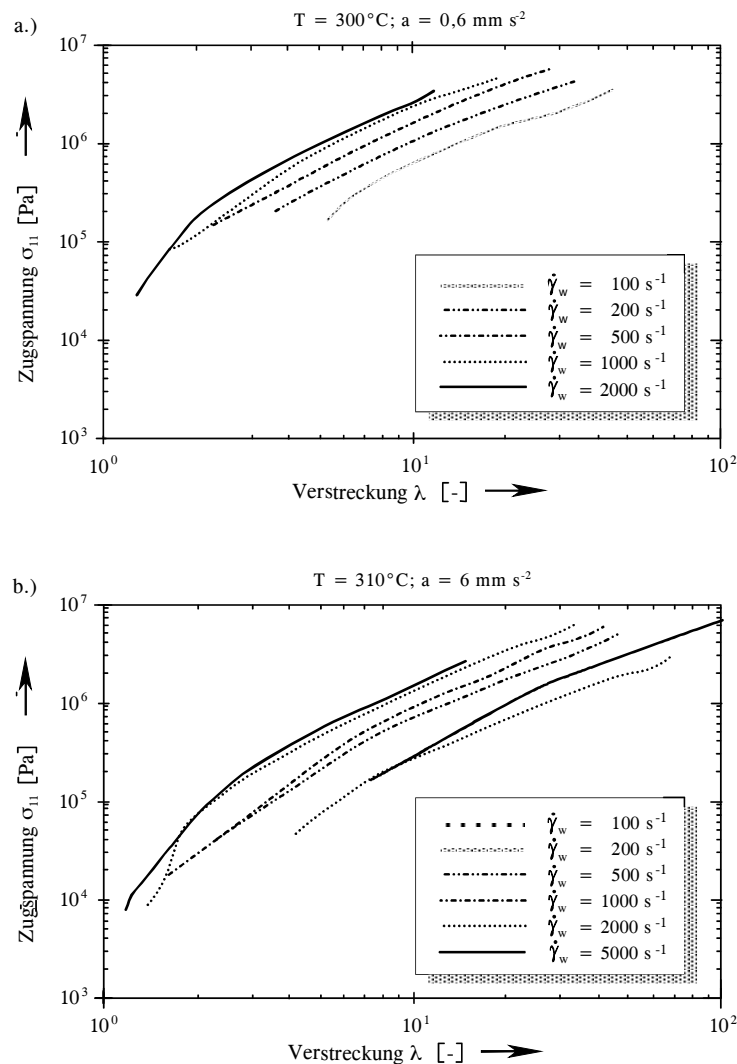
geschwindigkeit im Flachschnitt ist, ein Maß für die Vorscherung und somit für die scherinduzierte Orientierung bzw. Texturentwicklung der LCP-Schmelze dar. Die Abzugskraft erreicht bei allen Wandschergeschwindigkeiten einen Plateau-Wert. Je höher  $\dot{\gamma}_w$  ist, desto höher ist dieser Plateau-Wert, wobei die diesem Wert zugeordnete Verstreckung  $\lambda$ , d. h. der Abrisspunkt sich zu deutlich niedrigeren Werten hin verschiebt. Dieses Deformationsverhalten entspricht einer "Versprödung" der Schmelze mit zunehmender Schergeschwindigkeit der Vorscherung. Sie resultiert aus der durch Scherung erhöhten Dichte der topologisch stabilen Disklinationen in der geordneten Textur und führt zu einem beträchtlichen Anstieg der Dehnviskosität der Schmelze (siehe hierzu: **Abschnitt 4.3.3**).



**Bilder 4.35a,b:** *Einfluss der Wandschergeschwindigkeit auf das technische Dehnungsdiagramm der LCP-Schmelze Vectra B 950*  
a.)  $T=300^{\circ}\text{C}$ , Abzugsbeschleunigung  $a=0,6\text{mmms}^{-2}$ ,  
b.)  $T=310^{\circ}\text{C}$ , Abzugsbeschleunigung  $a=6\text{mmms}^{-2}$ .

Die mit der Gl. (4.51) berechnete Zugspannung  $\sigma_{11}$  als Funktion der Verstreckung  $\lambda$  ist für die beiden o.a. Beispiele in den **Bildern 4.36a,b** in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt. Für beide hier gezeigten Prüftemperaturen und Beschleunigungsfaktoren bleibt die Steigung der  $\sigma_{11}(\lambda)$ -Kurven bei allen Wandschergeschwindigkeiten ab dem Schwellwert  $\lambda = 3$  konstant.

Somit ist eine horizontale Verschiebung dieser Kurven bei  $\sigma_{11} = \text{konst.}$  für die Erstellung einer Rheotens-Masterkurve möglich, wenn man die etwas größere Streuung der Zugspannungswerte unterhalb des Schwellwertes vernachlässigt.



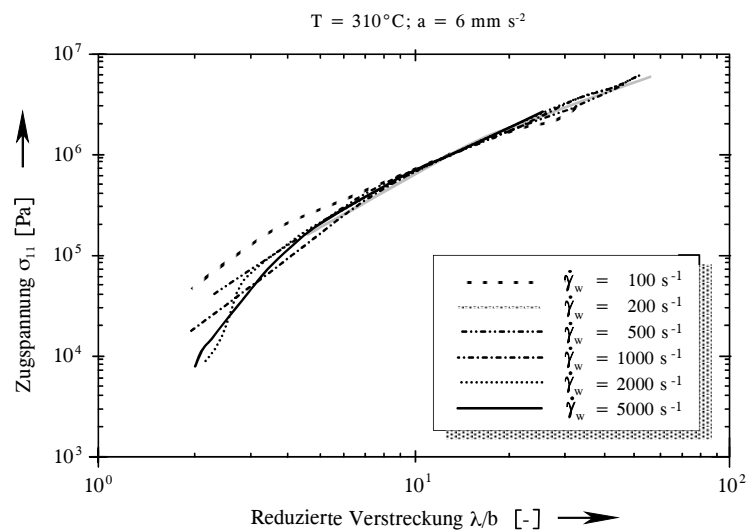
**Bilder 4.36a,b:** Einfluss der Wandschergeschwindigkeit auf das Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm der LCP-Schmelze Vectra B 950  
 a.)  $T=300^{\circ}\text{C}$ , Abzugsbeschleunigung  $a=0,6\text{mm/s}^2$ ,  
 b.)  $T=310^{\circ}\text{C}$ , Abzugsbeschleunigung  $a=6\text{mm/s}^2$ .

### 4.3.2.3 Rheotens-Masterkurve

Wagner et al., 1996 haben gezeigt, dass eine temperaturinvariante Rheotens-Masterkurve für thermo-rheologisch einfache Polymerschmelzen existiert, wenn der Rheotensversuch bei konstantem Extrusionsdruck, d. h. bei konstanter Wandschubspannung in der Spinn­düse durchgeführt wird. Durch Einführen eines von der Wandschubspannung abhängigen Verschiebungsfaktors  $b(\tau_w)$  lassen sich die Zugspannungs/Verstreckungsdiagramme auf eine Bezugskurve bei  $\tau_w = \text{konst.}$  zusammenschieben und somit eine, die Dehneigenschaften der

Polymerschmelze bei allen Prüftemperaturen und Schergeschwindigkeiten repräsentierende Masterkurve erstellen.

Obwohl die Rheotensversuche mit den aus der Feindüse extrudierten Schmelzesträngen nicht unter den bei Polyethylen-Schmelzen üblichen isothermen Bedingungen durchgeführt wurden, ließen sich die Zugspannungs/Verstreckungsdiagramme in den **Bildern 4.36a,b** nach demselben Verschiebungsprinzip als Masterkurve darstellen. **Bild 4.37** zeigt die mit dem Faktor  $b(\tau_w)$  verschobenen  $\sigma_{11}(\lambda)$ -Kurven, wobei die Bezugskurve, d. h.  $b = 1$  für die Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w = 500\text{s}^{-1}$  gewählt wurde.



**Bild 4.37:** Rheotens-Masterkurve der LCP-Schmelze Vectra B 950. Bezugskurve ist das Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm für  $\dot{\gamma}_w = 500\text{s}^{-1}$  (Wagner et al., 1997).

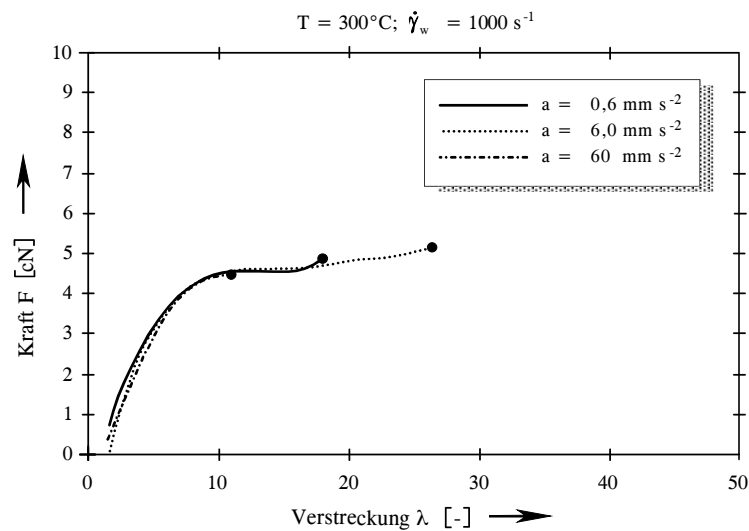
Dieses bemerkenswerte Ergebnis zeigt, dass die Versuchsbedingungen Wandschergeschwindigkeit und effektive Verstrecklänge (im Falle nicht-isothermer Verstreckung) nur den Verschiebungsfaktor, nicht jedoch den Verlauf der Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramme beeinflussen.

Die maximale Zugspannung, die die Bruchspannung des LCP-Schmelzestranges beim Abriss repräsentiert, ist unabhängig von der Wandschergeschwindigkeit, liegt bei 7MPa und ist ca. eine Größenordnung höher als die Bruchspannung bei einer Polyethylen-Schmelze. Gemäß der Gl. (4.51) kann man eine charakteristische Schmelzefestigkeit  $F_b$  bei der Bruchspannung  $\sigma_B$  und der maximalen Verstreckbarkeit der LCP-Schmelze berechnen.

#### 4.3.2.4 Einfluss des Beschleunigung auf das Dehnverhalten der LCP-Schmelze

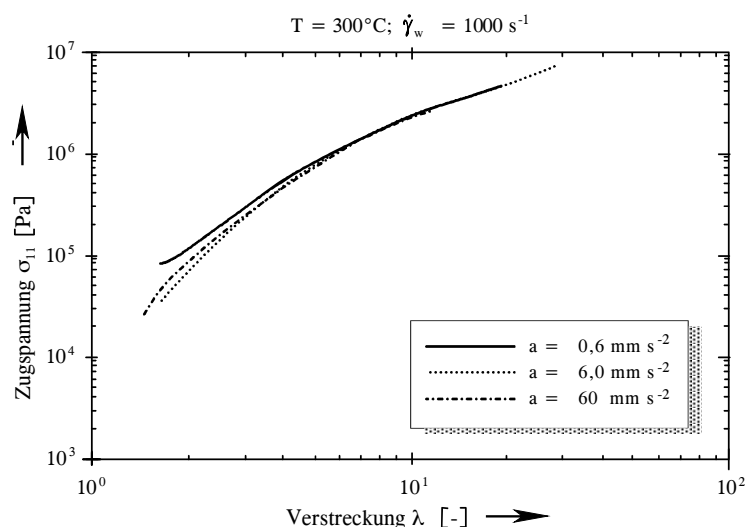
Der Beschleunigungsfaktor des Rheotensversuches  $a$  beeinflusst den zeitlichen Ablauf der isothermen Verstreckung der Schmelzestränge. Solange die isothermen Versuchsbedingungen vorausgesetzt werden dürfen, sind dann technisches Dehnungsdiagramm und  $\sigma_{11}(\lambda)$ -Kurven, von  $a$  unabhängig. Für die LCP-Schmelze Vectra B 950 zeigen die unter nicht-isothermen

Bedingungen gemessenen technischen Dehnungsdiagramme gemäß dem Beispiel in **Bild 4.38** eine Abhängigkeit vom Beschleunigungsfaktor  $a$ .



**Bild 4.38:** Einfluss der Abzugsbeschleunigung auf die Verstreckbarkeit ( $F(\lambda)$ ) der LCP-Schmelze Vectra B 950 ( $T=300^\circ\text{C}$ ; Wandschergeschwindigkeit:  $\dot{\gamma}_w=1000\text{s}^{-1}$ ).

Während die Anstiegskurven deckungsgleich verlaufen, hängt der Abrisspunkt signifikant von  $a$  ab. Ist  $a$  gering, so kann die scherinduzierte, geordnete Textur der LCP-Schmelze teilweise in die Wurm- bzw. die Linientextur relaxieren und somit zu einer Versprödung des Schmelzestranges führen. Bei sehr hohen Beschleunigungsfaktoren tritt auch eine Versprödung der Schmelze ein, da die steifen Mesogene in diesem Fall nicht genügend Zeit haben, einen dehninduzierten, einheitlichen Orientierungszustand zu erreichen.

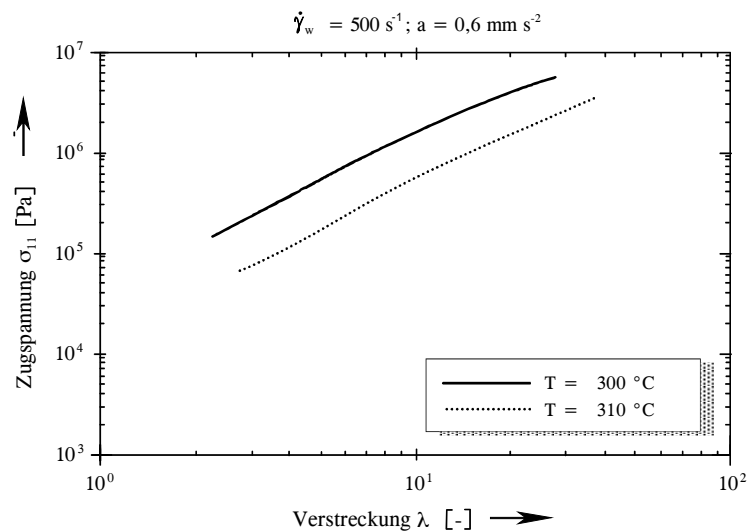


**Bild 4.39:** Einfluss der Abzugsbeschleunigung auf das Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm  $\sigma_{11}(\lambda)$  der LCP-Schmelze Vectra B 950 ( $T=300^\circ\text{C}$ , Wandschergeschwindigkeit:  $\dot{\gamma}_w = 1000\text{s}^{-1}$ ).

**Bild 4.39** zeigt die korrespondierenden  $\sigma_{11}(\lambda)$ -Kurven. Im gesamten Verstreckungsbereich liegen die drei Kurven aufeinander, nur die Abrissspannung hängt von dem Beschleunigungsfaktor  $a$  ab.

#### 4.3.2.5 Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm bei verschiedenen Prüftemperaturen

**Bild 4.40** zeigt das Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm von Vectra B 950 exemplarisch bei zwei verarbeitungsrelevanten Prüftemperaturen ( $\dot{\gamma}_w = 500\text{s}^{-1}$ ;  $a = 0,6\text{mm s}^{-2}$ ).



**Bild: 4.40:** Einfluss der Temperatur auf das Zugspannungs-/Verstreckungsdiagramm  $\sigma_{11}(\lambda)$  der LCP-Schmelze Vectra B 950 (Wandschergeschwindigkeit:  $\dot{\gamma}_w = 500\text{s}^{-1}$ , Abzugsbeschleunigung:  $a = 0,6\text{mm s}^{-2}$ ).

Die Zugspannung wird bereits bei einer um  $10^\circ\text{C}$  höheren Prüftemperatur beträchtlich niedriger und die Bruchspannung des Schmelzestranges reduziert sich auf den Wert von 3,5-4MPa (vgl. **Abschnitt 4.3.2.3**). Die Verstreckbarkeit steigt hingegen leicht gemäß der erhöhten Mobilität der steifen Mesogene bei höheren Prüftemperaturen an. Diese stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Dehnverhaltens folgt zum größeren Teil aus der Temperaturabhängigkeit der Querbiegekonstante  $K_I$  von flüssigkristallinen Polymerschmelzen. Die Temperaturabhängigkeit von  $K_I$  ist umso ausgeprägter, je länger die steifen Mesogene des Polymers sind (Gruler, 1973, Gruler und Meier, 1973 und de Gennes und Prost, 1993). Das trifft für die LCP-Schmelze Vectra B 950 in besonderem Maße zu, da die biaxialen, steifen Lattenmesogene ein sehr großes Länge/Dicke-Verhältnis haben ( $l/d \approx 100$ ). Die Biaxialität verstärkt zudem die Temperaturabhängigkeit der Verstreckbarkeit und der Zugspannung durch molekulare Wechselwirkungen im Nahbereich.

### 4.3.3 Vergleich der am Rheotensgerät gemessenen Dehnviskositäten mit den aus Einlaufdruckverlusten berechneten Dehnviskositäten unter Zugrundelegung der Theorie nach Cogswell

Die **einachsige** (oder **planare**) **Verstreckung** von LCP-Schmelzen hat in gleicher Weise wie die Einlaufströmung in konvergierenden Fließkanalabschnitten eines Flachschlitzes oder eines Ausformwerkzeuges in der Kunststoffverarbeitung einen **hohen Anteil an energieelastischer Querbiegung** der mesogenen Einheiten. Die Frank'sche Elastizitätsanisotropie der untersuchten LCP-Schmelze Vectra B 950 ist - wie bereits im **Abschnitt 4.2.1.5** erläutert - durch eine sehr hohe Querbiegungskonstante  $K_I$  (De'Neve et al., 1994) gekennzeichnet, die die Dehnviskosität der anisotropen LCP-Schmelze in der einachsigen Dehnströmung beträchtlich erhöht. Die von Wilson und Baird 1992, von La Mantia et al. 1996, Russ 1992, Jacobsen 1993, Geiger, 1993a und Geiger und Lage 1995 mitgeteilten hohen Einlaufdruckverluste verschiedener LCP-Schmelzen resultieren aus der durch Querbiegung erhöhten Dehnviskosität dieser anisotropen Flüssigkeiten.

Die in konvergierenden Fließkanalabschnitten auftretenden Einlaufdruckverluste lassen sich mit der Dehnviskosität der als unelastisch und strukturviskos angenommenen Polymerschmelze korrelieren. Cogswell, 1972 und 1978, Laun, 1983 und 1984, Laun und Schuch, 1989 haben in ihrer detaillierten Analyse der Scherströmungen an konvergent-konischen und konvergent-prismenförmigen Einlaufgeometrien Näherungsgleichungen zur Berechnung der Einlaufdruckverluste hergeleitet. Die Einlaufdruckverluste an dem konvergent-prismenförmigen Einlauf eines Flachschlitzes erhält man mit dem nachfolgenden parallelen Kanalabschnitt mit bei konstantem Volumendurchsatz  $V$  eingestellter Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w$ , mit dem Fließexponenten des Ostwald de Waelschen Potenzgesetzes  $n = 1/m$  (siehe Gl. (4.32)) und mit der Scher- und der Dehnviskosität der Schmelze  $\eta$  bzw.  $\mu$  gemäß der Gleichung

$$\Delta p_e = \frac{4}{3n+1} \dot{\gamma}_w \sqrt{\eta \mu} \quad . \quad (4.53)$$

(Anmerkung: der Einfachheit halber können für die Schergeschwindigkeit und Scherviskosität  $\eta$  scheinbare Werte in der Gl. (4.53) eingesetzt werden). Liegen die mit einem Flachschlitz gemessene Scherviskositätsfunktion  $\eta(\dot{\gamma})$  und die - davon unabhängig - mit dem Rheotensgerät ermittelte Dehnviskosität  $\mu(\dot{\epsilon})$  der LCP-Schmelze vor, so lassen sich die mit  $\eta(\dot{\gamma})$  simultan gemessenen Einlaufdruckverluste und die mit der Gl. (4.53) näherungsweise berechneten Einlaufdruckverluste der Schmelze miteinander vergleichen.

Die Berechnung der Dehngeschwindigkeit mit Gl. (4.47) bzw. der Dehnviskosität mit Gl. (4.52) basiert auf der Annahme isothermer Umgebungsbedingungen um den aus der Flachschlitzdüse austretenden Schmelzefilm. Der aus der Feindüse mit etwa nur 34µm Dicke austretende LCP-Film, der zudem am Düsenaustritt beträchtlich verstreckt und somit verjüngt wird, kühlt sich infolge des konvektiven Wärmestroms längs des Films mit der relativen Luftgeschwindigkeit -  $v$  und infolge der durch Strahlung an die Umgebung abgegebenen Wärme ab. Die Schmelzefilmlänge  $l_{korr}$ , längs der noch eine Verstreckung der LCP-Schmelze möglich ist, wird wesentlich kürzer und ist zudem von der Austrittsgeschwindigkeit  $v_o$  und der Abzugsgeschwindigkeit  $v$  abhängig.

Den konvektiven Wärmestrom erhält man mit der Temperaturdifferenz der Schmelzeabkühlung von der Schmelzeaustrittstemperatur (bei Vectra B 950,  $T_m = 300^\circ\text{C}$ ) auf die Temperatur, bei der die Kristallisation der LCP-Schmelze beginnt (bei Vectra B 950,  $T_c = 250^\circ\text{C}$ , (siehe **Bild 4.3**), mit der Wärmeübergangszahl  $\alpha$  und mit der Fläche  $bl_{\text{kor}}$  des LCP-Films, längs der die Wärmekonvektion in der Luft stattfindet, zu

$$Q_K = \alpha bl_{\text{kor}}(T_m - T_\varrho) \quad . \quad (4.54)$$

Den durch den Schmelzefilm abgestrahlten Wärmestrom berechnet man mit der Stefan-Boltzmann-Gleichung (Vortmeyer, 1991) zu

$$Q_{St} = \varepsilon \sigma bl_{\text{kor}}(T_m^4 - T_c^4) \quad , \quad (4.55)$$

wobei  $\sigma$  für die Strahlungskonstante des idealen schwarzen Strahlers und  $\varepsilon$  für den Faktor, mit dem die Wärmestrahlung des "nicht ideal" schwarzen LCP-Films abgeschwächt wird, stehen. Den Wärmestrom, der von dem austretenden Schmelzefilm an die Umgebung abgegeben wird, erhält man mit der Gleichung

$$Q_F = \rho \dot{V} c_p (T_m - T_\varrho) \quad , \quad (4.56)$$

wobei der Index  $F$  für "flow",  $\rho$  für die Dichte der Schmelze,  $V$  für den Volumendurchsatz und  $c_p$  für die spezifische Wärmekapazität der Schmelze stehen.  $\dot{V}$  lässt sich mit der eingestellten scheinbaren Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w^*$  in der Feindüse entsprechend der Gl. (4.3)

$$\dot{V} = \frac{bh^2 \dot{\gamma}_w^*}{6} \quad , \quad (4.57)$$

berechnen. Gl. (4.57) eingesetzt in Gl. (4.56) ergibt den von  $\dot{\gamma}_w^*$  abhängigen Wärmestrom zu

$$Q_F = \frac{\rho c_p bh^2 \dot{\gamma}_w^*}{6} (T_m - T_\varrho) \quad . \quad (4.58)$$

Die Wärmebilanz

$$Q_F = Q_K + Q_{St} \quad (4.59)$$

mit den Gln. (4.54), (4.55) und (4.58) lautet nach den Kürzungen mit  $b$  und  $T_m - T_c$ :

$$\frac{\rho c_p h^2 \dot{\gamma}_w^*}{6} = \alpha l_{\text{kor}} + \varepsilon \sigma l_{\text{kor}} (T_m + T_\varrho) (T_m^2 + T_c^2) \quad . \quad (4.60)$$

Der Wärmeübergang erfolgt in einer laminaren Strömung, so dass man zur Berechnung der Wärmeübergangszahl  $\alpha$  die im VDI-Wärmeatlas angegebene Gleichung für die Nusselt-Zahl in laminarer Strömung (Kast und Klan, 1991) mit der Gleichung

$$Nu_{lam} = 0,664 \sqrt{Re} \sqrt[3]{Pr} \quad (4.61)$$

zugrunde legen kann. Die Nusselt-Zahl lautet für den vertikal austretenden Schmelzefilm mit der Länge  $l$  und der Breite  $b$  (Gnielinski, 1991)

$$Nu = \left\{ 0,825 + 0,387 [Ra f_l(Pr)]^{\frac{1}{6}} \right\}^2, \quad (4.62)$$

wobei  $Ra$  für die Rayleigh-,  $Pr$  für die Prandtl-Zahl und  $f_l(Pr)$  für den Einfluss der Prandtl-Zahl auf die Grashof-Zahl  $Gr$  stehen. Die Rayleigh-Zahl erhält man als Produkt der Grashof-Zahl  $Gr$  und der Prandtl-Zahl  $Pr$  gemäß der Gleichung

$$Ra = Gr Pr \quad . \quad (4.63)$$

Die Grashof-Zahl  $Gr$  lässt sich mit der Temperaturdifferenz  $T_m - T_c$ , der Schmelzefilmlänge  $l$ , der kinematischen Zähigkeit der Luft  $\nu$ , dem Wärmeausdehnungskoeffizient der Luft  $\beta$  und der Erdbeschleunigung  $g$  mit der Gleichung

$$Gr = \frac{g l^3 \beta (T_m - T_c)}{\nu^2} \quad (4.64)$$

berechnen. Unter der Annahme, dass  $Nu_{lam} = Nu$  gilt, erhält man die Bestimmungsgleichung für diejenige Länge des LCP-Schmelzefilms, längs der eine Verstreckung der Schmelze ohne Berücksichtigung der Wärmeabstrahlung noch möglich ist. Die Wärmeübergangszahl  $\alpha$  ergibt sich mit der Nusselt-Zahl  $Nu$ , dem Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda$  und der wirksamen Länge  $l$  für den konvektiven Wärmeaustausch zu

$$\alpha = \frac{Nu \lambda}{l} \quad . \quad (4.65)$$

Unter Berücksichtigung der Gln. (4.61)-(4.64) erhält man die Bestimmungsgleichung für die Länge  $l$  zu

$$0,664 \sqrt[3]{Pr} \sqrt{Re} = \left\{ 0,825 + 0,387 \left[ Pr f_l(Pr) \frac{g l^3 \beta (T_m - T_c)}{\nu^2} \right]^{\frac{1}{6}} \right\}^2, \quad (4.66)$$

wobei die Reynolds-Zahl  $Re$  mit der Abzugsgeschwindigkeit  $v$  des verstreckten Schmelzefilms, der Länge  $l$  und der kinematischen Zähigkeit  $\nu$  gemäß der Gleichung



$$Re = \frac{vl}{\nu} \quad (4.67)$$

berechnet wird. Nach Einführung der dimensionslosen Variablen  $x^2 = l/l_0$  mit  $l_0 = 100\text{mm}$  erhält man eine quadratische Gleichung

$$0,664^3 \sqrt{Pr} \sqrt{\frac{\nu l_0}{\nu}} x = \left\{ 0,825 + 0,387 \left[ Pr f_\lambda(Pr) \frac{g l_0^3 \beta (T_m - T_\infty)}{\nu^2} \right] \frac{1}{6} x \right\}^2 \quad (4.68)$$

Mit den Abkürzungen

$$B = \left( Pr f_\lambda(Pr) \frac{g l_0^3 \beta (T_m - T_\infty)}{\nu^2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad \text{und} \quad (4.69)$$

$$C = -0,664^3 \sqrt{Pr} \sqrt{\frac{l_0}{\nu}} \quad (4.70)$$

erhält man schließlich die zu lösende quadratische Gleichung

$$-C\sqrt{\nu}x = 0,6806 + 0,6386 Bx + 0,1498 B^2 x^2 \quad , \quad (4.71)$$

bzw. umgeformt

$$x^2 + \frac{0,6386 B + C\sqrt{\nu}}{0,1498 B^2} x + \frac{4,5445}{B^2} = 0 \quad . \quad (4.72)$$

(Anmerkung: Nur für  $C < 0$  ergibt die Lösung der quadratischen Gleichung (4.72) eine mit der Schmelzefilmgeschwindigkeit monoton ansteigende Länge  $l$ . Für  $C > 0$  hat die Gl. (4.72) teilweise keine reellen Lösungen). Die Lösung der Gl. (4.72) lautet dann

$$x = -\frac{0,6386 B + C\sqrt{\nu} + 2\sqrt{(0,6386 B + C\sqrt{\nu})^2 - 0,4079 B^2}}{0,2996 B^2} \quad . \quad (4.73)$$

**Tabelle 4.1** enthält die für die Rheotensversuche relevanten thermischen und rheologischen Stoffwerte der Luft, die Versuchsparameter und die dimensionslosen Kennzahlen.

Wärmeleitkoeffizient für Luft bei $T = 30^\circ\text{C}$	$\lambda = 0,0268 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Wärmeausdehnungskoeffizient für Luft bei $T = 30^\circ\text{C}$	$\beta = 0,003413 \text{ K}^{-1}$
Kinematische Zähigkeit der Luft bei $T = 30^\circ\text{C}$	$\nu = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperaturdifferenz der Abkühlung der Schmelze	$T_m - T_c = 50 \text{ K}$
Prandtl - Zahl	$Pr = 0,7$
Einfluß der Prandtl - Zahl auf die Grashof - Zahl	$f_i (Pr) = 0,345$
Erdbeschleunigung	$g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$
Bezugslänge (Abstand Düsenaustritt - Rheotensgerät)	$l_0 = 0,1 \text{ m}$

**Tabelle 4.1:** Thermische und rheologische Stoffwerte, Versuchparameter und dimensionslose Kennzahlen für die Berechnung der wirksamen Länge  $l$  für den konvektiven Wärmeaustausch und der zugehörigen Wärmeübergangszahl  $\alpha$ .

Unter Zugrundelegung dieser Werte ergeben sich für die Konstanten  $B$  (Gl. (4.69)) und  $C$  (Gl. (4.70)) folgende Werte:

$$B = 10,7689 \quad \text{und}$$

$$C = 46,4645 \text{ s}^{\frac{1}{2}} \text{ m}^{-\frac{1}{2}}.$$

Mit diesen Konstanten erhält man für die bei dem Rheotensversuch in der Feindüse eingestellten scheinbaren Wandschergeschwindigkeiten  $\dot{\gamma}_w^*$  und für eine Verstreckung  $\lambda = 5$  gemäß den Gln. (4.72) und (4.65) die in der **Tabelle 4.2** zusammengestellten  $x$ -,  $l$ - und  $\alpha$ -Werte.

$\dot{\gamma}_w^*$ [s <sup>-1</sup> ]	$\nu$ [m·s <sup>-1</sup> ]	$ x $ [-]	$l$ [m]	$\alpha$ [W m <sup>2</sup> K <sup>-1</sup> ]
0	0	0,1979	$3,918 \cdot 10^{-3}$	18,617
100	$2,833 \cdot 10^{-3}$	0,4513	$2,037 \cdot 10^{-2}$	9,633
200	$5,667 \cdot 10^{-3}$	0,5221	$2,726 \cdot 10^{-2}$	8,853
500	$1,417 \cdot 10^{-2}$	0,6543	$4,281 \cdot 10^{-2}$	7,898
1000	$2,833 \cdot 10^{-2}$	0,7968	$6,349 \cdot 10^{-2}$	7,255
2000	$5,667 \cdot 10^{-2}$	0,9930	$9,861 \cdot 10^{-2}$	6,695
5000	$1,417 \cdot 10^{-1}$	1,374	$1,888 \cdot 10^{-1}$	6,092

**Tabelle 4.2:** Wärmeübergangszahl  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Schmelzeaustrittsgeschwindigkeit bei einer Verstreckung  $\lambda = 5$  (Anmerkung: die Länge  $l$  steht für die wirksame Länge des konvektiven Wärmeaustausches ohne Berücksichtigung der Wärmestrahlung).

Die in der **Tabelle 4.2** aufgeführten, von der Austrittsgeschwindigkeit bzw. der Wandschergeschwindigkeit abhängigen  $\alpha$ -Werte werden für die Ermittlung der in der Bilanzgleichung (4.60) eingeführten Schmelzefilmlänge  $l_{kor}$  zugrundegelegt. Gl. (4.60) aufgelöst nach  $l_{kor}$

$$l_{kor} = \frac{\rho c_p h^2 \dot{\gamma}_w^*}{6[\alpha + \varepsilon \sigma (T_m + T_c)(T_m^2 + T_c^2)]} \quad (4.74)$$

ergibt die mit der Wärmestrahlung korrigierte Abkühlänge des aus der Feindüse austretenden und mit dem Rheotensgerät verstreckten LCP-Films. **Tabelle 4.3** enthält die thermischen Stoffwerte (Wissbrun et al., 1987) der LCP-Schmelze Vectra B 950 und die Versuchparameter des Rheotensversuches, die in die Gl. (4.74) eingehen.

Dichte der LCP - Schmelze	$\rho = 1,27 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Strahlungskonstante	$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Emissionsverhältnis	$\varepsilon = 0,7$
Wärmekapazität der LCP - Schmelze	$c_p = 1,9 \cdot 10^3 \text{ N m kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Temperatur der austretenden Schmelze	$T_m = 573 \text{ K}$
Temperatur der abgekühlten Schmelze	$T_c = 523 \text{ K}$
Schlitzhöhe der Feindüse	$h = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Wandschergeschwindigkeit (scheinbar)	$\dot{\gamma}_w^* = \text{variabel}$

**Tabelle 4.3:** Thermische Stoffwerte für die LCP-Schmelze Vectra B 950 und Versuchparameter des Rheotensversuches (Quelle: Wissbrun et al., 1987).

**Tabelle 4.4** zeigt die  $\alpha$ - und  $l_{kor}$ -Werte in Abhängigkeit von  $\dot{\gamma}_w^*$ .

$\dot{\gamma}_w^*$ [s <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]	$l_{kor}$ [mm]
100	9,633	1,296
200	8,853	2,653
500	7,898	6,820
1000	7,255	13,902
2000	6,695	28,279
5000	6,092	72,019

**Tabelle 4.4:** Wärmeübergangszahlen und korrigierte Schmelzefilmlängen in Abhängigkeit von der scheinbaren Wandschergeschwindigkeit.

Die Dehngeschwindigkeit bei der maximalen Verstreckung der LCP-Filme am Düsenaustritt muss auf die Länge  $l_s = l_{kor}$  bezogen werden (siehe Gl. (4.47) und die Dehnviskosität  $\mu(\varepsilon)$  mit dieser korrigierten Dehngeschwindigkeit gemäß der Gl. (4.52) berechnet werden. Unter

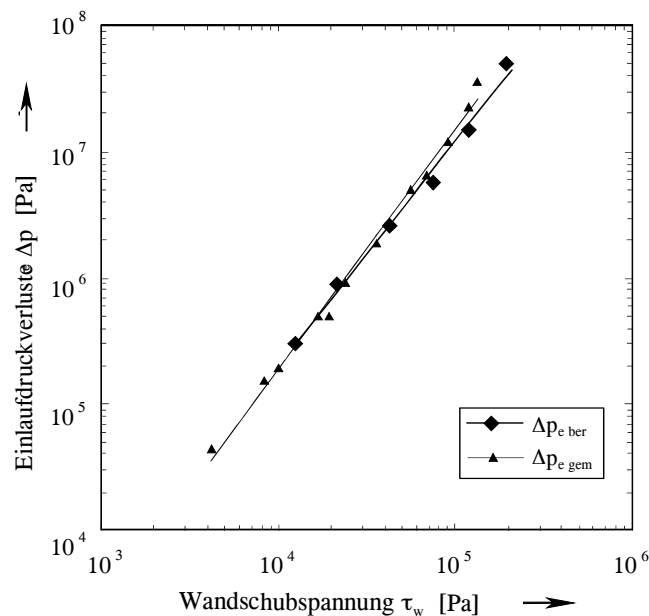
Zugrundelegung der mit der Düse D1 (Jacobsen, 1993) bei der Prüftemperatur  $T = 300^\circ\text{C}$  simultan gemessenen Scherviskosität der LCP-Schmelze (siehe **Bild 4.7**) wurden die Dehnviskosität  $\mu(\dot{\epsilon})$  sowie die Einlaufdruckverluste nach der Theorie von Cogswell gemäß der Gl. (4.53) berechnet.

Die **Tabelle 4.5** ist eine Zusammenstellung der zu den bei dem Rheotensversuch eingestellten scheinbaren Wandschergeschwindigkeiten  $\dot{\gamma}_w^*$  korrespondierenden gemessenen und berechneten rheologischen Stoffwerte ( $\tau$ ,  $\eta$ ,  $n$ ,  $\Delta p_{e\text{ gem}}$ ,  $\Delta p_{e\text{ ber}}$ ,  $\dot{\epsilon}$  und  $\mu$ ).

$\dot{\gamma}_w^*$ [s <sup>-1</sup> ]	$\tau$ [Pa]	$\eta$ [Pa s]	$n$ [-]	$\Delta p_{e\text{ gem}}$ [Pa]	$\Delta p_{e\text{ ber}}$ [Pa]	$\dot{\epsilon}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\mu$ [Pa s]
100	$1,25 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^2$	0,9897	$2,80 \cdot 10^5$	$2,97 \cdot 10^5$	3,518	$6,309 \cdot 10^4$
200	$2,18 \cdot 10^4$	$1,09 \cdot 10^2$	0,7200	$7,50 \cdot 10^5$	$8,82 \cdot 10^5$	3,437	$1,013 \cdot 10^5$
500	$4,25 \cdot 10^4$	$8,50 \cdot 10^1$	0,6869	$2,25 \cdot 10^6$	$2,50 \cdot 10^6$	3,344	$1,562 \cdot 10^5$
1000	$7,50 \cdot 10^4$	$7,50 \cdot 10^1$	0,6784	$8,10 \cdot 10^6$	$5,68 \cdot 10^6$	3,280	$2,255 \cdot 10^5$
2000	$1,20 \cdot 10^5$	$6,00 \cdot 10^1$	0,3934	$2,25 \cdot 10^7$	$1,47 \cdot 10^7$	3,225	$2,429 \cdot 10^5$
5000	$1,95 \cdot 10^5$	$3,90 \cdot 10^1$	0,1857	$6,00 \cdot 10^7$	$4,93 \cdot 10^7$	3,166	$3,436 \cdot 10^5$

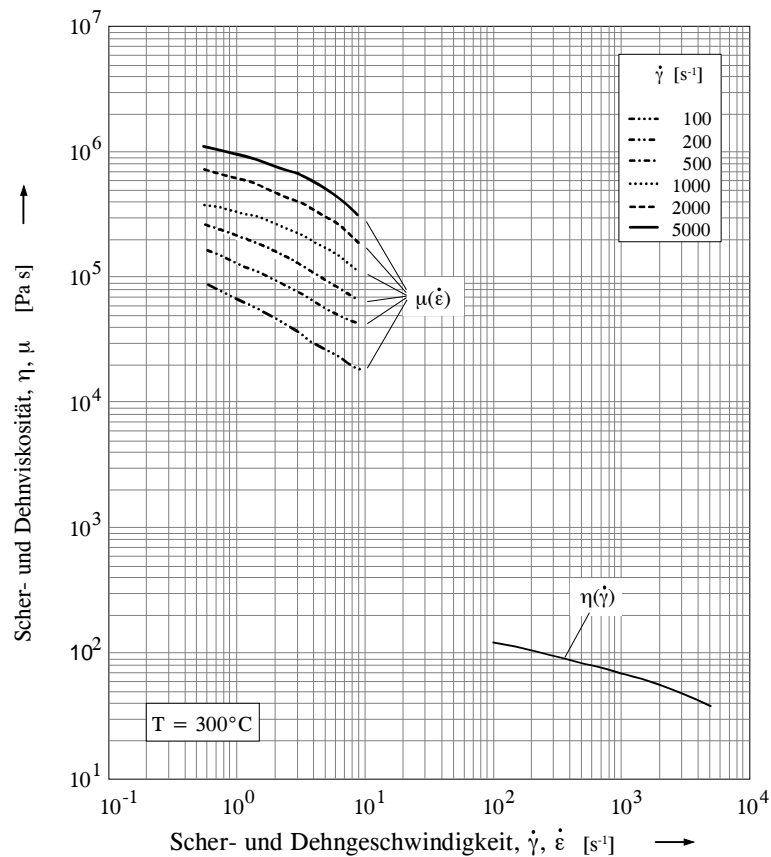
**Tabelle 4.5:** Zusammenstellung der gemessenen und berechneten rheologischen Stoffwerte der LCP-Schmelze Vectra B 950 in Scher- und Dehnströmung.

Das in **Bild 4.41** gezeigte  $\Delta p_e(\tau_w)$  enthält die gemessenen  $\Delta p_{e\text{ gem}}$  und die berechneten  $\Delta p_{e\text{ ber}}$  Einlaufdruckverluste. Eine gute Übereinstimmung ist zwischen den gemessenen und den berechneten Werten im gesamten Wandschubspannungsbereich gegeben.



**Bild 4.41:** Vergleich gemessener und berechneter Einlaufdruckverluste der LCP-Schmelze Vectra B 950 ( $T=300^\circ\text{C}$ ) (Geiger, 1997).

Das oben beschriebene thermische Korrekturverfahren zur Ermittlung der effektiven Schmelzefilmlänge und damit der Dehngeschwindigkeit und der Dehnviskosität der uniaxial verstreckten LCP-Schmelze lässt sich für alle Verstreckverhältnisse zwischen  $\lambda = 1-50$  anwenden. **Bild 4.42** zeigt die Dehnviskosität  $\mu$  als Funktion der Dehngeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  mit dem Parameter scheinbare Wandschergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_w^*$  in der Feindüse und die korrespondierende Scherviskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit.



**Bild 4.42:** Scher- und Dehnviskosität der LCP-Schmelze Vectra B 950 ( $T=300^\circ\text{C}$ ).

$\dot{\gamma}_w^*$  repräsentiert den Einfluss der Vorscherung auf die Dehnviskosität. Es ist bemerkenswert, dass das Niveau der  $\mu(\dot{\epsilon})$ -Kurven mit höherer Schergeschwindigkeit der Vorscherung  $\dot{\gamma}_w^*$  beträchtlich ansteigt, die Abnahme von  $\mu(\dot{\epsilon})$  mit steigender Dehngeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  jedoch von  $\dot{\gamma}_w^*$  unbeeinflusst bleibt. Die scherinduzierte Erhöhung des Orientierungsgrades am Düsenaustritt führt demnach zu einer beträchtlichen "Verfestigung" der LCP-Schmelze. Zugleich wird die Zahl der topologisch stabilen Disklinationen mit steigender  $\dot{\gamma}_w^*$  erhöht. Der Einfluss der Disklinationsdichte auf die Dehnviskosität der anisotropen Schmelze ist noch nicht in vollem Umfang verstanden, die Vermutung liegt jedoch nahe, dass die dehninduzierte Reduzierung der Defektdichte um so effektiver ist, je niedriger die Dehngeschwindigkeit ist, d. h. je langsamer die Umorientierung der Mesogene in Verstreckrichtung abläuft. Die Dehnviskosität liegt bei allen Scher- und Dehngeschwindigkeiten deutlich über der in **Bild 4.42** dargestellten Scherviskosität und korrespondiert zu der bereits mehrfach angesprochenen großen Frank'schen Elastizitätsanisotropie von Vectra B 950 mit der dominierenden Querbiegekonstante  $K_T$ .

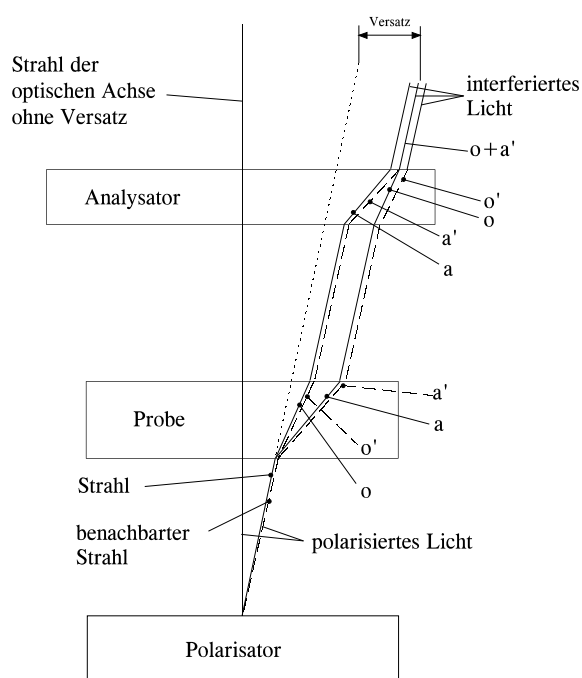
## **5. Scher- und dehninduzierte Orientierungszustände und Nukleierungsmechanismen von Defekten in LCP-Formmassen**

Die detaillierte Untersuchung des Fließverhaltens der LCP-Schmelze Vectra B 950 in Scher- und Dehnströmungen hat gezeigt, dass die scher- und dehninduzierten Orientierungsvorgänge und die Nukleierung bzw. die Elimination von Defekten die Scher- und die Dehnviskosität der Schmelze entscheidend beeinflussen. Eine genaue Analyse und schlüssige Interpretation dieser experimentellen Ergebnisse erfordert die volle, dreidimensionale Betrachtung der Bewegung und Orientierung der einzelnen Mesogene unter Berücksichtigung der Frank'schen Elastizität der nematischen LCP-Schmelze. Die Frank'sche Elastizitätsanisotropie thermotroper Hauptketten-LCP-Schmelzen mit langen und extrem steifen mesogenen Einheiten ist der wesentliche ordnende Einflussfaktor bei der Ausbildung von Orientierungszuständen und der Entstehung bzw. der Nukleierung von Defekten und Texturen. In dem nun folgenden Kapitel werden die Orientierungszustände in hochverstreckten LCP-Filmen optisch analysiert und die Nukleierung von Torsionsdisklinationen in der Scherströmung zwischen parallelen Glasplatten in polarisiertem Durchlicht erfasst und unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie modelliert.

## 5.1 Optische Analyse hochverstreckter LCP-Filme durch Bestimmung der orientierungsbedingten Doppelbrechung

Transparente, anisotrope Materialien mit positioneller und/oder orientierungsbedingter Fernordnung zeigen sich in linear polarisiertem Licht doppelbrechend. Die im **Kapitel 4, Abschnitt 4.3.1.3** beschriebenen, mit dem Rheotensgerät bei konstantem Verstreckverhältnis  $\lambda$  hochverstreckten LCP-Filme (Geiger und Ixner, 1995, Geiger, 1995 und 1996, Ixner, 1996) weisen eine orientierungsbedingte Fernordnung mit hohem Orientierungsgrad (entsprechend einem hohen Ordnungsparameter  $S$ ) auf. Zwei wesentliche Umstände tragen zu der Ausbildung und zu der Erhaltung der orientierungsbedingten Ordnung der Mesogene bei: zum einen sind die Relaxationszeiten (Materialzeit) der am Düsenaustritt dehninduzierten, hochorientierten Textur der Schmelze so lang, dass eine Texturrelaxation und eine damit verbundene elastische Rückstellung der steifen Mesogene in eine weniger orientierte Lage innerhalb der sehr kurzen Verstreckzeit (Prozesszeit) des Schmelzefilms nicht eintreten kann. Zum anderen kühlt sich die LCP-Schmelze am Flachschnitzaustritt so schnell unter die Kristallisationstemperatur ab, dass der dehninduzierte Orientierungszustand der Mesogene nahezu vollständig fixiert wird. Die hochverstreckten LCP-Filme müssen folglich eine dem hohen Orientierungsgrad entsprechende hohe Doppelbrechung aufweisen. Zur Analyse und Auswertung dieser Doppelbrechung wurde ein Polarisationsforschungsmikroskop der Firma Carl-Zeiss-Jena (Axioplan I) mit verschiedenen Kippkompensatoren eingesetzt.

### 5.1.1 Funktionsprinzip des Ehringhaus-Kippkompensators

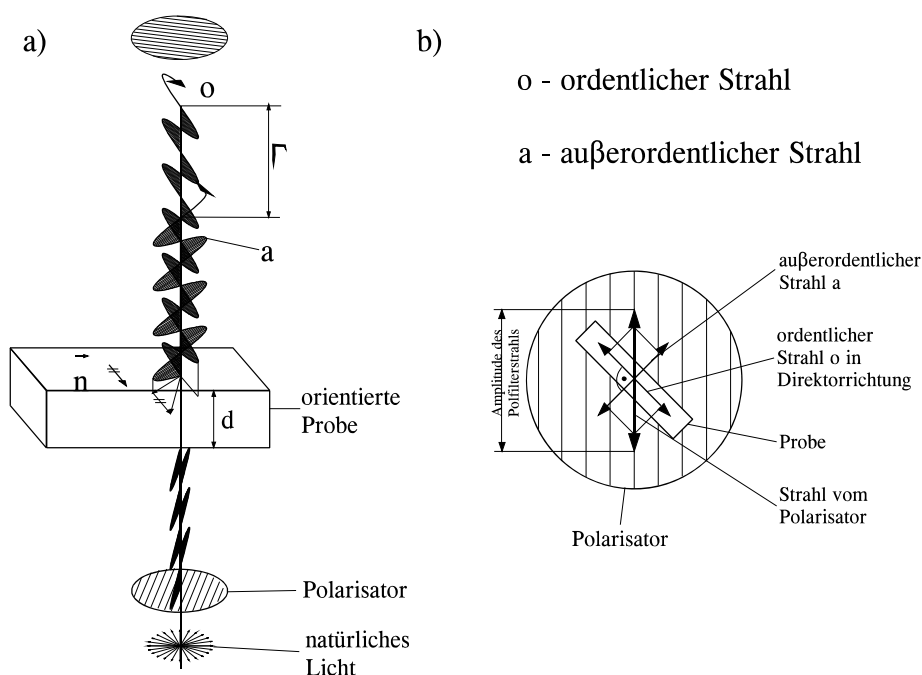


**Bild 5.1:** Strahlengänge des linear polarisierten Lichtes durch eine doppelbrechende Probe und deren Interferenz im Analysator (Ixner, 1996).

Befindet sich eine doppelbrechende Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren (siehe **Abschnitt 2.3.1 in Kapitel 2**) in der Diagonallage (Hellstellung) so spaltet sie aufgrund ihrer richtungsabhängigen Brechungsindizes einen vom Polarisator kommenden Lichtstrahl mit einer bestimmten Wellenlänge und Frequenz in einen "ordentlichen" und einen "außerordentlichen" Lichtstrahl auf. Die Intensität und somit die Amplitude und die Frequenz beider Strahlen ist gleich. Die Polarisationsrichtung des "ordentlichen" Strahles ist parallel zur Orientierungsrichtung der Probe, während der "außerordentliche" Strahl senkrecht dazu steht. Da der Brechungsindex der Probe in Orientierungsrichtung am größten ist (längste Hauptachse der optischen Indikatrix, siehe **Abschnitt 2.3.1**) ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des "ordentlichen" Strahles in der Probe größer als die des "außerordentlichen" Strahles. Dies führt zu einem Gangunterschied (Retardation) beider Strahlen, der von der Probendicke (am Ort des einfallenden Lichtstrahles) abhängig ist; der Gangunterschied des "außerordentli-

chen" Strahles zum "ordentlichen" Strahl nimmt mit zunehmender Probendicke monoton zu. Ferner wird der "ordentliche" Strahl am Probenrand mit einem geringeren Winkel als der "außerordentliche" Strahl gebeugt.

**Bild 5.1** verdeutlicht die beiden durch die Probe hindurchtretenden Lichtstrahlen. Der "ordentliche" (o) und der "außerordentliche" (a) Strahl sind somit räumlich getrennt, versetzt. Demnach können die "ordentlichen" Strahlen von benachbarten Strahlen im Strahlenbündel, gemäß der schematischen Darstellung in **Bild 5.1** im Analysator zur Interferenz gebracht werden. So werden beispielsweise der Strahl o mit a' oder der Strahl o' mit dem Strahl a interferieren. Nach dem Austritt der beiden Strahlen o und a aus der Probe verändert sich der Gangunterschied zwischen ihnen nicht mehr. **Bild 5.2a** zeigt diesen Gangunterschied, mit dem die beiden Strahlen o und a den Analysator erreichen.

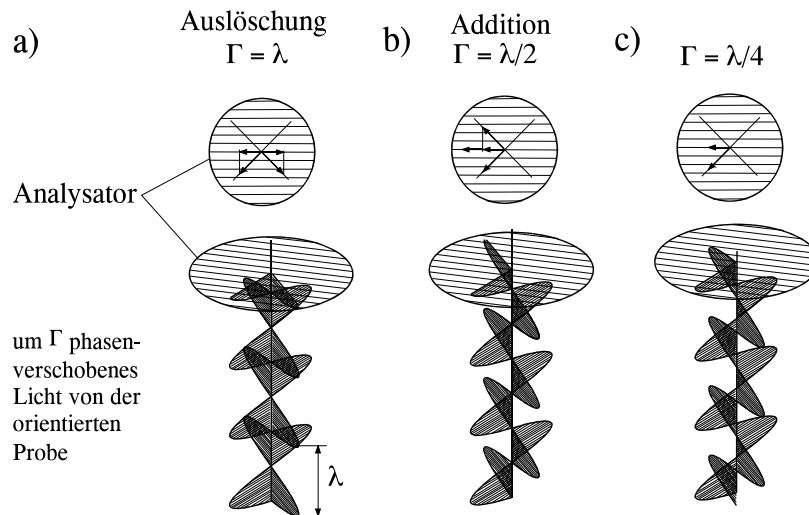


**Bilder 5.2a,b:** *Darstellung der Entstehung eines Gangunterschiedes in einer doppelbrechenden Probe (Ixner, 1996).*

**Bild 5.2b** veranschaulicht die Schwingungsrichtungen der "ordentlichen" und der "außerordentlichen" Strahlen in einer hochorientierten, doppelbrechenden Probe. In dem Analysator, dessen Polarisationsrichtung zum Polarisator senkrecht steht, interferieren alle die in Analysatorrichtung schwingenden Komponenten der "ordentlichen" und "außerordentlichen" Strahlenbündel, gemäß der Darstellung in den **Bildern 5.3a-c**, zu einem Strahlenbündel.

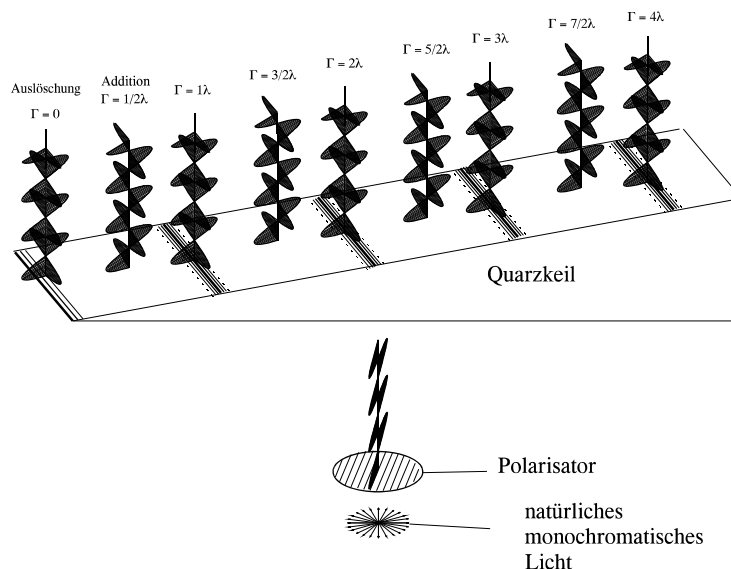
Je nach Phasenverschiebung der Strahlen o und a wird die Intensität des aus dem Analysator austretenden Strahlenbündels erhöht (Addition) oder abgeschwächt (Subtraktion). Beträgt der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  (und somit ein ganzzahliges Vielfaches von  $n\pi$  mit  $n=1,2,3\dots$ ), so löschen sich die Komponenten im Analysator aus (Auslöschung siehe **Bild 5.3a**). Bei einem ganzzahligen Vielfachen von  $\lambda/2$  ( $n\pi/2$  mit  $n=1,3,5\dots$ ) hingegen addieren sie sich zu der maximalen Intensität (siehe **Bild 5.3b**).





**Bilder 5.3a-c:** *Entstehung der Auslöschung und der Addition im Analysator bei der Interferenz des "ordentlichen" und des "außerordentlichen" Lichtstrahles (Ixner, 1996).*

Wird eine Probe mit unterschiedlicher Dicke oder mit unterschiedlicher lokaler Doppelbrechung mit polarisiertem Licht durchstrahlt, so entstehen bei der Anwendung von monochromatischem Licht (z. B. grünes Licht mit  $\lambda = 546\text{nm}$ ) helle und dunkle Bereiche in der Probe. Wenn die Probe mit weißem, polarisiertem Licht durchstrahlt wird, so erscheinen die Probenbereiche in derjenigen Farbe, deren Wellenlänge gerade ein Vielfaches des örtlichen Gangunterschiedes aufweist. Bei einer keilförmigen, doppelbrechenden Probe mit konstantem Brechungsindex, in der alle Probendicken vertreten sind, erscheint in polarisiertem Licht eine periodische Abfolge der so genannten Interferenzfarben gemäß ihrer Wellenlänge, deren Vielfaches gerade der jeweiligen Keildicke entspricht. Wird der Keil mit monochromatischem Licht durchstrahlt, so entstehen, der Darstellung im **Bild 5.4** entsprechend, periodisch abwechselnde helle und dunkle Bereiche im Keil.



**Bild 5.4:** *Darstellung der periodischen Addition und Auslöschung im Quarzkeil bei der Durchstrahlung mit monochromatischem Licht (Ixner, 1996).*

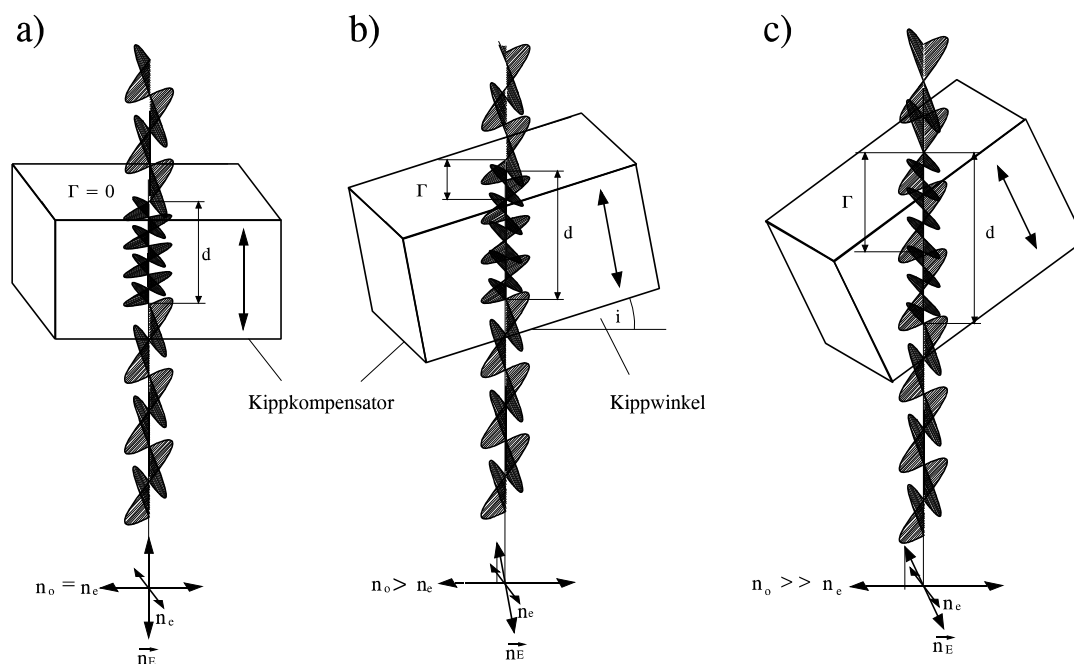
Da sich die Interferenzfarben bei einem hinreichend großen Dickenbereich des aus Quarz geeignet geschliffenen, so genannten Quarzkeils periodisch wiederholen, wird die Abfolge ihrer Wellenlängen in Ordnungen unterteilt, die ein ganzzahliges Vielfaches von der Wellenlänge der hellsten Komponente des natürlichen Lichtes ( $\lambda=551\text{nm}$ ) betragen. Diese Farb-abfolge ist in der **Tabelle 5.1**, in der so genannten Michel-Levi-Farbtafel aufgeführt. Die Farben der 1. Ordnung erscheinen klar und deutlich abgrenzbar bzw. identifizierbar, während sie mit zunehmender Ordnung verblassen und allmählich in einen Weißton übergehen, der als "Weiß höherer Ordnung" bezeichnet wird. Der Gangunterschied einer stark doppelbrechenden Probe kann dann nicht mehr mit dem Auge über die Identifizierung der Interferenzfarbe bestimmt werden.

1. Ordnung	200	-	schwarz lavendelgrau graublau			
				400	-	gelblichweiß lebhaftgelb
2. Ordnung	600	-1 $\lambda$	rotorange tiefrot indigo himmelblau grünlichblau			
				800	-	hellgrün
				1200	-	orangerot
3. Ordnung	1400	-	dunkelviolett indigo			
				1600	-	grünlichblau meergrün
4. Ordnung	1800	-3 $\lambda$	grünlichgelb fleischfarben karminrot			
				2000	-	mattpurpur graublau bläulichgrün
				2000	-	-

**Tabelle 5.1:** Name und Ordnung der Interferenzfarben in der Michel-Levi-Farbtafel.

Die Doppelbrechung  $\Delta n = n_e - n_a$  wird, gemäß der Gleichung (2.104) im **Kapitel 2, Abschnitt 2.3.1**, mit dem Gangunterschied  $\Gamma$  und der Probendicke  $d$  berechnet. Da die Bestimmung von  $\Gamma$  mittels der o. a. Farbidentifizierung ungenau und dem subjektiven Farbempfinden unterworfen ist, wird die genaue quantitative Ermittlung von  $\Gamma$  und somit der Doppelbrechung mit so genannten Kompensatoren durchgeführt. Die Doppelbrechung der hochverstreckten LCP-Filme wurde mit einem Ehringhaus-Kippkompensator (Fa. Carl-Zeiss-Jena) bestimmt. Der Messbereich dieses Kompensators liegt in dem Gangunterschiedsintervall von  $0-20\lambda$ . Dieser weite Messbereich war erforderlich, da die Gangunterschiede der LCP-Filme zum Teil über der 9. Ordnung lagen und somit nicht mit Hilfe des Keilkompensators (Messbereich  $0-4\lambda$ ) ermittelt werden konnten.

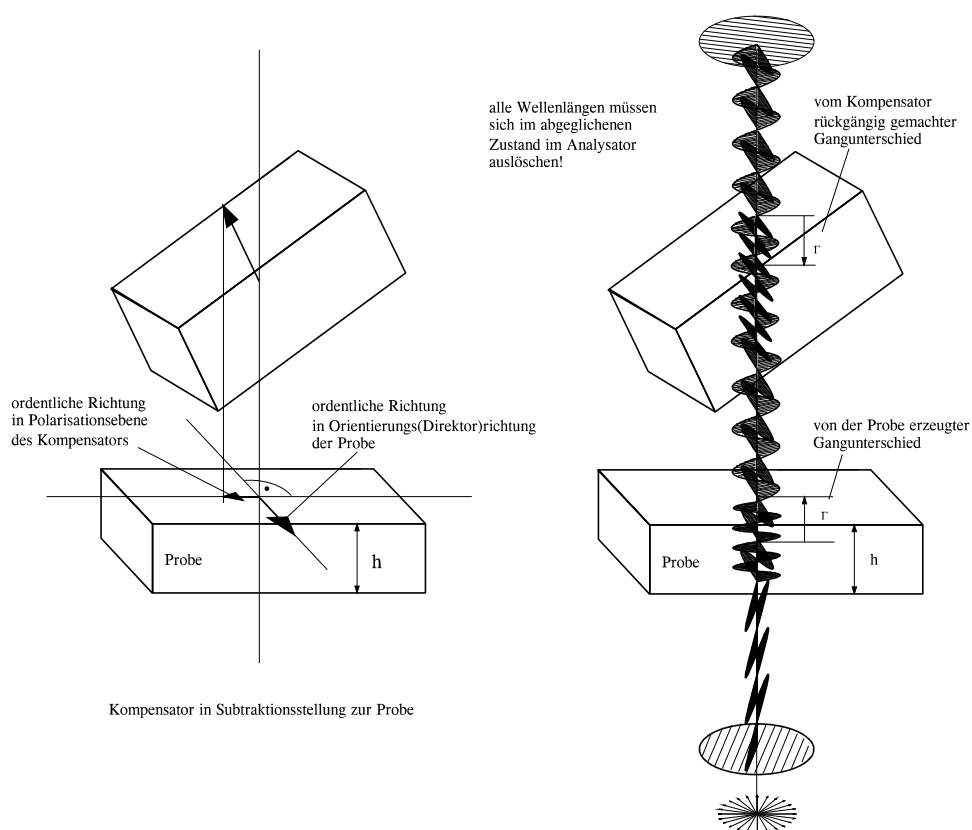
Der Ehringhaus-Kippkompensator besteht aus zwei genau gleich dicken, in der so genannten Subtraktionsstellung verkitteten und parallel zu ihrer optischen Achse geschnittenen Kalkspatplättchen (Pluta, 1993). Die stark doppelbrechenden Plättchen sind parallel zum Tubusschlitz des Polarisationsmikroskopes (positioniert unter  $45^\circ$  zum Polarisator und somit auch zum Analysator zwischen der Probe und dem Analysator) kippbar. Die **Bilder 5.5a-c** veranschaulichen das Messprinzip des Ehringhaus-Kippkompensators.



**Bilder 5.5a-c:** Erzeugung eines "variablen" Gangunterschiedes durch Kippen einer doppelbrechenden Probe. Das Messprinzip eines so genannten Kippkompensators, z. B. nach Ehringhaus (Ixner, 1996).

Gelangt der von der Probe kommende Lichtstrahl durch das ungekippte Plättchen, so wird dessen Gangunterschied nicht verändert (siehe **Bild 5.5a**). Durch kontinuierliches Kippen des Plättchens aus dieser Nullage nehmen die Dicke der durchstrahlten Schicht im Strahlengang und somit der zugehörige Gangunterschied zu (siehe **Bilder 5.5b,c**). Man kann somit einen vom Kippwinkel abhängigen Gangunterschied in dem Bereich von  $0-20\lambda$  erzeugen. Gewöhnlich sind diese Gangunterschiede als Funktion des Kippwinkels für verschiedene Lichtwellenlängen in Tabellen zusammengestellt.

Um den von der Probe erzeugten Gangunterschied und bei bekannter Probendicke die Doppelbrechung messen zu können, muss dieser durch den gekippten Kompensator rückgängig, d. h. kompensiert werden. **Bild 5.6** illustriert die Zusammenhänge für die wirksame Kompensation eines Gangunterschiedes. Die doppelbrechende Probe muss zur Kompensation in die Subtraktionsstellung gebracht werden. Dabei muss die optische Achse des (kippbaren) Plättchens um  $90^\circ$  gegenüber der optischen Achse und somit beispielsweise der Orientierungsrichtung der Mesogene bzw. des Direktors gedreht sein. Damit werden der von der Probe austretende "ordentliche" Strahl zum "außerordentlichen" Strahl des Kippkompensators und der "außerordentliche" Strahl der Probe zum "ordentlichen" Strahl des Kippkompensators. Auf diese Weise wird ein dem Gangunterschied der Probe entgegengesetzter Gangunterschied erzeugt (siehe **Bild 5.6** rechts). Die Probe erscheint dann hinter dem Analysator nicht mehr ihrer Diagonallage entsprechend hell, sondern dunkel entsprechend der Auslöschung der "ordentlichen" Strahlen der Probe durch Interferenz mit den "außerordentlichen" Strahlen des Kompensators.



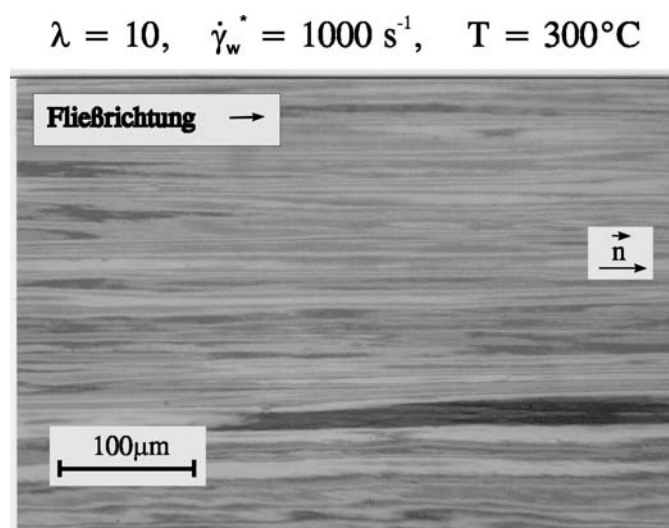
**Bild 5.6:** *Der Ehringhaus-Kippkompensator in Subtraktionsstellung zwischen der doppelbrechenden Probe und dem Analysator (Ixner, 1996).*

Das Plättchen muss also im weißen Licht so weit gekippt werden bis der Gangunterschied sämtliche Wellenlängen kompensiert und sämtliche "ordentliche" Strahlen sich mit den "außerordentlichen" Strahlen im Analysator auslöschen. Die Probe erscheint dann im kompensierten (meist linienförmigen) Bereich schwarz. Der Gangunterschied kann dann mit dem Kippwinkel mittels Kalibriertabellen des Kippkompensators ermittelt werden.

### 5.1.2 Darstellung und Analyse der Doppelbrechungsmessungen

Die mit dem Rheotensgerät verstreckten Filme waren bereits bei dem Verstreckverhältnis  $\lambda=5$  für die polarisationsoptischen Untersuchungen hinreichend transparent. Bei der Bestimmung der Doppelbrechung der Filme ergaben sich jedoch einige Probleme. Aufgrund der Dickenschwankungen der LCP-Filme ergab sich bei allen Proben eine örtliche Verteilung des Gangunterschiedes. Um dennoch einen für die Doppelbrechung der Probe repräsentativen Wert bei der Messung zu erhalten, wurde deshalb die Probendicke an mehreren Stellen in Verstreckrichtung und quer dazu mit einer Präzisionsmessuhr, deren Messgenauigkeit  $1\mu\text{m}$  betrug, gemessen. Dabei wurde die minimale und maximale Dicke der Probe ermittelt. Da die hochverstreckten LCP-Filme am Düsenaustritt einer homogenen, uniaxialen Dehnströmung unterworfen wurden, die zu einer nahezu vollständigen Elimination der scherinduzierten Defekte führte und ferner die untersuchten Proben zwischen den gekreuzten Polarisatoren keinerlei Texturen aufwiesen, wurde die Annahme einer im ganzen Probenquerschnitt konstanten Doppelbrechung zugrundegelegt.

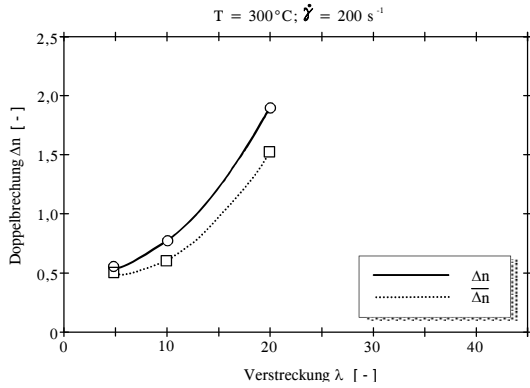
**Bild 5.7** zeigt einen bei der Prüftemperatur  $T=300^\circ\text{C}$  mit  $\dot{\gamma}_w^*=1000\text{s}^{-1}$  vorgescherten und mit  $\lambda=10$  verstreckten LCP-Film in der Diagonallage (Hellstellung).



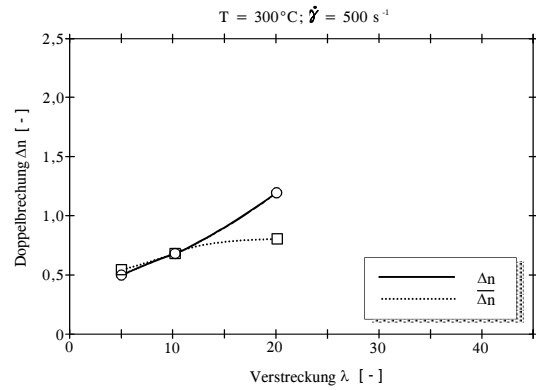
**Bild 5.7:** Hochverstreckter LCP-Film aus Vectra B 950 zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Diagonallage (Hellstellung).

Die unterschiedlichen Interferenzfarben (hier in Grautönen) der in Verstreckrichtung ausgedehnten Bereiche resultieren aus der Dickenschwankung der Probe quer zur Verstreckrichtung. In den Übergängen von den dünnen in die dickeren Probenbereiche ist die Abfolge der in der Michel-Levi-Farbtabelle (siehe **Tabelle 5.1**) aufgeführten Farbsequenzen zu erkennen, die in den Bereichen mit der größten Dicke in das im **Abschnitt 5.1.1** beschriebenen "Weiß höherer Ordnung" übergehen. Den Bereichen mit Gangunterschieden höherer Ordnung wurde bei der Bestimmung der Doppelbrechung  $\Delta n$  die größte gemessene Probendicke zugeordnet. Ferner wurde der Mittelwert der über den Probenquerschnitt (d. h. senkrecht zur Verstreckrichtung) gemessenen Gangunterschiede auf die mittlere Probendicke bezogen und somit eine für den gesamten Probenquerschnitt repräsentative mittlere Doppelbrechung  $\bar{\Delta n}$  ermittelt.

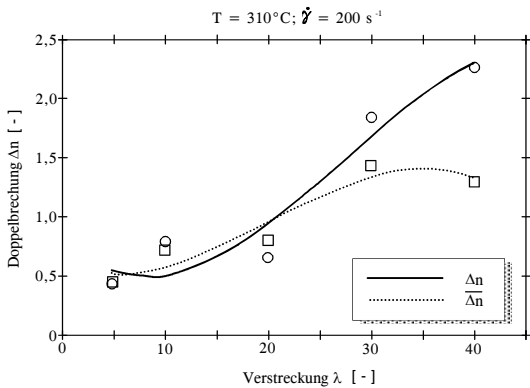
In den folgenden **Bildern 5.8 - 5.11** sind die maximale und die mittlere Doppelbrechung  $\Delta n$  und  $\bar{\Delta n}$  über die Verstreckung  $\lambda$  bei den Prüftemperaturen  $T=300^\circ\text{C}$  und  $T=310^\circ\text{C}$  und jeweils für die Wandschergeschwindigkeiten  $\dot{\gamma}_w^* = 200\text{s}^{-1}$  und  $500\text{s}^{-1}$  aufgetragen.



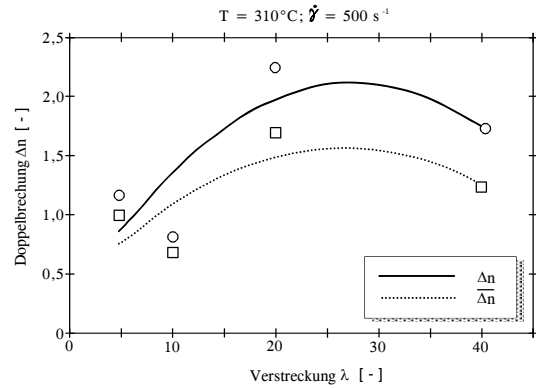
**Bild 5.8:** Maximale und mittlere Doppelbrechung in den LCP-Filmen aus Vectra B 950 in Abhängigkeit von der Verstreckung ( $T=300^\circ\text{C}$ ;  $\dot{\gamma}_w^* = 200\text{s}^{-1}$ ).



**Bild 5.9:** Maximale und mittlere Doppelbrechung in den LCP-Filmen aus Vectra B 950 in Abhängigkeit von der Verstreckung ( $T=300^\circ\text{C}$ ;  $\dot{\gamma}_w^* = 500\text{s}^{-1}$ ).



**Bild 5.10:** Maximale und mittlere Doppelbrechung in den LCP-Filmen aus Vectra B 950 in Abhängigkeit von der Verstreckung ( $T=310^\circ\text{C}$ ;  $\dot{\gamma}_w^* = 200\text{s}^{-1}$ ).



**Bild 5.11:** Maximale und mittlere Doppelbrechung in den LCP-Filmen aus Vectra B 950 in Abhängigkeit von der Verstreckung ( $T=310^\circ\text{C}$ ;  $\dot{\gamma}_w^* = 500\text{s}^{-1}$ ).

Die als maximale Doppelbrechung definierten  $\Delta n$ -Werte liegen geringfügig höher als die mittlere Doppelbrechung bei gleicher Verstreckung. Damit ist die mittlere Doppelbrechung ein guter repräsentativer Wert für die im ganzen Probenquerschnitt konstant angenommene Doppelbrechung. Filme, die bei der Schmelzetemperatur  $T=300^\circ\text{C}$  verstreckt wurden, zeigen einen überproportionalen Anstieg der Doppelbrechung mit der Verstreckung  $\lambda$  (siehe

**Bilder 5.8 und 5.9).** Die Verstreckung bewirkt eine Ausrichtung der Mesogene mit steigendem  $\lambda$ , ein maximaler Orientierungsgrad wird jedoch nicht erreicht, da der verstreckte LCP-Film bei hohen  $\lambda$ -Werten einen Sprödbbruch aufweist, d. h. "versagt".

Die bei  $T=310^\circ\text{C}$  verstreckten Filme weisen ebenfalls einen starken Anstieg der Doppelbrechung mit der Verstreckung  $\lambda$  auf (siehe **Bilder 5.10 und 5.11**). Die Doppelbrechung erreicht jedoch bei dieser Schmelztemperatur aufgrund der höheren Verstreckbarkeit der LCP-Schmelzefilme ein Maximum. Dieses Maximum wird bei geringer Vorscherung ( $\dot{\gamma}_w^* = 200\text{s}^{-1}$ ) in dem Verstreckungsintervall  $\lambda=25-35$  erreicht. Bei höheren Schergeschwindigkeiten der Vorscherung ( $\dot{\gamma}_w^* = 500\text{s}^{-1}$ ) liegt dieser Intervall bei  $\lambda=15-20$ . Der maximale Orientierungsgrad wird demnach bei einer Vorscherung mit höherer Schergeschwindigkeit aufgrund der scherinduzierten Vorzugsorientierung der Mesogene bereits bei geringeren Verstreckungen erreicht. Eine höhere Verstreckung hat keinen wesentlichen Beitrag zum Orientierungsgrad der LCP-Filme. Der Grenzwert der maximal möglichen, dehninduzierten Ordnung der nematischen LCP-Schmelze ist bei dieser Prüftemperatur somit erreicht.

### 5.1.3 Dehnviskosität, Verstreckbarkeit und verformungsinduzierte Orientierungszustände der untersuchten LCP-Formmasse im Vergleich

Dieser Abschnitt stellt eine Querverbindung zwischen dem im **Kapitel 4, Abschnitt 4.3** beschriebenen Dehnverhalten und der mit dem Orientierungsgrad der Schmelze korrespondierenden Doppelbrechung der untersuchten LCP-Schmelze Vectra B 950 her. Die flüssigkristalline Schmelze in der nematischen Mesophase weist bereits im Ruhezustand eine thermodynamisch stabile Fernbereichsordnung als globale Symmetriebrechung auf. Die Scherung in dem für den Rheotensversuch verwendeten Strömungskanal - wie etwa in der eingesetzten Feindüse - nukleiert durch lokale Symmetriebrechung eine große Zahl von Defekten bzw. eine daraus resultierende dichte, zusammenhängende Textur in der flüssigkristallinen Schmelze, deren durch Scherung reduzierte Symmetrie anschließend durch Dehnung im Rheotensversuch erhöht bzw. entsprechend der Fernbereichsordnung die ursprüngliche Symmetrie der nematischen Mesophase rekonstruiert wird. Die Dehneigenschaften einer flüssigkristallinen Schmelze werden demnach von dem am Düsenaustritt vorherrschenden, durchschnittlichen Orientierungsgrad der Mesogene und der Defektdichte in der Textur, bezogen auf den Düsenaustrittsquerschnitt, determiniert. Die **Bilder 4.36a,b** zeigen zunächst einen steileren Anstieg der Zugspannung  $\sigma_{11}$  bei niedrigeren Verstreckungen, der sich aus der Umorientierung der weniger in Scher- und somit in Abzugsrichtung orientierten Mesogene in den Disklinationsschleifen der austretenden Schmelze ergibt. Der monotone Anstieg der Doppelbrechung in den **Bildern 5.8 - 5.11** bei niedrigeren Verstreckungen ist ein Hinweis darauf, dass die Textur der Schmelze am Düsenaustritt noch ein gewisses Potential an Orientierbarkeit besitzt. Dem steht die "Versprödung" der anisotropen Schmelze entgegen, die schließlich bei der niedrigeren Schmelzetemperatur  $T=300^{\circ}\text{C}$  (siehe die **Bilder 5.8** und **5.9**) für  $\lambda \geq 20$  zu dem beobachteten Sprödebruch der verstreckten Schmelzefilme führt. Diese Versprödung resultiert aus der bei niedriger Temperatur reduzierten Mobilität der Mesogene (siehe auch die temperaturinvariant dargestellten Viskositätskurven im **Bild 4.7**). Bei einer höheren Schmelzetemperatur (z. B.  $T=310^{\circ}\text{C}$ ) ist hingegen die maximale Verstreckbarkeit der LCP-Schmelze durch ausreichende Mobilität der Mesogene gewährleistet, wie sie durch die maximale Doppelbrechung bzw. das Doppelbrechungsplateau in den **Bildern 5.10** und **5.11** bei höheren Verstreckungen demonstriert wird. Die Mesogene bilden einen vollständig in Abzugsrichtung orientierten Monodoman mit dem Ordnungsparameter  $S=1$ . Damit ist die nematische Fernbereichsordnung vollständig durch die uniaxiale Dehnströmung "rekonstruiert".



## 5.2 Scherinduzierte Nukleierung von Disklinationen und Entwicklung von Texturen in der LCP-Schmelze

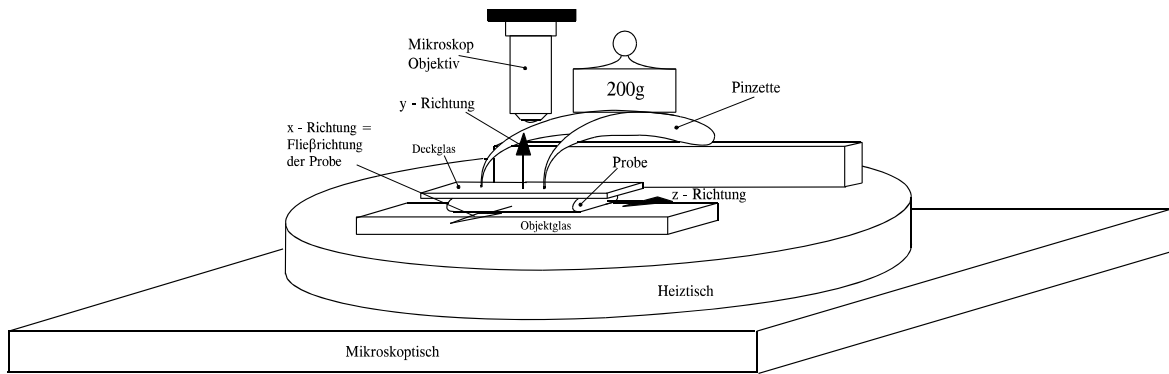
Die bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften umfassend charakterisierte Hauptketten-LCP-Schmelze Vectra B 950 (siehe **Kapitel 4**) befindet sich in dem verarbeitungsrelevanten Temperaturbereich in der nematisch-mesomorphen Phase. Der Orientierungszustand der steifen Mesogene ist durch eine orientierungsbedingte, zylindersymmetrische Ordnung charakterisiert und wird - gemäß der Darstellung im **Bild 2.18** - mit der Diedergruppe  $D_{\infty}$  beschrieben.  $D_{\infty}$  repräsentiert die globale Symmetriebrechung in der thermodynamisch stabilen nematischen Mesophase der thermotropen LCP-Schmelze Vectra B 950. Diese reduzierte Symmetrie der nematischen Schmelze gegenüber der einer isotropen Schmelze wird bereits im Ruhezustand lokal gebrochen, Disklinationen entstehen, in denen die Konfiguration der steifen Mesogene eine niedrigere Symmetrie als die Diedergruppe  $D_{\infty}$  besitzt. Der Nukleierungsmechanismus der Disklinationen ist ein bis heute nicht verstandener komplexer Orientierungsprozess der steifen Mesogene in nematischen Flüssigkeiten. Sicher ist es jedoch, dass die Frank'sche Elastizität die Nukleierung von Disklinationen entscheidend beeinflusst und die unterschiedliche Größe der drei Elastizitätskonstanten  $K_1$  (Querbiegung),  $K_2$  (Torsion) und  $K_3$  (Längsbiegung) die bei der Disklination bevorzugt auftretenden und somit energetisch günstigsten Krümmungsverformungen determiniert.

Disklinationen werden nicht nur in der ruhenden nematischen Schmelze nukleiert, sondern können auch unter Schereinfluss entstehen und sich zu einer für die fließende Schmelze charakteristischen Textur entwickeln. Das Ziel des nun folgenden Abschnittes ist es, den scherinduzierten Nukleierungsmechanismus von Disklinationen in definiert vororientierten LCP-Schmelzen experimentell zu erfassen und mit einem auf der Frank'schen Elastizitätstheorie basierenden Modell zu beschreiben.

### 5.2.1 Versuchsanordnung zum Aufschmelzen und Zerfließen hochorientierter LCP-Filme zwischen zwei parallelen Glasplatten

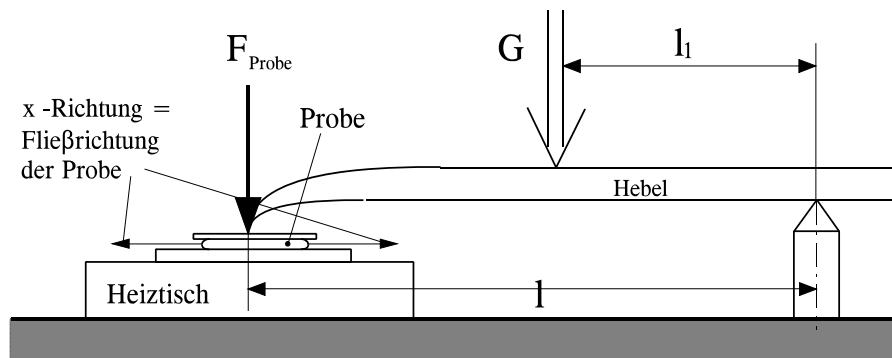
Die mit dem Rheotensgerät definiert verstreckten LCP-Filme weisen bereits bei einer Verstreckung  $\lambda=5$  keine unter dem Polarisationsmikroskop identifizierbaren Keil- und/oder Torsionsdisklinationen auf. Ihre hohe Doppelbrechung, gezeigt im **Abschnitt 5.1.2**, entspricht einem nahezu einheitlichen Orientierungszustand der Mesogene in der nematischen Mesophase. Diese in der uniaxialen Dehnströmung hergestellten so genannten "Monodomäne" eignen sich vorzüglich für die Analyse der scherinduzierten Nukleierung von Keil- und Torsionsdisklination unter dem Polarisationsmikroskop.

**Bild 5.12** zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung zum Aufschmelzen und Zerfließen hochverstreckter LCP-Filme. Der in  $z$ -Richtung orientierte LCP-Film wird mit dessen breiter Seite auf ein Objektglas gelegt und mit einem Deckglas abgedeckt. Die aus dem Objektglas, LCP-Film und Deckglas bestehende Probe wird auf einen an dem Drehtisch des Mikroskops befestigten Heiztisch (Fa. Leica) gelegt und über eine gebogene Pinzette mit definierter Kraft belastet. Das auf den LCP-Film gelegte Deckglas verteilt diese Kraft gleichmäßig auf die breite Seite des Films.



**Bild 5.12:** Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zum Aufschmelzen und Zerfließen der hochverstreckten LCP-Filme (Ixner, 1996).

Bild 5.13 zeigt wie man bei vorgegebener Belastung mit einem Gewicht die auf den Film übertragene Kraft bestimmt.



**Bild 5.13:** Die wirksame konstante Kraft  $F_{Probe}$  an dem Deckglas über dem zerfließenden LCP-Schmelzefilm bei konstanter Gewichtsbelastung  $G$  (Ixner, 1996) .

Man erhält  $F_{Probe}$  aus dem Drehmomentgleichgewicht (d. h. mittels des Hebelgesetzes) mit den Hebelarmen  $l$  und  $l_1$  unter der Voraussetzung einer reibungsfreien, linienförmigen Auflage des Hebels zu

$$F_{Probe} = \frac{Gl_1}{l} \quad (5.1)$$

Die Kraft  $F_{Probe}$  unterstützt das Zerfließen der ca.  $5\text{-}12\mu\text{m}$  dicken LCP-Filme während des Aufschmelzvorganges auf dem Heiztisch bei konstanter Schmelzetemperatur. Legt man einen Film mit einem Länge/Breite-Verhältnis größer 4 auf das Objektglas, so zerfließt der überwiegende Teil dieses Films senkrecht zu dessen Vororientierung in  $x$ -Richtung gemäß den Darstellungen in den **Bildern 5.12** und **5.13**. In den nun folgenden Abschnitten werden die Probepreparation und die Versuchsdurchführung beschrieben und die Strömungsvorgänge während des Zerfließens des LCP-Films analysiert.

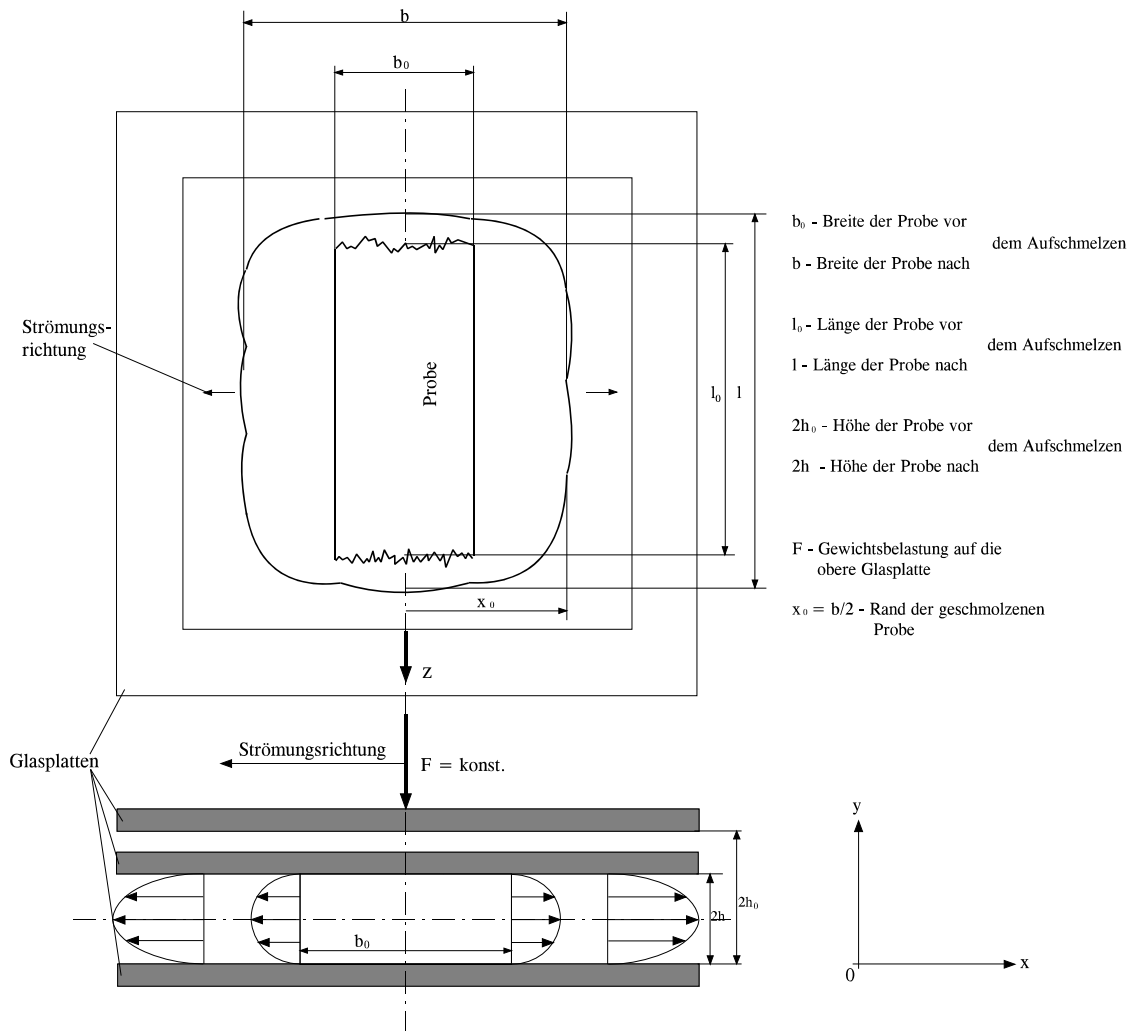
### 5.2.1.1 Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Zur Durchführung der Aufschmelzversuche mussten zunächst die definiert verstreckten LCP-Filme mit geeigneten Abmessungen zugeschnitten werden. Aus den ca. 5mm breiten Filmen wurde ein etwa 8-10mm langes und ca. 1-2mm breites Stück abgetrennt. Zur Entfernung von Staub und Fett wurde dieses schmale Filmstück in Isopropanol getränkt und anschließend auf das Objektglas gelegt. Das Objektglas mit dem Filmstück wurde dann auf den auf 140°C vorgewärmten Heiztisch gelegt und ca. 10min lang getrocknet. Anschließend wurde ein Deckglas auf das Filmstück gelegt und die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren in die Diagonallage gebracht. Nach Zentrierung des transparenten Filmstücks, (d. h. die Mittellinie des Films steht hierbei senkrecht zum Strahlengang des Mikroskops **und** schneidet diesen), wurde der Hebel (siehe **Bild 5.13**) mit den beiden Auflagepunkten auf dem Deckglas so positioniert, dass die Verbindungslinien dieser Punkte mit der Mittellinie des Filmstücks zusammenfielen, die Punkte selbst aber außerhalb der Filmenden waren. Das Gewicht wurde im Abstand  $l_f$  von der Auflage auf dem Hebel gelegt. Nach einer weiteren kurzen Trocknungszeit wurde die Temperatur des Heiztisches auf 300°C bzw. 310°C (entsprechend der Versuchstemperatur, bei der der Film mit dem Rheotensgerät hergestellt wurde) erhöht. Nach Überschreiten des Kristallitschmelzpunktes (bei Vectra B 950 betrug  $T_m=286^\circ\text{C}$ ) begann der Film senkrecht zu dessen Orientierungsrichtung, d. h. in Richtung dessen Breite, in  $x$ -Richtung zu zerfließen. Die dabei scherinduziert nukleierten Disklinationen und Texturen konnten dann während des Aufschmelzvorganges verfolgt und die zeitliche Änderung der Breite des Films (d. h. der Fließfront) erfasst werden. Die Geschwindigkeit der Fließfront der LCP-Schmelze konnte über eine im Okular des Mikroskopes positionierte Messskala mit einer Stoppuhr ermittelt werden. Damit konnte dann die lokale Schergeschwindigkeit in der Probe abgeschätzt und mit den im nächsten Abschnitt berechneten Schergeschwindigkeiten verglichen werden.

Der Aufschmelzversuch wurde beendet als der LCP-Film nicht weiter in  $x$ -Richtung zerfloss und somit die Fließfront zum Stillstand kam. Die Temperatur des Heiztisches wurde dann wieder auf 140°C gestellt und der auf diese Temperatur schnell abgekühlte, zerflossene Film dem Heiztisch für weitere polarisationsoptische Analysen entnommen. Die Aufschmelzversuche wurden bei den Prüftemperaturen  $T=300^\circ\text{C}$  und  $310^\circ\text{C}$  an unterschiedlich stark verstreckten LCP-Filmen durchgeführt und dabei die Fließfrontgeschwindigkeit, die sich einstellende Filmbreite und Filmdicke gemessen sowie der erstarrte Film unter dem Polarisationsmikroskop orthoskopisch untersucht.

### 5.2.1.2 Analyse der Strömungsvorgänge in den zerfließenden LCP-Filmen

Der im **Bild 5.12** schematisch dargestellte Aufschmelzversuch, bei dem der LCP-Film quer zu dessen Orientierungsrichtung zerfließt, ist eine Quetschströmung (engl. "squeeze flow").



**Bild 5.14:** Darstellung der Strömungsvorgänge (Quetschströmung, engl. squeeze flow) während eines Aufschmelzversuches.

**Bild 5.14** zeigt den in  $x$ -Richtung (und geringfügig auch in  $z$ -Richtung) zerfließenden LCP-Film in zwei Ansichten. Folgende Annahmen gelten für diese zweidimensionale Strömung:

- 1.)  $b_0: l_0 \ll 1$  bei langen Proben  $\rightarrow l \approx l_0 \rightarrow$  die  $z$ -Richtung ist die invariante Richtung  $\rightarrow v_z = 0$ ;  $\partial/\partial z = 0 \rightarrow$  **zweidimensionales Problem**,
- 2.)  $h \ll b/2 \rightarrow$  die **Dehnströmung** kann gegenüber der Scherströmung **vernachlässigt** werden,
- 3.) **Trägheitskräfte**  $\ll$  **Zähigkeitskräfte**  $\rightarrow Re \ll 1 \rightarrow$  **schleichende laminare Strömung**,
- 4.) **vollentwickelte stationäre zweidimensionale Scherströmung**  $\rightarrow \partial \vec{v} / \partial t = 0 \rightarrow$  die lokale

zeitliche Änderung der Geschwindigkeit in dem betrachteten Querschnitt ist gleich Null,

- 5.) **isotherme Strömung**  $\rightarrow T = \text{konst.}$ ,
- 6.) **inkompressible Schmelze**  $\rightarrow \rho = \text{konst.}$ ,
- 7.) **Die Scherviskosität ist vom Druck unabhängig**  $\rightarrow \eta = \eta(p)$ ,
- 8.) **Die (anisotrope) LCP-Schmelze ist ein Kontinuum.**

Unter Zugrundelegung dieser Annahmen ergeben sich die Erhaltungssätze für die Quetschströmung wie folgt:

Kontinuitätsgleichung: 
$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad , \quad (5.2)$$

Impulsgleichung:

$x$  - Komponente: 
$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = 0 \quad , \quad (5.3)$$

$y$  - Komponente: 
$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) = 0 \quad , \quad (5.4)$$

wobei wegen der Zwangsbedingungen an dem starren, vertikal nach unten bewegten Deckglas der Geschwindigkeitsgradient  $\partial v_y / \partial x = 0$  und somit die  $y$ -Komponente automatisch erfüllt sind.

$z$  - Komponente: entfällt wegen **Annahme 1**,

Energiegleichung: entfällt wegen der **Annahmen 5 und 6**.

Für die beiden von Null verschiedenen Geschwindigkeitskomponenten gelten folgende lokale Abhängigkeiten (siehe die Gln. (5.3) und (5.4)):

$$v_x = v_x(x, y) \quad \text{und}$$

$$v_y = v_y(y) \quad .$$

Für die Berechnung der Quetschströmung zwischen den parallelen Glasplatten ("squeeze flow") werden folgende zusätzliche Annahmen getroffen (die Numerierung der o.a. Annahmen wird weitergeführt):

- 9.) **Newtonsche Flüssigkeit** →  $\eta = \eta_0 = \text{konst.}$
- 10.) Der **Druck**  $p$  ist im Spalt, d. h. in Gradientenrichtung, von  $y$  **unabhängig** →  $p = p(x)$
- 11.) Der **Druckgradient**  $\partial p / \partial x$  steigt ausgehend von der Probenmitte **mit dem Abstand**  $x$  **linear an**. Damit gilt für den Druckgradienten folgender Ansatz:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 2Bx \quad . \quad (5.5)$$

Die lineare Dgl. (5.5), nach Separierung der Veränderlichen integriert, ergibt einen quadratischen Druckanstieg gemäß der Gleichung

$$p(x) = p_0 + Bx^2 \quad , \quad (5.6)$$

wobei der Druck  $p_0$  dem Druck an der Mittellinie der Platte (bzw. des belasteten Deckglases) entspricht. Die konstante  $B$  wird zunächst als Unbekannte weitergeführt ( $[B] = \text{Nm}^{-4}$ ).

- 12.) Basierend auf der Annahme 11.) wird die **Geschwindigkeitskomponente**  $v_x$  (d. h. in Richtung des Zerfließens des LCP-Films) **mit einem Produktansatz** gemäß der Gleichung

$$v_x(x, y) = x f(y) \quad (5.7)$$

gebildet. Dabei hat die zunächst unbekannte Funktion  $f(y)$  die Dimension einer Schergeschwindigkeit.

- 13.) Die **Änderungsgeschwindigkeit der Probendicke**  $\dot{h} = dh/dt$  ist **gleich der Geschwindigkeitskomponente**  $v_x(y=h)$  und somit von  $x$  und in dem mit der oberen Glasplatte mitbewegten Koordinatensystem von  $y$  unabhängig →  $h = \text{konst.}$
- 14.) Die **LCP-Schmelze haftet an beiden Glasplatten** →  $v_x(x, h) = v_x(x, 0) = 0$ .

Zunächst wird die Differentialgleichung (5.2) (aus der Kontinuitätsgleichung) nach Trennung der Variablen  $v_x$  und  $x$

$$\partial v_x = -\frac{\partial v_y}{\partial y} \partial x \quad (5.2a)$$

gelöst. Nach unbestimmter Integration der Gl. (5.2a) ergibt sich die Lösung

$$v_x = -\frac{\partial v_y}{\partial y}x + C_1 \quad , \quad (5.8)$$

da  $v_y = v_y(y)$  ist und somit  $\partial v_y / \partial y$  von  $x$  unabhängig ist. Für die Probenmitte (d. h. die Mittellinie des zerfließenden Schmelzefilms) gilt die Symmetriebedingung:

$$v_x(x=0; y) = 0$$

Daraus folgt die Integrationskonstante  $C_1=0$ . Der Geschwindigkeitsgradient in  $y$ -Richtung aus der Gl. (5.8) lautet dann:

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{v_x}{x} \quad , \quad (5.9)$$

bzw. mit dem Ansatz für  $v_x$  in Gl. (5.7)

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = -f(y) \quad . \quad (5.10)$$

Die  $x$ -Komponente der Impulsgleichung wird unter Zugrundelegung konstanter Scherviskosität  $\eta = \eta_0 = \text{konst.}$  (Annahme 9) d. h. einer newtonschen Flüssigkeit berechnet. Gemäß dieser Annahme erhält man aus der Gl. (5.3) eine Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\eta_0 \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \frac{\partial p}{\partial x} \quad . \quad (5.11)$$

Mit der Annahme 11 bezüglich des Druckgradienten  $\partial p / \partial x$  in Gl. (5.5) kann man die Dgl. (5.11) zunächst einmal nach  $y$  integrieren. Man erhält dann

$$\frac{\sigma v_x}{\partial y} = \frac{1}{\eta_0} \frac{\partial p}{\partial x} y + C_2 \quad . \quad (5.12)$$

Aus Symmetriegründen ist die Schergeschwindigkeit  $\partial v_x / \partial y$  in der Mittenebene zwischen den beiden parallelen Glasplatten gleich Null. Man erhält diese Symmetriebedingung zu

$$\left. \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad .$$

Daraus folgt die Integrationskonstante  $C_2=0$  und die Gl. (5.12) geht in die Form

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{1}{\eta_0} \frac{\partial p}{\partial x} y \quad (5.13)$$

über. Eine erneute unbestimmte Integration der Dgl. (5.13) führt zu der gesuchten Verteilung der Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  in Gradientenrichtung

$$v_x = \frac{1}{\eta_0} \frac{\partial p}{\partial x} \frac{y^2}{2} + C_3 \quad . \quad (5.14)$$

Mit der Randbedingung  $v_x(x;h)=0$  gemäß der Annahme 14 folgt aus Gl. (5.14) die Bestimmungsgleichung für  $C_3$ :

$$C_3 = -\frac{1}{\eta_0} \frac{\partial p}{\partial x} \frac{h^2}{2} \quad , \quad (5.15)$$

und nach Einsetzen der Gl. (5.15) in die Gl. (5.14) folgt für die Geschwindigkeitsverteilung

$$v_x = \frac{1}{2\eta_0} \frac{\partial p}{\partial x} (y^2 - h^2) \quad . \quad (5.16)$$

Nach Einsetzen des linearen Ansatzes für den Druckgradienten (Gl. (5.5), siehe Annahme 11) in die Gl. (5.16) erhält man schließlich die von  $x$  und  $y$  abhängige Verteilung der Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  zu

$$v_x = \frac{B}{\eta_0} x(y^2 - h^2) \quad , \quad (5.17)$$

wobei die Konstante  $B$  zunächst noch unbekannt ist.

Die Geschwindigkeitskomponente  $v_y(y)$  lässt sich aus der Differentialgleichung (5.9) unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitskomponente  $v_x(x;y)$  in Gl. (5.17) berechnen. Man erhält die lineare Differentialgleichung erster Ordnung zu

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{B}{\eta_0} (y^2 - h^2) \quad . \quad (5.18)$$

Nach unbestimmter Integration der Dgl. (5.18) ergibt sich zunächst die allgemeine Lösung

$$v_y = -\frac{B}{\eta_0} \left( \frac{y^3}{3} - h^2 y \right) + C_4 \quad (5.19)$$

Mit der Randbedingung an der bewegten oberen Glasplatte  $v_y(y=h)=\dot{h}=\text{konst.}$  erhält man die Integrationskonstante  $C_4$  in Gl. (5.19) zu

$$C_4 = \dot{h} - \frac{2}{3} \frac{Bh^3}{\eta_0} \quad . \quad (5.20)$$



Die Gleichung (5.20) in die Lösung für  $v_y(y)$  in Gl. (4.19) eingesetzt, ergibt schließlich die Geschwindigkeitsverteilung

$$v_y = \dot{h} - \frac{Bh^3}{\eta_0} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{y}{h} \right)^3 - \frac{y}{h} + \frac{2}{3} \right] . \quad (5.21)$$

Aus der zweiten Randbedingung  $v_y(y=0)=0$  folgt dann die Bestimmungsgleichung der Konstante  $B$  im Ansatz des Druckgradienten (siehe Gl. (5.5)):

$$0 = \dot{h} - \frac{2 Bh^3}{3 \eta_0} . \quad (5.22)$$

Die Gl. (5.22) nach  $B$  aufgelöst ergibt dann

$$B = \frac{3}{2} \eta_0 \frac{\dot{h}}{h^3} . \quad (5.23)$$

Gl. (5.23) kann nun in die Gln. (5.5), (5.6), (5.17) und (5.21) eingesetzt werden. Man erhält für den Druckgradienten, den Druck und die beiden Geschwindigkeitskomponenten folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 3 \eta_0 \frac{\dot{h}}{h^3} x , \quad (5.24)$$

$$p(x) = p_0 + \frac{3}{2} \eta_0 \frac{\dot{h}}{h^3} x^2 , \quad (5.25)$$

$$v_x(x; y) = \frac{3 \dot{h}}{2 h} \left[ \left( \frac{y}{h} \right)^2 - 1 \right] x \quad \text{und} \quad (5.26)$$

$$v_y(y) = \frac{1}{2} \frac{\dot{h}}{h} y \left[ 3 - \left( \frac{y}{h} \right)^2 \right] . \quad (5.27)$$

Am Rand des zerfließenden Schmelzefilms herrscht der Umgebungsdruck  $p=p_u$  für die Position  $x=x_0=b/2$  (siehe **Bild 5.14**). Mit der Gl. (5.25) für  $p=p_u$  erhält man den an der Probenmittellinie ( $x=0$ ) herrschenden Druck zu

$$p_0 = p_u - \frac{3}{2} \eta_0 \frac{\dot{h}}{h^3} x_0^2 . \quad (5.28)$$

Gl. (5.28) eingesetzt in die Gl. (5.28) ergibt schließlich die Druckverteilung in Fließrichtung

$$p(x) = p_u + \frac{3}{2} \eta_0 \frac{\dot{h}}{h^3} (x^2 - x_0^2) \quad . \quad (5.29)$$

Die an der oberen Glasplatte angreifende Kraft  $F$  (siehe **Bild 5.13**) ist dem Integral des Druckprofils in Gl. (5.29) gleich. Man erhält

$$F = 2l \int_0^{x_0} [p(x) - p_u] dx = -2\eta_0 l \frac{\dot{h}}{h^3} x_0^3 \quad . \quad (5.30)$$

Die Gl. (5.30) nach  $\dot{h}$  aufgelöst ergibt dann die für die jeweilige Fließfront  $x=x_0$  im mitbewegten Koordinatensystem konstante Änderungsgeschwindigkeit der Filmdicke (siehe Annahme 13) zu

$$\dot{h} = -\frac{F}{2\eta_0 l} \left( \frac{h}{x_0} \right)^3 \quad . \quad (5.31)$$

(Anmerkung:  $\dot{h}$  ist im raumfesten Koordinatensystem von  $h$  und  $x_0$  abhängig). Die Schubspannungsverteilung  $\tau_{yx}(x; y)$  läßt sich aus der  $x$ -Komponente der Impulsgleichung (siehe Gl. (5.3)) berechnen. Man erhält aus der Gleichung

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5.32)$$

mit den Gln. (5.24) und (5.31) nach der ausgeführten Integration

$$\tau_{yx}(x; y) = 3\eta_0 \frac{\dot{h}}{h^3} xy + C_5 \quad . \quad (5.33)$$

Die Integrationskonstante  $C_5$  erhält man mit der Symmetriebedingung für  $y=0$  aus der Gl. (5.33):  $C_5=0$ . unter Berücksichtigung der Gl. (5.31) ergibt sich die Schubspannungsverteilung zwischen den beiden Glasplatten zu

$$\tau_{yx}(x; y) = -\frac{3}{2} \frac{F}{lx_0^3} xy \quad . \quad (5.34)$$

Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{yx}(x; y)$  erhält man bei konstanter Viskosität  $\eta = \eta_0 = \text{konst.}$  (newtonsche Flüssigkeit) aus der Gl. (5.34):

$$\dot{\gamma}_{yx}(x; y) = -\frac{3}{2} \frac{F}{\eta_0 lx_0^3} xy \quad . \quad (5.35)$$

Die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit erreichen in dem mit der ebenen Glasplatte mitbewegten Koordinatensystem am Probenrand ( $x=x_0$ ) und zugleich an den beiden Glasplatten ( $y=h$  und  $y=-h$ ) ihre maximalen Werte. Man erhält aus den Gln. (5.34) und (5.35)

$$\tau_{Rw} = -\frac{3}{2} \frac{Fh}{lx_0^2} \quad \text{und} \quad (5.36)$$

$$\dot{\gamma}_{Rw} = -\frac{3}{2} \frac{Fh}{\eta_0 lx_0^2} \quad , \quad (5.37)$$

wobei die Indizes  $R$  und  $w$  für Probenrand bzw. Glaswand stehen.

Der Abstand der beiden Glasplatten (d. h. die Spaltweite in der Quetschströmung) ändert sich gegenüber der schnellen Zunahme der Probenbreite  $b$  (bzw.  $x=x_0$ ) wenig, so dass man statt  $h$  den Mittelwert

$$\bar{h} = \frac{h+h_0}{2} \quad (5.38)$$

in den Gln. (5.36) und (5.37) einführen darf. Man erhält dann die Maximalwerte näherungsweise zu

$$\tau_{Rw} = -\frac{3}{2} \frac{F\bar{h}}{lx_0^2} \quad \text{und} \quad (5.39)$$

$$\dot{\gamma}_{Rw} = -\frac{3}{2} \frac{F\bar{h}}{\eta_0 lx_0^2} \quad . \quad (5.40)$$

Mit den Näherungsgleichungen (5.39) und (5.40) ergeben sich dann folgende Gleichungen für die Schubspannungs- und Schergeschwindigkeitsverteilung zwischen den beiden Glasplatten (siehe Gln. (5.34) und (5.35))

$$\tau_{yx} = \frac{\tau_{Rw}}{\bar{h}x_0} xy \quad \text{und} \quad (5.41)$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = \frac{\dot{\gamma}_{Rw}}{\bar{h}x_0} xy \quad . \quad (5.42)$$

Die Verteilung der Scherung  $\gamma_{yx}(x,y)$  im Spalt zwischen den Glasplatten kann gemäß der Definitionsgleichung der Schergeschwindigkeit

$$\dot{\gamma}_{yx} = \frac{d\gamma_{yx}}{dt} \quad (5.43)$$

berechnet werden. Nach Separieren der Variablen  $\gamma_{yx}$  und  $t$  in Gl. (5.63) und durch Erweitern des Differential  $dt$  mit  $dx$  ergibt sich die Differentialgleichung

$$d\gamma_{yx} = \dot{\gamma}_{yx} \frac{dt}{v_x} dx = \frac{\dot{\gamma}_{yx}}{v_x} dx \quad (5.44)$$

Mit der Gl. (5.26) erhält man schließlich die Differentialgleichung erster Ordnung

$$d\gamma_{yx} = \frac{2y}{y^2 - h^2} dx \quad (5.45)$$

Die Integration der Dgl. (5.45) im Intervall  $[0;x]$  ergibt dann die von  $x$  und  $y$  abhängige Verteilung der Scherung gemäß der Gleichung

$$\gamma_{yx} = \frac{2yx}{y^2 - h^2} \quad (5.46)$$

In der Mitte des Spaltes zwischen den Glasplatten, d. h. bei  $x=0$  auf der Mittellinie der zerfließenden Probe gilt  $\gamma_{yx}=0$ .

Die Gln. (5.39) - (5.42) und die Gl. (5.46) gestatten die Berechnung der lokalen Schubspannung, Schergeschwindigkeit und Scherung in der während des Aufschmelzversuches zerfließenden LCP-Schmelze und bilden das Fundament für eine mikromechanische Analyse der Nukleierung und Deformation (Scherung) von Disklinationsschleifen in einer Scherströmung.

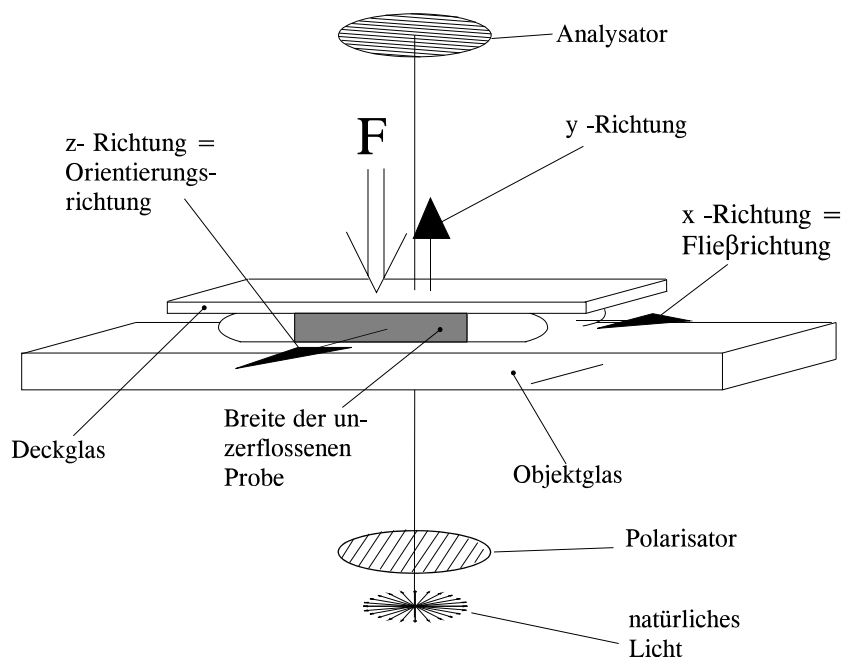
### 5.2.2 Diskussion der Ergebnisse der Aufschmelzversuche an hochorientierten LCP-Filmen

Dieser das Kapitel 5 abschließende Abschnitt behandelt die optische Identifizierung der während der Aufschmelzversuche in der Quetschströmung zwischen den Glasplatten scherinduziert nukleierten bzw. verformten Disklinationsschleifen und zusammengesetzten Texturen, das auf der Frank'schen Elastizitätstheorie basierende Modell zur Beschreibung der scherinduzierten Nukleierung bzw. Verformung von Keil- und Torsionsdisklinationen und einen Vergleich der Ergebnisse der polarisationsoptischen Beobachtungen und der Modellrechnung.

### 5.2.2.1 Polarisationsoptische Identifizierung und Analyse der gescherten Disklinationsschleifen und der zusammengesetzten Texturen

Die definiert verstreckten LCP-Filme (siehe **Abschnitt 4.3.1.3**) konnten vorzüglich für die Aufschmelzversuche zur optischen Analyse der Nukleierung und Verformung von Disklinationsschleifen verwendet werden. Ein definiert verstreckter Film mit einer nahezu einheitlichen Direktororientierung (Ordnungsparameter  $S \approx 1$ ) kann als ein flüssigkristalliner Monodomän betrachtet werden. Wird ein derartiger Film aufgeschmolzen und die Schmelze der Scherung unterworfen, so orientieren bzw. reorganisieren sich die Mesogene entsprechend der Frank'schen Elastizitätsanisotropie in der Scherschicht oder der Scherebene. Der Ablauf dieser im allgemeinen dreidimensionalen Orientierungsvorgänge lässt sich dann während der Aufschmelzversuche und nach Erstarren des zerflossenen Films polarisationsoptisch analysieren.

**Bild 5.15** zeigt noch einmal die schematische Darstellung des zwischen Objekt- und Deckglas eingebrachten LCP-Films während eines Aufschmelzversuches.

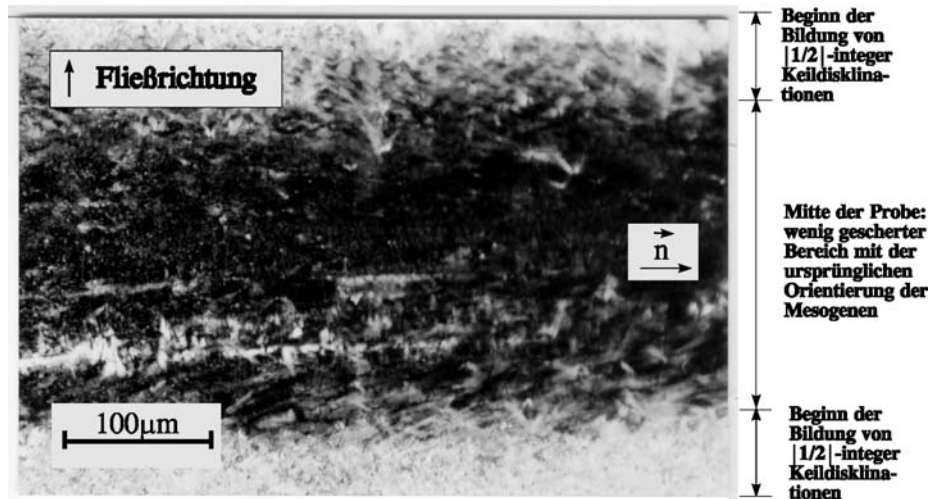


**Bild 5.15:** Der zerflossene Schmelzefilm zwischen gekreuzten Polarisatoren (Ixner, 1996).

Der hochorientierte und in  $z$ -Richtung hinreichend lange Film wurde zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Diagonallage, d. h. in dessen Hellstellung unter dem Mikroskop positioniert. Der Film zerfloss dann bei der vorgegebenen Kraft am Deckglas senkrecht zur ursprünglichen Orientierungsrichtung der Mesogene, d. h. in  $x$ -Richtung. Die nach dem Aufschmelzversuch erstarrte Probe konnte dann sowohl in natürlichem als auch in kreuzpolarisiertem Durchlicht in der Normal- und der Diagonallage analysiert werden.

Die nun folgenden Bilder sind Ausschnitte aus den zerschmolzenen Filmen in verschiedenen Abständen bezüglich der Probenmitte ( $x=0$ ).

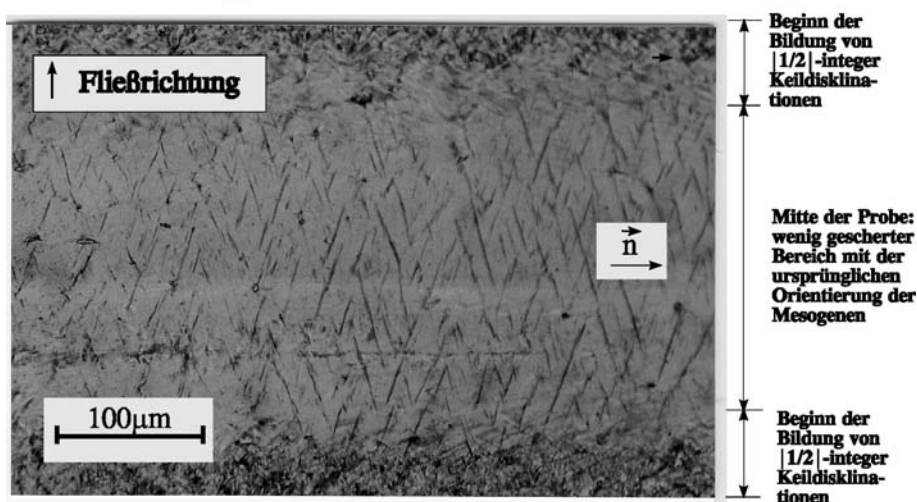
$$\lambda = 10, \quad \dot{\gamma}_w^* = 2000 \text{ s}^{-1}, \quad T = 310^\circ\text{C}$$



**Bild 5.16:** *Zerflossener, hochverstreckter LCP-Film zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage (Dunkelstellung, Material Vectra B 950).*

In **Bild 5.16** ist ein bei  $\dot{\gamma}_w^* = 2000 \text{ s}^{-1}$  vorgeschert und mit  $\lambda = 10$  verestreckter, zerschmolzener Film mit der Dicke von  $1 \mu\text{m}$  zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage (Dunkelstellung) abgebildet. Der dunkle Bereich in der Mitte der Probe korrespondiert zum schraffierten Bereich in **Bild 5.15**, der bei geringen Geschwindigkeiten und demnach bei niedrigen Schergeschwindigkeiten zerfloss und somit die ursprüngliche Orientierung des hochverestreckten dünnen Films vor dem Aufschmelzversuch aufweist. Erst in hinreichend großem Abstand vom Zentrum der Probe entstehen  $|s|=1/2$ -integer Keildisklinationen in dem zerflossenen LCP-Film. **Bild 5.17** zeigt den gleichen Probenausschnitt in der Diagonallage (Hellstellung).

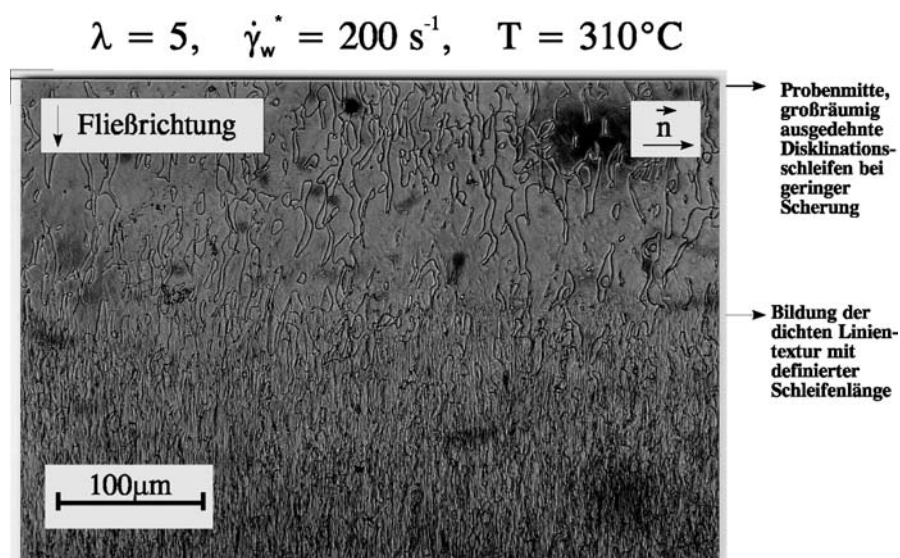
$$\lambda = 10, \quad \dot{\gamma}_w^* = 2000 \text{ s}^{-1}, \quad T = 310^\circ\text{C}$$



**Bild 5.17:** *LCP-Film wie im Bild 5.16 zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Diagonallage (Hellstellung).*

Die in Fließrichtung orientierten und räumlichen Torsionsdisklinationen entstehen hingegen nicht im Film. Der hochorientierte Mittenbereich der Probe erscheint hell. Die zum Direktor  $\vec{n}$  unter einem bestimmten Winkel stehenden Linien markieren Risse, die durch die bei der schnellen Abkühlung des LCP-Films zwischen den parallelen Glasplatten induzierten Spannungen entstehen. Das in der Ebene regelmäßige und periodische Erscheinungsbild dieser Risse entspricht der bei der plastischen Deformation von Metallen und bei einigen Mineralen (z. B. Mica, Steinsalz) beobachteten, so genannten Spaltung (Cleavage, siehe Friedel, 1964). Die Ursache dieser Spaltung könnte in dem hohen Orientierungsgrad der zweiachsigen (biaxialen) nematischen LCP-Schmelze Vectra B 950 liegen. Aus dem hohen Orientierungsgrad in zwei zueinander orthogonalen Richtungen parallel zu den beiden Gläsern entsteht eine den kristallinen Stoffen ähnliche positionelle Fernordnung, die bei der Abkühlung der Schmelze nur noch durch hohe Energieeinträge reorganisiert werden kann, so dass die abkühlungsbedingten, kleinen Volumenänderungen zu der Spannungskonzentration und der damit verbundenen Rissbildung (Spaltung) führen müssen (Anmerkung: Bei Polymerschmelzen mit beweglichen Makromolekülen und bei flüssigkristallinen LCP-Schmelzen mit zylindrischen Mesogenen, d. h. in der einachsigen Mesophase, entstehen die oben beschriebenen Risse nicht!).

Die nächsten vier Bilder (**Bilder 5.18 - 5.21**) zeigen einen zerflossenen LCP-Film, der im Rheotensversuch bei geringerer Schergeschwindigkeit vorgeschert und mit  $\lambda=5$  verstreckt wurde. Die weiträumig ausgedehnten Disklinationsschleifen in der Probenmitte sind bereits in natürlichem Licht in **Bild 5.18** eindeutig identifizierbar.

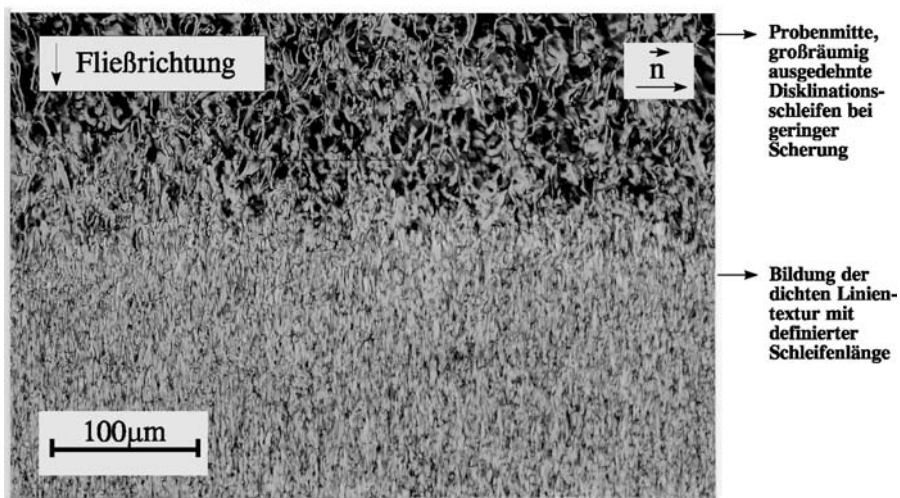


**Bild 5.18:** Zerflossener, hochverstreckter LCP-Film in natürlichem Licht, Material Vectra B 950.

Diese  $|s|=1/2$ - "integer" Torsionsdisklinationsschleifen sind bedingt durch die niedrige Scherung bzw. Schergeschwindigkeit in der Probenmitte nicht oder nur geringfügig in Fließrichtung ausgerichtet. Ab einem bestimmten Abstand von der markierten Probenmitte steigt die Zahl der nun in Fließrichtung orientierten Disklinationsschleifen sprunghaft an, die so genannte Linientextur ("thread texture") entsteht. Die gleiche Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage (**Bild 5.19**) zeigt ausgedehnte dunkle Bereiche in der Probenmitte, die durch

die nun hell erscheinenden, wenig in Fließrichtung orientierten Torsionsdisklinationsschleifen abgegrenzt ist.

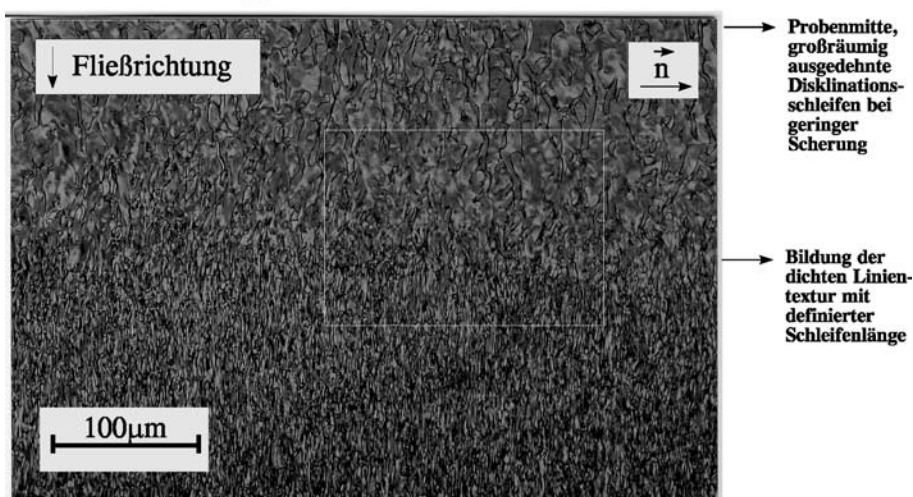
$$\lambda = 5, \quad \dot{\gamma}_w^* = 200 \text{ s}^{-1}, \quad T = 310^\circ\text{C}$$



**Bild 5.19:** LCP-Film, wie in **Bild 5.18**, zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage (Dunkelstellung).

Im Bereich der hochorientierten und dicht verteilten Disklinationsschleifen an der markierten Linie in der Bildmitte "hellt" die Probe auf. Die - bezogen auf die ursprüngliche Orientierung der Mesogene im LCP-Film - in der Normallage, d. h. in der Dunkelstellung orientierte Probe zeigt außerhalb der Probenmitte, im Bereich höherer Scherung und Schergeschwindigkeit, die Hellstellung gemäß der scherinduzierten Umorientierung der Mesogene in den in Fließrichtung ausgestreckten Torsionsdisklinationsschleifen. **Bild 5.20** zeigt die gleiche Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Diagonallage (Hellstellung).

$$\lambda = 5, \quad \dot{\gamma}_w^* = 200 \text{ s}^{-1}, \quad T = 310^\circ\text{C}$$

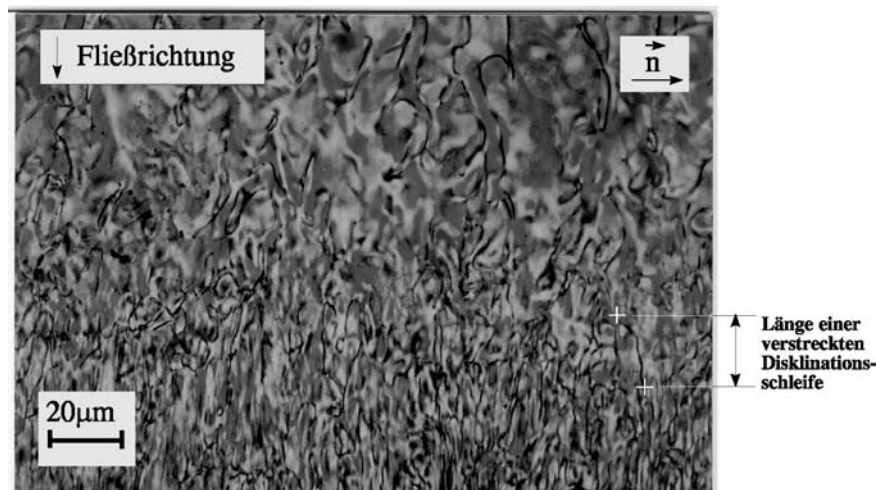


**Bild 5.20:** LCP-Film, wie in **Bild 5.18**, zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Diagonallage (Hellstellung).



Die bereits in **Bild 5.18** identifizierten Schleifen erscheinen als dunkle Linien mit scharfem Kontrast und die Bereiche zwischen diesen Linien hell. **Bild 5.21** ist eine 2,5fache Vergrößerung des in **Bild 5.20** markierten Ausschnitts, wobei dieser den Übergangsbereich von den wenig orientierten langen Disklinationsschleifen zu den scherinduziert nukleierten und orientierten Schleifen einschließt.

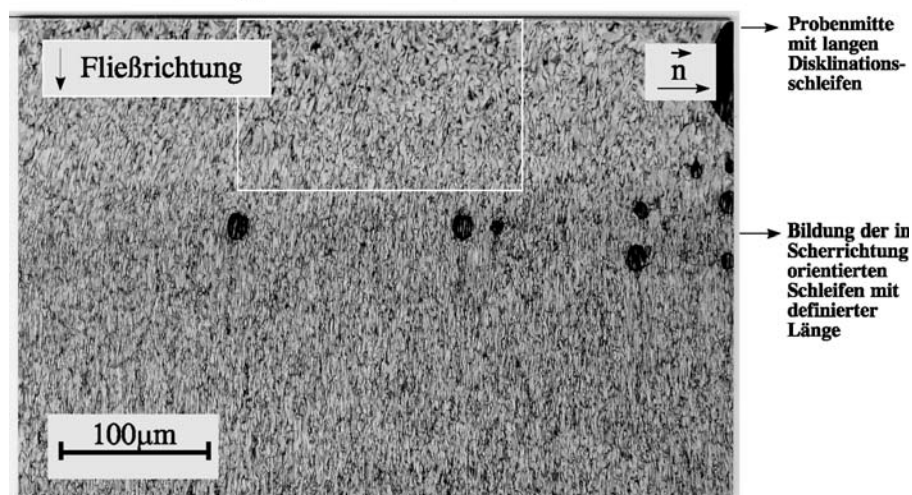
$$\lambda = 5, \quad \dot{\gamma}_w^* = 200 \text{ s}^{-1}, \quad T = 310^\circ\text{C}$$



**Bild 5.21:** 2,5fache Vergrößerung des in **Bild 5.20** markierten Ausschnitts in der Diagonallage (Hellstellung).

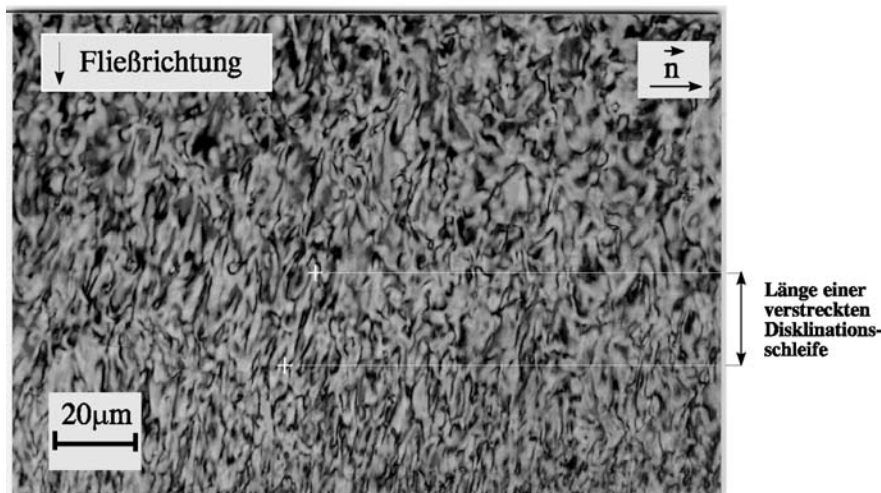
Die beiden rechts unten markierten Punkte gehören einer Disklinationsschleifen, die in Fließrichtung orientiert ist. Die Länge dieser Linie beträgt ca.  $27\mu\text{m}$  und die Breite der Linie, d. h. der Durchmesser des Disklinationkerns, entspricht ca.  $1\mu\text{m}$ . In dem nachfolgenden Abschnitt wird ein Modell vorgestellt, das die Berechnung des Kerns und der Länge der geschlossenen Torsionsdisklinationen gestattet.

$$\lambda = 10, \quad \dot{\gamma}_w^* = 1000 \text{ s}^{-1}, \quad T = 300^\circ\text{C}$$



**Bild 5.22:** Zerflossener, hochverestreckter LCP-Film zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage (Dunkelstellung), Material: Vectra B 950.

$$\lambda = 10, \quad \dot{\gamma}_w^* = 1000 \text{ s}^{-1}, \quad T = 300^\circ\text{C}$$



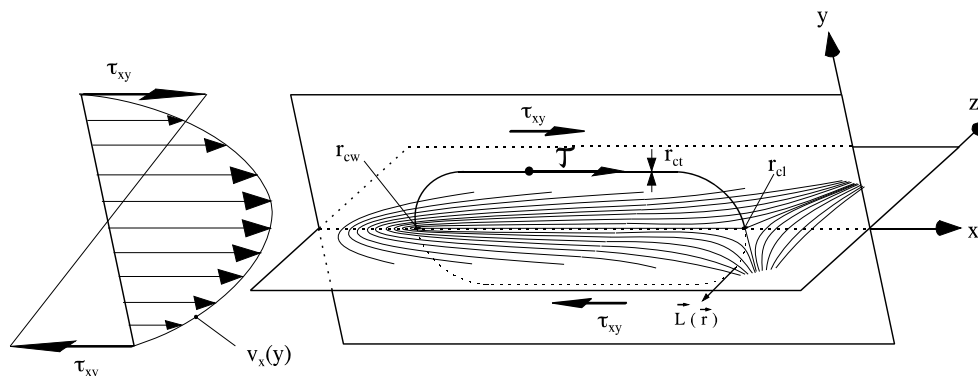
**Bild 5.23:** 2,5fache Vergrößerung des in **Bild 5.22** markierten Ausschnitts in der Normallage (Dunkelstellung).

Die letzten beiden **Bilder 5.22** und **5.23** zeigen einen weiteren zerflossenen, hochverstreckten LCP-Film zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Normallage. In dem um 2,5 vergrößerten Bereich (**Bild 5.23**) erscheinen die in Fließrichtung orientierten Disklinationsschleifen hell. In der Probenmitte ist eine dieser Schleifen markiert.

Die **Bilder 5.16 - 5.23** zeigen die scherinduzierte Nukleierung und Verformung von Keil- und Torsionsdisklination in dünnen LCP-Filmen. Sind die vorverstreckten Filme dünn ( $h \leq 1 \mu\text{m}$ ), so können - bei hinreichend hoher Schergeschwindigkeit - nur die ebenen Keildisklinationen mit einer Disklinationslinie senkrecht zu den Glasplatten entstehen (siehe **Bilder 5.16** und **5.17**). Dabei drehen sich dann die einzelnen Mesogene mit einem Drehvektor parallel zur Disklinationslinie in der durch Geschwindigkeits- und indifferente Richtung festgelegten Scherschicht. In dem dünnen LCP-Film können keine geschlossenen Torsionsdisklinationsschleifen durch Scherung nukleiert werden, da die Filmdicke in der gleichen Größenordnung wie die des Disklinationkerns liegt, und somit eine Drehbewegung der Mesogene in der Gradientenrichtung stark behindert wird. Die Torsionsdisklinationsschleifen entstehen erst in dickeren LCP-Filmen ( $h \geq 5 \mu\text{m}$ ) durch Schereinwirkung (siehe **Bilder 5.18 - 5.29**). Nach Überschreiten einer kritischen Schergeschwindigkeit bzw. Schubspannung in der Scherströmung erhöht sich die Zahl der in Fließ- bzw. Scherrichtung orientieren Disklinationsschleifen, wobei die Länge dieser Schleifen eine kritische Länge nicht überschreiten kann. Je mehr Disklinationsschleifen durch die Scherung nukleiert werden, desto kürzer werden sie. Dieser für die flüssigkristallinen Polymerschmelzen spezifische Nukleierungsmechanismus der Torsionsdisklinationen und die dabei ablaufenden Orientierungsvorgänge der Mesogene in der Scherströmung sollen im nächsten Abschnitt unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie beschrieben werden.

### 5.2.2.2 Mikroskopisches Modell zur dreidimensionalen Beschreibung der scherinduzierten Nukleierung und Verformung von Disklinationsschleifen

Eine sich im Ruhezustand befindliche bzw. nur geringfügig gescherte Torsionsdisklinationsschleife erstreckt sich im Raum über weite, makroskopische Bereiche dreidimensional. Wird die Schergeschwindigkeit und somit die Scherung und die Schubspannung erhöht, so wird die Disklinationsschleife in Scherrichtung d. h. in der Ebene der Schleife, gemäß der stark vereinfachten Darstellung in **Bild 5.24**, orientiert, zu der die durch Fließ- und Gradientenrichtung definierte Scherebene parallel ist. Die Disklinationslinie  $L(\vec{r})$  wird durch die in Scherrichtung wirksame Schubspannung bzw. Schubspannungsdifferenz gestreckt bzw. gedehnt.



**Bild 5.24:** Disklinationsschleife in einer der Scherung unterworfenen Disklinationsschleife (schematische Darstellung).

Die Linienspannung (englisch: "line tension", de Gennes und Prost, 1993) in einer ruhenden Torsionsdisklinationsschleife ist bestrebt, den Umfang der Schleife zu reduzieren, wobei die Torsionsdisklinationsschleife schrumpft und ihr Umfang einen energetisch günstigeren Gleichgewichtszustand anstrebt. Eine vollständige Elimination der Schleife wird bei  $|s|=1/2$ - "integer" Torsionsdisklinationen durch die topologische Barriere dieser Disklinationen (siehe hierzu: die Erläuterungen im **Kapitel 2, Abschnitt 2.2.7**), aber auch durch die für LC-Polymer-schmelzen charakteristische große Frank'sche Elastizitätsanisotropie verhindert. Die Zugkraft in der Disklinationsschleife entspricht der auf das Linienelement  $dL$  der Schleife bezogenen potentiellen Energie  $dE_T$  der Schleife. Für eine (idealisierte) kreisförmige Schleife mit dem Radius  $R$  gilt die Gleichung der Linienspannung  $T$  bzw. der Zugkraft in der Schleife (de Gennes und Prost, 1993):

$$\frac{dE_T}{dL} = T = \pi K s^2 \ln \frac{R}{r_{ct}}, \quad (5.47)$$

wobei  $r_{ct}$  für den Kernradius der Torsionsdisklination,  $s$  für die Disklinationsstärke und  $K$  für die mittlere Frank'sche Elastizitätskonstante in der "one constant" Approximation stehen. Wenn die Disklinationsschleife der Scherung unterworfen wird, verformt sie sich zu einer Ellipse bzw. zu einem Ovalen (siehe **Bild 5.24**). Je größer die Scherung ist, desto mehr werden die parallelen Seiten des Ovals in Scherrichtung verstreckt. Ihr Abstand beträgt dann näherungsweise  $R=2r_{ct}$ , so dass der logarithmische Faktor in Gl. (5.47) gleich  $\ln 2$  gesetzt werden kann. Die Integration der Gleichung (5.47) ergibt die zur Verstreckung der Schleife auf die Länge  $L + \Delta L$  erforderliche Energie:

$$E_{T,\Delta l} = \int_L^{L+\Delta l} \pi K s^2 \ln 2 dl = \pi K s^2 \ln 2 \Delta l \quad . \quad (5.48)$$

Die Verstreckung der Disklinationsschleife  $L(\vec{r})$  in Scherrichtung bewirkt die in der Scherströmung wirksame Schubspannungsdifferenz  $\Delta\tau_{yx}$ . Die für die Längenänderung der Schleife erforderliche Energie erhält man mit  $\Delta\tau_{yx}$  mit der Übertragungsfläche  $2r_{ct}\Delta l$  zu

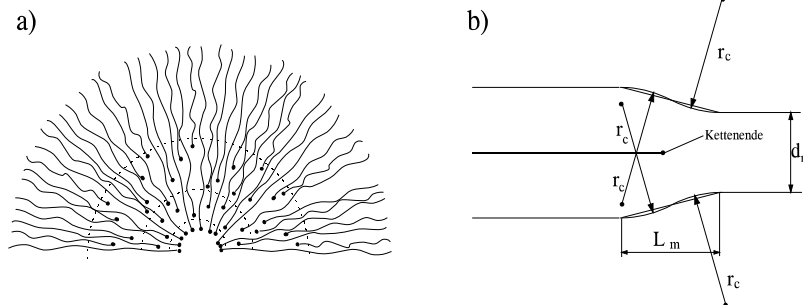
$$E_{T,\Delta l} = \int_0^{\Delta l} \Delta\tau_{yx} 2r_{ct} dl = \Delta\tau_{yx} r_{ct} \Delta l^2 \quad . \quad (5.49)$$

Das Gleichgewicht folgt aus den beiden Gln. (5.48) und (5.49) zu

$$\Delta\tau_{yx} r_{ct} \Delta l = \pi K s^2 \ln 2 \quad . \quad (5.50)$$

Mit der Gl. (5.50) kann die maximale Länge der Disklinationslinie bei einer noch zu definierenden kritischen Schubspannungsdifferenz ermittelt werden.

Gemäß der Darstellung im **Bild 5.24** besteht eine Torsionsdisklinationsschleife an den zwei einander diametral gegenüberliegenden Punkten, deren Verbindungslinie parallel zur Scherrichtung verläuft, aus reinen  $|s|=1/2$ - "integer" Keildisklinationen. Die Mobilität einer  $s=+1/2$ - und einer  $s=-1/2$ - "integer" Keildisklination ist für LC-Polymeren mit großer Frank'schen Elastizitätsanisotropie sehr verschieden (Mazelet und Kléman, 1986).

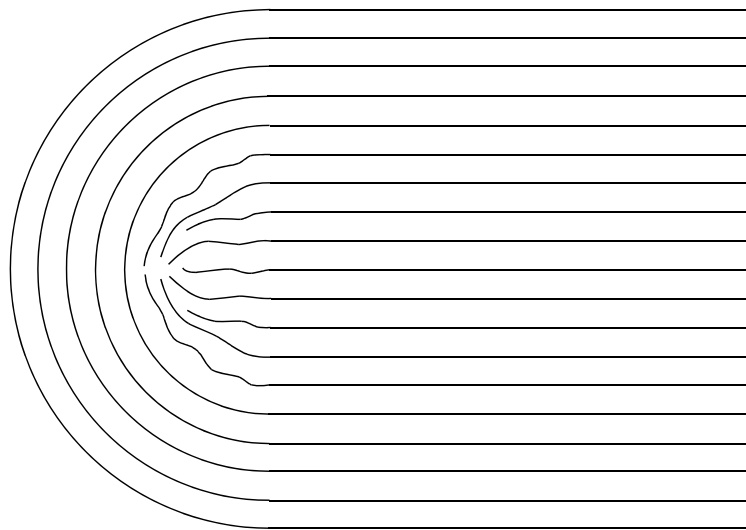


**Bilder 5.25a,b:** a.) Hohe Dichte freier Kettenenden im Kern einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination,  
b.) Stufenversetzung an einem freien Kettenende.

Im Kern einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination sondern sich (bzw. segregieren) die freien Kettenenden, gemäß der schematischen Darstellung in **Bild 5.25a**, ab. Die Segregation der freien Kettenenden kann nur durch Nukleierung von Stufenversetzungen zustandekommen. In **Bild 5.25b** ist eine Stufenversetzung bei einem freien Kettenende schematisch dargestellt. Der Burgers-Vektor dieser Stufenversetzung ist längs der gestrichelten Kreislinie in **Bild 5.25a** in azimuthaler Richtung orientiert. Die singulären Versetzungslinien (senkrecht zur Bildebene am

Kettenende stehend) müssen beim Verdichten der freien Kettenenden in Richtung der Disklinationlinie  $L(\bar{r})$  (Mittelpunkt des Halbkreises im **Bild 5.25a**) senkrecht zum Burgers-Vektor wandern bzw. klettern (engl. climbing). Das Klettern von Stufenversetzungen erfordert eine lokale Volumenänderung und verkörpert somit eine nicht-(volumen) konservative Bewegung mit hohem Energiebeitrag. Der Kern einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination wird aus diesem Grunde sehr viel größer als der Kern einer  $s = -1/2$ - "integer" Keil- oder einer  $|s| = 1/2$ - "integer" Torsionsdisklination, bei denen keine Segregation der freien Kettenenden im Kern auftritt. Zugleich ist auch die Mobilität der  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklinationen gegenüber allen anderen Disklinationen gleicher Stärke beträchtlich reduziert. In der Scherströmung bewegt sich die  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination gegenüber der  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination sehr viel langsamer. Die so zustandekommende Relativbewegung dieser beiden speziellen Endpunkte der geschlossenen Disklinationsschleife in **Bild 5.24** ist die eigentliche Ursache der beträchtlichen Verstreckung der Disklinationlinie in Scherrichtung. Die bei der Verstreckung der Torsionsdisklination wirksame Schubspannungsdifferenz erreicht einen kritischen Wert, bei dem der Kern der  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination aufreißt und zu einer Texturänderung bzw. zu einem Texturübergang mit einer erhöhten Anzahl von Disklinationsschleifen pro Flächeneinheit führt.

Der durch die nicht volumenkonservative Versetzungswanderung nukleierte Kern einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination wird unter Zugrundelegung des von Mazelet und Kleman, 1986 vorgeschlagenen, so genannten fest-flüssigen Kernmodells beschrieben. Die auf die Disklinationlinie bezogene Gesamtenergie des fest-flüssigen Kerns gemäß der schematisch



**Bild 5.26:** *Fest-flüssiger Kern einer  $s = +1/2$ - "integer"-Keildisklination, der aus nicht-volumen-konservativen Versetzungswanderungen (Klettern) der freien Kettenenden resultiert.*

in **Bild 5.26** dargestellten Längsbiegung der langen Mesogene lautet nach der Minimierung

$$W_{krit} = \frac{\pi K_3}{2} \left( \ln \frac{R}{r_{cw}} + 1 \right) \quad , \quad (5.51)$$

wobei  $r_{cw}$  für den Kernradius der  $s=+1/2$ - "integer" Keildisklination und  $K_3$  für die Längsbiegekonstante der nematischen LCP-Schmelze stehen. Die kritische Schubspannung  $\tau_{krit}$  bei der dieser Kern mit  $R=r_{cw}$  aufreißt, erhält man aus der Gleichgewichtsbedingung mit der Gl. (5.51) zu

$$\pi r_{cw}^2 \tau_{krit} = \frac{\pi}{2} K_3 \left( \ln \frac{r_{cw}}{r_{cw}} + 1 \right) = \frac{\pi}{2} K_3 \quad . \quad (5.52)$$

Nach der Isolierung von  $\tau_{krit}$  in Gl. (5.52) erhält man die Gleichung

$$\tau_{krit} = \frac{K_3}{2r_{cw}^2} \quad . \quad (5.53)$$

Die kritische Schubspannung ist dem Quadrat des Kernradius  $r_{cw}$  umgekehrt proportional. Demnach wird sich der weit ausgedehnte, diffuse Kern der  $s=+1/2$ - "integer" Keildisklination im Bereich niedriger Schubspannung in der Scherströmung ansiedeln.

Die Berechnung des Kernradius  $r_{cw}$  erfordert die genaue Analyse innerhalb und außerhalb des fest-flüssigen Disklinationskerns. Zunächst wird die auf die Linie bezogene Energie des festen Kerns betrachtet, in dem sich die freien Kettenenden konzentrieren (segregieren). Die dabei nukleierten Stufenversetzungen klettern in Richtung des Kernzentrums. Der Krümmungsradius  $r_c$  der in **Bild 5.25b** dargestellten Stufenversetzung kann gemäß der Gleichung (siehe Mazelet und Kleman, 1986)

$$r_c = \frac{L_m^2}{2d_m} + \frac{d_m}{8} \quad (5.54)$$

berechnet werden, wobei  $L_m$  der Länge und  $d_m$  dem repräsentativen Durchmesser  $d_m = 2(b_m h_m / \pi)^{1/2}$  der lattenförmigen Mesogene des biaxialen LCP's Vectra B 950 entsprechen. Unter der Annahme, dass  $L_m = 500 \text{Å}$ ;  $b_m = 20 \text{Å}$  und  $h_m = 5 \text{Å}$  sind, kann man den zweiten Term in Gl. (5.54) vernachlässigen, so dass dann die Näherungsgleichung

$$r_c \approx \frac{L_m^2}{2d_m} \quad (5.55)$$

für den Krümmungsradius jeder einzelnen Stufenversetzung im Kern der  $s=+1/2$ - "integer" Keildisklination gilt. Die Zahl der im Kern konzentrierten freien Kettenenden, die die halbe Fläche des Kerns gemäß der Darstellung in **Bild 5.25a** füllen, berechnet man näherungsweise mit  $r_{cw}$  und  $d_m$  zu

$$n_f = \frac{2r_{cw}}{d_m} \quad . \quad (5.56)$$

Die Energie der Längsbiegung der Stufenversetzungen im Kern lässt sich dann mit der Biegespannung eines einzelnen Mesogens  $K_3/r_c^2$  mit der Übertragungsfläche  $L_m d_m$  und mit der Zahl der freien Kettenenden  $n_f$  gemäß der Gl. (5.56) zu

$$W_b = \frac{2K_3 L_m r_{cw}}{r_c^2} \quad (5.57)$$

berechnen. Diese Energie entspricht dem Energieanteil innerhalb des fest-flüssigen Kerns einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination.

Die Energie außerhalb des fest-flüssigen Kerns resultiert aus der Längsbiegung der langen Mesogene um den Kern der Keildisklination. Gemäß der Frank'schen Elastizitätstheorie (siehe Gl. (2.12)) lautet die freie Energiedichte bei ausschließlicher Längsbiegung

$$F_d = \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n}) \quad (5.58)$$

Ein normiertes Gradientenfeld wird für den Direktor  $\vec{n}(\vec{r})$  um den Kern der Keildisklination mit

$$\vec{n} = \frac{\text{grad } \Phi}{|\text{grad } \Phi|} \quad (5.59)$$

angenommen, wobei  $\Phi = \Phi(r, \psi, \theta)$  für das Skalarfeld der parallelen Direktortrajektorien in **Bild 5.26** stehen. Für den Längsbiegungsvektor erhält man mit der Gl. (5.59)

$$\vec{n} \times \text{rot } \vec{n} = -\frac{1}{r} \vec{p} \quad (5.60)$$

wobei der Vektor  $\vec{p}$  für den Einheitsvektor der Hauptnormalen der Biegelinie des außerhalb des Kerns verzerrten ("längsgebogenen") Direktorfeldes steht (siehe Kleman, 1983). Gl. (5.60) eingesetzt in Gl. (5.58) ergibt die freie Energiedichte zu

$$F_d = \frac{1}{2} \frac{K_3}{r^2} \quad (5.61)$$

Die auf die Disklinationslinie bezogene freie Energie  $W$  ist gleich dem Integral der Gl. (5.61) über die Fläche in den Intervallen  $r_{cw} \leq r \leq R$  und  $0 \leq \psi \leq \pi$  gemäß der Gleichung

$$W = \int_{r_{cw}}^R \frac{1}{2} \frac{K_3}{r^2} \pi r dr = \frac{\pi}{2} K_3 \ln \frac{R}{r_{cw}} \quad (5.62)$$

Die Gesamtenergie innerhalb **und** außerhalb des fest-flüssigen Kerns lautet mit den Gln. (5.58) und (5.62):

$$W_{ges} = W + W_b = \frac{\pi K_s}{2} \ln \frac{R}{r_{cw}} + \frac{2K_s L_m}{r_c^2} r_{cw} \quad . \quad (5.63)$$

Die Minimierung der Gesamtenergie führt zu der Bestimmungsgleichung des Kernradius einer  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination gemäß der Gleichung

$$r_{cw} = \frac{\pi}{4} \frac{r_c^2}{L_m} \quad . \quad (5.64)$$

Der Kernradius  $r_{cw}$  kann für die langen steifen Mesogene der LCP-Schmelze Vectra B 950 durchaus makroskopische Werte annehmen. Mit  $L_m = 500 \text{ \AA}$  und  $d_m = 11,28 \text{ \AA}$  (äquivalenter Radius der lattenförmigen Mesogene) erhält man aus den Gln. (5.55) und (5.64)

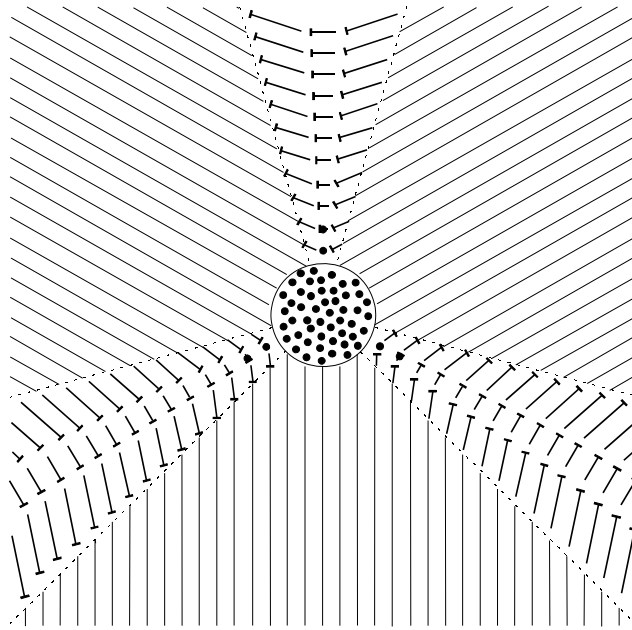
$$r_{cw} = 19,28 \mu\text{m} \quad .$$

Dieser Radius ist durchaus realistisch, wenn man berücksichtigt, dass bereits der Krümmungsradius  $r_c$  der Stufenversetzung im Kern den Wert  $r_c = 1,108 \mu\text{m}$  hat.

Die Struktur des Kerns einer  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination resultiert aus vollkommen anderen Orientierungsmechanismen bei der Verzerrung des Direktorfeldes als die Struktur des zuvor diskutierten fest-flüssigen Kerns der  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination. Die Nukleierung dieser Liniensingularität erfordert, unabhängig von den darin einbezogenen Krümmungsverformungen (Querbiegung, Torsion und Längsbiegung), keine freien Kettenenden. Demgemäß verläuft sie ohne Volumenänderung, die Bildung des Kerns dieses Defekts bleibt bei der Bewegung und Drehung der steifen Mesogene in Richtung der Disklinationslinie volumenkonservativ. **Bild 5.27** zeigt das von Mazelet und Kleman, 1986, vorgeschlagene Modell für den Kern einer  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination.

Diese Kernstruktur wurde von Hudson und Larson 1993 durch die Simulation der Bewegung steifer Stäbchen unter Zugrundelegung der ausschließlichen Anziehung der Stäbchen und des Prinzips des ausgeschlossenen Volumens bei Berührung der Stäbchen für größere Länge/Durchmesser-Verhältnisse verifiziert (siehe hierzu **Kapitel 2, Abschnitt 2.2.9**).





**Bild 5.27:** Modell für den Kern einer  $s = -1/2$ - "integer"-Keildisklination einer nematischen Substanz mit sehr langen Mesogenen (gültig auch für Torsionsdisklinationen).

Flüssigkristalline Polymerschmelzen weisen aufgrund des großen Länge/Durchmesser-Verhältnisses der Mesogene eine stark ausgeprägte Frank'sche Elastizitätsanisotropie auf. Im allgemeinen gilt für thermotrope flüssigkristalline Polymerschmelzen hierfür

$$K_2 < K_3 < K_1 \quad .$$

Die große Elastizitätsanisotropie bedeutet, dass die energetisch günstigere Torsion (gewichtet mit der Elastizitätskonstante  $K_2$ ) bei einer volumenkonservativen Nukleierung von Defekten, etwa bei der Ausbildung von  $|s| = 1/2$ - "integer" Torsionsdisklinationen oder von  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklinationen dominieren wird, d. h. die sich einstellende Direktorkonfiguration wird im Kern der Disklination möglichst wenig energiereiche Quer- und Längsbiegung enthalten. Die steifen Mesogene flüchten somit über die topologische Barriere der  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination (und sinngemäß auch der  $|s| = 1/2$ - "integer" Torsionsdisklination) in Richtung der Disklinationslinie und bilden einen in Richtung von  $L$  hochorientierten Kern (siehe hierzu **Bild 5.27**).

Die Frank'sche Elastizitätsanisotropie einer flüssigkristallinen Substanz wird bei einer, gegenüber der niedrigen Torsionskonstanten  $K_2$  dominierenden Quer- und Längsbiegekonstanten  $K_1$  und  $K_3$  mit dem Anisotropiefaktor

$$\varepsilon = \frac{K_1 - K_3}{K_1 + K_3} \quad (5.65)$$

quantifiziert (Ranganath, 1979 und 1982). Die Berechnung der freien Energie außerhalb und innerhalb des Kerns einer  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination unter Berücksichtigung der

Frank'schen Elastizitätsanisotropie erfordert die dreidimensionale Betrachtung der Verzerrung des Direktorfeldes. Außerhalb des Kerns dominieren, gemäß der schematischen Darstellung in **Bild 5.27** Quer- und Längsbiegung. Die freie Energie  $W_I$  berechnet man im Intervall  $r_{cl} \leq r \leq R$  ( $r_{cl}$ -Kernradius) zunächst für die "ideale" Frank'sche Elastizitätsanisotropie mit  $\varepsilon=1$  (gemäß der Gl. (5.65) gilt diese Annahme wenn  $K_I \rightarrow \infty$  und  $K_3=0$  sind) mit der von Mazelet und Kleman, 1986, angegebenen Gleichung

$$W_I = (K_I + K_3) \left( 2 \arcsin \sqrt{\frac{2}{2+E} + \sqrt{2E-\pi}} \right) |s-1| \ln \frac{R}{r_{cl}}, \quad (5.66)$$

wobei die Konstante  $E$  für  $s=-1/2$  gleich  $2/3$  ist. Die tatsächliche Elastizitätsanisotropie der LCP-Schmelze Vectra B 950 erhält man mit  $K_I=10^{-8}\text{N}$  und  $K_3=10^{-9}\text{N}$  (De'Neve et al, 1994) mit der Gl. (5.64) zu

$$\varepsilon = 0,8181 \quad .$$

Die bei einer "realen" Elastizitätsanisotropie notwendigen Korrekturen der freien Energie  $\Delta W_I$  wurden von Nityananda und Ranganath, 1979 für singuläre Disklinationen mit verschiedenen Stärken ermittelt. Für eine  $s=-1/2$ - "integer" Keildisklination berechnet man diesen Korrekturterm gemäß der Gleichung

$$\Delta W_I = \frac{K_I + K_3}{4} [-1,5444(1-\varepsilon) - 1,7321(1-\varepsilon)\ln(1-\varepsilon)] \ln \frac{R}{r_{cl}} \quad . \quad (5.67)$$

Die Gesamtenergie der Keildisklination außerhalb des Kerns ergibt sich mit den Gln. (5.66) und (5.67) zu

$$W_I + \Delta W_I = A \ln \frac{R}{r_{cl}} \quad (5.68)$$

$$\text{mit } A = 2,475 \cdot 10^{-9} \text{ N} \quad .$$

Die freie Energie des Kerns einer  $s=-1/2$ - "integer" Keildisklination mit in Richtung der Disklinationslinie  $L$  orientierten Mesogene berechnet man mit der Annahme, dass die Überwindung der topologischen Barriere am Rand des Kerns ausschließlich Torsion erfordert. Für die näherungsweise Berechnung dieser Energie  $\Delta W_{kl}$  wird die freie Energiedichte der Torsion  $\vec{\pi} \text{rot} \vec{n} = 2/L_m$  ( $L_m$ -Länge des Mesogens) für einen Zylinder mit der Höhe  $L_m$  und dem Radius  $r_{cl}$  zugrundegelegt. Man erhält dann die auf den Kernrand  $2\pi r_{cl}$  bezogene freie Energie  $\Delta W_{kl}$  des Kerns entsprechend der Gleichung

$$\Delta W_{kl} = \frac{1}{2\pi r_{cl}} \int_0^{r_{cl}} \frac{1}{2} \frac{4K_2}{L_m^2} 2\pi r L_m dr = \frac{K_2 r_{cl}}{L_m} \quad . \quad (5.69)$$

Die Minimierung der gesamten freien Energie innerhalb und außerhalb des Kerns,  $W_{\text{ges}} = W_I + \Delta W_I + \Delta W_{kl}$  ergibt den Kernradius  $r_{cl}$  zu

$$r_{cl} = \frac{AL_m}{K_2} = 1,239\mu\text{m} \quad . \quad (5.70)$$

Dieser Kernradius wird auch für den Kernradius  $r_{ct}$  der Torsionsdisklination, die unter der Schereinwirkung verspannt wird, zugrundegelegt, d. h.  $r_{ct} = r_{cl}$  gilt längs der gesamten Torsionsdisklinationsschleife, außer der Stelle, an der eine  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination vorliegt (siehe **Bild 5.24**).

Die Längenänderung der in der Scherströmung verspannten Torsionsdisklinationsschleife kann nun mit der Gl. (5.50) unter Zugrundelegung der Torsionskonstante  $K_2$  für die isotrope Frank'sche Elastizitätskonstante  $K$  mit dem Radius  $r_{cw}$  des fest-flüssigen Kerns der  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination und dem Radius  $r_{cl}$  des Kerns der  $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination berechnet werden. Man erhält für die Bedingung des Risses (bzw. des Aufreißens) des  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklinationenkerns  $\Delta\tau_{yx} = \tau_{krit}$  mit den Gln. (5.50) und (5.53) die Bestimmungsgleichung für die kritische Länge der durch Scherung verspannten und in Scherichtung ausgedehnten Disklinationsschleife

$$\Delta l = \frac{2\pi \ln 2 s^2 K_2 r_{cw}^2}{K_3 r_{cl}} \quad . \quad (5.71)$$

Mit den für die LCP-Schmelze Vectra B 950 berechneten  $r_{cw}$ - und  $r_{cl}$ -Werten und mit der Torsionskonstante  $K_2 = 10^{-10}\text{N}$  (De'Neve et al, 1994) ergibt sich die kritische Länge der verspannten Disklinationsschleife zu

$$\Delta l = 32,665\mu\text{m} \quad ,$$

Die makroskopische Länge der Torsionsdisklination soll nun mit der Länge der unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten, gescherten Disklinationsschleifen verglichen werden.

### 5.2.2.3 Vergleich der Ergebnisse der Modellrechnung mit denen der polarisationsoptischen Beobachtungen

Die im **Abschnitt 5.2.1.2** ausgeführte Analyse der Quetschströmung und das im **Abschnitt 5.2.2.2** vorgeschlagene Modell zur Berechnung der kritischen Länge von Disklinationsschleifen gestattet erstmals die Verknüpfung makroskopischer Deformationen und die dabei entstandenen Spannungen mit den durch sie verursachten, mikroskopischen Krümmungsverformungen bei der Nukleierung und Verformung von Disklinationen. Die **Bilder 5.21** und **5.23** zeigen in Scherrichtung gestreckte Disklinationsschleifen mit einer durchschnittlichen Länge von 20-30 $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von ca. 1 $\mu\text{m}$ . Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die mit den Gln. (5.64) und (5.70) berechneten Kernradien  $r_{cw}$  bzw.  $r_{cl}$  sowie die mit Gl. (5.71) berechnete kritische Länge  $\Delta l$  einer Disklinationsschleife und die dazugehörige mit der Gl. (5.53) berechnete kritische Schubspannung, bei der der Kern der  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination aufreißt.

Kern der $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination	$r_{cw} = 19,28\mu\text{m}$
Kern der $s = -1/2$ - "integer" Keildisklination und der $ s  = 1/2$ - "integer" Torsionsdisklination	$r_{cl} = 1,239\mu\text{m}$
kritische Länge der Disklinationsschleife	$\Delta l = 32,665\mu\text{m}$ ,
kritische Schubspannung bei der der Kern der $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination aufreißt	$\tau_{krit} = 1,3451\text{Pa}$ .

Der Kern der nicht-volumenkonservativen  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination wird zwischen den beiden Glasplatten (siehe die **Bilder 5.12** und **5.15**) im Bereich niedriger Schubspannungen, d. h. in der Mitte des Strömungskanals, nukleiert. Die hier konzentrierte kritische Schubspannung die diesen Kern aufreißt, ist zugleich die Schubspannungsdifferenz zwischen den Enden einer Disklinationsschleife mit der Länge  $\Delta l$ , die sich in einem Abstand  $\Delta y$  von der Kanalmitte, d. h. gemäß dem **Bild 5.14** bei  $y = h$ , befindet. Aus der Gleichung (5.34) ergibt sich der Abstand  $\Delta y$  zu

$$\Delta y = \frac{1}{3} \frac{I_z \left( \frac{b_0}{2} + \Delta l \right)}{F \Delta l} \tau_{krit} \quad . \quad (5.72)$$

Mit den für den Aufschmelzversuch eingestellten Werten  $F = 0,83\text{N}$  (siehe **Bild 5.14** und Gl. (5.1)),  $b_0 = 353\mu\text{m}$  und  $I_z = 4,529\text{mm}$  erhält man mit Gl. (5.72):

$$\Delta y = 6,8535\text{\AA} \quad .$$

Dieser Wert entspricht der Ausdehnung des Kerns der reinen  $s = +1/2$ - "integer" Keildisklination in der Mitte des Strömungskanals. In dem bezüglich der Kanalmitte symmetrischen Strömungsprofil beträgt die Ausdehnung des Kerns  $2\Delta y = 13,707\text{\AA}$  und entspricht dem repräsentativen Mesogendurchmesser  $d_m = 11,28\text{\AA}$ .

Die Verformung der Disklinationsschleife erfolgt hingegen bei makroskopischen Deformationen. Mit dem Kernradius  $r_{cr}$  der  $|s| = 1/2$ - "integer" Torsionsdisklination, der Länge  $\Delta l$  der Disklinationsschleife und der mittleren Probendicke  $\bar{h} = 2,115\mu\text{m}$  erhält man die Scherung gemäß der Gl. (5.46) zu

$$\gamma_w = -27,55 \quad .$$

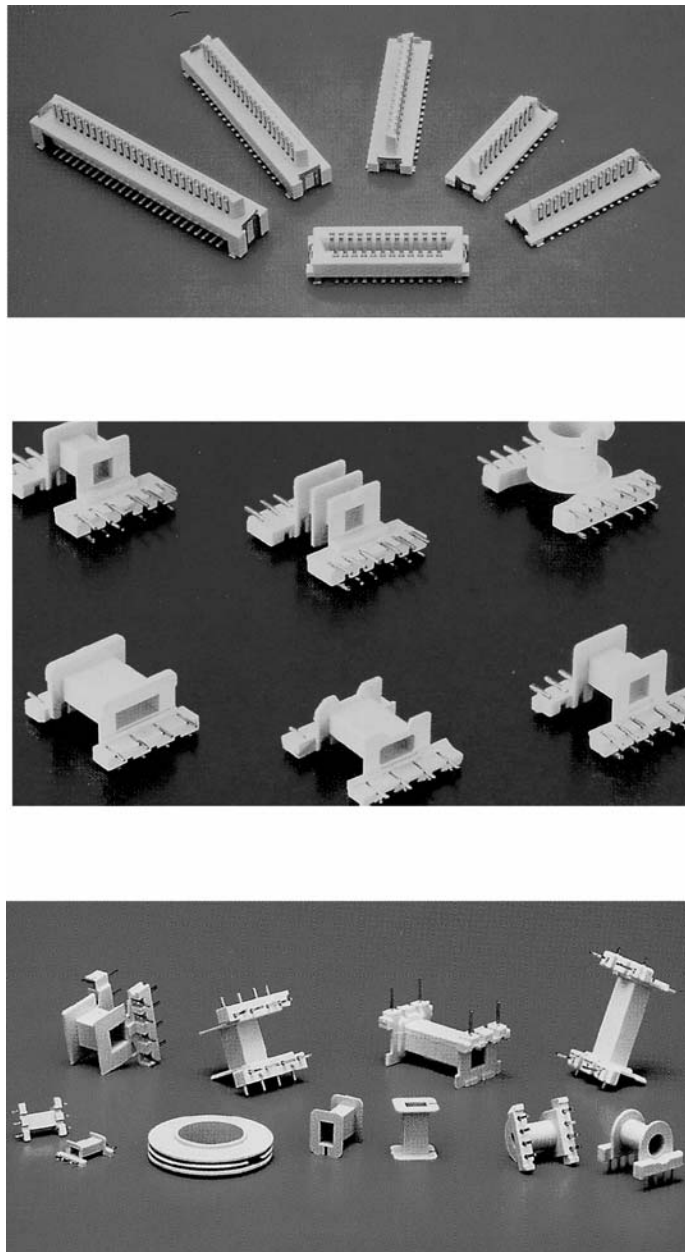
Diese Schereinheiten sind notwendig, um eine in Fließrichtung verstreckte Disklinationsschleife aufzureißen und den beobachteten Texturübergang in der flüssigkristallinen LCP-Schmelze zu bewirken.

## **6. Spritzgießen von LCP-Formmassen**

Flüssigkristalline Polymere gehören zu der Gruppe der Hochleistungswerkstoffe. Ihre besonders leicht fließenden Schmelzen eignen sich gut für die Formgebung komplexer, maßhaltiger Präzisionsbauteile, bei denen große Fließweg/Wanddicke-Verhältnisse im Werkzeug vorliegen. In diesem abschließenden Kapitel werden die spritzgießtechnische Verarbeitung der aus steifen Mesogenen aufgebauten, nematischen LCP-Schmelzen analysiert und die daraus gewonnenen, wichtigen Erkenntnisse für die Praxis diskutiert.

## 6.1 Präzisionsbauteile aus flüssigkristallinen Polymeren

Im Zuge der sich ständig weiterentwickelnden Mikroelektronik - insbesondere auf den Gebieten der Personalcomputer und der mobilen Telekommunikation - und der Feinwerktechnik mit zum Teil sehr komplexen, hochpräzisen Maschinenelementen wie Zahnrädern, Lagern, Wellen, formschlüssigen Verbindungen usw. müssen die Polymerwerkstoffe bei ihrer thermoplastischen Verarbeitung die erforderlichen Endeigenschaften dieser komplexen Bauteile gewährleisten. **Bild 6.1** zeigt geometrisch hochkomplexe Steckerleisten und Spulenkörper aus der Mikroelektronik.

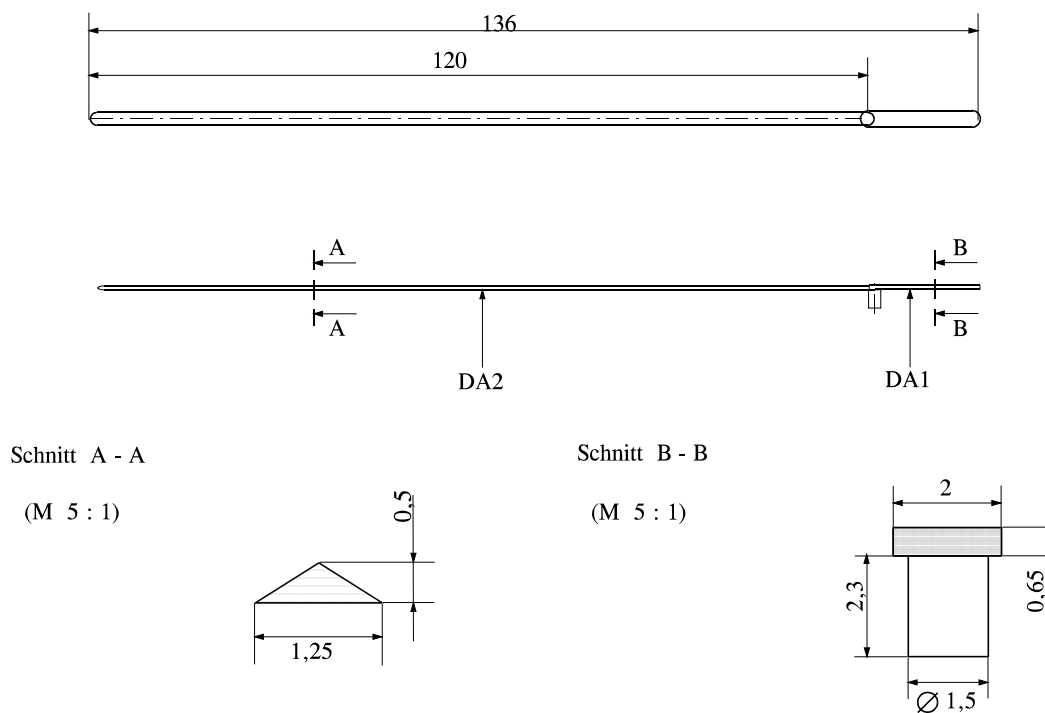


**Bild 6.1:** Steckerleisten und Spulenkörper aus flüssigkristallinen Polymeren (Werksfoto von Ticona GmbH).

Diese Präzisionsbauteile müssen eine hohe Maßhaltigkeit bis in die vom Anguss weitest entfernten Ecken aufweisen und dürfen im Bereich dickerer Querschnitte keinen Verzug, Lunker oder Einfallstellen aufweisen. Derartige Bauteile werden heute vorwiegend aus kurzglasfaserverstärkten, flüssigkristallinen Polymeren mit Präzisionsspritzgießmaschinen hergestellt.

Die im **Bild 6.1** dargestellten Bauteile (Steckerleisten und Spulenkörper) weisen zum Teil große Fließweg/Wanddicke-Verhältnisse auf, so dass die zu verarbeitende Schmelze gute Fließfähigkeit und somit ein gutes Formfüllvermögen besitzen sollte. Ferner dürfen die Bauteile, insbesondere die Spulenkörper, keine Einfallstellen bedingt durch Schwindung nach der Abkühlung aufweisen. Durch die geringe Schmelzwärme der anisotropen LCP-Schmelzen können schwindungsfreie Präzisionsbauteile mit komplexer Geometrie aus diesen Hochleistungswerkstoffen hergestellt werden.

**Bild 6.2** zeigt einen am Institut für Konstruktion und Fertigung in der Feinwerktechnik (IKFF) der Universität Stuttgart, gestalteten Instrumentenzeiger der aus flüssigkristallinen Polymeren spritzgegossen wird.



**Bild 6.2:** *Instrumentenzeiger in zwei Ansichten, der aus Glasfaservers treckten flüssigkristallinen Polymeren hergestellt wird (IKFF, Universität Stuttgart).*

Die Kavität des Versuchswerkzeugs, das einen langen Fließen aufweist, wird über einen einfachen Stangenanguss in der Trennebene gespritzt. Der Anschnitt, dessen Durchmesser  $D_A=1,5\text{mm}$  beträgt, befindet sich am hinteren Ende des Zeigers, an dem so genannten Ausgleichsgewicht. Vor dem Übergang zum eigentlichen Zeiger, dessen Querschnitt ein gleichschenkliges Dreieck bildet, befindet sich die Nabe, über die der Zeiger mit der Antriebsachse eines Uhrwerks mittels Presssitz verbunden wird. Im Bereich des Ausgleichsgewichts und des Zeigers befindet sich jeweils ein Druckaufnehmer, der in **Bild 6.2** mit DA1 bzw. DA2 gekennzeichnet ist. In der Anguss- und der Auswerferseite des Werkzeugs befindet sich jeweils eine Kühlschleife, die parallel zur Zeigerachse verläuft, so dass eine gleichmäßige Temperierung

bzw. Abkühlung des Bauteils gewährleistet ist. Die Kavität wurde für die erste Versuchsreihe durch Fräsen hergestellt, wodurch eine Oberflächenrauigkeit von 2-5 $\mu\text{m}$  erzielt wurde. Für die zweite Versuchsreihe wurde der Zeiger im Bereich des Dreiecksquerschnitts hochglanzpoliert, wobei die Rauigkeit der Kavitätswand  $R_z=0,25\mu\text{m}$  betrug.

Das Ziel der Spritzgießversuche mit dem in **Bild 6.2** gezeigten Versuchswerkzeug war, den Einfluss der Rauigkeit der Kavitätswand auf die Fließweglänge in Abhängigkeit von der Massetemperatur, der Werkzeugtemperatur, der Einspritzgeschwindigkeit und des Einspritzdruckes zu zeigen. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche sind im Kolloquiumsbeitrag Geiger und Laage, 1995 zusammengestellt. Für die eingesetzten, mit Kurzglasfasern verstärkten LCP's Vectra L 130 und E 130 (mit jeweils 30Gew% Kurzglasfasern) konnte eine Steigerung der Fließweglänge bei geringerer Rauhtiefe der Kavitätswand erzielt werden.

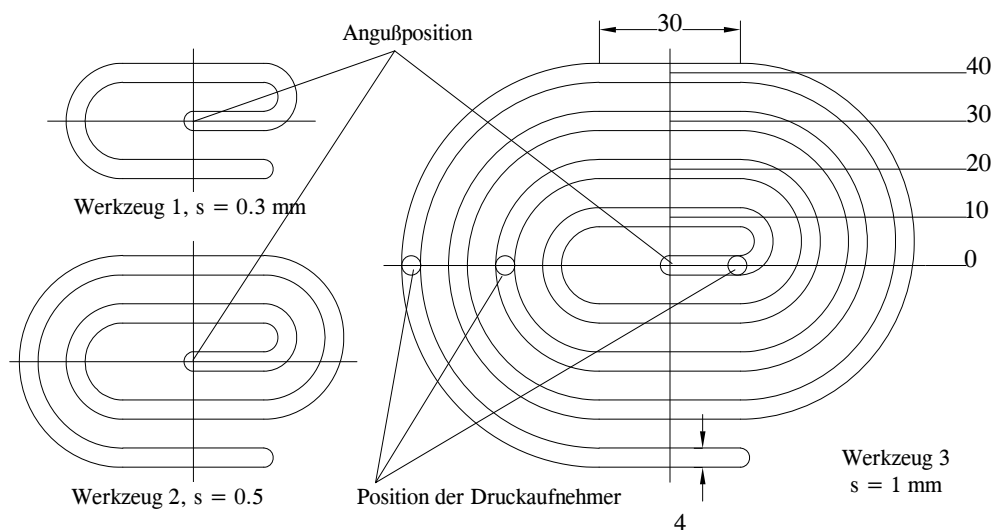
Der in **Bild 6.2** gezeigte Instrumentenzeiger hat für eine systematische Untersuchung des Einflusses von Einspritzgeschwindigkeit, Einspritzdruck, Massetemperatur und Werkzeugtemperatur eine viel zu komplizierte Geometrie und gestattet somit nicht die Ermittlung der mechanischen Kennwerte des Bauteils und die Korrelation dieser Werte mit der scherinduzierten Morphologieausbildung in einer LCP-Schmelze. Aus diesem Grund wurde ein spezielles Spiralwerkzeugsystem im Rahmen der Kooperation zwischen den Instituten IKT und IKFF entwickelt, das im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben wird. Dabei werden die Ergebnisse der mit diesem Werkzeug durchgeführten Spritzgießversuche analysiert.



## 6.2 Versuchswerkzeug zur Untersuchung des Fließverhaltens von LCP-Schmelzen bei großen Fließweg-Wanddicke-Verhältnissen

### 6.2.1 Spiralwerkzeugsystem

Das für die systematische Untersuchung des Formfüllvermögens von LCP-Schmelzen eingesetzte Spiralwerkzeugsystem wurde im Rahmen einer weiteren engen Zusammenarbeit mit dem Institut für Konstruktion und Fertigung in der Feinwerktechnik (IKFF) entwickelt. **Bild 6.3** zeigt die drei Formteilgeometrien dieses modular aufgebauten Versuchswerkzeugsystems.



**Bild 6.3:** Geometrie der Kavität des Spiralwerkzeugsystems.

Die Spiralen können mit drei verschiedenen, praxisrelevanten Wanddicken von 0,3 mm, 0,5 mm und 1 mm abgespritzt werden. Jede der Spiralen enthält angussnahe und angussferne, gerade Fließkanalabschnitte die abgetrennt vom Spritzling sowohl für die mechanischen als auch für die morphologischen Untersuchungen eingesetzt werden können. In der Grundplatte wurden drei Druckaufnehmereinschraubbohrungen vorgesehen. Somit konnten in den Werkzeugen 2 und 3 Druckgradienten längs der Spirale, d. h. in Fließrichtung gemessen werden.

Die Spritzgießversuche wurden mit der Spritzgießmaschine "Allrounder 270 S" von der Firma Arburg am IKFF durchgeführt. Diese Maschine hat einen maximalen Spritzdruck von 2500 bar und einen maximalen Einspritzstrom von  $50 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Zur Untersuchung der Einflüsse verschiedener Verarbeitungsparameter auf die Fließweglänge und die mechanischen Eigenschaften der geraden Formteilabschnitte wurden die Spiralen mit den in der **Tabelle 6.1** zusammengestellten Verarbeitungsparametern gespritzt. Der maximale Spritzdruck wurde für alle Versuchsreihen auf 2400 bar begrenzt und der Spritzumschaltdruck war bei allen Versuchen auf 2000 bar eingestellt. Die Spiralen wurden aus den LCP's Vectra B 950 und dem leicht fließenden Vectra L 950 gespritzt. Für Vectra B 950 wurden alle Spritzgießversuche mit einem Nachdruck von 1200 bar und für Vectra L 950 mit einem Nachdruck von 500 bar durchgeführt. Die Nachdruckzeit betrug weniger als eine Sekunde.

Einstellung	Massetemperatur $T_M$ [°C]	Werkzeugtemperatur $T_{Wz}$ [°C]	Volumenstrom $\dot{V}$ [cm <sup>3</sup> /s]
1	310 / 300	85 / 85	5 / 10
2	310 / 300	85 / 85	10 / 20
3	310 / 300	85 / 85	15 / 30
4	310 / 300	85 / 85	20 / 40
5	310 / 300	45 / 45	15 / 30
6	310 / 300	125 / 125	15 / 30
7	320 / 290	85 / 85	15 / 30
8	330 / 310	85 / 85	15 / 30

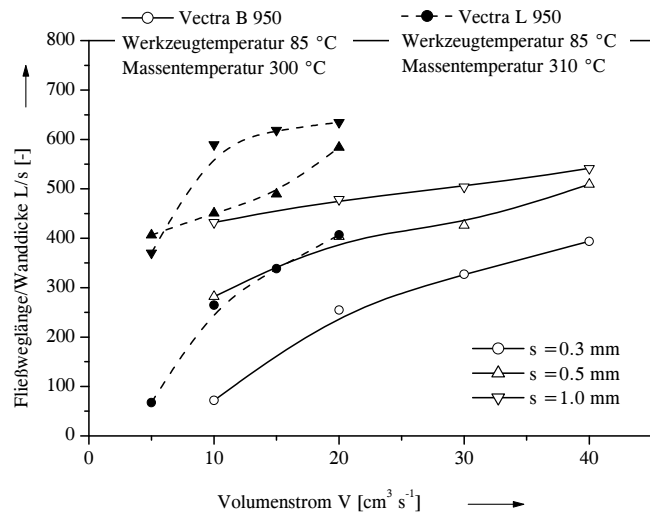
**Tabelle 6.1:** *Verarbeitungsparameter.*

Die geraden Formteilabschnitte mit einer Länge von 30mm wurden von den gespritzten Spiralen (siehe **Bild 6.3**) abgetrennt und für die Dreipunkt-Biegeversuche auf der Universalprüfmaschine der Fa. Zwick verwendet. Die Biegeversuche zur Bestimmung des Biege-E-Moduls wurden in Anlehnung an DIN 53452 durchgeführt. Der Auflageabstand der geraden Formteilabschnitte betrug 22mm.

### 6.2.2 Fließweglänge und Biege-E-Modul in Abhängigkeit von der Formteildicke und den Einspritzparametern

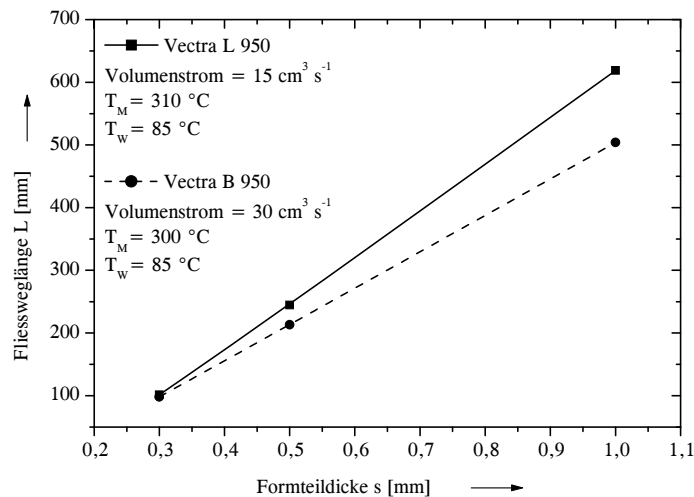
Das Spiralwerkzeugsystem wurde, wie bereits erwähnt, für die Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens und der Endigenschaften von zwei handelsüblichen LCP's (Vectra B 950 und Vectra L 950, Fa. Ticona GmbH) eingesetzt. Zunächst wurde die Fließweglänge in Abhängigkeit vom Volumenstrom für beide LCP-Typen untersucht. Die Fließweglänge für die jeweilige Maschineneinstellung (siehe **Tabelle 6.1**) wurde als Mittelwert aus gemessenen Fließweglängen an fünf Spritzlingen der zugehörigen Versuchsreihe gebildet. Die Abweichung der gemessenen Fließweglängen innerhalb einer Versuchsreihe betrug maximal  $\pm 1,2\%$ , was die sehr hohe Reproduzierbarkeit der gefahrenen Versuche belegt.

**Bild 6.4** zeigt den Einfluss des Volumenstroms auf das Verhältnis der Fließweglänge zur Wanddicke für Vectra B 950 und Vectra L 950. Das Formfüllvermögen - repräsentiert durch  $L/s$  - wird bei beiden LCP-Typen mit zunehmender Formteildicke  $s$  deutlich besser. Die mittlere Massetemperatur im Formnest flächiger Formteile bleibt nach Tienel, 1980 bei praxisüblichen Einspritzgeschwindigkeiten örtlich und zeitlich konstant; die dissipierte und die durch die Wärmeleitung an die gekühlte Werkzeugwand abgeführte Wärmemenge befinden sich nahezu im Gleichgewicht, eine quasi-isotherme Strömung kann angenommen werden. Das bessere Formfüllvermögen bei größeren Formteildicken hängt daher mit der in **Kapitel 4, Abschnitt 4.2.1.5** diskutierten "scheinbaren" Geometrieabhängigkeit der Scherviskosität der LCP-Schmelze zusammen. Der LCP-Typ Vectra L 950 hat nach Nguyen et al., 1999 deutlich niedrigere Viskosität als Vectra B 950. Demgemäß ist das Formfüllvermögen bei diesem LCP deutlich besser als bei Vectra B 950, d. h. im Diagramm  $L/s$  über Volumenstrom in **Bild 6.4** werden die gleichen  $L/s$ -Werte bei Vectra L bei niedrigeren Volumenströmen wie bei Vectra B 950 erreicht (Nguyen et al., 1999). Die Fließweglänge steigt ferner mit zunehmender Werkzeug- und Massetemperatur linear an, doch der Einfluss dieser beiden Parameter auf  $L/s$  ist im Vergleich zum Einfluss des Volumenstroms auf diese Werte deutlich geringer.



**Bild 6.4:** Fließweglänge in Abhängigkeit vom Volumenstrom für die LCP-Schmelzen Vectra B 950 und Vectra L 950.

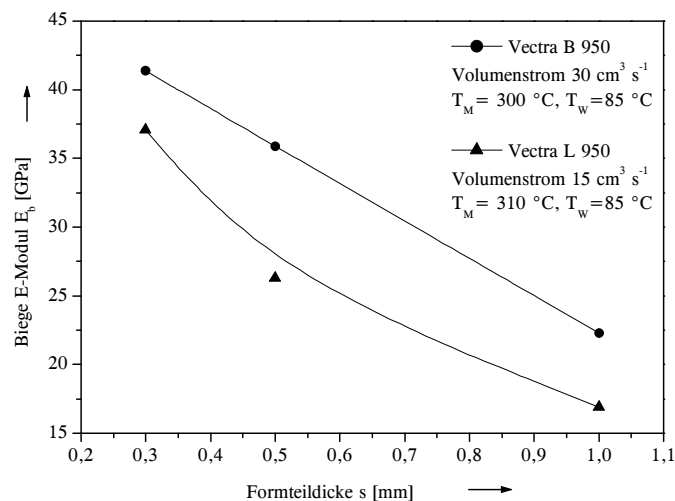
Die Variation der Einstellparameter in **Tabelle 6.1** hatte auch das Ziel, einen optimalen Verarbeitungsparametersatz empirisch zu ermitteln. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der nachfolgend vorzustellenden Biege-E-Modulwerte (Nguyen et al., 1999) wurde der Verarbeitungsparametersatz der Einstellung 3 aus **Tabelle 6.1** für beide LCP-Typen sowohl hinsichtlich der Gebrauchseigenschaften der Formteile als auch hinsichtlich der erreichten Fließweglängen als optimal betrachtet. **Bild 6.5** zeigt die an Formteilen erreichten Fließweglängen bei dem Parametersatz der Einstellung 3 für alle drei Formteildicken.



**Bild 6.5:** Fließweglänge in Abhängigkeit von der Formteildicke für die LCP-Schmelzen Vectra B 950 und Vectra L 950.

Das Diagramm verdeutlicht, dass bei einem Formteil aus Vectra B 950 mit einer Dicke  $s=0,5\text{mm}$  die Fließweglänge  $L=200\text{mm}$  bei dem maximalen, verfügbaren Einspritzdruck von  $250\text{MPa}$  nicht überschritten werden kann. **Bild 6.5** ist somit eine wichtige Hilfsbasis für die Formteil- und/oder Werkzeugauslegung in der spritzgießtechnischen Verarbeitungspraxis.

Zur Untersuchung des Einflusses der Verarbeitungsparameter (Volumenstrom, Massetemperatur, Werkzeugtemperatur) und der Formteildicke auf die Gebrauchseigenschaften des Formteils wurde die Dreipunkt-Biegeprüfung nach DIN 53452 an den geraden Abschnitten der abgespritzten Spirale (siehe **Bild 6.3**) durchgeführt. Der Biege-E-Modul für die jeweilige Maschineneinstellung wurde als Mittelwert der an fünf Proben gemessenen Biege-E-Module gebildet, wobei die Mittelpunkte der fünf Proben in gleichem Abstand zum Anguss lagen. Dem Diagramm im **Bild 6.6** ist zu entnehmen, dass der Elastizitätsmodul  $E_b$  mit zunehmender Formteildicke  $s$  bei den beiden LCP-Typen signifikant abnimmt.

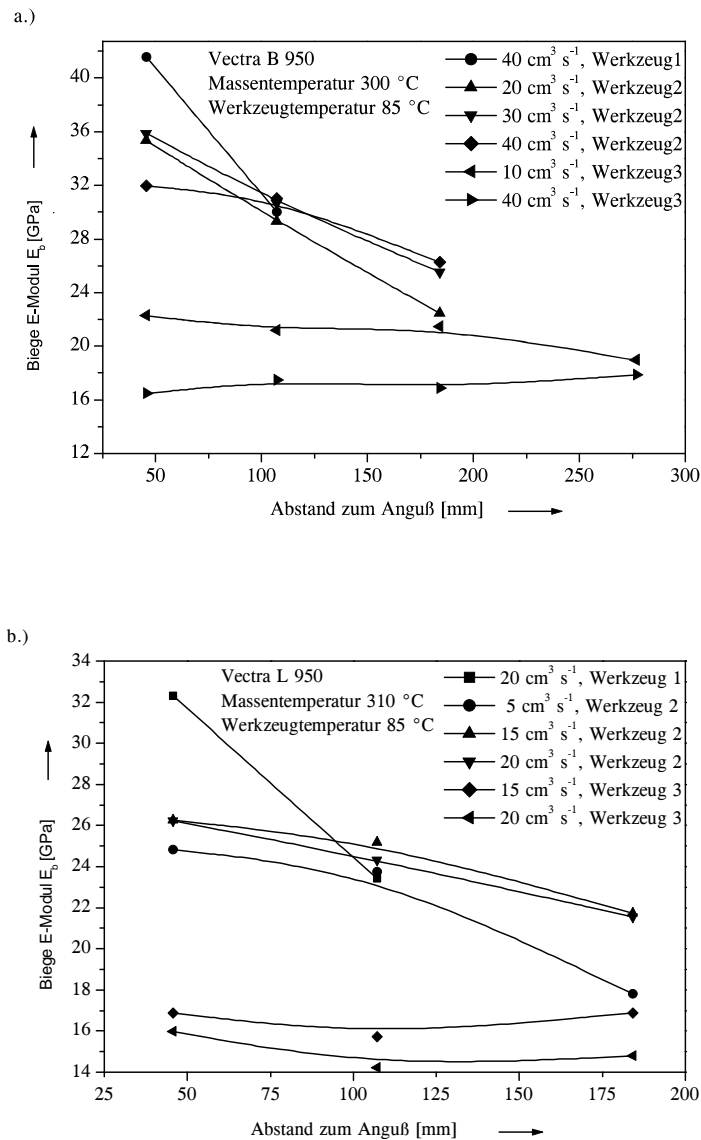


**Bild 6.6:** *Biege-E-Modul der spritzgegossenen Spiralen in Fließrichtung als Funktion der Formteildicke für die LCP-Schmelzen Vectra B 950 und Vectra L 950.*

Diese für flüssigkristallinen Polymere charakteristische starke Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von der Formteildicke resultiert aus der im nachfolgenden Abschnitt analysierten Schichtenstruktur der aus dem LCP hergestellten Spiralen. Die Steifigkeit bzw. Festigkeit der einzelnen Schichten ist in Orientierungsrichtung um so höher, je höher der Orientierungsgrad der Mesogene in der Schicht ist. Die wandnahen Schichten sind bedingt durch die hohen Schergeschwindigkeiten scherinduziert am höchsten orientiert und deren Volumenanteil bezogen auf das Gesamtvolumen der gespritzten Spiralen ist um so größer, je geringer die Formteildicke der Spirale ist.

Mit dem modular aufgebauten Spiralwerkzeugsystem ist die Untersuchung der Änderung der mechanischen Kennwerte längs des Fließweges möglich. Die **Bilder 6.7a,b** zeigen Biege-E-Modul-Werte der Proben in verschiedenem Abstand vom Anguss für alle drei Formteildicken und für die beiden LCP-Formmassen. Als Abstand vom Anguss wurde die Entfernung zwischen

dem Angusspunkt und dem Mittelpunkt des jeweiligen geraden Formteilabschnittes definiert. Der Biege-E-Modul nimmt mit zunehmendem Abstand vom Anguss ab, wobei diese Tendenz umso ausgeprägter ist, je geringer die Formteildicke und je niedriger der Einspritzvolumenstrom ist. Den **Bildern 6.7a,b** ist es ferner zu entnehmen, dass die Steigerung des Biege-E-Moduls nicht notwendigerweise mit zunehmendem Einspritzvolumenstrom einhergeht.

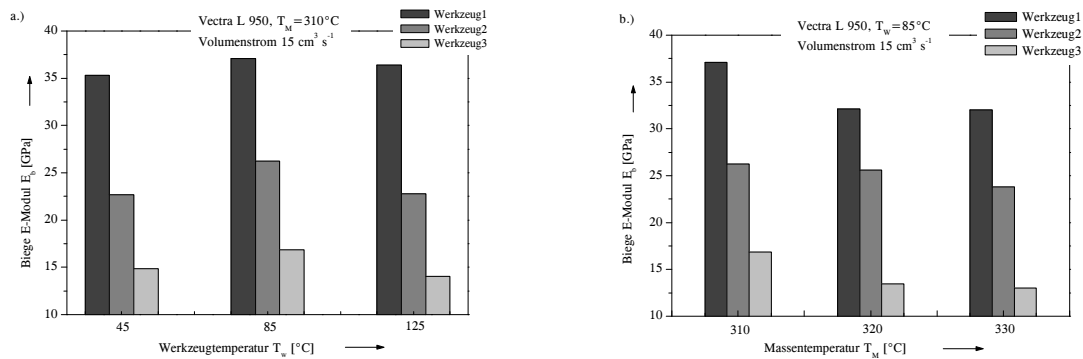


**Bilder 6.7a,b:** *Biege-E-Modul in Abhängigkeit vom Abstand zum Anguss für die LCP-Schmelzen Vectra B 950 und Vectra L 950.*

Der Biege-E-Modul nimmt nur in einem bestimmten Bereich des Einspritzvolumenstromes zu. Bei sehr hohen Einspritzvolumenströmen ist eine abnehmende Tendenz der  $E_b$ -Werte eindeutig.

Spiralen mit der Dicke  $s=0,5\text{mm}$  (Werkzeug 2) zeigen zunächst eine Zunahme der Biege-E-Modul-Werte mit steigendem Einspritzvolumenstrom. Der Biege-E-Modul nimmt bei Vectra B 950 erst bei  $40\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  und bei Vectra L 950 bei  $20\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  ab. Da der Biege-E-Modul mit der

aus dem Orientierungszustand der Mesogene resultierenden Mikrostruktur des Formteils eng gekoppelt ist, determiniert die Schubspannung an der Kavitätswand die mechanischen Kennwerte eines spritzgegossenen Formteils. Bei hohem Einspritzvolumenstrom wird mehr Wärme dissipiert, so dass die Dicke der hochorientierten Randschichten abnimmt und somit der Biege-E-Modul des Formteils geringer wird.



**Bilder 6.8a,b:** Biege-E-Modul in Abhängigkeit von a.) der Werkzeug- und b.) der Massetemperatur für die LCP-Schmelzen Vectra B 950 und L 950.

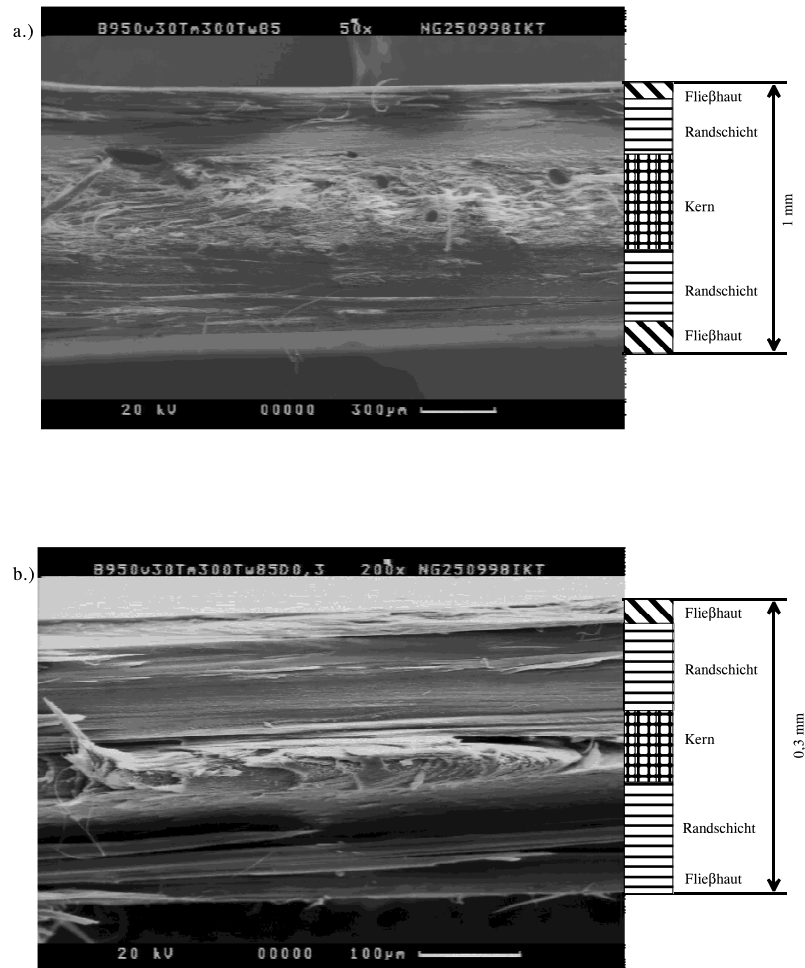
Die Werkzeugtemperatur zeigt gemäß dem **Bild 6.8a** keinen wesentlichen Einfluss auf die Biege-E-Modulwerte. Der Einfluss der Massetemperatur ist hingegen signifikant. Beispielhaft zeigt **Bild 6.8b** für Vectra L 950 die Abhängigkeit des Biege-E-Moduls von der Massetemperatur. Mit steigender Massetemperatur nimmt der Biege-E-Modul ab. Diese Abnahme resultiert wiederum aus der Abnahme der hochorientierten Randschichten bei höheren Massetemperaturen, d. h. während des Formfüllvorganges wird die Erstarrungstemperatur in einer geringeren Schichttiefe erreicht und somit der Volumenanteil der durch die Abkühlung fixierten hochorientierten Randbereiche reduziert.

### 6.2.3 Morphologie der gespritzten Spiralen

Dünnwandige, spritzgegossene Formteile aus LC-Polymeren weisen eine Schichtenstruktur auf, die von der Formteildicke und den Verarbeitungsparametern, wie beispielsweise dem Einspritzvolumenstrom, der Massetemperatur, der Werkzeugtemperatur und dem Temperaturgradienten an der Kavitätswand abhängt. Die mit dem Spiralwerkzeugsystem hergestellten Spiralen, bzw. deren gerade Formteilabschnitte wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes (REM) hinsichtlich ihrer scher- und thermisch induzierten Mikrostruktur systematisch analysiert. Hierzu wurden die Proben parallel zur Scherebene gebrochen. Die Bruchfläche wurde mit Gold bedampft und unter dem hochauflösenden REM bei verschiedenen Vergrößerungen abgebildet (Nguyen et al., 1999).

Die **Bilder 6.9a,b** zeigen REM-Aufnahmen der Bruchfläche in der Scherebene des ersten geraden, d. h. angussnahen Formteilabschnittes von Spiralen, die aus der Formmasse Vectra B 950 abgespritzt wurden. Alle spritzgegossenen Proben weisen eine aus fünf Schichten

aufgebaute, komplexe Struktur auf. Beide Aufnahmen, die die Bruchfläche unterschiedlich dicker Formteilabschnitte zeigen, lassen eine Hautschicht bzw. Fließhaut mit einer Dicke von etwa 15-25 $\mu\text{m}$  erkennen. Diese Fließhaut entsteht aufgrund der schnellen Abkühlung der Schmelze beim Kontakt mit der kalten Werkzeugwand. Sie ist sehr kompakt und lässt sich leicht in Fließrichtung abziehen (Hautbildung).



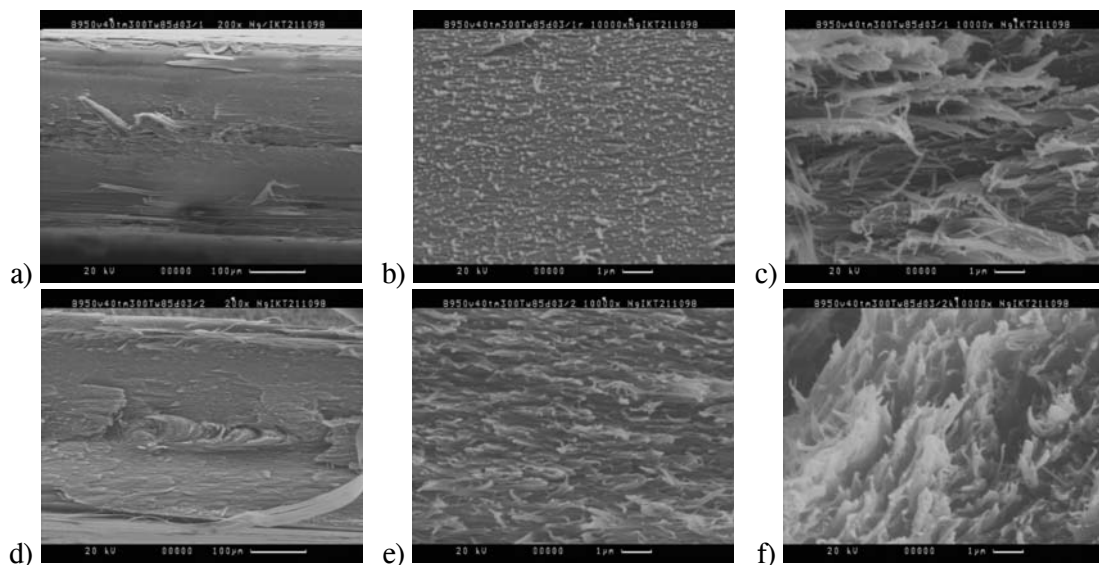
**Bilder 6.9a,b:** REM-Aufnahmen für Vectra B 950 ( $V=30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $T_M=300^\circ\text{C}$ ;  $T_W=85^\circ\text{C}$ ; Vergrößerung: 50fach), a)  $s=1 \text{ mm}$ , b)  $s=0,3 \text{ mm}$ .

Unter der Fließhaut liegen die sogenannte Randschicht und der Kern. Der Orientierungsgrad in der Randschicht ist sehr hoch, und die steifen Mesogene des LC-Polymers liegen in Fließrichtung orientiert, in der durch Geschwindigkeits- und Gradientenrichtung festgelegten Scherebene. Das erkennt man durch die glatte Struktur mit sehr feinen Fibrillen an der Bruchfläche. Der Volumenanteil dieser Schicht spielt für die Gebrauchseigenschaften, insbesondere für die Höhe des Biege-E-Moduls, eine entscheidende Rolle. Vergleicht man die **Bilder 6.9a** und **6.9b** miteinander, so erkennt man, dass der Volumenanteil der Randschicht mit abnehmender Formteildicke beträchtlich zunimmt. **Tabelle 6.2** enthält repräsentative Biege-E-Modulwerte für die drei Formteildicken (Nguyen et al., 2000) und demonstriert eindrucksvoll die Beeinflussung mechanischer Eigenschaften in LCP-Formteilen durch die scherinduzierte Orientierung der steifen mesogenen Einheiten der flüssigkristallinen Schmelze.

Schmelzetemperatur	s = 0,3 mm Biege E-Modul	s = 0,5 mm Biege E-Modul	s = 1 mm Biege E-Modul
$T_M$ [°C]	$E_b$ [GPa]	$E_b$ [GPa]	$E_b$ [GPa]
310	37.0904	26.2571	16.871
320	32.1404	25.608	13.4381
330	32.0328	23.8254	13.0254

**Tabelle 6.2:** Biege-E-Modul in Abhängigkeit von der Formteildicke und der Massetemperatur bei einem Volumenstrom von  $15 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und einer Werkzeugtemperatur  $T_W = 85^\circ \text{C}$  für die LCP-Schmelze Vectra L 950.

Die Struktur des Kerns in der Formteilmitte ist ebenfalls von der Formteildicke abhängig (siehe **Bilder 6.9a,b**). Der Kern ist im Vergleich zur Randschicht weniger geordnet. Die Fibrillenbündel sind deutlich größer als in der Randschicht und "fasern" durch den Bruch in die indifferente, dritte Richtung aus der Scherebene heraus. Das entspricht einer dreidimensionalen Molekülorientierung im Kern mit einem deutlich niedrigeren Orientierungsgrad der Mesogene in Fließrichtung. Die Kernschicht weist bei der Formteildicke  $s = 1 \text{ mm}$  die sogenannte Bandtextur (engl. "banded texture") auf. Bei dem Formteil mit der Dicke  $s = 0,3 \text{ mm}$  erkennt man hingegen im Kern aufeinandergestapelte, parabelförmige Bänder, die entsprechend dem Fließfrontgeschwindigkeitsprofil entstehen.



**Bilder 6.10a-f:** REM-Aufnahmen von der Spirale (Vectra B 950;  $V = 40 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $T_M = 300^\circ \text{C}$ ;  $T_W = 85^\circ \text{C}$ ;  $s = 0,3 \text{ mm}$ )  
a.) angußnah, Vergrößerung: 200x,  
b.) in der Scherschicht; 10000x,  
c.) im Kern, Vergrößerung: 10000x,  
d.) angußfern, 200x,  
e.) in der Scherschicht, Vergrößerung: 10 000x,  
f.) im Kern Vergrößerung: 10 000x .



Die Entwicklung der scherinduzierten Textur in den gespritzten Spiralen längs des Fließweges hängt mit dem ebenfalls fließwegabhängigen Biege-E-Modul zusammen. Die **Bilder 6.10a-f** zeigen REM-Aufnahmen der Bruchflächen und deren vergrößerte Bereiche in der Randschicht und im Kern für den ersten und zweiten Formteilabschnitt der Spirale mit der Dicke  $s=0,3\text{mm}$ . Der angussnahe Formteilabschnitt hat im Vergleich zum angussfernen Formteilabschnitt eine wesentlich kompaktere, einheitlichere Struktur (siehe **Bilder 6.10b** und **6.10e**). Die Mesogene orientieren sich im Kern des angussnahen Formteilabschnitts mehr in Fließrichtung, während sie sich im angussfernen Formteilabschnitt in der durch die Fließrichtung und die invariante Richtung festgelegte Scherschicht senkrecht zur Strömungsrichtung ordnen (siehe **Bilder 6.10c** und **6.10f**). Der unterschiedliche Orientierungsgrad des angussnahen und angussfernen Kerns korreliert sehr gut mit der Abnahme des Biege-E-Moduls längs des Fließweges (siehe hierzu den **Abschnitt 6.2.2**, **Bilder 6.7a,b**).

## 7. Zusammenfassung

Anisotrope, eigenverstärkende, flüssigkristalline Kunststoffe als neue Gruppe der Hochleistungswerkstoffe sind zu hochwertigen Formteilen und Halbzeugen thermoplastisch verarbeitbar. Die flüssigkristalline Schmelze unterliegt jedoch bei der Formgebung einer komplexen, durch die in Scher- und/oder Dehnströmung induzierten Morphologieausbildung, die aus der nematischen Mesophase dieser Polymere resultiert. Die steifen, stäbchenförmigen Makromoleküle (Mesogene) organisieren sich, gemäß der Symmetrieelemente der flüssigkristallinen nematischen Fernordnung und der Symmetrieeigenschaften der in dieser Fernordnung möglichen bzw. entstehenden Defekte, zu spezifischen Texturen, die sowohl das Fließverhalten der Schmelze als auch die Eigenschaften thermoplastisch verarbeiteter Formteile determinieren. Obwohl die nematische Mesophase eine natürlich Konsequenz der molekülgestaltsbedingten Entstehung der für diese Phase charakteristischen, globalen Symmetriebrechung ist und die daraus resultierende partielle Ordnung auf die Wirkung einfacher van der Waals-Dispersionskräfte zurückzuführen ist, folgen eine Reihe, aus topologischen Gründen klar determinierte räumliche Konfigurationen der stäbchenförmigen Makromoleküle, die sich dann unter Einwirkung äußerer Kraftfelder oder makroskopischer Deformationen zu weiteren, eindeutig festgelegten Strukturen reorganisieren.

Die vorliegende Habilitationsschrift befasst sich sowohl theoretisch als auch experimentell mit der Fragestellung, wie sich die mikroskopische Fernordnung flüssigkristalliner Polymere während der thermoplastischer Verarbeitung ihrer Schmelze selbst organisiert. Die Darstellung der theoretischen Grundlagen beginnt mit einer kurzen Abhandlung der verallgemeinerten Definition des Ordnungsparameters nematischer Substanzen und der Entstehung des thermotropen, isotrop-nematischen Phasenübergangs erster Ordnung unter Zugrundelegung der molekularstatistischen Maier-Saupe-Feldtheorie.

Flüssigkristalline Mesophasen führen dazu, dass die molekulare Fernbereichsordnung einer Substanz unter der Einwirkung innerer und/oder äußerer Kräfte energielastisch verzerrt werden kann. Die von Oseen und Frank entwickelte spezifische Elastizitätstheorie wird im zweiten Teil dieser Arbeit in ihren wesentlichen Zügen vorgestellt. Die bereits in ruhenden flüssigkristallinen Substanzen erscheinenden Defekte und deren Molekülkonfiguration um singuläre Stellen werden unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie beschrieben und deren physikalische Stabilität diskutiert. Obwohl die physikalischen Stabilitätsanalysen molekulare Wechselwirkungsmechanismen berücksichtigen, vermögen sie nicht die aus der spezifischen Gestalt der Stäbchenmoleküle resultierende topologische Stabilität der linienförmigen Singularitäten (Disklinationen) in einer nematischen Substanz vorherzusagen. Die der physikalischen Stabilität dieser Singularitäten übergeordnete, konfigurationsbedingte, topologische Stabilität wird, nach einer kurzen Darstellung des verallgemeinerten Volterra-Verfahrens zur Entstehung von Defekten in Kristallen und in flüssigkristallinen Substanzen, mit Hilfe der von Kleman und Michel, 1978 eingeführten topologischen Gruppen analysiert und eine für alle vollständig oder teilweise geordneten Systeme gültige Klassifikation dieser Singularitäten angegeben. Für die flüssigkristallinen Polymerschmelzen wichtigstes Ergebnis dieser Klassifikation bilden die Multiplikationsregel der die Defekte repräsentierenden Elemente der Homotopieklassen. Sie besagen, welchen Zerfalls- und Koaleszenzphänomenen die durch makroskopische Deformationen erzwungenen, komplexen Texturen einer nematischen Schmelze unterliegen.

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit behandelt die Definition affiner und für die anisotropen Flüssigkeiten geltender nicht-affiner Deformationsmaße und deren Einfluss auf das Orientierungsverhalten steifer Stäbchenmoleküle. Für eine dreidimensionale Betrachtung der Bewegung der Stäbchenmoleküle spielen sich die Orientierungsvorgänge sowohl in der Scherebene als auch in der Scherschicht ab. Dieses rein kinematische Argument spielt eine entscheidende Rolle für das Verständnis der orientierungsbedingten Reorganisation von Defekten und der darin involvierten mesogenen Einheiten.

Die Wirkung makroskopischer Deformationen an den Defekten und Texturen und demgemäß an den Orientierungszuständen steifer Makromoleküle wird im vierten Teil des Beitrages extensiv untersucht. Die mit konventionellen kapillarrheometrischen Messverfahren ermittelten Viskositätskurven einer ausgewählten, kommerziellen LCP-Schmelze weisen eine signifikante Abhängigkeit von der Messdüsengeometrie auf. Die gezielte mechanisch/thermische Vorbehandlung der LCP-Schmelze mit einer neu entwickelten Vorschereinrichtung (Schertorpedo) führt zur Reduktion der Viskosität und der Einlaufdruckverluste bedingt durch die scherinduzierte Ausbildung einer für die flüssigkristallinen Polymerschmelzen spezifische, geordnete Textur. Basierend auf diesen Ergebnissen der phänomenologischen Untersuchungen wird ein Modell unter Zugrundelegung der Frank'schen Elastizitätstheorie zur Beschreibung der Entstehung von hochorientierten Randschichten und einer zweidimensional positionell geordneten Kernstruktur entwickelt. Dieses Modell gestattet ferner die Darstellung der geometrieabhängigen Viskositätskurven mit Hilfe der Einführung einer aus biaxialen Mesogenen (Lattenmesogene) aufgebauten, hochviskosen Randschicht und eines die geordnete Textur aufweisenden, niederviskosen Kerns in der Druckströmung.

Die Untersuchung des Dehnverhaltens bildet den Abschluss der extensiven rheologischen Charakterisierung der ausgewählten LCP-Schmelze im vierten Teil dieser Arbeit. Mit Hilfe des Rheotensgerätes lassen sich dünne LCP-Stränge zu transparenten, hochorientierten Filmen verstrecken, wobei die Schmelze am Flachschriffaustritt einer planaren Dehnung unterliegt. Analog zu Polymerschmelzen mit beweglichen Molekülketten lassen sich Masterkurven der Zugspannung/Verstreckungsdiagramme der LCP-Schmelzen erstellen. Unter Berücksichtigung der schnellen Abkühlung der verstreckten LCP-Schmelze bei dem nicht-isotherm gefahrenen Rheotensversuch kann eine effektive Verstrecklänge der LCP-Filme ermittelt und somit die Dehnviskosität der LCP-Schmelze berechnet werden. Die bereits bei der Diskussion der mit dem Hochdruckkapillarrheometer gemessenen, hohen Einlaufdruckverluste vorhergesagten hohen Dehnviskositäten dieser anisotropen Schmelze folgen aus der großen Frank'schen Elastizitätsanisotropie mit dominierender Querbiegungskonstante. Die Vorschierung der Schmelze im Flachschriff führt zu einer "Versprödung" des planar verstreckten LCP-Films.

Die Ermittlung der Doppelbrechung der verstreckten LCP-Filme und die Untersuchung der Nukleierung von Liniendisklinationen und Texturen ist Gegenstand des fünften Teils der Habilitationsschrift. Die mit definiertem Verstreckverhältnis in der planaren Dehnströmung verstreckten Filme weisen bereits bei der geringsten Verstreckung eine extrem hohe Doppelbrechung auf. Die verstreckten Filme enthalten keine Defekte und die in der gesamten Filmbreite einheitliche Doppelbrechung korrespondiert mit einem nach der Abkühlung vollständig fixierten, sehr hohen Orientierungsgrad der steifen Makromoleküle in Verstreckrichtung. Die hochverstreckten und in der Quetschströmung zerfließenden LCP-Filme zeigen

unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren in Scherrichtung orientierte und ausgestreckte Torsionsdisklinationsschleifen, die bei einer kritischen Schubspannung aufreißen. Dieses, für die LCP-Schmelzen spezifische Deformationsverhalten der geschlossenen Schleifen lässt sich mit der unterschiedlichen Mobilität der Kerne einer  $s = +1/2$  - und einer  $s = -1/2$  - "integer" Keildisklination und der zwischen ihnen wirksamen Linienspannung begründen. Mit Hilfe der auf die Frank'sche Elastizitätstheorie basierenden Berechnung des wenig mobilen fest/flüssigen Kerns einer  $s = +1/2$  - "integer" Keildisklination und des beweglichen Kerns einer  $s = -1/2$  - "integer" Keildisklination können eine kritische Länge, bei der die geschlossene Disklinationsschleife aufreißt, und die hierzu erforderliche kritische Schubspannung ermittelt werden. Damit ist erstmals ein Nukleierungsmechanismus der scherinduziert entstehenden Texturen in einer LCP-Schmelze gezeigt.

Der abschließende Teil der Arbeit beinhaltet erste Ergebnisse gezielter Spritzgießversuche mit einem speziellen Spiralwerkzeugsystem mit variabler Formteildicke und langem Fließweg/Wanddicke-Verhältnis. Die in der Scherströmung ausgebildete Schichtenstruktur der Spiralen, bestehend aus Hautschicht, Randschicht und Kern, determiniert die mechanische Festigkeit des Formteils. Der Volumenanteil dieser drei, unterschiedliche Orientierungszustände aufweisenden Bereiche hängt entscheidend von der Formteildicke ab. Je geringer die Formteildicke ist, desto mehr hochorientierte, kompakte Bereiche tragen zur beträchtlichen Steigerung des Biege-E-Moduls der gespritzten Spiralen bei. Das Formfüllvermögen der untersuchten LCP-Schmelzen hängt entscheidend von der Viskosität ab. Die, in der Viskositätsfunktion einen breiten Plateaubereich aufweisende LCP-Schmelze zeigt ein deutlich schlechteres Formfüllvermögen und die Geometrieabhängigkeit der Viskosität beeinflusst zudem die erreichbaren Füllängen in Abhängigkeit von der Formteildicke bzw. Kavitätstiefe der Spiralwerkzeuge.

## Literatur

Anisimov, S. I. and Dzyaloshinskij, I. E., (1973). A New Type of Disclination in Liquid Crystals and the Stability of Disclination of Various Types, *Soviet Physics JETP*, **36**, (4), 774.

Bouligand, Y., (1981), Geometry and Topology of Defects in Liquid Crystals, **Physics of Defects**, Les Houches XXXV, Course 11, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 665.

Chandrasekhar, S., (1992), **Liquid Crystals**, 2nd. ed., Cambridge University Press.

Cladis, P. E. and Kléman, M., (1972), Non-Singular Disclinations of Strength  $s = \pm 1$  in Nematics, *J. de Physique*, **33**, 591.

Cogswell, F. N., (1972), Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, (1), 64.

Cogswell, F. N., (1978), Converging Flow and Stretching Flow: a Comparison, *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, **4**, 23.

de Gennes, P. G., (1974), Weak Distortions in Nematics, **Liquid Crystals and Plastic Crystals**, Vol. 1, Ed. Gray G.W. and Winsor, P.A., Ellis Horwood Limited, London, (3.2), 67.

de Gennes, P. G. and Prost, J., (1993), **The Physics of Liquid Crystals**, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford.

De'Nève, T., Kléman, M. and Navard, P., (1992), Defect morphology in a biaxial thermotropic polymer, *J. de Physique II. France*, **2**, 187.

De'Nève, T., Navard, P. and Kléman, M., (1993), Shear rheology and shear-induced textures of a thermotropic copolyesteramid, *J. of Rheology*, **37**, (3), 515.

De'Nève, T., Kléman, M. and Navard, P., (1993), Study of the worm texture in a nematic polymer, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **316**, Série II, 1037.

De'Nève, T., (1993), Relations Entre Structure, Defauts et Rhéologie d'un Cristal Liquide Polymere Nématique Thermotrope, These L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

De'Nève, T., Kléman, M. and Navard, P., (1994), Observation of textures of nematic polymers and estimation of the elastic constants, *Liquid Crystals*, **18**, (1), 67.

De'Nève, T., Navard, P. and Kléman, M., (1995), Nature of the Flow-Induced Worm Texture of Thermotropic Polymers, *Macromolecules*, **28**, 1541.

- Dzyaloshinskij, I. E., (1970), Theory of Disclinations in Liquid Crystals, Soviet Physics JETP, **31**, (4), 773.
- Ericksen, J. L., (1961), Conservation laws for liquid crystals, Trans. Soc. Rheol., **5**, 23.
- Fisher, J. and Fredrickson, A. G., (1969), Interfacial Effects on the Viscosity of a Nematic Mesophase, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **8**, 267.
- Frank, F. C., (1958), On the Theory of Liquid Crystals, I. Liquid Crystals, Disc. Farad. Soc., **25C**, 19.
- Fréedericksz, V. and Zolina, V., (1933), Forces Causing the Orientation of an Anisotropic Liquid, Trans. Farad. Soc., **29**, 919.
- Fréedericksz, V. und Zwetkoff, V., (1934), Über die Orientierung der anisotropen Flüssigkeiten in dünnen Schichten und die Messung einiger ihrer elastischen Eigenschaften charakterisierenden Konstanten, Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion, **6**, 490.
- Friedel, M. G., (1922), Les états mésomorphes de la matière, Annales de physique, TOME, **XVIII**, 273.
- Friedel, J., (1964), **Dislocations**, International Series of Monographs on Solid State Physics, Series Editors: Smoluchowski, R. and Kurti, N., Vol. 3, Pergamon Press.
- Fritz, H. G., (1984), Rheologische Grundlagen, **Rheologie in der Kunststofftechnik**, Technische Akademie Esslingen, (2), 1.
- Fritz, H. G. und Geiger, K., (1993), **Einfluss der thermisch und/oder scherinduzierten Strukturausbildung auf die rheologischen Eigenschaften von flüssigkristallinen Polymer-schmelzen**, Abschlußbericht zu dem DFG-Forschungsvorhaben Fr 562/15-1.
- Geiger, K., (1989), Flüssigkristalline Molekülstruktur und rheologische Stoffwerte von LC-Polymeren, **11. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium**, 7.3, 1.
- Geiger, K., (1990), Influence of the Shear and Thermally Induced Texture on the Rheological Properties of Liquid Crystalline Polymer Melts, **Proceeding of the Sixth Annual Meeting of the Polymer Processing Society**, Nice, Vol. 6, 10-09.
- Geiger, K., (1991), Einfluss der mechanisch/thermischen Vorgeschichte auf die rheologischen Eigenschaften von LCP-Schmelzen, **12. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium**, 7.1, 1.
- Geiger, K., (1993a), Der Einfluss mechanisch/thermisch induzierter Defektmechanismen auf die rheologischen Eigenschaften von LC-Polymeren, **13. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium**, 307.
- Geiger, K., (1993b), Mechanical/Thermal Pretreatment of LCP Melts and Its Influence on the Rheological Behavior of These Polymers, **Processing and Properties of Liquid Crystalline Polymers and LCP Based Blends**, ChemTec Publishing (CP), 19.

- Geiger, K., (1995), Shear Induced Disclination Loops in Highly Oriented LCP-Layers, **Proceeding of the European Meeting of the Polymer Processing Society**, Stuttgart, 4.3, 1.
- Geiger, K., (1996), Disklinationen in flüssigkristallinen Polymerschmelzen, *Appl. Rheology*, **7**, 172.
- Geiger, K., (1997), Verformungsinduzierte Orientierungszustände und Defekte in LCP-Schmelzen, **15. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium**, 2.2, 1.
- Geiger, K., (1998a), Verformungsinduzierte Orientierungszustände und Nukleierung von Liniendisklinationen in einer thermotropen flüssigkristallinen Polymerschmelze, *Chemie Ingenieur Technik*, **70**, (31) 290.
- Geiger, K., (1998b), Strain-Induced Orientation States and Nucleation of Line Disclinations in a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Melt, *Chem. Eng. Technol.*, **21**, (2), 157.
- Geiger, K. and De'Nève, T., (1994a), Geometry Dependence of the Viscosity of a Thermotropic LC-Polymer Measured by Slit Dies, **Progress and Trends in Rheology IV**, Proceedings of the Fourth European Rheology Conference, Sevilla, 305.
- Geiger, K. and De'Nève, T., (1994b), Geometry dependence of the viscosity of a thermotropic LC-Polymer measured by slit dies, *Rheol. Acta*, **33**, 542.
- Geiger, K. and Ixner, T., (1995), Optical observations on thin, highly oriented LCP-layers + Disclination loops at rest and under shear and elongation influence, **Proceeding of the LMS Symposium on Mathematical Models of Liquid Crystals and Related Polymeric Systems**, University Durham, 3.
- Geiger, K. und Laage, A., (1995), Fließverhalten von LC-Polymeren und dessen Auswirkung auf den Spritzgießprozess von Präzisionsbauteilen, **14. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium**, 5.2, 1.
- Gnielinski, V., (1991), Wärmeübertragung bei erzwungener einphasiger Strömung, **VDI-Wärmeatlas**, VDI-Verlag, Ga 1-5.
- Gradstein, S. I. and Ryshik, I. M., (1981), **Summen-, Produkt- und Integraltafeln/Tables of Series, Products and Integrals**, Verlag Harri Deutsch.
- Graziano, D. J. and Mackley, M. R., (1984a), Disclinations Observed During the Shear of MBBA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 103.
- Graziano, D. J. and Mackley, M. R., (1984b), Shear Induced Optical Textures and Their Relaxation Behaviour in Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 73.
- Grebovicz, J. and Wunderlich, B., (1981), The Glass Transition of p-alkyl-p'-Alkoxy-Azoxybenzene Mesophases, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **76**, 287.

Grebowicz, J., and Wunderlich, B., (1983), Phase Transitions in Mesophase Macromolecules. VI. The Transitions in Poly(Oxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-4,4'-diyloxydodecanedioyl), J. of Polym. Sci., **21**, 141.

Gruler, H., (1973), Elastic Constants of Nematic Liquid Crystals, Z. Naturforsch., **28a**, 474.

Gruler, H. and Meier, G., (1973), Investigations on the Elastic Constants of the Nematic Homologous Series of 4,4'-Di(n-Alkoxy)Azoxybenzene, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **23**, 261.

Holz, A., (1992), Topological properties of static and dynamic defect configurations in ordered liquids, Physica A, **182**, 240.

Hudson, S. D. and Larson, R. G., (1993), Monte Carlo Simulation of a Disclination Core in Nematic Solutions of Rodlike Molecules, Phys. Rev. Lett., **70**, (19), 2916.

Ixner, T., (1995), **Scherinduzierte Texturen und deren Einfluss auf das Fließverhalten von unverstärkten und kurzglasfaserverstärkten LCP-Formmassen**, unveröffentlichte Studienarbeit, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart.

Ixner, T., (1996), **Untersuchung des Dehnverhaltens und der verformungsinduzierten Nukleierung von Liniendisklinationen in thermotropen flüssigkristallinen Polymerschmelzen**, unveröffentlichte Diplomarbeit, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart.

Jacobsen, S., (1993), **Untersuchung des Einflusses der Düsengeometrie und der Vorscherung auf die rheologischen Eigenschaften und die Morphologie des thermotropen LC-Polymers Vectra B 950**, unveröffentlichte Studienarbeit, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart.

Kast, W. und Klan, W., (1991), Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern, **VDI-Wärmeatlas**, VDI-Verlag, Fa 1-7.

Kléman, M., (1973), Local Chiral Axis in a Directional Medium and Wedge Component of a Disclination, J. de Physique, **34**, 931.

Kléman, M., (1975), Defects in Liquid Crystals, in **Advances in Liquid Crystals**, Vol. 1, ed. Brown, G.H., Academic Press, New-York, 267.

Kléman, M., (1983), **Points, Lines and Walls**, In Liquid Crystals, Magnetic Systems and Various Ordered Media, John Wiley and Sons, Chichester, UMJ Out-of-Print Books on Demand.

Kléman, M., (1989), Defects in liquid crystals, Rep. Prog. Phys., **52**, 555.

Kléman, M., Liébert, L. and Strzelecki, L., (1983), Preliminary observations of defects in a polymeric nematic phase, Polymer, **24**, 295.

Kléman, M., Michel, L. and Toulouse, G., (1977), Classification of Topologically Stable Defects in Ordered Media, J. de Physique Lett., **38**, 195.



Kléman, M. and Michel, L., (1978), Spontaneous Breaking of Euclidean Invariance and Classification of Topologically Stable Defects and Configurations of Crystals and Liquid Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, (21), 1387.

Kröner, E., (1958), **Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen**, Ergebnisse der angewandten Mathematik, Bd. 5, Springer-Verlag, Berlin.

Kröner, E., (1981), Continuum Theory of Defects, **Physics of Defects**, Les Houches Session XXXV, Course 3, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 215.

La Mantia, F. P. and Valenza, A., (1989), Shear and Nonisothermal Elongational Characterisation of a Liquid Crystalline Polymer, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, (10), 625.

La Mantia F. P., Paci, M. and Magagnini, P.L., (1996), Isothermal elongational behaviour of liquid crystalline polymers and LCPs based blends, **Proceeding of the Twelfth Annual Meeting of the Polymer Processing Society**, Sorrento, 465.

Landau, L. D. und Lifschitz, E. M., (1987), **Statistische Physik**, Teil 1, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. V, Akademie-Verlag, Berlin.

Larson, R. G., (1983), Convection and Diffusion of Polymer Network Strands, *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, **13**, 279.

Larson, R. G., (1984), A Constitutive Equation for Polymer Melts Based on Partially Extending Strand Convection, *J. of Rheology*, **28**, (5), 545.

Laun, H. M., (1983), Polymer melt rheology with a slit die, *Rheol. Acta*, **22**, 171.

Laun, H. M., (1984), Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics, *Colloid and Polym. Sci.*, **262**, 257.

Laun, H. M. and Schuch, H., (1989), Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts, *J. of Rheology*, **33**, 119.

Lee, S. D. and Meyer, R. B., (1991), Elastic and Viscous Properties of Lyotropic Polymer Nematics, **Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties**, ed. Ciferri, A. VCH Publishers, New York, Ch. 9, 343.

Leslie, F. M., (1965), Constitutive equations for anisotropic fluids, *Q. J. Mech. Appl. Math.*, **19**, 357.

Lin, Y. G. and Winter, H. H., (1988), Formation of a High Melting Crystal in a Thermotropic Aromatic Copolyester, *Macromolecules*, **21**, 2439.

Lin, Y. G. and Winter, H. H., (1991), High-Temperature Recrystallization and Rheology of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer, *Macromolecules*, **24**, 2877.

- Maier, W. und Saupe, A., (1958), Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes, *Z. Naturforsch.*, **A13**, 564.
- Maier, W. und Saupe, A., (1959), Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil I., *Z. Naturforsch.*, **A14**, 882.
- Maier, W. und Saupe, A., (1960), Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II., *Z. Naturforsch.*, **A15**, 287.
- Marrucci, G., (1990), Rheology of rodlike polymers in the nematic phase with tumbling or shear orientation, *Rheol. Acta*, **29**, 523.
- Marrucci, G. and Maffettone, P. L., (1989), Description of the Liquid-Crystalline Phase of Rodlike Polymers at High Shear Rates, *Macromolecules*, **22**, 4076.
- Mazelet, G. and Kléman, M., (1986), Observation of defects in a polyester nematic phase: 2., *Polymer*, **27**, 714.
- Mermin, N. D., (1978), The homotopy groups of condensed matter physics, *J. Math. Phys.*, **19**, (6), 1457.
- Mermin, N. D., (1979), The topological theory of defects in ordered media, *Reviews of Modern Physics*, **51**, (3), 591.
- Meyer, R. B., (1982), Macroscopic Phenomena in Nematic Polymers, **Polymer Liquid Crystals**, ed Ciferri, A., Krigbaum, W.R. and Meyer, R.B., Academic Press, New York, Ch. 6, 133.
- Michel, L., (1980), Symmetry defects and broken symmetry. Configurations Hidden symmetry, *Reviews of Modern Physics*, **52**, (3), 617.
- Miesowicz, M., (1936), Der Einfluß des magnetischen Feldes auf die Viskosität der Flüssigkeiten in der nematischen Phase, *Bull. Acad. Pol.*, **A**, 228.
- N.N., (1995), Bedienungsanleitung des Rheotens-Auswertungsprogramms **EXTENS**.
- N.N., (1995), unveröffentlichte Mitteilung der Ticona GmbH.
- Nguyen, T. N., Geiger, K. und Walther, T., (1999), Das Fließverhalten von LCP-Schmelzen und seine Auswirkungen auf Morphologie und mechanische Eigenschaften von Spritzgießteilen, **16. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium**, 5.3, 1.
- Nguyen, T. N., Geiger, K. und Walther, T., (2000), Flow Behavior of LCP Melts and Its Influence on Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded Parts, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, (7), 1643.

Nityananda, R. and Ranganath, G. S., (1979), Disclinations and their Radial Forces of Interaction in Elastically Anisotropic Nematic Liquid Crystals, **Proceeding of the International Liquid Crystal Conference**, Bangalore, 205.

Noël, C., (1985), Structure and Characterization of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers **Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers**, Ed. L. Lawrence Chapoy, Elsevier Applied Science Publishers, London, 135.

Noël, C., (1988), Synthesis, Characterization and Recent Developments of Liquid Crystalline Polymers, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **22**, 95.

Noël, C., Laupetre, C., Friedrich, C., Fayolle, B. and Bosio, L., (1984), Synthesis and mesomorphic properties of a new thermotropic liquid-crystalline "backbone" copolyester Polymer, **25**, 808.

Onogi, S. and Asada, T., (1980), Rheology and Rheo-Optics of Polymer Liquid Crystals, **VIII. Intern. Rheol. Congr., Vol. 1: Principles**, Naples, 127.

Onsager, L., (1949), The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles, *Annals New York Academy of Science*, **51**, 627.

Oseen, C. W., (1925), Beiträge zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten, *Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik*, **19A**, (9), 1.

Oseen, C. W., (1929), Die anisotropen Flüssigkeiten, Tatsachen und Theorien, *Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie*, **20**, (2), 1.

Ostwald, W., (1925), Über die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme, *Kolloid Z.*, **36**, 99.

Pluta, M., (1993), **Advanced Light Microscopy**, Vol. 3: Measuring Techniques, Elsevier, PWN Polish Scientific Publishers, Warszawa.

Poenaru, V. and Toulouse, G., (1977), The Crossing of Defects in Ordered Media and the Topology of 3-Manifolds, *J. de Physique*, **38**, 887.

Ranganath, G. S., (1979), Angular Forces between Disclinations in Elastically Anisotropic Nematic Liquid Crystals, **Proceeding of the International Liquid Crystal Conference**, Bangalore, 213.

Ranganath, G. S., (1982), Twist Disclinations in Elastically Anisotropic Nematic Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **87**, 187.

Ranganath, G. S., (1983), Energetics of Disclinations in Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **97**, 77.

Russ, R., (1992), **Einfluss der mechanischen Vorgeschichte auf die rheologischen Eigenschaften von LCP-Schmelzen**, unveröffentlichte Studienarbeit, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart.

Schopohl, N. and Sluckin, T. J., (1987), Defect Core Structure in Nematic Liquid Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, (22), 2582.

Shin, B. Y. and Chung, J., (1988), Interfacial effects on the viscosity and the morphology of a thermotropic liquid crystalline polymer, *Polymer Bulletin*, **20**, 399.

Sun, Z. M. and Kléman, M., (1984), Measurement of the Three Elastic Constants and the Shear Viscosity  $\gamma_1$  in a Main-Chain Nematic Polymer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **111**, 321.

Thienel, P., (1980), **Formteilgestaltung werkstoffgerecht, das Spritzgießteil**, VDI-Verlag.

Toulouse, G., and Kléman, M., (1976), Principles of a Classification of Defects in Ordered media, *J. de Physique Lett.*, **37**, 149.

Trebin, H. R., (1982), The topology of non-uniform media in condensed matter physics, *Advances in Physics*, **31**, (3), 195.

Tseng, H. C., Dayton, L. S. and Finlayson, B. A., (1972), Application of the Continuum Theory to Nematic Liquid Crystals, *The Physics of Fluids*, **15**, (7), 1213.

Vertogen, G. and de Jeu, W. H., (1988), **Thermotropic Liquid Crystals**, Fundamentals, Springer Verlag, Berlin.

Vortmeyer, D., (1991), Strahlung technischer Oberflächen, **VDI-Wärmeatlas**, VDI-Verlag, Ga 1-10.

Wagner, M. H., (1988), **Strömungsmechanik**, Vorlesungsmanuskript, Universität Stuttgart.

Wagner, M. H., (1989), Einfluss von Temperatur, Druck, Molmasse, Molmasseverteilung und Verzweigungsstruktur auf das Fließverhalten von Polymerschmelzen, **Rheologie in der Kunststofftechnik**, Technische Akademie Esslingen, (4.2), 1.

Wagner, M. H., Collignon, B. and Verbeke, J., (1996), Rheotens-mastercurves and elongational viscosity of polymer melts, *Rheol. Acta*, **35**, 117.

Wagner, M. H., and Geiger, K., (1997), The role of the orientation tensor in the rheology of flexible polymers, *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 703.

Wagner, M. H., Ixner, T. and Geiger, K., (1997), A note on the melt strength of liquid crystalline polymer, *J. of Rheology*, **41**, (5), 1087.

Wilson, T. S. and Baird, D. G., (1992), Transient elongational flow behavior of thermotropic liquid crystalline polymers, *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, **44**, 85.

Wissbrun, K. F. and Griffin, A. C., (1982), Rheology of a Thermotropic Polyester in the Nematic and Isotropic States, J. of Polym. Sci., Polymer Physics Edition, **20**, 1835.

Wissbrun, K. F., (1985), Rheology of Rod-like Polymers in the Liquid Crystalline State, J. of Rheology, **25**, (6), 619.

Wissbrun, K. F., Kiss, G. and Cogswell, F. N., (1987), Flow Behavior of a Thermotropic Liquid Crystal Aromatic Copolyester, Chem. Eng. Comm., **53**, 149.

Wolff, R., (1990), **Der Rheotensversuch als Wareneingangskontrollverfahren**, Dissertation, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart.