Untersuchungen zum Mischungsverhalten von flüssigkristallinen Polyurethanen mit herkömmlichen Polyurethanen und mit Vinylchloridpolymeren

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Raimund Dany

Von der Fakultät III Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. Juni 2006

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. M. H. Wagner
Gutachter: Prof. Dr. G. Hinrichsen
Gutachter: Prof. Dr. J. Springer

Berlin 2006

(D83)

Danksagung

Diese Arbeit kam mit Unterstützung vieler Personen zustande, denen ich an dieser Stelle danken möchte:
Herrn Prof. Dr. Georg Hinrichsen und Herrn Dr. habil. Joachim Gähde danke ich für die interessante Themenstellung und die konstruktive Betreuung der Arbeit. Dankbar bin ich Herrn Prof. Dr. Hinrichsen in besonderem Maße für seine Anstöße, durch die diese Arbeit letztendlich doch zur Veröffentlichung gelangte. Herrn Dr. Gähde möchte ich zudem für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes im Zentrum für Makromolekulare Chemie (ZMC) bzw. im Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA) danken.
Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Pohl für ihre Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Mit Frau Dr. Mix und Herrn Dr. Goering habe ich viele hilfreiche Gespräche geführt.
Am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe führten Herr Hausel die dielektrischen Messungen und Herr Houdeau die Schmelz-Mischungen an der Mini-Mischanlage durch . Beide haben einen Teil der Röntgenbeugungsmessungen ausgeführt, ebenso Herr Mentese, Herr Kröpke und Frau Scanelli. Frau Schmidt sei für die organisatorische Unterstützung gedankt.
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung.
Danken möchte ich an dieser Stelle meiner Frau für ihre Liebe und Unterstützung.

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurden Mischungs- und Phasenverhalten sowie die mechanischen Eigenschaften von Mischungen von nichtsegmentierten (LCPU) und segmentierten (SLCPU) flüssigkristallinen Polyurethanen mit herkömmlichen Polyurethanen und mit Vinylchloridpolymeren untersucht. Als mesogene Komponente im flüssigkristallinen Polyurethan wurde 4,4'-Bis(ω-hydroxyhexoxy)biphenyl eingesetzt, als Diisocyanat 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) sowie in den Mischungen mit den Vinylchloridpolymeren auch 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Die segmentierten flüssigkristallinen Polyurethane enthielten Weichsegmente aus Polybutylenadipat.

Nach der Herstellung über die Lösung wurde keine Mischbarkeit des LCPU bzw. des Hartsegments des SLCPU mit den herkömmlichen Polymeren beobachtet. Nach Erhitzen der Mischungen über die Kristallitschmelzpunkte und raschem Abkühlen kam es jedoch zu partieller Mischbarkeit mit herkömmlichen MDI-Polyurethanen mit kurzem Weichsegment (M_n = 600 g/mol). In den Mischungen des LCPU mit Vinylchloridpolymeren zeigte sich nach Erhitzen und raschem Abkühlen ein überproportional hoher Anteil an LC-Glas-Phase.

Kurze (M_n = 600 g/mol) Weichsegmente der SLCPU sind mit den Vinylchloridpolymeren partiell mischbar, längere vollständig. Auch mit Weichsegmenten herkömmlicher MDI-Polyurethane sind die SLCPU-Weichsegmente vollständig mischbar, mit den herkömmlichen TDI-Polyurethane nur, wenn das herkömmliche TDI-Polyurethan weniger Urethan- als Estergruppen enthält.

Schon geringe Anteile von LCPU führen zu einer erhöhten Sprödigkeit der Mischungen. Hingegen kommt es in den Mischungen eines SLCPU mit TDI-Polyurethanen zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit, in den Mischungen mit MDI-Polyurethanen zu einer Erhöhung der Reißdehnung.

Abstract

In this work the miscibility, phase behaviour and mechanical properties of blends of nonsegmented (LCPU) and segmented (SLCPU) liquid crystalline polyurethanes with conventional polyurethanes and vinyl chloride polymers were studied. The mesogenic component of the liquid crystalline polyurethanes was 4,4‘-bis(6-hydroxyhexoxy)biphenyl, the diisocyanate 2,4-tolylene diisocyanate (TDI) and in the blends with vinyl chloride polymers also 4,4’-diphenyl methane diisocyanate (MDI). The soft segments were composed of poly(butylene adipates).

After solution blending no miscibility of the LCPU or the SLCPU hard segment with the common polymers was observed. However, when the blend was heated above the crystallite melting temperature and cooled down rapidly partial miscibility with short (M_n = 600 g/mol) soft segments of conventional MDI polyurethanes was observed. Blends of LCPU and vinyl chloride polymers showed a disproportionately high portion of liquid crystal glass phase .

Short (M_n = 600 g/mol) soft segments of the SLCPUs are partially miscible with vinyl chloride polymers, longer soft segments are completely miscible. The SLCPU soft segment is also completely miscible with the soft segments of the MDI polyurethanes. Complete miscibility with the conventional TDI polyurethanes can only be accomplished when the conventional polyurethane contains less urethane than ester groups.

Even small portions of LCPU in the blends lead to an increase of brittleness. Blends of SLCPU with TDI polyurethanes, however, show a higher than proportional increase of tensile strength, blends with MDI polyurethanes a higher than proportional increase of elongation at break.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung..... 1

2. Ziel der Untersuchungen..... 2

3. Erkenntnisstand..... 3

3.1. Grundlagen der Mischung von Polymeren und Copolymeren.....3

3.2. Flüssigkristalline Polymere und ihre Blends..... 11

3.3. Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen.....13

4. Experimentelles.....23

4.1. Bezeichnungen für die Polyurethane..... 23

4.2. Probenherstellung 24

5. Ergebnisse und Diskussion.....29

5.1. Die Mischungssysteme.....29

5.2. Mischungssystem A1: LCPU mit Vinylchloridpolymeren.....30

5.3. Mischungssystem B1: SLCPU mit Vinylchloridpolymeren.....45

5.4. Mischungssystem A2: LCPU mit TDI-PUR.....57

5.5. Mischungssystem B2: SLCPU mit TDI-PUR.....68

5.6. Mischungssystem A3: LCPU mit MDI-PUR.....77

5.7. Mischungssystem B3: SLCPU mit MDI-PUR.....86

6. Zusammmenfassung und Ausblick.....96

7. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....99

8. Anhang: Dielektrische Messungen.....101

9. Literaturverzeichnis.....103

1. Einleitung

Eine der bedeutendsten Methoden, neue polymere Materialien zu gewinnen, die bestimmte Kombinationen von Eigenschaften (einschließlich Bearbeitbarkeit und Kosten) aufweisen, liegt darin, Polymere zu mischen[1,2].

Nur in wenigen Fällen sind Polymere auf molekularer Ebene mischbar. Teilweise ist dies jedoch auch gar nicht erwünscht, wie beispielsweise dann, wenn geplante Eigenschaften der Ausgangsstoffe nur bei Erhalt separierter Phasen auch in der Mischung noch erhalten bleiben. Damit die Mischung in diesem Fall gute mechanische Eigenschaften erhält, müssen die separierten Phasen ausreichend miteinander verbunden und möglichst fein verteilt sein. Dies kann durch einen hohen Grad an Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen den Polymeren erreicht werden oder durch die Verwendung von segmentierten Copolymeren, deren eines Segment mit dem anderen Polymer verträglich ist. Mischbarkeit und Morphologie von Polymermischungen werden nicht nur durch die Thermodynamik, sondern auch durch die Kinetik und die Viskosität der beteiligten Polymere sowie durch die Mischungsbedingungen bestimmt.

In zunehmendem Maß werden Mischungen aus herkömmlichen thermoplastischen Polymeren mit flüssigkristallinen Polymeren interessant[3]. Zwar verfügen flüssigkristalline Polymere über ganz besondere Eigenschaften (s. Kapitel 3.2), sie sind aber auch verhältnismäßig teuer, so daß durch das Zumischen von Massenpolymeren nicht nur die Eigenschaften variiert, sondern auch die Kosten gesenkt werden können. Viele flüssigkristalline Polymere werden herkömmlichen Thermoplasten beigemischt, um deren E-Modul und Festigkeit zu erhöhen. Oft kann dabei auch eine Verringerung der Viskosität und dadurch eine bessere Verarbeitbarkeit erreicht werden. Rötting und Hinrichsen haben dazu eine Übersicht verfaßt[4].

2. Ziel der Untersuchungen

Am Beispiel von Blends aus flüssigkristallinen Polyurethanen mit herkömmlichen Polyurethanen bzw. Vinylchloridpolymeren sollte das Mischungsverhalten von Polymeren untersucht werden, die gleichzeitig starr und wasserstoffbrückenbildend sind. In die Untersuchungen auf Mischbarkeit und Morphologie wurden sowohl ein reines flüssigkristallines Polyurethan als auch entsprechende segmentierte Copolymere mit einbezogen, deren eines Segment als mischbar mit den eingesetzten herkömmlichen Polymeren angesehen wird. Es wurde der Einfluß der Struktur des flüssigkristallinen Polyurethans und seiner Mischungspartner sowie der Einfluß der Verarbeitungsbedingungen und der thermischen Vorgeschichte auf das Mischungsverhalten bei verschiedenen Mischungszusammensetzungen betrachtet.

Im einzelnen waren zu untersuchen:

- Mischbarkeit des flüssigkristallinen Polyurethans bzw beider Segmente des Copolymeren mit den Vinylchloridpolymeren;
- Mischbarkeit des flüssigkristallinen Polyurethans bzw. beider Segmente des Copolymeren mit beiden Segmenten der herkömmlichen Polyurethane sowie der Segmente der Copolymere untereinander;
- Einfluß des Mischens auf die Ausbildung von flüssigkristallinen und kristallinen Domänen und deren Struktur und schließlich auf die sich ergebenden mechanischen Eigenschaften der Blends.

Vor dem Hintergrund der besonderen Eigenschaften flüssigkristalliner Polymerer wurde erwartet, auch in den Blends eigenständige flüssigkristalline Domänen zu erhalten, also eine Unmischbarkeit des flüssigkristallinen Polyurethans mit den herkömmlichen Polyurethanen bzw. den Vinylchloridpolymeren. Andererseits sollte partielle Verträglichkeit der Mischungspartner bestehen, insbesondere bei den segmentierten flüssigkristallinen Polyurethanen wurde Mischbarkeit des nichtflüssigkristallinen Segmentes mit den herkömmlichen Polymeren erwartet.

3. Erkenntnisstand

3.1. Grundlagen der Mischung von Polymeren und Copolymeren

Beim Mischen von Polymeren kann sowohl Mischbarkeit der Komponenten angestrebt werden als auch Unmischbarkeit oder partielle Mischbarkeit.

Thermodynamisch betrachtet, wird die Mischbarkeit von Stoffen – also auch von Polymeren – von der Änderung der Freien Enthalpie beim Mischen ΔG_{mix} bestimmt.

$$\Delta G_{mix} = - T\Delta S_{mix} + \Delta H_{mix}, \qquad (1)$$

mit ΔH_{mix} = Enthalpieänderung beim Mischen, ΔS_{mix} = Entropieänderung beim Mischen und T = absolute Temperatur.

Mischbarkeit ist nur gegeben, wenn die Änderung der freien Enthalpie beim Mischen negativ ist. Diese Bedingung ist aber für vollständige Mischbarkeit nicht hinreichend. Es können 'Mischbarkeitslücken' auftreten (s. das lokale Maximum in Abbildung 3.1-1), das heißt, die Ausgangsstoffe sind nur in bestimmten Verhältnissen mischbar. Das System kann beim Mischen mehr Energie freisetzen, indem es in zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung zerfällt (partielle Mischbarkeit). Als zusätzliche Bedingung für vollständige Mischbarkeit muß also noch gelten, daß die Änderung der freien Energie über den gesamten Bereich der Mischungszusammensetzung kein lokales Maximum besitzt.

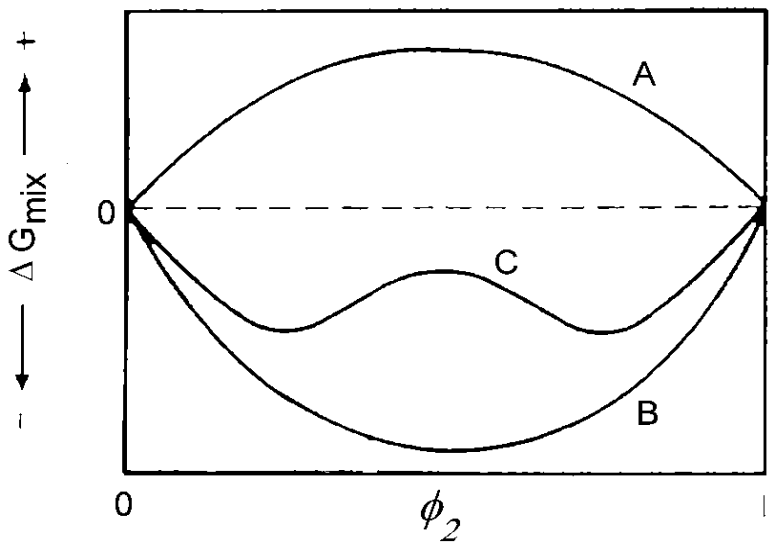


Abbildung 3.1-1: Freie Mischungs-Energie für zweikomponentige Blends[5]
A: unmischbar, B: vollständig mischbar, C: partiell mischbar

Vollständige thermodynamische Mischbarkeit hat somit zwei Bedingungen[5,6]:

$$\Delta G_{mix} < 0 \qquad (2)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_i^2}\right]_{T,p} > 0. \qquad (3)$$

Dabei ist Φ_i der Volumenanteil der Komponente i an der Mischung.
In der Flory-Huggins-Theorie[7,8] (FH-Theorie) werden die beiden Teile der Freien Enthalpie getrennt betrachtet und mittels einer Gittertheorie bestimmt. Es wird angenommen, daß jeder Platz dieses Gitters von genau einem Teilchen (z.B. einer „Monomereinheit“) besetzt ist.
Bei der Berechnung des entropischen Anteils der Mischungsenthalpie bleibt die Wechselwirkung der Teilchen untereinander unberücksichtigt. Die Entropie S ergibt sich dann aus der Anzahl Ω der möglichen Teilchen-Anordnungen zu $S = k_B \ln \Omega$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Für die ideale Mischung zweier Monomere kann man die molare Entropie S berechnen: $S = -R(\Phi_1 \ln \Phi_1 + \Phi_2 \ln \Phi_2)$, wobei R die Gaskonstante ist. Bei der Mischung zweier Polymere wird die Anzahl der Gitterplätze, die eine Monomereinheit einnehmen kann, durch die chemische Bindung an die nächste Monomereinheit reduziert und die Anzahl der möglichen Teilchenanordnungen wird mit steigendem Polymerisationsgrad deutlich geringer:

$$\Delta S_{mix} = -R\left(\frac{\Phi_1 \ln(\Phi_1)}{N_1} + \frac{\Phi_2 \ln(\Phi_2)}{N_2}\right) \qquad (4)$$

R = Gaskonstante, N_i = Polymerisationsgrad des Polymers i,

Φ_i = Volumenanteil von Polymer i

In die Berechnung der Mischungsenthalpie nach Flory-Huggins wird nur die Wechselwirkung zwischen den direkt benachbarten Monomereinheiten der beiden Polymere einbezogen. Die molare Mischungsenthalpie beträgt dann:

$$\Delta H_{mix} = RT\,\Phi_1 \Phi_2 \chi_{12} \qquad (5)$$

R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, $\chi = z\varepsilon/kT$ = Wechselwirkungsparameter (z = Koordinationszahl des Gitters, ε = charakteristische Energie der Wechselwirkung der beiden Polymere, k = Boltzmann-Konstante).

Die FH-Theorie macht einige sehr grobe Annahmen. Durch Monte-Carlo-Simulationen konnten Sariban und Binder[9,10] nachweisen, daß der Wechselwirkungsparameter χ von der Konzentration und der Kettenlänge der Mischungspartner abhängig ist. Auch kann χ entropische Anteile enthalten[11]. Moderne Theorien der Mischbarkeit (sofern sie sich nicht auf molekularer Mechanik gründen) gehen dennoch von der FH-Theorie aus, und zwar mit einer erweiterten Definition des Wechselwirkungsparameters χ oder zusätzlichen Thermen in ΔH_{mix}.

Die Mischungsentropie ist nach der Flory-Huggins-Theorie immer positiv (ϕ_1, $\phi_2 < 1$, dadurch $\ln \phi_i < 0$), aber wegen hoher Polymerisationsgrade ist der Beitrag der Mischungsentropie zur Freien Energie der Mischung nur gering, so daß die Mischbarkeit zweier Polymere über die Mischungsenthalpie bestimmt wird, also durch den Wechselwirkungsparameter χ. Dieser ist für die meisten Polymer-Paare positiv[5], wenn keine der im folgenden genannten Voraussetzungen vorliegt.

Der Wechselwirkungsparameter kann negativ sein, wenn

a) in der Mischung spezifische molekulare Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen[12]) vorliegen;
b) eines der beiden Polymere 'sich selbst abstößt'[13,14]. Dies kann bei alternierenden oder statistischen Copolymeren der Fall sein. In der Mischung wird die gegenseitige 'Abstoßung' der beiden Gruppen des Copolymers abgefangen;
c) die Polymerketten bei gegenseitiger Nachbarschaft eine größere Freiheit für interne Rotationen haben ('entropische Mischbarkeit')[15;]
d) eine dritte, mit beiden Polymeren mischbare Komponente zugegeben wird[14]. Dies muß nicht unbedingt zur Mischbarkeit führen[16]. Das Blend kann trotz der dritten Komponente unmischbar bleiben oder es kommt nur zu einer erhöhten Adhäsion zwischen den beiden Phasen[17,18,19,20] ('Kompatibilisierung'), was vor allem auftritt, wenn die dritte Komponente ein Blockcopolymer ist.

Sowohl $T\Delta S$ als auch ΔH sind temperaturabhängig. So ist für Mischungen, die aufgrund eines negativen Wechselwirkungsparameters mischbar sind, der Mischvorgang ein exothermer Vorgang. In diesem Fall sagt die Thermodynamik bei steigen-

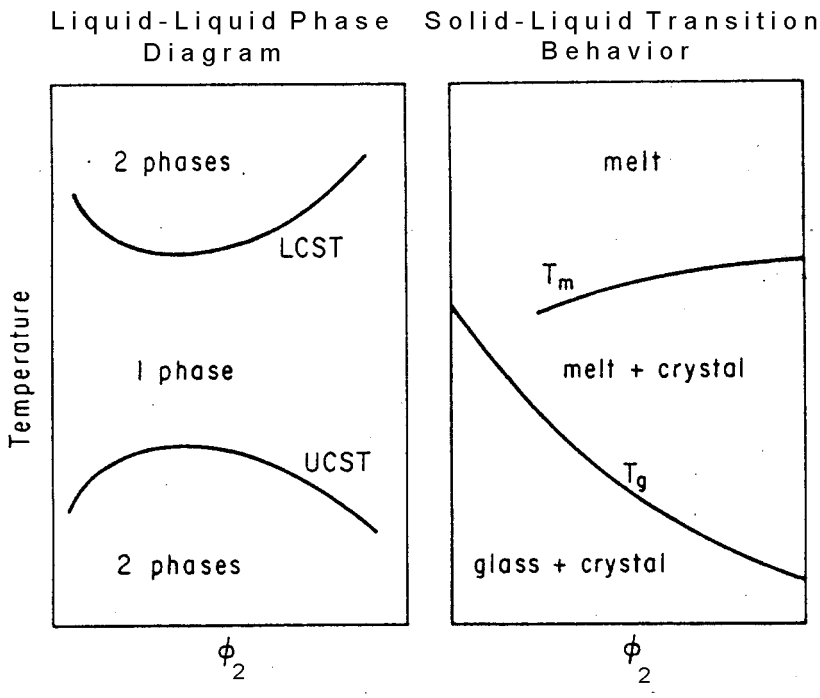


Abbildung 3.1-2: Mögliches Phasenverhalten von Polymer-Blends in Abhängigkeit von Mischungszusammensetzung und Temperatur[5]

der Temperatur eine Entmischung voraus (LCST = lower critical solution temperature, s. Abbildung 3.1-2). Umgekehrt ist für unmischbare Polymere mit positivem Wechselwirkungsparameter bei steigender Temperatur mit Mischbarkeit zu rechnen (UCST = upper critical solution temperature, s. Abbildung 3.1-2).

Für Blends niedermolekularer Polymere wird dieses Verhalten oft beobachtet, bei hochmolekularen Polymere jedoch kaum[5]. Für diese liegt die UCST in einem Temperaturbereich, in dem die Polymere nicht mehr stabil sind.

Sind zwei Polymere mischbar, aber eines von beiden liegt (teil-)kristallin vor und der Blend ist dadurch phasenseparіert, so bildet sich beim Aufheizen über die Schmelztemperatur ebenfalls eine Mischung (rechte Seite der Abbildung 3.1-2). Dieser Effekt kann sich mit LCST- oder UCST-Verhalten überlagern, so daß sich komplizierte Phasendiagramme ergeben.

Neben der thermodynamischen Mischbarkeit bestimmt auch die Prozeßführung, ob bei einer bestimmten Temperatur eine Mischung vorliegt oder nicht: Die extrem geringe Kettenmobilität bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g erlaubt es, von Polymeren, die erst oberhalb einer bestimmten Temperatur mischbar sind, auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen Mischungen zu erhalten, indem die

Temperatur des einphasigen Polymergemischs hinreichend schnell unter T_g gekühlt („abgeschreckt“) wird, so daß die Phasentrennung nur „unendlich langsam“ ablaufen kann.

Polymere, die vollständig gemischt sind, haben gemeinsame physikalische Eigenschaften, wie z.B. eine einheitliche Glastemperatur. Im Umkehrschluß wird in vielen Fällen das Vorhandensein einer einheitlichen Glastemperatur in einer Mischung von Polymeren, die unterschiedliche Ausgangs-Glastemperaturen haben, als wichtigstes Merkmal für die Mischbarkeit dieser Polymere betrachtet[5]. Jedoch sind in diesem Fall die Polymere nicht unbedingt auf molekularer Ebene gemischt[21], sondern möglicherweise nur sehr fein ineinander dispergiert: Polymer-Blends zeigen einen einheitlichen Glasübergang, wenn sie zwar aus unterschiedlichen Domänen bestehen, deren Durchmesser jedoch kleiner als d_d ist[22,23], wobei d_d zwischen 20 und 150 Å liegt. In der Praxis reicht dieses Kriterium aus, um von einer Mischung sprechen zu können, da viele physikalische Eigenschaften des Blends dann ebenfalls einheitlich sind. Auch in der vorliegenden Arbeit wird die Glasübergangstemperatur als Mischbarkeitskriterium verwendet.

Die im folgenden angegebenen Formeln zur Berechung und Voraussage der Glastemperatur von Polymerblends fußen auf dem Ansatz, daß der Übergang zwischen flüssigem Zustand und Glaszustand (Glasübergang) ein thermodynamischer Übergang zweiter Ordnung ist, und daß eine einheitliche Glastemperatur in den Blends ein Zeichen für thermodynamische Mischbarkeit ist.

Ist der Glasübergang ein thermodynamischer Übergang zweiter Ordnung, dann müssen die Enthalpien im flüssigen und Glaszustand bei T_g gleich groß sein ($H^{flüssig}(T_g) = H^{glas}(T_g)$). Durch Nutzung der FH-Theorie läßt sich der Sprung der Mischungsenthalpie ($\Delta H_{mix} = H_{ges} - \sum H_i$) am Glasübergang ($\Delta H^l{}_{mix} - \Delta H^g{}_{mix}$) aus den Wärmekapazitätssprüngen ΔC_p der Ausgangsstoffe bei deren Glasübergang bestimmen[24,25,26,27,28]. Auch die Änderung des Wechselwirkungsparameters χ der FH-Theorie am Glasübergang kann berechnet werden, wenn man annimmt, daß die Gesamt-Entropie ΔS_{mix} der Mischung bei der Glasübergangstemperatur ebenfalls stetig verläuft[24,29]. Nimmt

man ferner an, daß ΔC_p temperaturunabhängig ist, so erhält man die Couchman-Gleichung[30]:

$$\sum_i w_i \Delta C_{pi} \ln\left(\frac{T_g}{T_{gi}}\right) = 0 \qquad (6)$$

Dabei ist w_i der Masseanteil der Komponente i, T_{gi} deren Glasübergangstemperatur, ΔC_{pi} die Änderung der Wärmekapazität der Komponente i bei T_{gi} und T_g die Glasübergangstemperatur der Mischung.

Einige andere Gleichungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Mischungen können als Ableitungen der Couchman-Gleichung betrachtet werden. Unter Annahme verschiedener Vereinfachungen erhält man:

- die Gordon-Taylor-Gleichung[31,32]

$$\sum_i w_i \Delta C_{pi}\left(T_{gi} - T_g\right) = 0 \quad , \qquad (7)$$

  Für zweikomponentige Mischungen kann Gleichung (7) umgeformt werden zu

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \qquad (8)$$

  mit dem empirisch zu bestimmenden Parameter $k = \Delta C_{p2}/\Delta C_{p1}$ als Mischbarkeitsmaß (k=1: vollständige Mischbarkeit, k=0: Unmischbarkeit).

- Daraus erhält man im Fall k = 1 die lineare Mischungsregel,

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad , \qquad (9)$$

- und die Fox-Gleichung[33]

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i w_i \frac{1}{T_{gi}} \quad , \qquad (10)$$

- Utracki[23] verwendet Gleichung (6) für zweikomponentige Systeme in der semiempirischen Form

$$w_1 \ln\left(\frac{T_g}{T_{g1}}\right) + k w_2 \ln\left(\frac{T_g}{T_{g2}}\right) = 0 \quad , \qquad (11)$$

wobei der zu bestimmende Parameter k ein Maß für die Mischbarkeit ist (k ≈ 1: vollständige Mischbarkeit, k≤0,3: Phasenseparation).

- Im Fall vollständiger Mischbarkeit (k = 1) ergibt sich daraus wiederum die zuvor schon von Pochan et al.[34] verwendete Gleichung

$$T_g = w_1 \ln T_{g1} + w_2 \ln T_{g2} \quad . \qquad (12)$$

Obwohl die Couchman-Gleichung und ihre Ableitungen sehr häufig und mit Erfolg angewendet werden, gibt es Kritik[35]. So sind die Grundannahmen eines stetigen Verlaufs von ΔH_{mix} und ΔS_{mix} am Glasübergang falsch[24]. Wang et al.[36] haben nachgewiesen, daß die Glastemperatur der Mischung deutlich **über** der sich aus der linearen Mischungsregel ergebenden liegen kann, was sich aus der Couchman-Gleichung nicht ableiten läßt. Zwar gibt es noch keine bessere Gleichung für die Voraussage der Glastemperatur T_g der Mischung, aber einige Autoren[24,37] korrelieren die Abweichung ΔT der gemessenen Glasübergangstemperatur von der, die mittels der linearen Mischungsregel (9) berechnet wurde, mit Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Mischungspartnern:

$$\Delta T = T_{g,mix} - (w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}) \qquad (13)$$

$\Delta T \approx 0$	$\Delta T < 0$	$\Delta T \approx +5K$	$\Delta T \approx +20K$
dispersive	Dipol-Dipol-	schwache	starke
Wechselwirkung	Wechselwirkung	H-Bindung	H-Bindung

Für $\Delta T \neq 0$ können die gemessenen Glasübergangstemperaturen oft mit Gleichung (8) korreliert werden, wobei der Parameter *k* von 1 verschieden ist. Dies zeigt, daß die Interpretation von *k* als Mischbarkeitsmaß nur korrekt ist, wenn keine die Mischbarkeit fördernden spezifischen Wechselwirkungen zu erwarten sind. Sonst muß *k* als Maß für die Stärke der spezifischen Wechselwirkung gewertet werden (je stärker diese ist, umso mehr weicht *k* von 1 ab).

In allen bisher aufgeführten Gleichungen ist T_g eine stetig differenzierbare, monotone Funktion der Mischungszusammensetzung. Es gibt jedoch auch Mischungen, bei

denen dies nicht der Fall ist, sondern zwei verschiedene Kurven den T_g-Verlauf in unterschiedlichen Bereichen der Mischungszusammensetzung beschreiben[38,39]. Die beiden Kurven treffen bei einer kritischen Temperatur T_c zusammen[I]. Für $T_g \geq T_c$ gilt die Couchman-Gleichung, für $T_c \geq T_g$ nach Braun und Kovacs[40]

$$T_g = \frac{\phi_2 f_{g2} + g\phi_1\phi_2}{\phi_1 \Delta a_1}, \qquad (14)$$

wobei g im allgemeinen als Fit-Parameter verwendet wird.

Werden zwei (oder mehr) unterschiedliche Polymere chemisch aneinander gebunden, erhält man Block- oder segmentierte Copolymere, verbindet man Polymer-Grundeinheiten so erhält man alternierende oder statistische Copolymere. Für das Mischungsverhalten der Komponenten eines Copolymers gilt im Prinzip das gleiche wie für Polymer-Blends, modifiziert durch die erzwungene räumliche Nähe der Komponenten[41,42].

Die Gordon-Taylor-Gleichung (7) ist zur Voraussage der Glasübergangstemperatur von phasengemischten Copolymeren entwickelt worden. Kaplan[22] verwendet zu diesem Zweck die Fox-Gleichung (10).

[I] für $T_{g2} > T_{g1}$ ist $T_c = T_{g2} - \left(f_{g2}/\Delta a_2\right)$. Dabei ist f_{g2} der relative Volumen-Anteil des Polymers 2 am freien Volumen bei $T = T_{g2}$. Δa_1 ist der Unterschied des Volumen-Expansionskoeffizienten zwischen flüssigem und Glaszustand von Polymer 1, Δa_2 entsprechend von Polymer 2.

3.2. Flüssigkristalline Polymere und ihre Blends

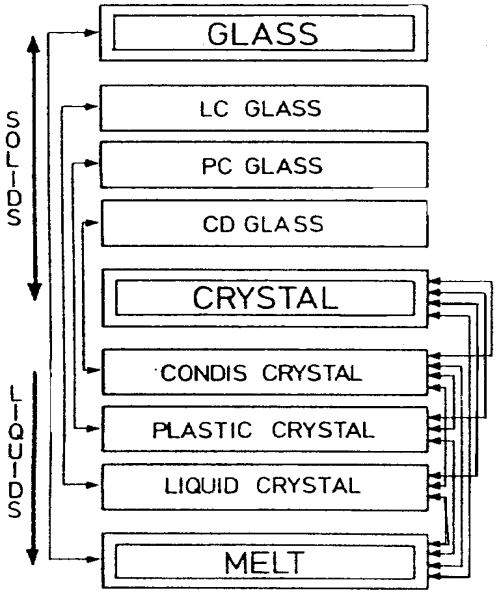


Abbildung 3.2-1: Darstellung der Mesophasen

Zwischen dem kristallinen Zustand, der durch dreidimensionale Positionsfernordnung und Richtungsfernordnung charakterisiert ist und der isotropen Schmelze (Flüssigkeit), bei der keinerlei Fernordnung mehr auftritt, existieren bei manchen Stoffen auch Zwischenstufen (Mesophasen), die nur Richtungsfernordnung und / oder ein- oder zweidimensionale Positionsfernordnung aufweisen (Abbildung 3.2-1[43]), wie Flüssigkristalle (LC), plastische Kristalle (PC) oder Kondiskristalle (CD). Da diese Mesophasen keine Fernordnung in allen drei Raumrichtungen aufweisen, sind sie flüssig, und können unter Umständen wie Flüssigkeiten auch glasartig erstarren, so daß beispielsweise bei einigen flüssigkristallinen Polymeren eine LC-Glas-Phase existiert.

Der Übergang aus der kristallinen in die flüssigkristalline Phase kann durch Lösung (lyotrope LCs) oder Temperaturerhöhung erfolgen (thermotrope LCs)[II].

Wichtigste Vorraussetzung für Mesomorphie ist eine anisotrope Form (Anisometrie) der Moleküle[44] und eine relativ große Starrheit der Molekül-Struktur. Im allgemeinen sind Mesogene (die eigentlichen Flüssigkristalle) ausgeprägt scheiben- oder stabförmig (diskotisch oder kalamitisch). Die für stabförmige Mesogene wichtigsten flüssigkristallinen Phasen sind in Abbildung 3.2-2 dargestellt.

Baut man Mesogene in Polymere ein, so erhält man flüssigkristalline Polymere (LCPs), deren Eigenschaften[45] wesentlich durch die Anisotropie bestimmt sind. Der Einbau kann in die Polymer-Haupt- oder eine Polymer-Seitenkette erfolgen. Seitenketten-LCPs finden oft aufgrund ihrer anisotropen optischen und elektro-optischen Eigenschaften Anwendung[46,47,48].

[II] Tritt der Übergang in die flüssigkristalline Phase nur beim Abkühlen aus der Schmelze ein, nicht aber beim Aufheizen, so ist das flüssigkristalline Material monotrop

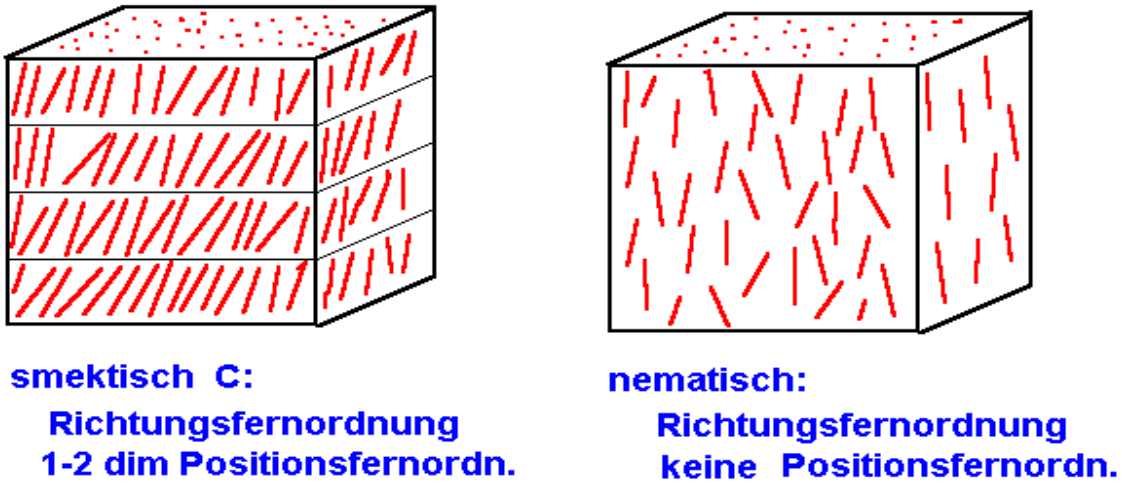


Abbildung 3.2-2: Darstellung der LC-Phasen stabförmiger Moleküle

Hauptketten-LCPs zeigen hohe Brand- und chemische Widerstandsfähigkeit und sehr geringe Permeabilität von Wasser[49] und zeichnen sich durch niedrige Schmelzviskosität und im festen Zustand durch hohen Modul und hohe Zugfestigkeit[45,50] (in der Vorzugsrichtung) aus. Auch besitzen sie oft verhältnismäßig niedrige (teilweise negative) thermische Ausdehnungskoeffizienten[51].

Zur Modifizierung der Eigenschaften der LCPs werden Blends mit herkömmlichen Polymeren hergestellt, wodurch sich auch die hohen Kosten[III] der LCPs in den hergestellten Produkten nicht mehr so stark bemerkbar machen. Thermotrope hauptkettenflüssigkristalline Polymere werden (ähnlich wie z.B. Glasfasern) thermoplastischen Polymeren zur Verstärkung zugesetzt (In Situ Composites[52,53]), wobei im Gegensatz zur Zugabe von Glasfasern eine Absenkung der Schmelzviskosität und damit eine Verbesserung der Bearbeitbarkeit in den Blends erreicht werden kann. Voraussetzung zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften der Blends ist Unmischbarkeit der LC-Phase bei starker Wechselwirkung an der Phasengrenze[52].

In einzelnen Fällen[54] werden bei geringer LCP-Konzentration im Blend (≤10%) Moduli und Zugfestigkeiten gemessen, die deutlich höher liegen, als nach der Mischungsregel vorausgesagt. Dieser Effekt wird partieller Mischbarkeit zugeschrieben[55].

[III] 1995 oberhalb von 11 €/kg

3.3. Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen

3.3.1. Herkömmliche Polyurethane (PUR)

Isocyanate reagieren mit allen Gruppen, die „austauschbare H-Atome“ enthalten[56,57]. Die Reaktion mit einem Alkohol führt zur Bildung der Urethan-Gruppe:

$$R_1–N=C=O + R_2–OH \rightarrow R_1–NH–CO–O–R_2$$

Durch Polyaddition von Diisocyanaten mit Diolen entstehen Polyurethane. Im allgemeinen ist die Urethangruppe in der Lage, über das H-Atom Wasserstoffbrücken[IV] auszubilden.

Über eine zweistufige Polyaddition unter Verwendung unterschiedlicher Diole in den Synthese-Schritten erhält man segmentierte Polyurethane (Abbildung 3.3-1), meist mit einem aus einem langkettigen Diol bestehenden „Weichsegment“ (bei Raumtemperatur weich) und einem aus Diisocyanat und einem kurzkettigen Diol („Kettenverlängerer“ = KV) bestehenden „Hartsegment“ (Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur oberhalb der Raumtemperatur).

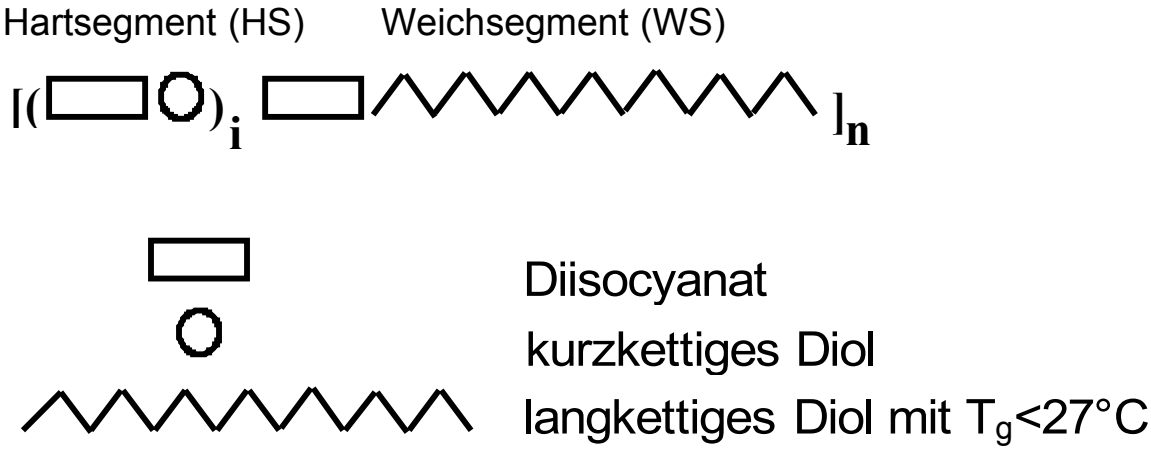


Abbildung 3.3-1: Segmentierte Polyurethane

Durch die Möglichkeit, verschiedene Diisocyanate, Kettenverlängerer oder langket-

[IV] Es wurden aber auch Polyurethane hergestellt und untersucht (C. D. Eisenbach, H. Nefzger in „Multiphase Macromolecular Systems“, B. M. Culbertson (Hg.), S. 339, Plenum, New York 1989), die keine Wasserstoffbrücken eingehen. Durch den Vergleich dieser mit den herkömmlichen Polyurethanen konnten Erkenntnisse über die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen für die Morphologie und Eigenschaften der Polyurethane gewonnen werden.

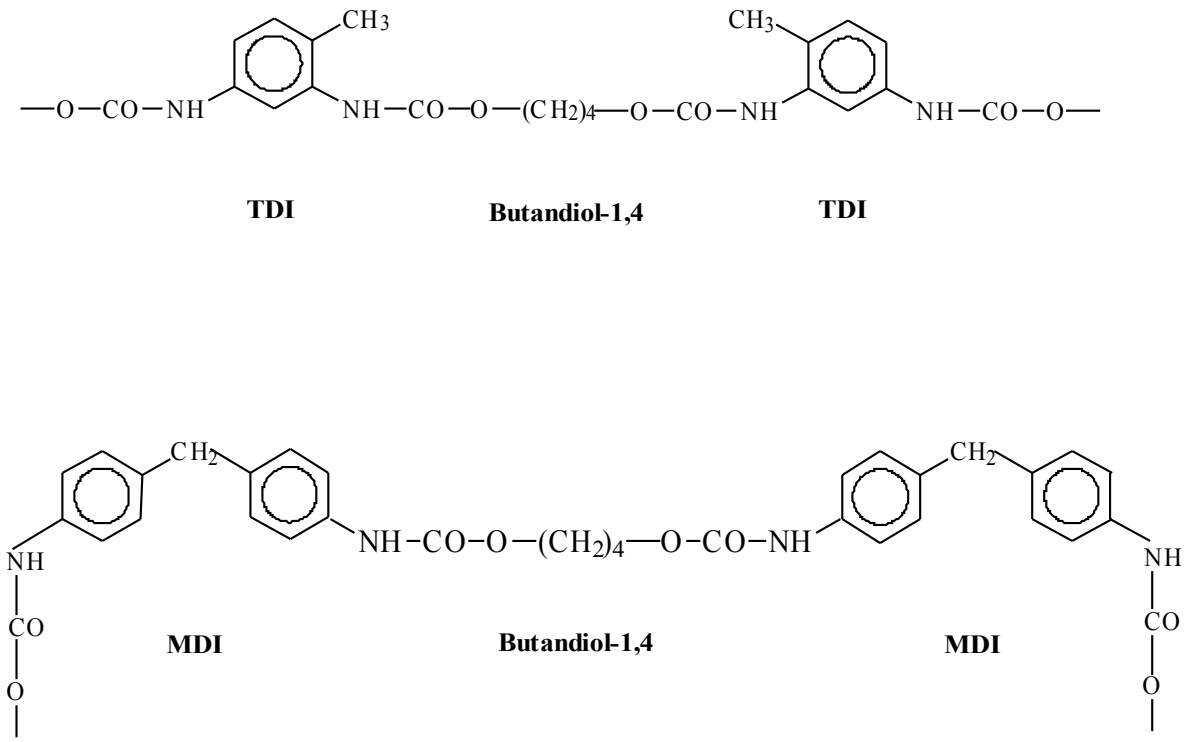


Abbildung 3.3-2: Hartsegemente mit 2,4-TDI und MDI

tige Diole einzusetzen sowie die Länge von Hart- (verschiedene **i** in Abbildung 3.3-1) oder Weichsegment zu variieren, können Polyurethane mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Häufig werden Polyether oder Polyester als Weichsegmente eingesetzt, als Kettenverlängerer sehr oft Butandiol-1,4. Als Diisocyanate kommen oft 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI) oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) zum Einsatz. In Abbildung 3.3-2 sind Beispiele für Hartsegmente aus Butandiol-1,4 und 2,4-TDI bzw. MDI dargestellt.

Wegen der großen, asymmetrisch von der Kette abstehenden Methyl-Gruppe ist das 2,4-TDI-Hartsegment nicht in der Lage zu kristallisieren[V,58]. Dieses Hartsegment wird über Wasserstoffbrücken[59,60,61] an eventuell vorhandene Polyether- und Polyester-Weichsegmente gebunden und bildet mit diesen eine Mischphase. Es wurde keinerlei Kristallisation des Hartsegmentes beobachtet, bei langen Weichsegmenten und geringen Hartsegmentanteilen kann es jedoch zu einer Phasenseparation und Kristallisation des Weichsegmentes kommen[62].

[V] Im Gegensatz zu den zum Vergleich untersuchten Polyurethanen mit 2,6-Toluylendiisocyanat, dessen Isocyanatgruppen symmetrisch zur Methylgruppe stehen.

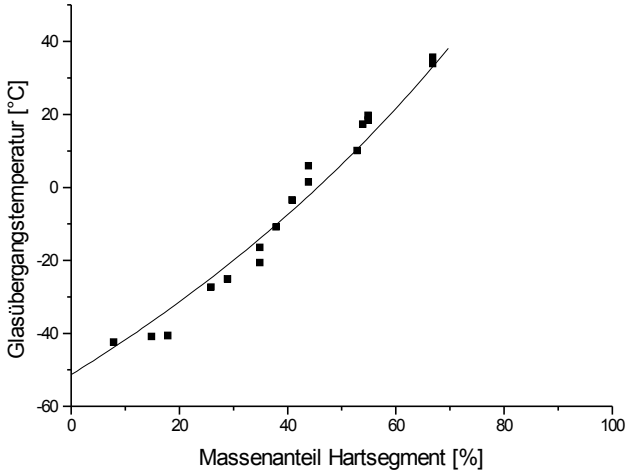


Abbildung 3.3-3: Glasübergangstemperatur von 2,4-TDI-Butandiol-Polyester-Polyurethanen in Abhängigkeit vom Hartsegmentanteil

Eigene differentialkalorimetrische Messungen (Abbildung 3.3-3) beweisen, daß nach Aufschmelzen der Weichsegment-Kristallite und raschem Abkühlen auch bei den zuletzt genannten Polyurethanen nur eine einzige Glasübergangstemperatur und keine Weichsegment-Kristallite zu erkennen sind, also keine Phasenseparation nachzuweisen ist.

Ganz anders stellt sich die Morphologie von MDI-Butandiol-Polyurethanen dar: Bei segmentierten MDI-Polyurethanen (mit Butandiol als Kettenverlängerer, dem mit Abstand am häufigsten untersuchten Fall) liegen Hart- und Weichsegment in zwei weitgehend separierten Phasen vor[63,64,65]. Die Eigenschaften dieser Polyurethane sind Ergebnis dieser Phasenseparation. Die Hartsegmentdomänen sind chemisch an die Weichsegmentphase gebunden und wirken dort als aktives Füllmaterial und physikalische Vernetzungen[66], was zu elastomerem Verhalten der Polyurethane („thermoplastische Elastomere“) führt und deren Zugfestigkeit erhöht[67]. Der Grad der Phasenseparation ist u.a. abhängig vom Hartsegment-Anteil[68], der Hartsegment-Länge[69,70,71] und deren Längenverteilung[67], einer Temperaturbehandlung[71,72] und der Länge des Weichsegmentes[73].

Eine wesentliche Rolle spielt auch die chemische Struktur der Weichsegmente: Bei

Weichsegmenten aus dem Polyester Polytetramethylenadipat (= Polybutylenadipat) wird eine sehr viel intensivere Phasenmischung beobachtet als bei Weichsegmenten aus dem entsprechenden Polyether (Polytetramethylenoxid)[66,74,75]. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Stärke der die Mischbarkeit fördernden Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung zur Urethangruppe[VI].

Die separierten MDI-Butandiol-Hartsegmente sind kristallin[76] und zeigen Polymorphie[76,77]. Neben einer hochgeordneten triklinen[VII] Mikro-Phase[78,79] existiert abhängig von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der Probe eine niedergeordnete Phase. Für beide Phasen wurde bei Temperaturen oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes Mischbarkeit mit einem Polyether-Weichsegment beobachtet[80,81].

3.3.2. Flüssigkristalline Polyurethane (LCPU und SLCPU)

Zusammenfassende Darstellungen zu Synthese und Eigenschaften von haupt- und seitenkettenflüssigkristallinen Polyurethanen sind von Tanaka und Nakaya[82] und von Padmavathy und Srinivasan[83] veröffentlicht worden.

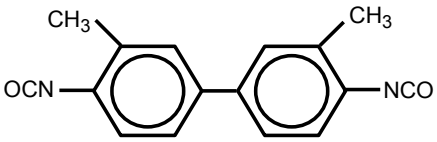
Die ersten nichtsegmentierten hauptkettenflüssigkristallinen Polyurethane (LCPUs) wurden von Iimura et al.[84] synthetisiert, wobei das Diisocyanat (3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyldiyldiisocyanat, s. Abbildung 3.3-4) selber auch die mesogene Gruppe war. Auch Mormann und Brahm[85,86,87,88] verfolgten diesen Ansatz, aber mit mehreren verschiedenen mesogenen Diisocyanaten.

Häufiger wird jedoch die mesogene Gruppe über das Diol in das Polyurethan einge-

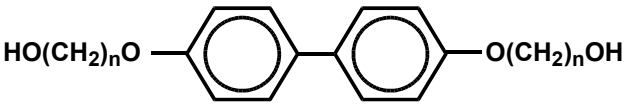
---

[VI] Auch zu den Urethan-Carbonyl[111]- und -C-O-C-Gruppen (J. Bandekar, S. Klima, J. Mol. Struct. 263 (1991), S. 45 u. Spectrochim. Acta 48A(1992), S. 1363) baut das Urethan-NH Wasserstoffbrückenbindungen auf. Diese haben einen geringen Einfluß auf die Morphologie. Die zuvor erwähnten H-Brücken-losen Polyurethane sind ebenfalls phasenseparіert und kristallin. Zeitaufgelöste, simultane SAXS- und FTIR-Messungen während der Polyurethan-Synthese aus den Monomeren (W. Bras et al., Science 267 (1995), S. 996) haben gezeigt, daß erst die Phasenseparation eintritt, die dann durch den Aufbau von H-Brückenbindungen fixiert wird.

[VII] a= 4.92Å, b=5.66Å, c=38.25Å, α=124°, β=104.5°, γ=86°; aufgrund geringer Domänengröße ist die Phase in WAXS-Messungen oft nicht nachzuweisen



3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyldiyldiisocyanat



4,4’-Bis(ω-hydroxyalkoxy)-biphenyl (BHBP)

Abbildung 3.3-4: Beispiele für mesogene Gruppen in flüssigkristallinen Polyurethanen

bracht. Dabei kann bei gleichem Mesogen die Abhängigkeit der Mesophasenbildung vom verwendeten Diisocyanat untersucht werden (so z.B. von Tanaka und Nakaya[89]). Als mesogene Diole wurden beispielsweise Alkylenedi(4ω-hydroxyalkoxy-4-oxybenzoyl)oxy-Benzoat[90], Bi- und Tri-Phenylendiole eingesetzt, deren Phenyle durch Azo-, Oxymethyl-, Imino- oder Nitrilogruppen verbunden sind[91,92,93,94,95] und auch organometallische Komplexe[96]. Die meisten Untersuchungen liegen jedoch zu mesogenen Diolen auf Basis von 4,4’-Bis(ω-hydroxyalkoxy)biphenylen (BHBP) vor, wobei die Länge der Alkoxy-Gruppe variiert. Als Diisocyanat kommen oft Toluylendiisocanate zum Einsatz. Auf Untersuchungen zu Polyurethanen mit dem Mesogen BHBP als Diol wird im folgenden ausführlicher eingegangen.

Bei von Lee et al.[97,98,99] veröffentlichten Untersuchungen an Proben mit 2,5-TDI im LCPU zeigte sich, daß die Phasenübergangstemperaturen mit zunehmender Länge der Alkoxy-Gruppe sinken. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Urethan-Gruppen erwiesen sich als wesentlich für das mesomorphe Verhalten. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen anderer Arbeiten[84,101], bei denen zur Erzielung flüssigkristalliner Eigenschaften die Verringerung des Einflusses von Wasserstoffbrückenbindungen angestrebt wurde.

Ein nichtsegmentiertes LCPU auf Basis von 2,4-TDI und 4,4’-Bis(ω-hydroxyhexoxy)biphenyl (BHHBP) wurde von der Arbeitsgruppe um MacKnight untersucht. Es verhält sich monotrop flüssigkristallin[100]. Die beim Abkühlen aus der Schmelze ent-

stehende mesomorphe Phase ist smektisch[101,102] mit einem aus Röntgenbeugungsmessungen bestimmten Abstand der Ebenen von 12,9 Å. Das Polymer liegt bei Raumtemperatur teilweise als LC-Glas (T_g=85°C) vor. Im Gegensatz zu den von Lee et al.[97] untersuchten LCPUs sind Wasserstoffbrücken-Bindungen nicht notwendig für die Mesophasen-Bildung[103]. Wird statt 2,4-TDI 2,6-TDI verwendet, erhält man ähnliche kristalline und flüssigkristalline Eigenschaften[104,105].

Beim Aufheizen im Differentialkalorimeter werden zwei endotherme Peaks beobachtet, die mit 'threaded' (T_m=157°C) und spherulitischer (T_m=169°C) Morphologie korrelieren[100]. rotspektroskopische Untersuchungen[106,107] zeigen zwei wasserstoffbrükkengebundene Carbonyl-Banden (1699 und 1714 cm^{-1}). Die in Ortho-Stellung zur Methyl-Gruppe des TDI liegende Urethan-Bindung steht aus sterischen Gründen senkrecht zum Phenylring, die para-Urethan-Bindung meist planar dazu. Dadurch existieren zwei Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlicher Energie[108]. Die Möglichkeit der para-Urethan-Bindung, ebenfalls die senkrechte Konformation einzunehmen, hat die Existenz zweier unterschiedlicher kristalliner Strukturen des LCPU zur Folge. Bei Erhitzen der Proben über den Schmelzpunkt sind die wasserstoffbrückengebundene Carbonyl-Banden nicht mehr nachzuweisen.

Der beim erneutem Aufheizen nach dem Abkühlen aus der Schmelze im Differentialkalorimeter oberhalb des Glasübergangs auftretende exotherme Peak signalisiert die Rekristallisation aus dem ungeordneten oder flüssigkristallinen Zustand.

Das beschriebene LCPU mit 2,4-TDI wurde auch als Hartsegment in segmentierten flüssigkristallinen Polyurethanen (SLCPUs) eingesetzt, mit Polytetramethylenoxid[109,110,111,112] sowie mit Polybutylenadipat[113] als Weichsegment. Ähnlich den Ergebnissen bei SLCPUs mit anderen Mesogenen wurde auch dabei ein Absinken der Phasenübergangstemperaturen in den SLCPUs gegenüber den entsprechenden LCPUs festgestellt.

Penczek et al.[114,115,116,117] haben flüssigkristalline Polyurethane aus 4,4'-Bis(ω-hydroxyethoxy)biphenyl, 2,4-TDI und Polytetramethylenoxid-Weichsegmenten untersucht, wobei Weichsegmentgehalt und -länge variiert wurden. Je größer die Weich-

segmentlänge war, desto höher muß der Anteil des mesogenen Diols sein, damit flüssigkristalline Eigenschaften erzielt werden. Bei kleineren Molmassen des SLCPU ist die Mesophase stabiler und die Kristallinität bei Raumtemperatur höher. Mit zunehmender Weichsegmentlänge und abnehmendem Mesogen-Gehalt sinken die Temperaturen der thermischen Übergänge. Auch Tempern wirkt sich auf die Morphologie der SLCPUs aus[118]. Die Temperaturen der thermischen Übergänge variieren mit Temperatur und Dauer des Temperns. Mittels Positronen-Annihilation wurde der Einfluß unterschiedlich langer Alkoxy-Gruppen ("spacer") am Mesogen auf Größe und Verteilung des freien Volumens des Polyurethans bestimmt[119]. Das SLCPU mit dem Polytetramethylenoxid ist enantiotrop[VIII], bildet eine nematische Struktur und liegt auch bei Temperaturen oberhalb des Übergangs nematisch-isotrop (128°C) weitgehend phasenseparіert in Weich- und Hartsegment-Domänen vor. Die Mesophasendomänen sind jedoch so klein, daß im Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung beobachtet werden konnte. Die Verringerung der Phasenübergangstemperaturen des Hartsegments gegenüber dem nichtsegmentierten LCPU ist eine Folge der oligomeren Struktur der Hartdomänen. Bei FTIR-Messungen wurden wiederum zwei unterschiedliche wasserstoffbrückengebundene Carbonylbanden gemessen. Bei elastischer Verformung kommt es zur Orientierung der Moleküle in der nematischen Phase und zur Bildung höher geordneter Strukturen. Zug-Dehnungsmessungen ergeben wegen des geringen LC-Gehaltes bei dem SLCPU mit Weichsegment der Molmasse 2000 g/mol deutlich geringere Festigkeitswerte als bei den SLCPUs mit Weichsegmenten der Molmasse 1000 bzw. 650 g/mol (Zugfestigkeit 8 gegenüber 16 MPa, Reißdehnung 680 gegenüber 1000%).

Wird statt Polytetramethylenoxid Polybutylenadipat als Weichsegment verwendet[113], tritt bei Weichsegment-Molmassen von ca. 1000 und 600 g/mol Mischbarkeit von Hart- und Weichsegment auf, die Glasübergangstemperaturen steigen mit steigendem Hartsegment-Gehalt und die Glasübergänge verbreitern sich. Bei Hartsegment-Gehalten über 60% wurden im Polarisationsmikroskop flüssigkristalline Texturen beob-

[VIII] Enantiotropie: zwei Modifikationen eines Stoffes sind an scharf definierten Umwandlungspunkten in beiden Richtungen ineinander umwandelbar

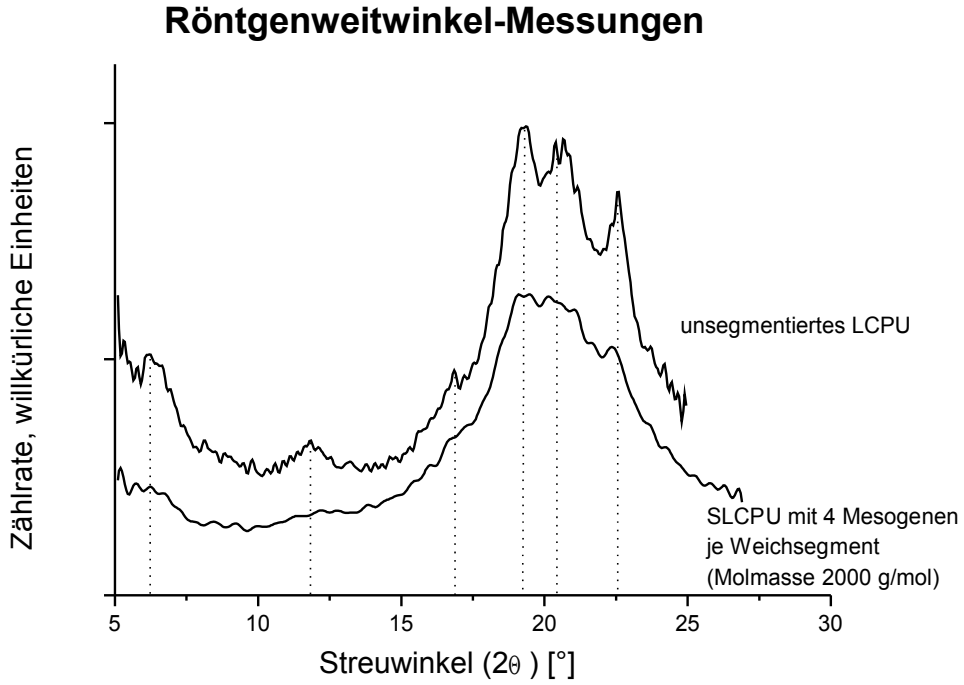


Abbildung 3.3-5: Röntgenbeugungsdiagramme eines LCPU und eines SLCPU mit Polybutylenadipat-Weichsegment

achtet. Mit der Weichsegment-Molmasse 2000 g/mol liegt das Polyurethan phasenseparіert vor und schon bei 40% Hartsegment-Anteil treten mesomorphe Strukturen auf. In DSC-Messungen treten zwei Peaks auf ($T_{m1} \approx 125°C$, $T_{m2} \approx 153°C$), die nicht Mesophasenübergängen zugeordnet werden. In DSC-Kühlkurven sind Übergänge isotrop-Mesophase wenn überhaupt, dann nur als schwache Schultern am Kristallisationspeak zu erkennen. Das Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 3.3-5) des segmentierten flüssigkristallinen Polyurethans ähnelt stark dem des unsegmentierten; es wird deshalb eine ähnliche Mesophasenstruktur vermutet.

Auch auf Basis von MDI, BHHBP und Polybutylenadipat haben Mix, Gähde et al.[120] verschiedene segmentierte Polyurethane hergestellt, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. In den Fällen, wo die Weichsegment-Molmasse 2000 g/mol beträgt, liegen Weich- und Hartsegment bis zu einem Hartsegment-Gehalt von 50% phasenseparіert vor, während bei geringeren Weichsegment-Längen eine Mischung der MDI-BHHBP-Phase mit dem Weichsegment beobachtet wird. Segmentierte und nichtsegmentierte, flüssigkristalline MDI-, TDI- und PDI-Polyurethane wurden von

Gähde et al.[121,122] auf ihre Eigenschaften als Haftvermittler zwischen Stahl und Melamin-Harzen untersucht und mit den entsprechenden herkömmlichen Polyurethanen verglichen. Insbesondere die Nass-Haftung ist mit den flüssigkristallinen deutlich höher als mit herkömmlichen Polyurethanen, am stärksten mit nichtsegmentiertem PDI-LCPU.

Veröffentlichungen zu weiteren segmentierten Polyurethanen mit verschiedenen 4,4'-Bis(ω-hydroxyalkoxy)-biphenylenen gibt es u.a. von Hsu und Lee[123], von Wolinska, Muszyasi und Penczek[124] und von Jeong, Kim und Choi[125,126]. Letztere stellten bei ihren Messungen Formgedächtnis-Eigenschaften der SLCPUs fest.

Bisher sind nur wenige seitenkettenflüssigkristalline Polyurethane synthetisiert und untersucht worden, vorwiegend nichtsegmentierte Polyurethane, bei denen die mesogene Gruppe als Seitenkette des Diols in das Polymer eingebaut wurde[127,128,129,130.] Eine Mesophasenbildung wird dabei erst erreicht, wenn die jeweilige mesogene Gruppe durch flexible Alkylgruppen ("spacer") vom starren Gerüst des Polyurethans abgetrennt wird[131]. Andererseits ist die Fähigkeit der Urethan-Gruppe in der Hauptkette zur Bildung von Wasserstoff-Brücken z.B. bei den von von Mihara und Koide[132,133] untersuchten Seitenketten-LCPUs eine Voraussetzung zur Herausbildung mesomorpher Eigenschaften des Polymers.

Brecl et al.[134] und Nair, Hammond et al.[135,136] haben segmentierte Polyurethane untersucht, bei denen das Mesogen als Seitenkette des Weichsegments eingebracht wurde. Die bei den nichtflüssigkristallinen Pendants bekannte Phasenseparation in Hart- und Weichsegmente blieb erhalten, und es wurden flüssigkristalline Phasen nachgewiesen. Die Gruppe um Hammond bestimmte die Orientierung der Mesogene des flüssigkristallinen Polymers in Abhängigkeit von der Dehnung der Polymere.[137]

3.3.3. Polyurethan-Blends

Die Fähigkeit der Urethan-Gruppe, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, sowie die Vielfalt der als Weichsegmente einsetzbaren Polymere legen es nahe, Polyurethane auf Mischbarkeit bzw. partielle Mischbarkeit mit anderen Polymeren zu untersuchen[138,139,140,141].

Blends aus einem segmentierten MDI-Butandiol-Polyurethan mit Poly(butylen, ethylen)adipat-Weichsegment und Polyamid-6[142] weisen zwar Wechselwirkung zwischen dem Polyamid und den Ester-Gruppen des Weichsegmentes auf; dennoch bleiben Polyurethan und Polyamid phasenseparierten.

Eine größere Zahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich mit Blends aus Polyurethanen und Polyvinylchlorid. Alle untersuchten Polyurethane mit Polyether-Weichsegment[143,144,145,146,147] sind zwar nicht mit PVC mischbar, zeigen aber teilweise starke Dispersion und Wechselwirkung an den Phasengrenzen und damit gute mechanische Eigenschaften. Alle in Blends mit PVC eingesetzten Polyesterurethane hatten Hartsegmente aus MDI-Butandiol[147,148,149,150]. Ihre Mischbarkeit mit PVC wird durch die Mischbarkeit des im Weichsegment eingesetzten Polyesters bestimmt. Prud'homme hat festgestellt[151], daß im allgemeinen Polyester mit PVC genau dann mischbar sind, wenn das CH_2/COO-Verhältnis des Polyesters zwischen 4 und 10 liegt. Ist das CH_2 zu COO-Verhältnis größer als 3, dann besteht Mischbarkeit mit nachchloriertem PVC (CPVC)[152,153]. Bei Verwendung kurzer Polybutylenadipat-Weichsegmente (Molmassen zwischen 500 und 1200 g/mol) werden MDI-BD-Hartsegmente mit in die Mischung einbezogen[153].

Untersuchungen zu Mischungen flüssigkristalliner Polyurethane wurden zuerst von Kressler und Kammer veröffentlicht[154] Sie vermischten das von MacKnight hergestellte unsegmentierte LCPU mit SAN. Die Polymere sind nicht mischbar, interagieren aber so stark, daß eine gute Verteilung im Blend mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erreicht wurde.

Lee et al. synthetisierten segmentierte flüssigkristalline Polyurethane aus MDI, einem Mesogen auf Imid-Basis und Weichsegmenten aus PTMG[155]. Die Mischung dieser SLCPUs und der Einfluss von Scher-Kräften auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der Blends wurden untersucht[156].

Von Pohl, Gähde et al. sind einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, die sich auf Mischungen von flüssigkristallinen Polyurethanen mit herkömmlichen segmentierten MDI- und TDI-Polyurethanen beziehen, veröffentlicht worden[157,158].

4. Experimentelles

4.1. Bezeichnungen für die Polyurethane

Die Vielzahl der möglichen Kombinationen von Hart- und Weichsegmentlängen (bzw. -molmassen) sowohl der herkömmlichen als auch der segmentiert-flüssigkristallinen Polyurethane macht eine eigene Kennzeichnung für die untersuchten Polyurethane notwendig. Aus den Namen soll die molekulare Struktur des jeweiligen Polyurethans erkennbar sein. In dieser Arbeit wird folgendes Prinzip verwendet:

	Verbindung	**Symbol**
Diisocyanate:		
	2,4-Toluylendiisocyanat (TDI)	T
	4,4'-Diphenylenmethandiisocyanat (MDI)	M
Kettenverlängerer:		
herkömmlich	Butandiol-1,4 (BD)	BD
flüssigkristallin	4,4'-bis-(6-hydroxyhexoxy)biphenyl (BHHBP)	BH
Weichsegmente:		
	Polybutylenadipat, M_n=2000 g/mol (PBA 2000)	BA20
	Polybutylenadipat, M_n=1000 g/mol (PBA 1000)	BA10
	Polybutylenadipat, M_n=600 g/mol (PBA 600)	BA6
	Polytetrahydrofuran (PTHF)	TF

Tabelle 4.1-1: Kennzeichnung für die Blöcke der Polyurethan-Coplymere

Die Polyurethane werden mit Diisocyanat / Weichsegment (WS) / Kettenverlängerer (KV) / (Verhältnis WS/KV) bezeichnet. Somit erhält beispielsweise ein herkömmliches Polyurethan auf Basis von TDI, PBA600 und Butandiol-1,4 mit einem Verhältnis PBA600 zu Butandiol von 1 zu 4 die Kennzeichnung T/BA6/BD(1/4) und das unsegmentierte flüssigkristalline Polyurethan aus TDI und BHHBP die Kennzeichnung T/BH. Letzteres wird auch als LCPU (liquid crystalline polyurethane) bezeichnet, entsprechend die segmentierten flüssigkristallinen Polyurethane (bzw. im besonderen T/BA20/BH(1/4)) als SLCPU. Mit PUR schließlich werden die herkömmlichen Polyurethane (polyurethane rubber) bezeichnet.

4.2. Probenherstellung

Herstellung der Polyurethane:

Die in den Mischungen verwendeten Polyurethane wurden in den Labors des Instituts für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA) hergestellt. Die Ausgangsstoffe TDI, Butandiol-1,4 und die Ausgangsstoffe für die BHHBP-Herstellung kamen von Merck, MDI, Polytetrahydrofuran und die Polybutylenadipate von BASF Schwarzheide.

Polyurethan	Molare Masse (GPC)	
	M_n [g/mol]	M_W [g/mol]
T/BH	27000	34000
T/BA20/BH(1:4)	39000	51000
T/BA20/BD(1:4)	50000	73000
T/BA6/BD(1:4)	73000	145000
M/BA20/BD(1:4)	54000	142000
M/BA6/BD(1:4)	53000	115000
PVC	25400	62500
CPVC	52000	114800

Tabelle 4.2-1: Molmassen einiger verwendeter Materialien

Die BHHBP-Synthese aus 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 6-Chloro-1-Hexanol erfolgte nach einem von Stenhouse et al.[159] beschriebenen Verfahren. Von diesen Autoren ist auch die Synthese des LC-Polyurethans T/BH angegeben. Segmentierte flüssigkristalline und nichtflüssigkristalline Polyurethane wurden gemäß dem von Eisenbach et al.[160] beschriebenen Prepolymerverfahren in Lösung synthetisiert. Details der SLCPU-Synthese wurden von Mix et al.[113] veröffentlicht.

Das PVC (Marvylan S5002) stammte von LVM Kunststoffe, das CPVC (62,8% Chlor, 59,1% -CHCl-, 1,8% -CCl_2-) von CKB Bitterfeld.

In Tabelle 4.2-1 sind die mittels Gelpermeationschromatographie gemessenen Molmassen einiger der in den Mischungen verwendeten Materialien aufgeführt.

Vor dem Mischen lagen PVC, CPVC und T/BH pulverförmig vor, die segmentierten

Polyurethane dagegen als Dioxanlösungen, so daß deren Feststoffgehalte bestimmt werden mußten.

Herstellung der Polymermischungen:

Die Mischung der Polymere erfolgte über die Lösung. Es wurden jeweils Mischungen mit 0, 10, 20, 40, 60 und 100 Gew.-% LC-Polyurethan-Anteil hergestellt.
Bei den Mischungen der LC-Polyurethane mit den Vinylchloridpolymeren wurde Dioxan als Lösungsmittel eingesetzt. Es wurden 15 Gew.-%-ige Lösungen mit einer Polymer-Gesamtmenge von je 5g hergestellt und auf etwa 80°C erwärmt, da sich bei tieferen Temperaturen einige der SLCPU nicht lösen. Auch das PVC liegt bei niedrigeren Temperaturen nur als Gel vor. Die heißen Lösungen wurden auf Glasplatten zu Folien gezogen, diese dann bei 115°C zweieinhalb Stunden getrocknet, die erste halbe Stunde ohne Vakuum, danach mit Vakuum. Höhere Temperaturen oder längere Trockenzeiten verbieten sich wegen der thermischen Zersetzung der Vinylchloridpolymere. Andererseits sind für die Trocknung Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperaturen der beteiligten Polymere notwendig (PVC 78°C, CPVC 104°C, T/BH 82°C).
Aus den DSC-Messungen ergeben sich Glasübergangstemperaturen der Folien, die 3-5 K unter denen des pulverförmigem PVC bzw. CPVC liegen. Die Proben enthalten also noch rund 1,5 Gew.-%-Lösungsmittel, da 1 Gew.-% Lösungsmittel die Glasübergangstemperatur um etwa 3 K senkt [153,161].
Für die Mischung der flüssigkristallinen mit herkömmlichen Polyurethanen wurde ein Lösungsmittelgemisch aus 60 Gew.-% DMF und 40 Gew.-% Dioxan verwendet. Es wurden wieder 15 Gew.-%-ige Lösungen[IX] mit einer Polymer-Gesamtmenge von je 5g hergestellt. Aus den Lösungen wurden Folien gezogen, diese 16 Stunden unter dem Abzug, anschließend 24 Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur und schließlich eine Stunde lang bei 100°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

[IX] Bei den Mischungen von T/BH mit T/TF/BD(1/4) bzw. M/TF/BD(1/4) konnten nur 10 Gew.-%-ige Lösungen hergestellt werden, da die Polyurethane schon in Lösung vorlagen, die einen sehr geringen Feststoffgehalt aufwiesen.

Schmelzgemischte Systeme:

Von einigen der über Lösung hergestellten Mischungen wurde ein Teil mittels einer kleinen Mischanlage („Minimischanlage“) des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Berlin einer zusätzlichen Mischung über die Schmelze unterzogen. Dabei wird die Mischung in einem mit Stempel versehenen Metallzylinder unter Stickstoff geschmolzen und zur Vermischung mehrmals durch ein feines Metallsieb gedrückt. Die Minimischanlage ist von Kwiatkowki[162] ausführlich beschrieben worden. Die von uns untersuchten Mischungen wurden bis 240°C erhitzt, gemischt und dann in eine Form gegossen. Nach dem Erstarren enthielten alle auf diesem Weg hergestellten Proben eine größere Zahl von Bläschen, weshalb auf mechanische Untersuchungen an den Proben verzichtet werden mußte.

4.2.1. Untersuchungsmethoden

Mischungsverhalten, Phasenseparation und Kristallinität wurden hauptsächlich differentialkalorimetrisch untersucht, in Einzelfällen auch mittels dielektrischer Relaxationspektroskopie (s. Anhang). Die Morphologie der Mischungen wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie, die Kristallstrukturen mit Röntgenweitwinkelbeugung bestimmt; für die Polarisationsmikroskopie waren die Entmischungsstrukturen der Proben zu klein. Zur Untersuchung der für das Mischungsverhalten mitverantwortlichen spezifischen Wechselwirkungen wurde die (Fourier-Transform-) Infrarotspektroskopie eingesetzt. Schließlich wurde auch das (makroskopische) mechanische Verhalten der Mischungen mit Zug-Dehnungs-Messungen überprüft.

Differentialkalorimetrie (DSC)

Die Messungen wurden mit einer Perkin-Elmer DSC 7 bei Probenmengen von 6-7 mg durchgeführt. Für die Aufnahme von Heiz- und Kühlkurven wurde das in Abbildung 4.2-1 wiedergegebene Regime angewendet. Die Mischungen mit PVC / CPVC und mit herkömmlichen TDI-Polyurethanen wurden bis 210°C aufgeheizt, die Mischungen mit MDI-Polyurethanen bis 230°C.

Die Abkürzung DSC wird im folgenden nicht nur für die Messmethode, sondern auch für das Differenzialkalorimeter verwendet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Tesla TEM BS-500 bei 90 kV Beschleunigungspannung aufgenommen. Von den Proben wurden dünne Filme aus 1 Gew.-%-igen Lösungen auf Steinsalzspaltflächen hergestellt und mit Rutheniumtetroxid kontrastiert. Dabei handelt es sich um eine spezifische Reaktion, die an der NH-Gruppe der Polyurethane angreift. Die dunklen Bereiche in den verwendeten Positiven der elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind also urethanhaltig. Bei Vergleichsmessungen an Ultradünnschnitten wurden keine morphologischen Unterschiede zu diesen über 1Gew.-%-ige Lösung hergestellten Proben festgestellt.

Röntgenweitwinkelbeugung (WAXS)

Die Röntgenbeugungsmessungen wurden mit Cu Kα-Strahlung durchgeführt (Ni-Filter, 40 kV Beschleunigungsspannung), bei einigen wenigen Ausgangspolyurethanen wurden Messungen mit einem Philips-Goniometer durchgeführt, die photographischen Aufnahmen bei den Mischungen wurden mit einer im Institut für Nichmetallische Werkstoffe der TU Berlin selbstgebauten Flachkamera gemacht.

Infrarotspektroskopie

Die (Fourier-Transform-) Infrarotspektroskopie wird häufig zur Untersuchung von Polymer-Mischungen mit Wasserstoffbrückenbindungen eingesetzt[163]. Durch die Bildung von inter- oder intramolekularen Wasserstoffbrücken vergrößern sich die Abstände der daran beteiligten Atome zu ihren kovalent gebundenen Nachbaratomen. Die kovalenten Bindungen werden schwächer und dadurch die Anregungsenergien für die Streck- und Biegeschwingungen der beteiligten Molekülgruppen niedriger. Die für Wasserstoffbrücken sensitiven Polyurethan-Molekülschwingungen können mit der Infrarotspektroskopie detektiert werden, die Stärke der Absorption erlaubt eine Bestimmung der Zahl der H-Bindungen[164,165], die Wellenzahl die Zuordnung zu den beteiligten Molekülgruppen.

Aus den Mischungen wurden 1 Gew.-%-ige Lösungen hergestellt. Polyurethane und die (S)LCPU-Polyurethan-Mischungen wurden in einem Gemisch aus 60 Gew.-% DMF und 40 Gew.-% Dioxan gelöst. PVC/CPVC und deren Mischungen mit flüssig-

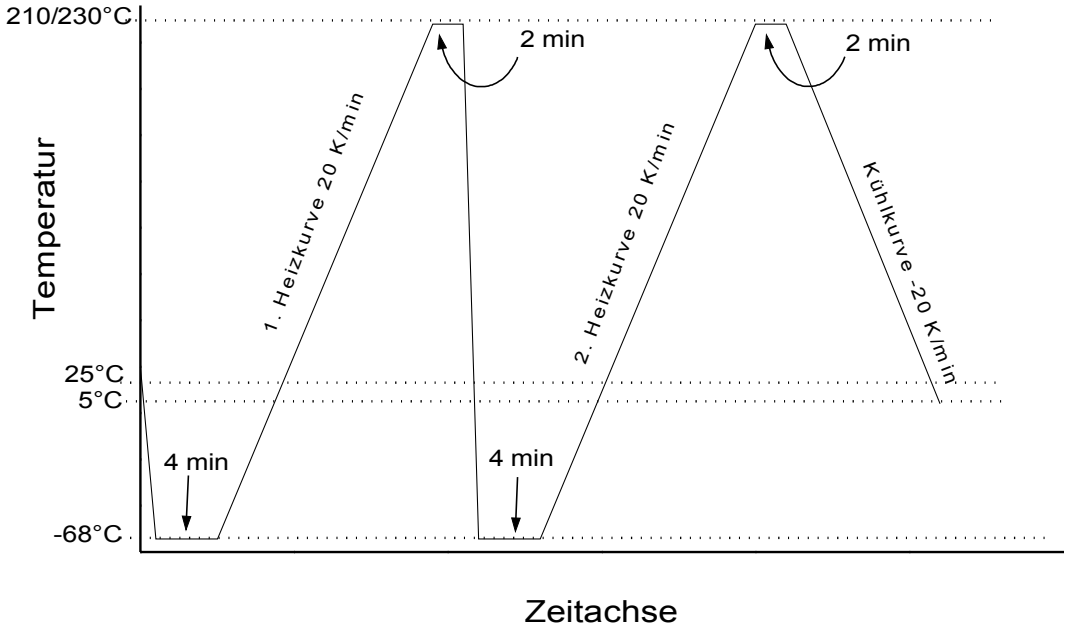


Abbildung 4.2-1: Temperaturverlauf bei den DSC-Messungen

kristallinen Polyurethanen wurden in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. 25 µl dieser Lösung wurde in einer Form auf KBR-Preßlinge aufgebracht und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer FTIR-2000 System durchgeführt (500 Scans, Auflösung $2cm^{-1}$).

Zug-Dehnungs-Messungen

Die Messungen wurden an einer Zugprüfapparatur Rauenstein Tiratest 2160 an 0,1 mm dicken Folienstücken des Formats 100x10 mm^2 durchgeführt. Die Zuggeschwindigkeit betrug 100 mm/min. Die Meßbedingungen stehen in Übereinstimmung mit der Norm DIN 53455.

Messungen der Oberflächenenergie

Die auf Seite 32 angegebenen Oberflächenenergien wurden am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA) mittels Randwinkelmessungen mit verschiedenen Testflüssigkeiten und einer Software-vorgegebenen Kombination der Theorien von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble[166] bestimmt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Die Mischungssysteme

Die untersuchten Mischungen können auf 3x2 Systeme aufgeteilt werden, wobei die Aufteilung gemäß der Anzahl der Phasen der Ausgangsstoffe erfolgt (Tabelle 5.1-1). Die Ergebnisse der Untersuchung werden anhand dieser 6 Mischungsysteme diskutiert.

Polymer	**A:** **nichtsegmentiertes LCPU**	**B:** **segmentierte(s) LCPU(s)**
1: **PVC bzw.** **CPVC**	**System A1:** 1-phasiges LCPU 1-phasiges Polymer	**System B1:** 2-phasige LCPUs 1-phasiges Polymer
2: **TDI-PUR**	**System A2:** 1-phasiges LCPU quasi-1-phasiges Polymer	**System B2:** 2-phasiges LCPU quasi-1-phasiges Polymer
3: **MDI-PUR**	**System A3:** 1-phasiges LCPU 2-phasiges Polymer	**System B3:** 2-phasiges LCPU 2-phasiges Polymer

Tabelle 5.1-1: Aufteilung der untersuchten Mischungen auf Mischungsysteme

In den Mischungsystemen B2 und B3 wurde das SLCPU T/BA20/BH(1:4) eingesetzt, weil es das einzige der segmentierten LC-Polyurethane ist, bei dem sich flüssigkristalline Eigenschaften nachweisen ließen.

5.2. Mischungssystem A1: LCPU mit Vinylchloridpolymeren

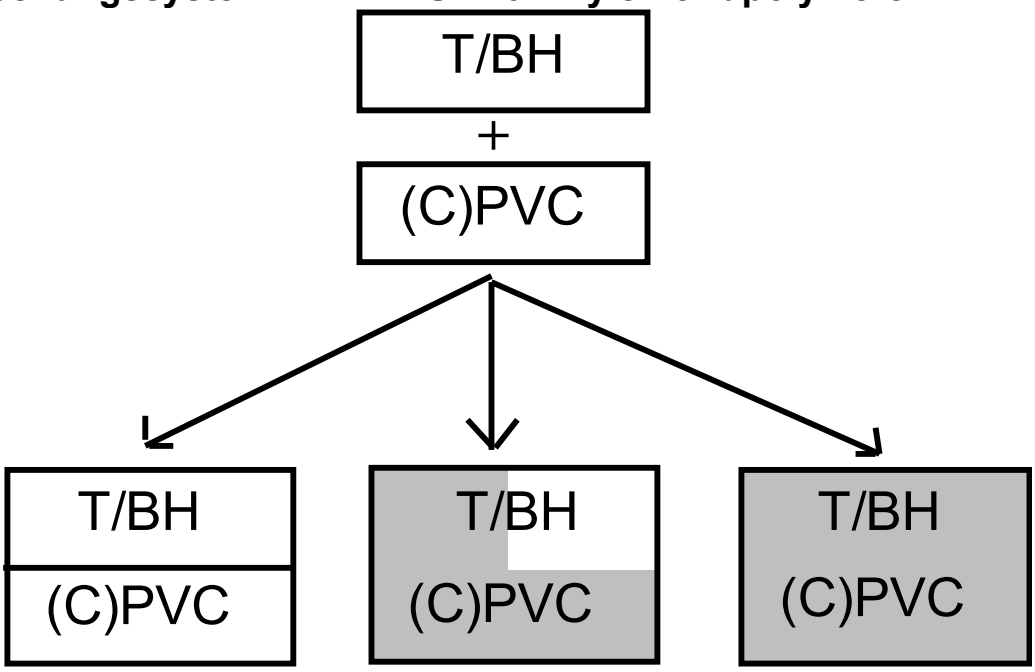


Abbildung 5.2-1: Mischungsvarianten im System A1

In Abbildung 5.2-1 sind die verschiedenen Möglichkeiten dargestellt, wie sich LCPU (T/BH) in Blends mit PVC oder CPVC verhalten kann. Neben den Varianten der vollständigen Mischbarkeit und der vollständigen Phasenseparation besteht auch die Möglichkeit der partiellen Mischbarkeit von T/BH mit den Vinylchloridpolymeren, wobei dann neben der Mischphase T/BH-(C)PVC noch eine reine T/BH- und/oder (C)PVC-Phase existiert.

Untersuchungen an den bei 115°C getrockneten Folien

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen der Blends von T/BH mit PVC und CPVC von deren Zusammensetzung, wie sie sich aus DSC-Messungen beim 1. Aufheizen ergibt, ist in Abbildung 5.2-2 dargestellt.

In den Blends von T/BH und CPVC sind bei hohen LCPU-Anteilen (60 und 40% T/BH) die Glasübergänge von T/BH (ca 85°C) und CPVC (ca. 100°C) unterscheidbar; bei den Blends mit 10 und 20 % LCPU ist nur noch ein Glasübergang zu erkennen, dessen Temperatur aber der des reinen CPVC gleicht. Somit sind CPVC und T/BH nicht oder nur in sehr geringen Anteilen mischbar.

Die PVC-haltigen Folien weisen nur einen Glasübergang auf. In den Ausschnitten

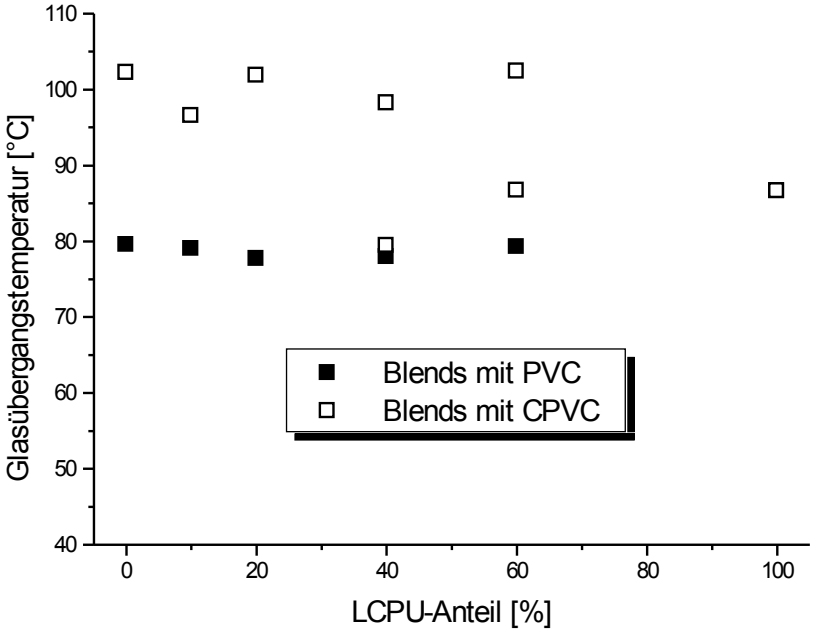


Abbildung 5.2-2: Glasübergangstemperatur von Blends aus T/BH und PVC bzw. CPVC in Abhängigkeit vom T/BH-Anteil

aus den DSC-Kurven (Abbildung 5.2-3) ist ein Überhitzungspeak[X] des PVC zu sehen, der einen zweiten Glasübergang (von T/BH) überdecken könnte. Die Tatsache, daß die gemessene Glastemperatur der des reinen PVC entspricht und der Sprung der spezifischen Wärmekapazität (Δc_p) auf nahezu 0 J/g*K bei reinem T/BH extrapoliert werden kann (Abbildung 5.2-4), ist ein Hinweis darauf , daß T/BH und PVC nicht mischbar sind.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

In den elektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen (Abbildungen 5.2-5 und 5.2-6) sind sowohl bei CPVC als auch bei PVC je zwei Phasen zu erkennen, wobei bis zu einem Anteil von 40% T/BH das Vinylchloridpolymer (hell) die Matrix bildet, darüber das T/BH (dunkel).

Vergleicht man die Abbildungen 5.2-5 und 5.2-6, so fällt auf, daß im PVC-Blend das LCPU in Form sehr fein entmischter Domänen vorliegt, während im CPVC-Blend

[X] Überhitzungspeaks treten auf, wenn die Probe im DSC schneller aufgeheizt wird, als sie abgekühlt wurde.

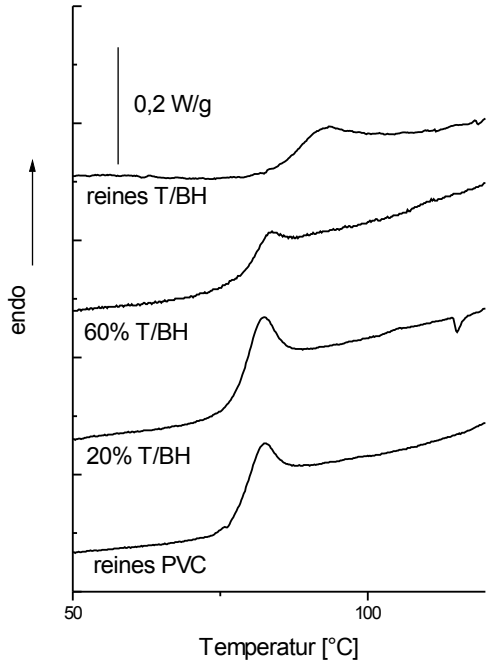


Abbildung 5.2-3: DSC-Kurven von verschiedenen T/BH-PVC-Blends, 1. Aufheizen

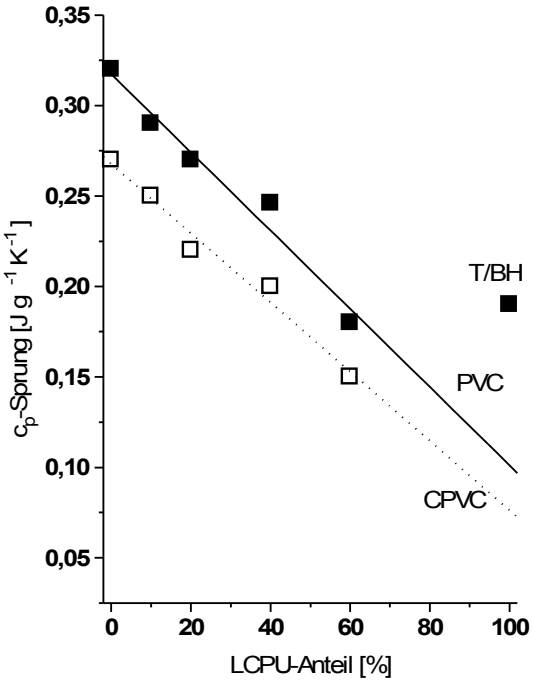


Abbildung 5.2-4: Wärmekapazitäts-sprung am Glasübergang von T/BH-VCP-Blends, 1. Aufheizen

die Entmischungstrukturen gröber sind. Die Annahme, dies könne daran liegen, daß die Oberflächenenergien von T/BH und PVC deutlich näher beieinander liegen, als die von T/BH und CPVC, ließ sich nicht bestätigen. Messungen der Oberflächen-energien von T/BH, PVC und CPVC (Tabelle 5.2-1) zeigen, daß PVC und CPVC sehr ähnliche Oberflächenenergien haben, die Oberflächenenergie von T/BH sich dagegen deutlich von beiden unterscheidet.

	Oberflächenergie [10^{-3} N/m]	disperser Anteil [10^{-3} N/m]	polarer Anteil [10^{-3} N/m]
T/BH	41,6	34,8	6,8
PVC	44,6	44,2	0,4
CPVC	45,0	44,2	0,8

Tabelle 5.2-1: Oberflächenenergien der Polymere des Systems A1 Bestimmung mittels Randwinkelmessungen mit mehreren Testflüssigkeiten und Vergleich mit den Theorien von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble[166]

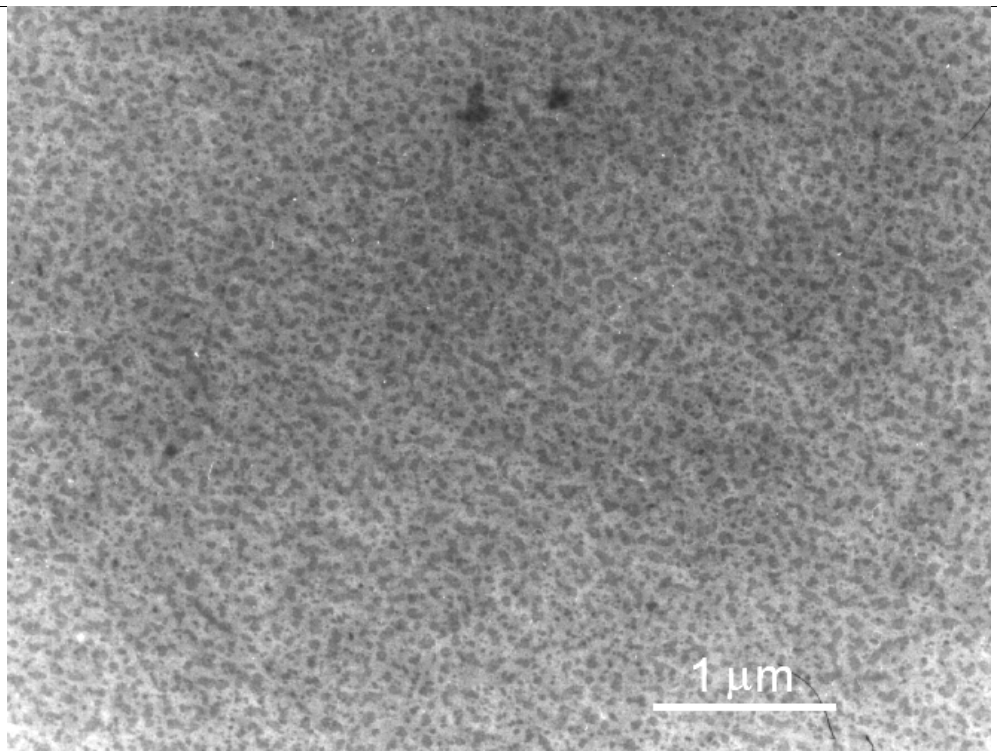


Abbildung 5.2-5: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus 60% T/BH und 40% PVC

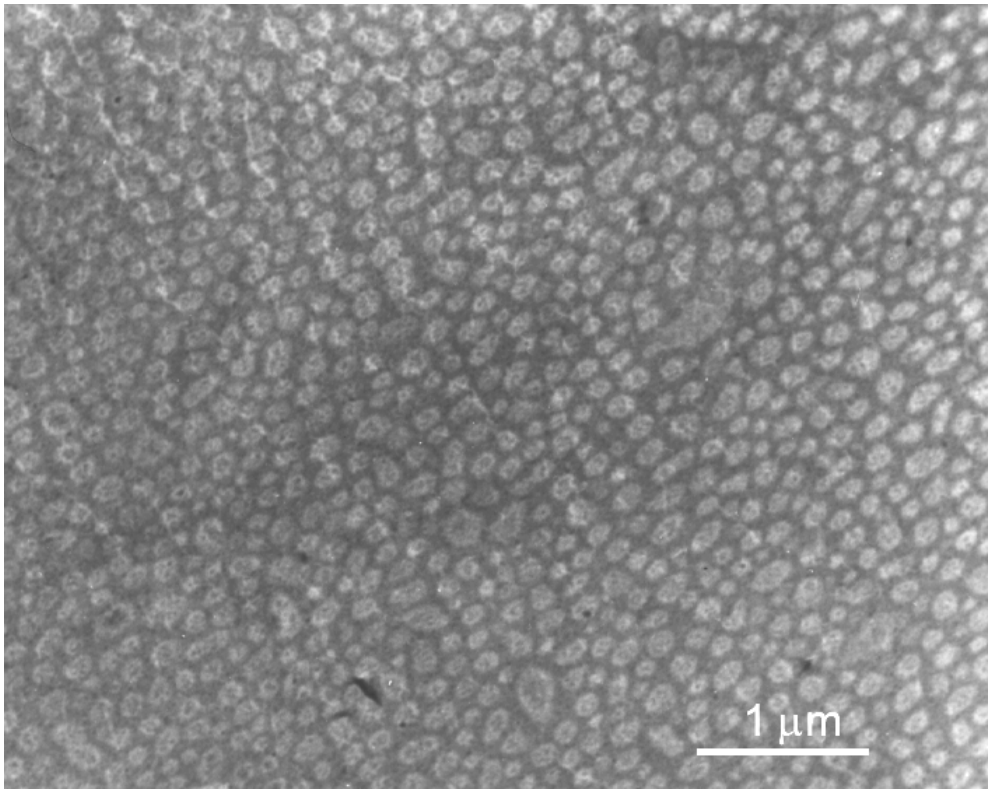


Abbildung 5.2-6: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus 60% T/BH und 40% CPVC

Kristalline Phasen des LCPU im DSC

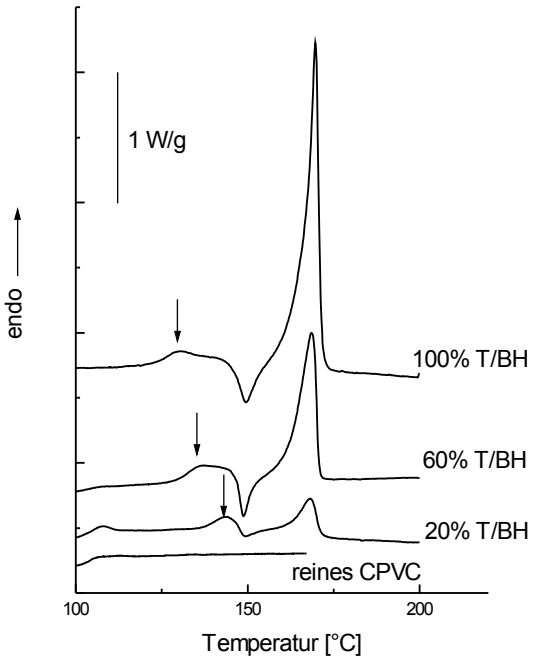


Abbildung 5.2-7: DSC-Kurven von T/BH-CPVC-Blends, 1. Aufheizen

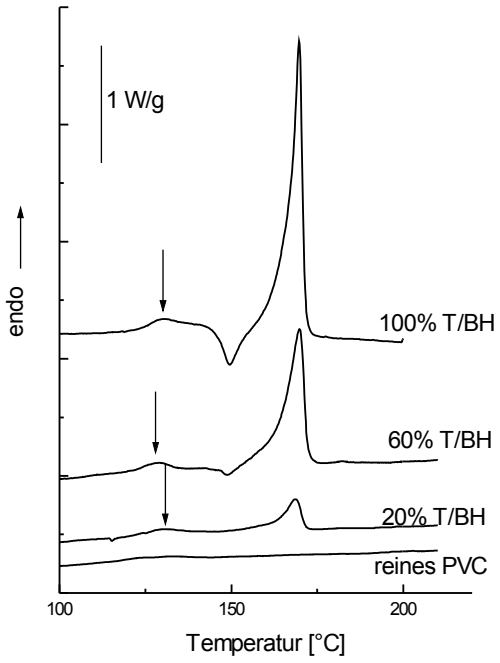


Abbildung 5.2-8: DSC-Kurven von T/BH-PVC-Blends, 1. Aufheizen

In den DSC-Kurven des 1. Aufheizens (Abbildungen 5.2-7 und 5.2-8) werden für alle LCPU-PVC- und LCPU-CPVC-Blends zwei endotherme Maxima beobachtet, wobei der größere Peak bei etwa 169°C liegt. Die aus der Peakfläche berechnete Schmelzenthalpie ist proportional zum LCPU-Anteil im Blend. Bezogen auf die im Blend vorhandene LCPU-Menge ist also die Stärke dieses Übergangs Kristall-Schmelze unabhängig vom Mischungspartner und der Mischungszusammensetzung. Da sich diese höher geordnete kristalline Struktur teilweise erst im Verlauf der DSC-Messung bildet (es kommt zu einer Rekristallisation bei ca. 145°C), kann daraus kein Rückschluß auf den Grad der Phasenseparation von T/BH vor dem Aufheizvorgang gezogen werden.

Der zweite, sehr viel schwächere endotherme Peak wird in reinem T/BH bei ungefähr 129°C beobachtet. In den CPVC-Blends verschiebt sich dieser Übergang mit sinkendem LCPU-Anteil zu höheren Temperaturen. Bei den PVC-Blends kann diese

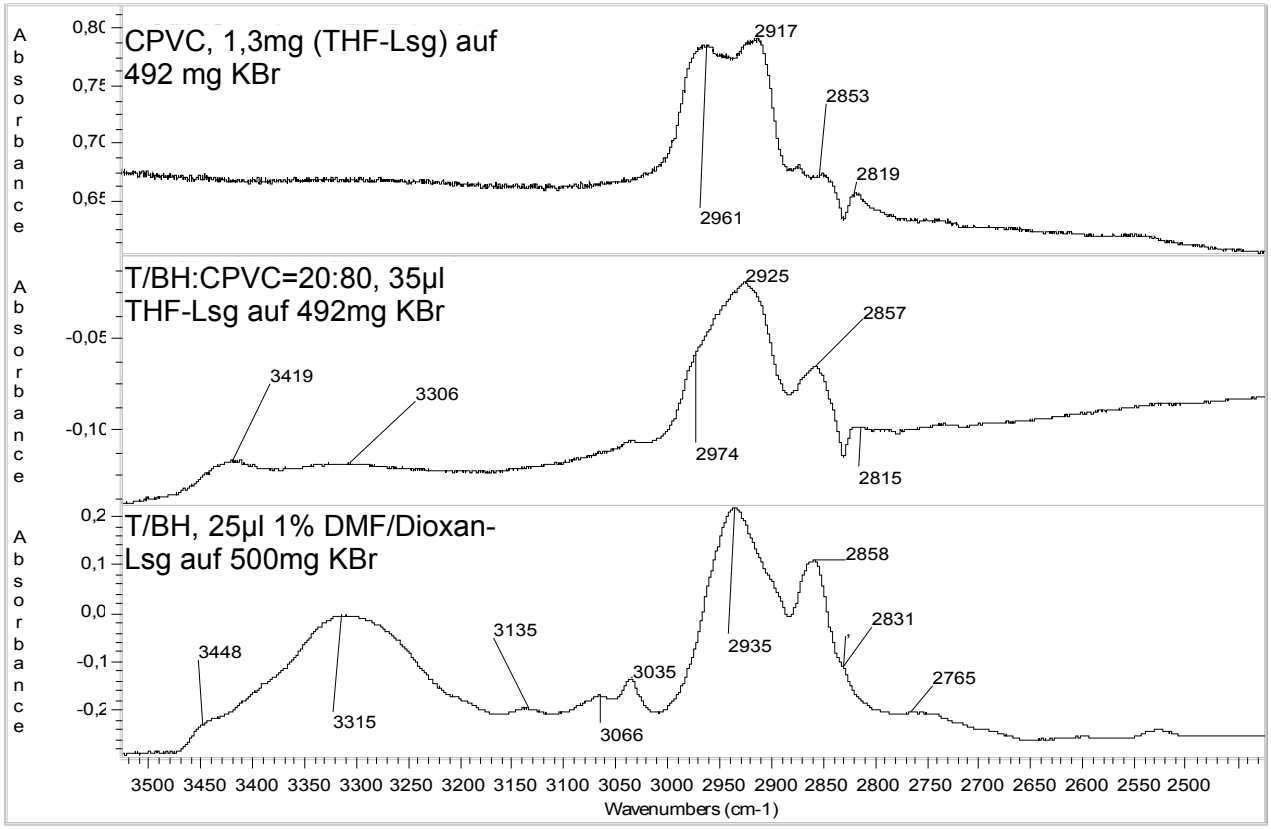
Verschiebung nicht nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten von PVC- und CPVC-Blends könnten unterschiedliche Lagerungstemperaturen oder -dauern sein. Untersuchungen an reinem T/BH haben gezeigt[101], daß die Schmelztemperatur der schwach geordneten kristallinen Phase (Schmelztemperatur bei 129°C) von der thermischen Vorgeschichte der Probe abhängig ist.

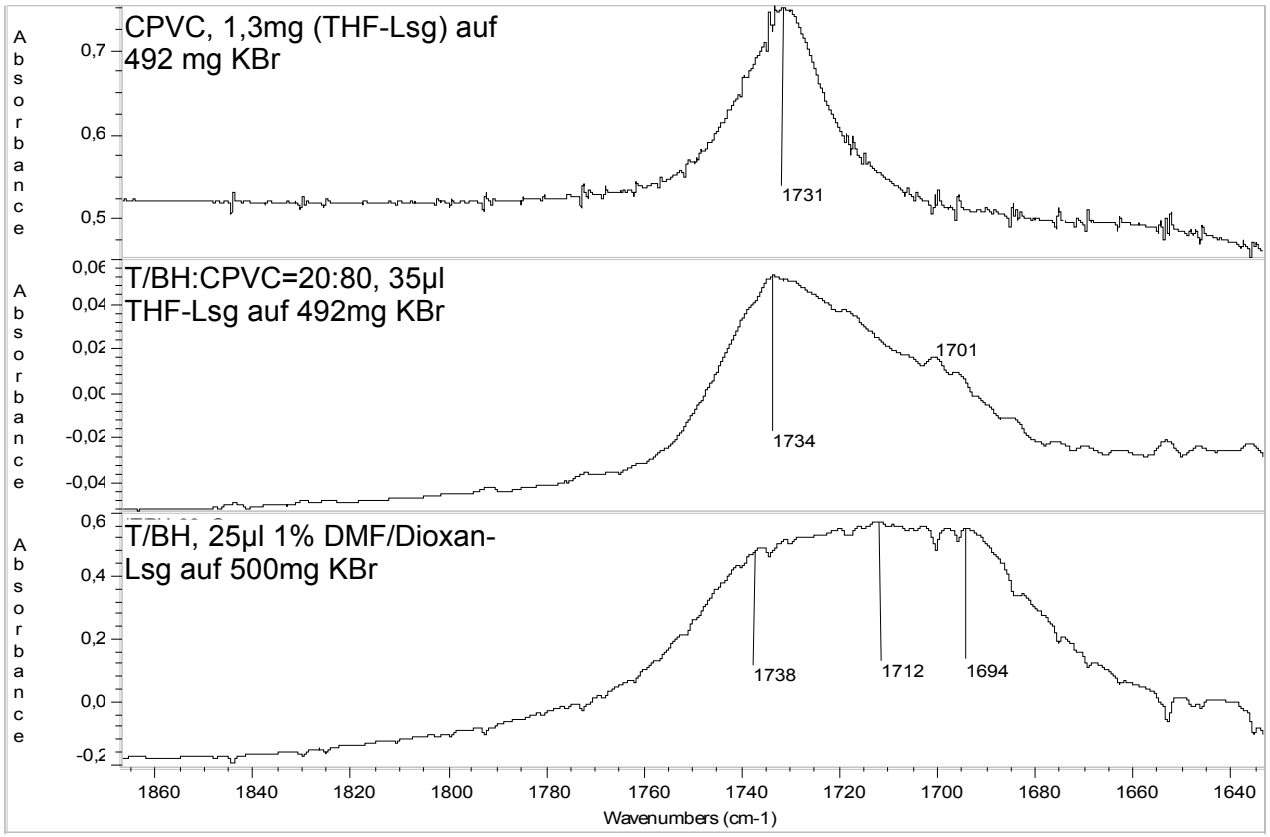
Infrarotspektroskopische Untersuchungen

In den Abbildungen 5.2-9 und 5.2-10 sind die Infrarotspektren von reinem T/BH, reinem PVC bzw. CPVC und einem Blend mit 20 Gew.-% LCPU-Anteil dargestellt. Das Infrarotspektrum des Blends setzt sich aus einer anteilsmäßigen Überlagerung der Spektren der reinen Substanzen zusammen. Die Amid-II-Bande (bei 1535 cm^{-1}) und die Amid-III-Bande (bei 1238 cm^{-1}) ändern bei den Blends ihre Lage nur wenig. Die Carbonylbanden (1690-1740 cm^{-1}) werden von einer Schwingungsbande der Vinylchloridpolymere (eine C-Cl-Schwingung) überlagert.

Ein Unterschied zwischen den Spektren des reinen T/BH und seinen Blends mit Vinylchloridpolymeren ist zu erkennen. Während im reinen T/BH die durch die Streckschwingung des wasserstoffbrückengebundenen NH bei 3315 cm^{-1} hervorgerufene Absorption deutlich stärker ist als die vom freien NH verursachte bei 3400 cm^{-1}, sind die beiden Absorptionswerte in den Blends mit 80 Gew.-% Gehalt an Vinylchloridpolymer ungefähr gleich. In den Blends liegt somit ein größerer NH-Anteil frei von Wasserstoffbrückenbindungen vor.

Vor allem in der älteren Literatur[167,168] werden Wasserstoffbrückenbindungen der Urethan-NH-Gruppe den kristallinen Bereichen, „freie“ NH-Gruppen den amorphen Bereichen zugeordnet, was jedoch zu stark vereinfachend ist[164,165]. Da die Absorptionskoeffizienten der NH-Banden empfindlich von der Stärke der Wasserstoffbrükkenbindung beeinflußt werden, kann der beobachtete Effekt schon durch eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung aufgrund einer anderen kristallinen Struktur oder einer anderen Konformation[108] der Urethan-Gruppe bewirkt werden (eventuell verursacht durch die Wechselwirkung mit den Vinylchloridpolymeren).


CPVC, 1,3mg (THF-Lsg) auf 492 mg KBr
2917
2853
2819
2961
T/BH:CPVC=20:80, 35µl THF-Lsg auf 492mg KBr
2925
2857
3419
3306
2974
2815
T/BH, 25µl 1% DMF/Dioxan-Lsg auf 500mg KBr
2858
2831
3135
2935
3448
3035
2765
3315
3066
Absorbance
Wavenumbers (cm-1)


CPVC, 1,3mg (THF-Lsg) auf 492 mg KBr
1731
T/BH:CPVC=20:80, 35µl THF-Lsg auf 492mg KBr
1701
1734
T/BH, 25µl 1% DMF/Dioxan-Lsg auf 500mg KBr
1738
1712
1694
Absorbance
Wavenumbers (cm-1)

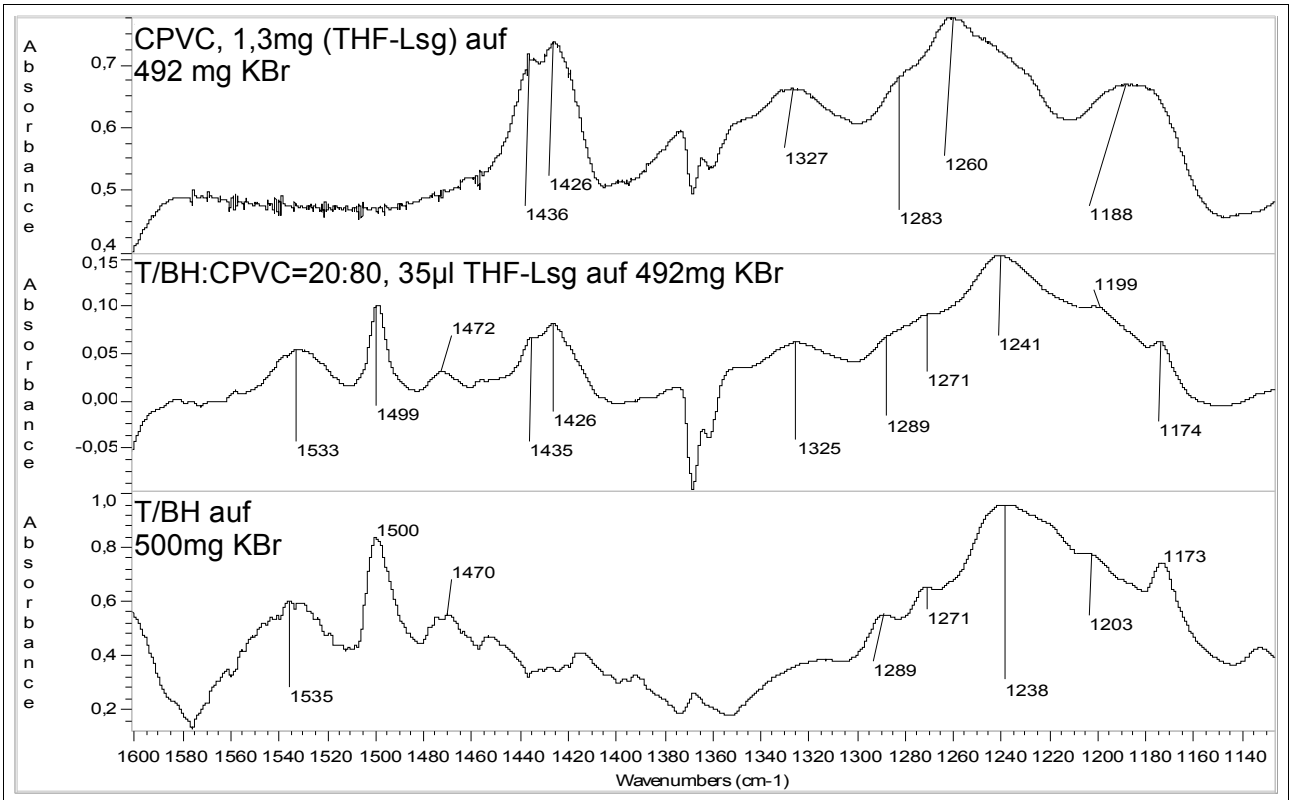
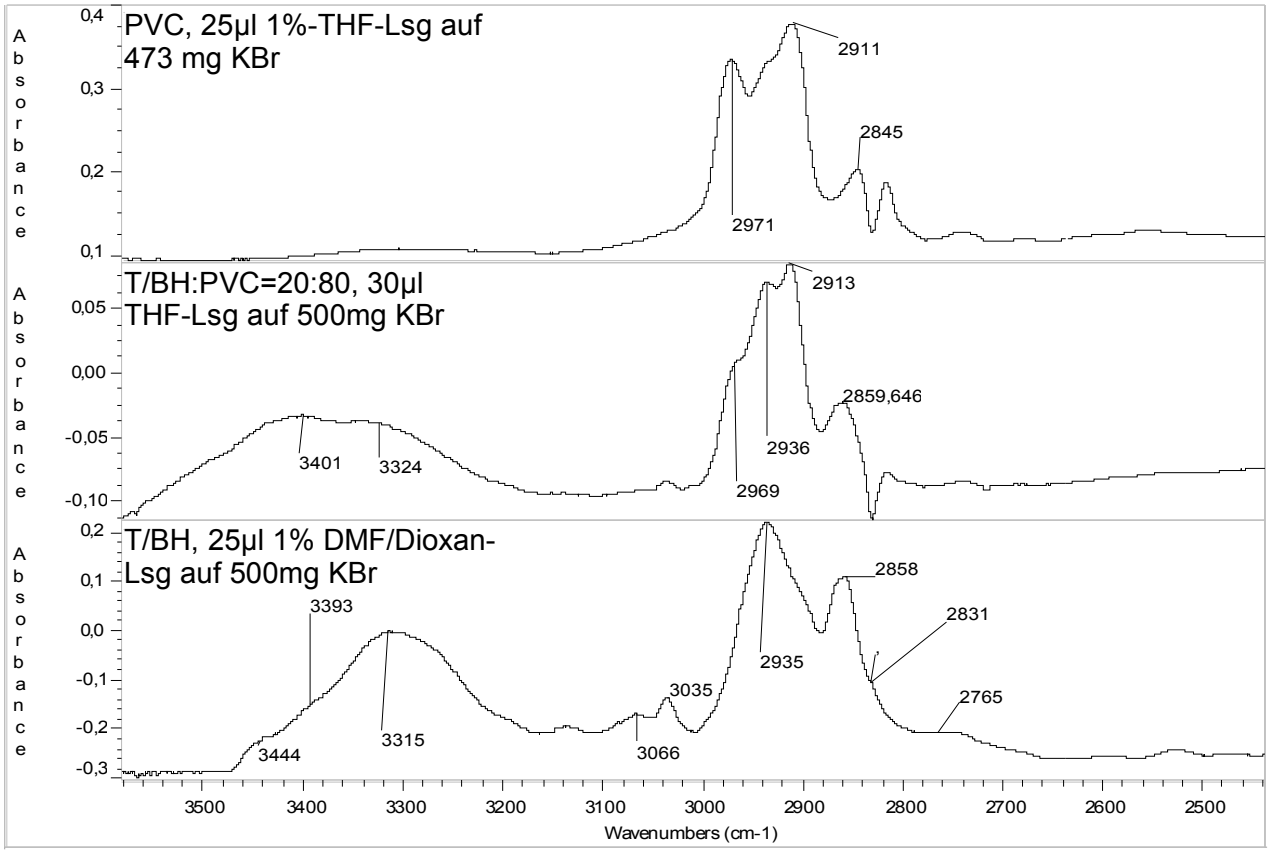
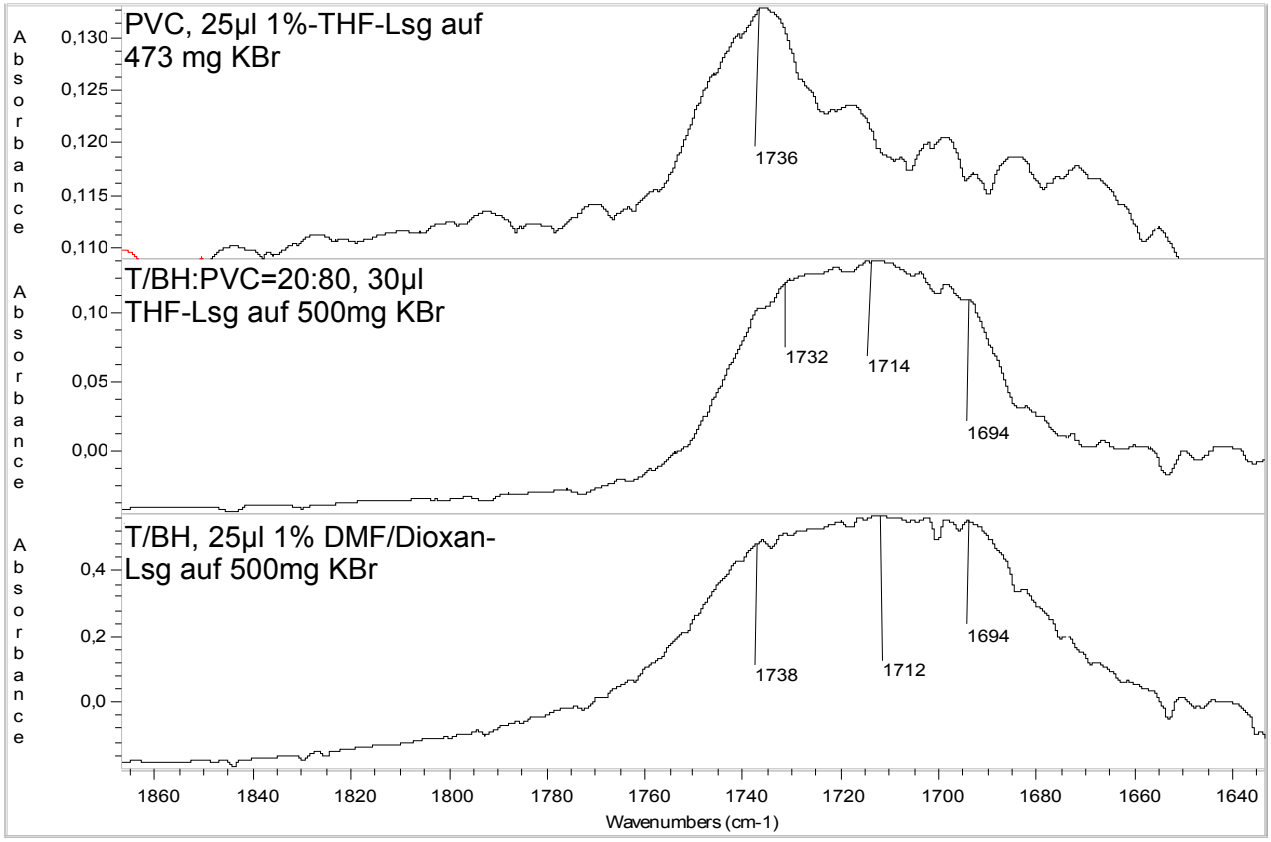


Abbildung 5.2-9: Ausschnitte aus den IR-Absorptionsspektren von CPVC, T/BH und einem Blend der beiden mit 20% LCPU-Anteil





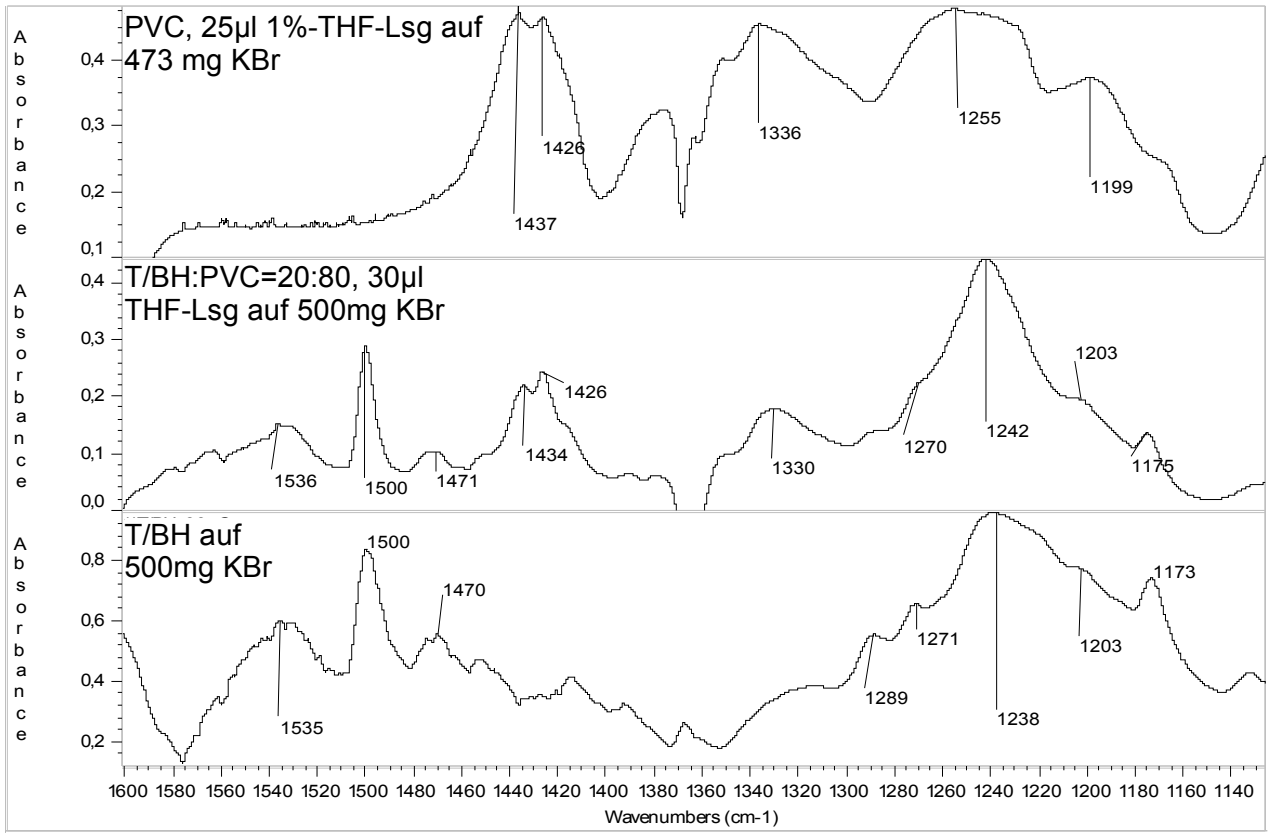


Abbildung 5.2-10: Ausschnitte aus den IR-Absorptionsspektren von PVC, T/BH und einem Blend der beiden mit 20% LCPU-Anteil

Eine einfache Erklärung für die hohen Absorptionswerte der nicht wasserstoffbrükkengebundenen NH-Gruppen in den LCPU-Vinylchloridpolymer-Blends könnte in der feinen Verteilung des T/BH in den Vinylchloridpolymeren liegen. Dadurch ist die Gesamt-Oberfläche der LCPU-Domänen im Verhältnis zu ihrem Volumen verhältnismäßig groß. Entsprechend hoch ist Zahl der NH-Gruppen, die keine andere Urethan-Gruppe für die Wasserstoffbrückenbildung finden. Zwischen NH-Gruppen und Vinylchloridpolymer werden keine Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut (was sich z. B. in den Untersuchungen von Xiao et al.[147] zeigt).

Röntgenbeugungsmessungen

In Tabelle 5.2-2 sind die an Blends von T/BH und CPVC gemessenen Röntgenbeugungsreflexe sowie die von der MacKnight-Gruppe gemessenen[101] aufgeführt, in Klammern Werte aus Goniometermessungen[100].

Die Reflexe der kristallinen Strukturen des T/BH sind in den Blends erst ab 40% LCPU-Gehalt zu erkennen. Der Reflex bei ca 13Å (von der Beugung an den smektischen Ebenen (Sm_C) des LC-Glases) kann sogar nur im Blend mit 60 Gew.-% LCPU-Gehalt nachgewiesen werden. Dies ist bemerkenswert, da sonst gerade dieser Reflex auch in Blends mit geringen T/BH-Anteilen nachzuweisen ist (vgl. Kapitel 5.4. und

Mischungspartner des T/BH	T/BH-Gehalt [%]	Beugungsebenenabstand d_{hkl} [Å]				
CPVC	10					
	20					
	40	4,0	4,3	4,8	7,8	
	60	4,0	4,5	4,9	7,5	12,9
	100	4,0	4,4	4,8	7,8	13,3
Literaturwert	100	4,0	4,3	4,6	(6,8)	(11,1) / 12,9

Tabelle 5.2-2: Ebenenabstände aus Röntgenbeugungsmessungen an CPVC- Blends mit T/BH

5.6). Mögliche Ursache für das Fehlen dieses Reflexes in den Messungen an den Blends mit 10 bis 40 Gew.-% LCPU-Gehalt ist eine in den Blends geringere Menge

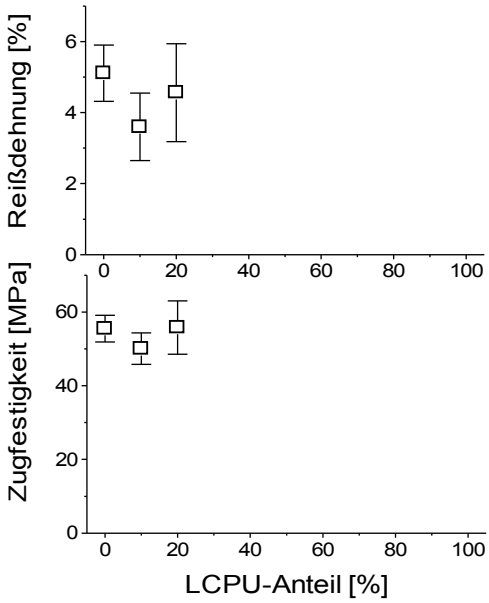


Abbildung 5.2-11: Zugfestigkeit und Reißdehnung von Blends aus T/BH und CPVC

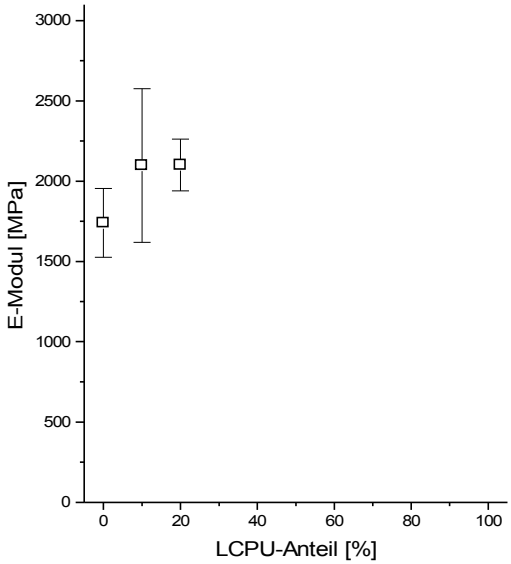


Abbildung 5.2-12: Elastizitätsmodul von Blends aus T/BH und CPVC

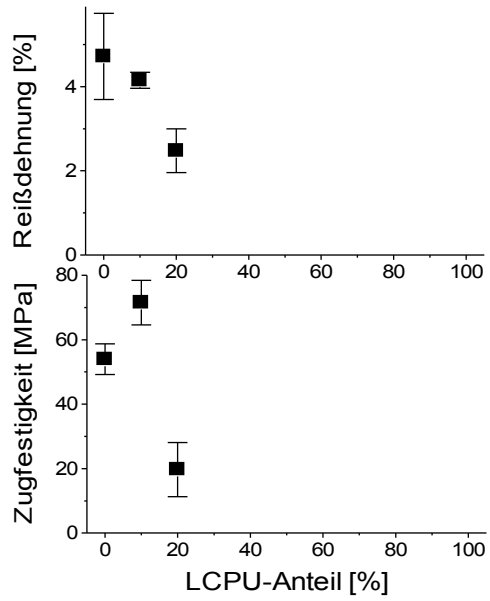


Abbildung 5.2-13: Zugfestigkeit und Reißdehnung von Blends aus T/BH und PVC

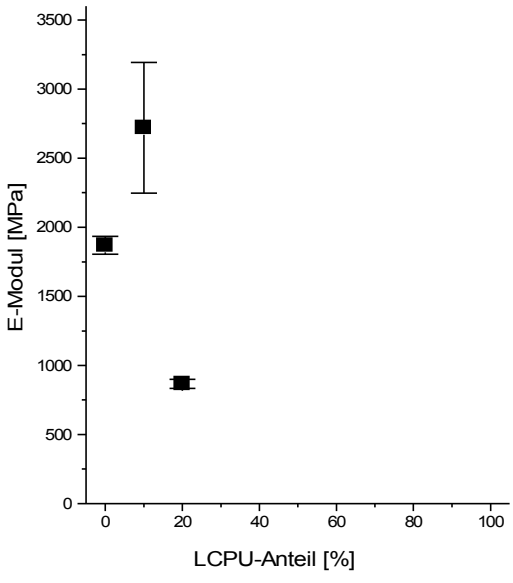


Abbildung 5.2-14: Elastizitätsmodul von Blends aus T/BH und PVC

an flüssigkristalliner Phase, als nach dem LCPU-Anteil zu erwarten ist, oder aber eine zu starke Verschmierung der Reflexe, weil die LC-Glas-Domänen zu klein sind. Die aus den Messungen bestimmten Beugungsebenenabstände in den Blends und damit auch die kristalline Struktur entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit denen des reinen T/BH.

Mechanische Untersuchungen

Zug-Dehnungsmessungen konnten nur an einem Teil der für System A1 hergestellten Proben durchgeführt werden, da die Proben mit 40 und 60 Gew.-% T/BH-Anteil für aussagekräftige Untersuchungen zu spröde waren.

Während die mechanischen Eigenschaften der CPVC-Blends, wie Zugfestigkeit, E-Modul und Reißdehnung nur wenig vom LCPU-Anteil beeinflußt werden (Abbildungen 5.2-11 und 5.2-12), lassen sich bei den Blends mit PVC (Abbildungen 5.2-13 und 5.2-14) kaum zuverlässige Angaben über die Abhängigkeit dieser Größen vom LCPU-Anteil machen.

Untersuchung der auf 210°C erwärmten Proben (2. DSC-Heiz- und Kühlkurve)

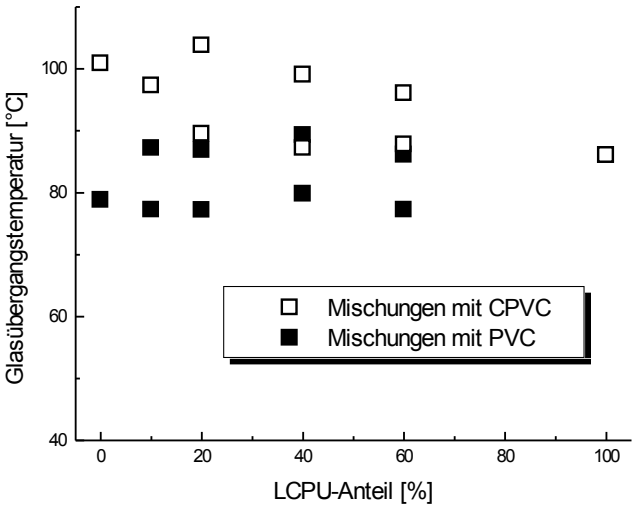


Abbildung 5.2-15: Glasübergangstemperaturen von Blends aus T/BH und PVC bzw. CPVC, 2. Aufheizen

Auch durch das Aufheizen der Proben auf 210°C - über die Kristallitschmelztemperatur von T/BH hinaus - und schnelles Abkühlen sind weder PVC noch CPVC mit T/BH mischbar. Die DSC-Kurven des 2. Aufheizens zeigen sowohl für die CPVC- als auch für die PVC-Blends zwei getrennte Glasübergänge, deren Temperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit der

Temperatur der Mischungspartner entspricht (Abbildung 5.2-15).

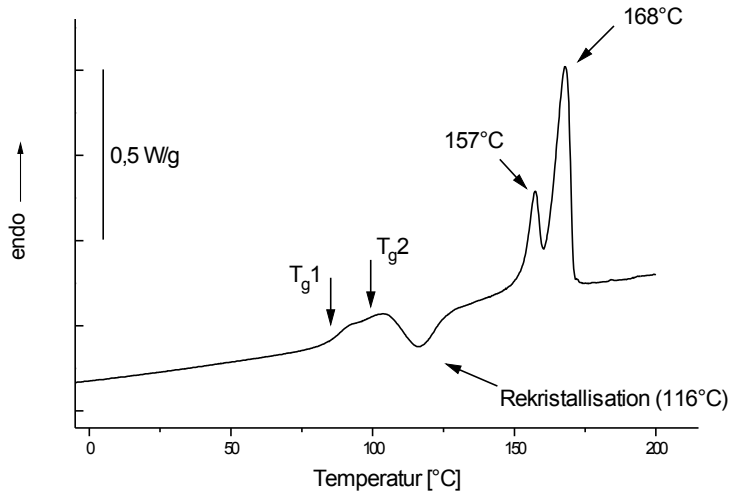


Abbildung 5.2-16: DSC-Kurve des Blends T/BH:CPVC = 40:60, 2. Aufheizen

In Abbildung 5.2-16 ist die DSC-Kurve des 2. Aufheizens des Blends T/BH:CPVC = 40:60 als typisches Beispiel für die DSC-Kurven dieser Probenserien wiedergegeben. Den beiden Glasübergängen (von T/BH und CPVC) folgen eine Rekristallisation bei etwa 116°C und zwei endotherme Übergänge bei 157 und 168°C.

Die beiden Endothermen der LCPU-Kristallitschmelzen werden in den Blends bei den gleichen Temperaturen gemessen wie beim reinen LCPU; die Größe der Schmelzenthalpien wächst linear mit dem LCPU-Anteil im Blend (Abbildung 5.2-17).

Die Enthalpie des exothermen Übergangs (Rekristallisation) jedoch ist in den Blends überproportional hoch (Abbildung 5.2-18). Insbesondere für PVC aber auch für CPVC liegt die Rekristallisationsenthalpie der meisten Blends deutlich über der, die sich aus dem LCPU-Anteil errechnet (die Gerade in Abbildung 5.2-18).

DSC-Kühlkurven

Bei kontrolliertem Abkühlen der Proben aus der Schmelze nach dem 2. Aufheizen[XI] treten in reinem T/BH zwei exotherme Übergänge auf (s. Abbildungen 5.2-19 und 5.2-20). Der Übergang bei 124°C markiert die Bildung der flüssigkristallinen Phase aus der isotropen Schmelze, der Übergang bei 107°C die Kristallisation aus dem isotropen Zustand oder aus der LC-Phase. In den Blends mit PVC und CPVC jedoch kann der Kristallisationspeak des LCPU bei 107°C nicht nachgewiesen werden.

[XI] siehe Abbildung 4.2-1

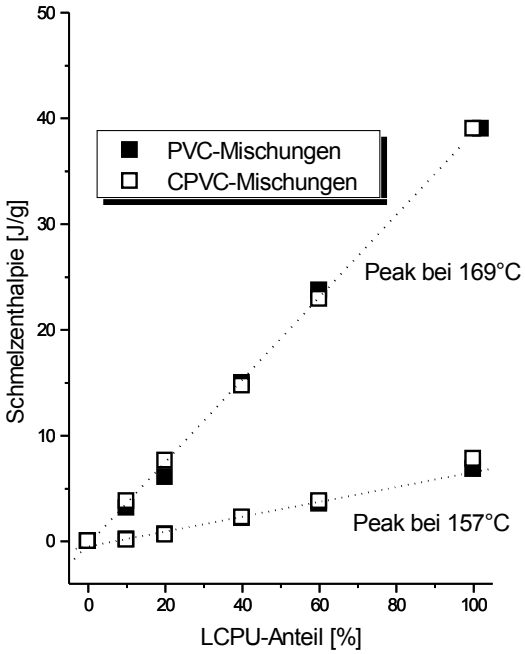


Abbildung 5.2-17: Schmelzenthalpien der T/BH-Peaks in Blends von T/BH mit PVC bzw. CPVC, 2. Aufheizen

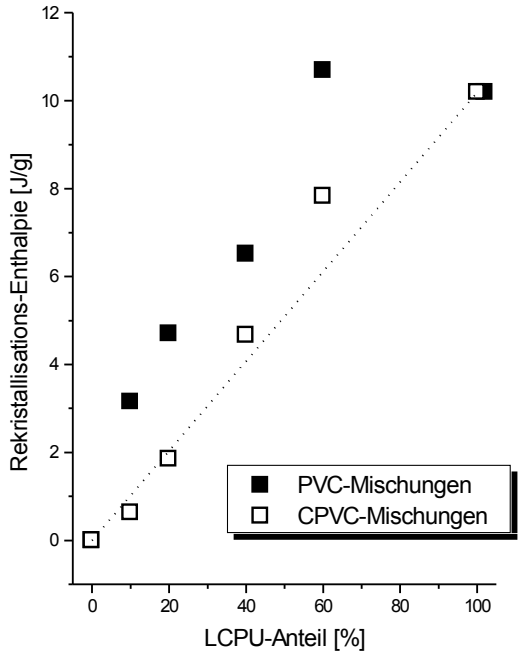


Abbildung 5.2-18: T/BH-Rekristallisationsenthalpien in Blends mit PVC bzw. CPVC, 2. Aufheizen

Da die Temperatur des einen exothermen Peaks in den Blends der Temperatur des Übergangs isotrop-flüssigkristallin entspricht, kann davon ausgegangen werden, daß es beim kontrollierten Abkühlen im DSC auch in den Blends zur Bildung einer flüssigkristallinen Phase kommt, jedoch nicht oder nur in geringem Maß zur Bildung von kristallinen Phasen des T/BH.

Dadurch liegt beim Abkühlen ein entsprechend großer Anteil von T/BH am Glasübergang flüssigkristallin oder isotrop vor. Bei Abkühlung unter die Glasübergangstemperatur wird dieser in den Glas- oder LC-Glas-Zustand übergehen. Die Bildung einer gemischten Glasphase T/BH-Vinylchloridpolymer ist unwahrscheinlich, da in den DSC-Aufheizkurven zwei getrennte Phasen nachgewiesen werden, deren Glasübergangstemperaturen denen von reinem T/BH bzw. reinem Vinylchloridpolymer entsprechen.

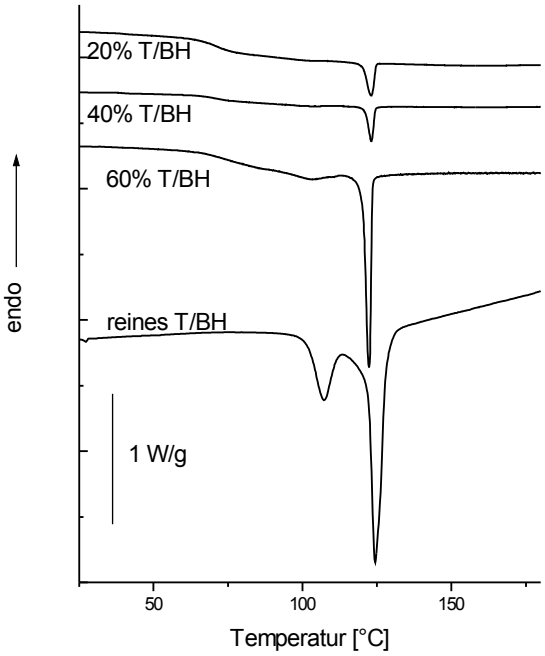


Abbildung 5.2-19: DSC-Kühlkurven von Blends aus T/BH und PVC

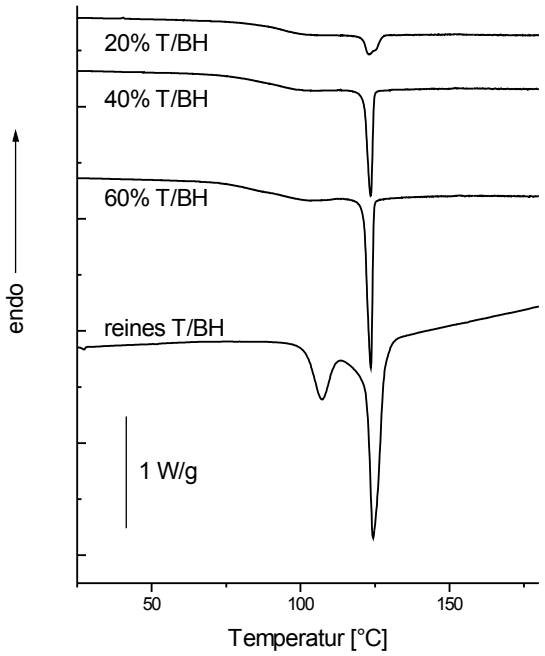


Abbildung 5.2-20: DSC-Kühlkurven von Blends aus T/BH und CPVC

Die Hypothese, daß es beim Abkühlen der Blends zur verstärkten Glas- oder LC-Glas-Bildung kommt, wird unterstützt durch die Beobachtungen beim 2. DSC-Aufheizen. Die überproportional starke Rekristallisation von T/BH in den Blends mit PVC und CPVC kann durch einen großen Anteil an LCPU erklärt werden, das beim Abkühlen nicht kristallisiert ist, sondern in den Glas- oder LC-Glas-Zustand übergegangen ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das flüssigkristalline Polyurethan T/BH in den Blends mit PVC oder CPVC seinen flüssigkristallinen Charakter behält. Beim kontrollierten Abkühlen aus der Schmelze wird in den Blends die Kristallisation von T/BH aus der flüssigkristallinen Phase deutlich abgeschwächt.

5.3. Mischungssystem B1: SLCPU mit Vinylchloridpolymeren

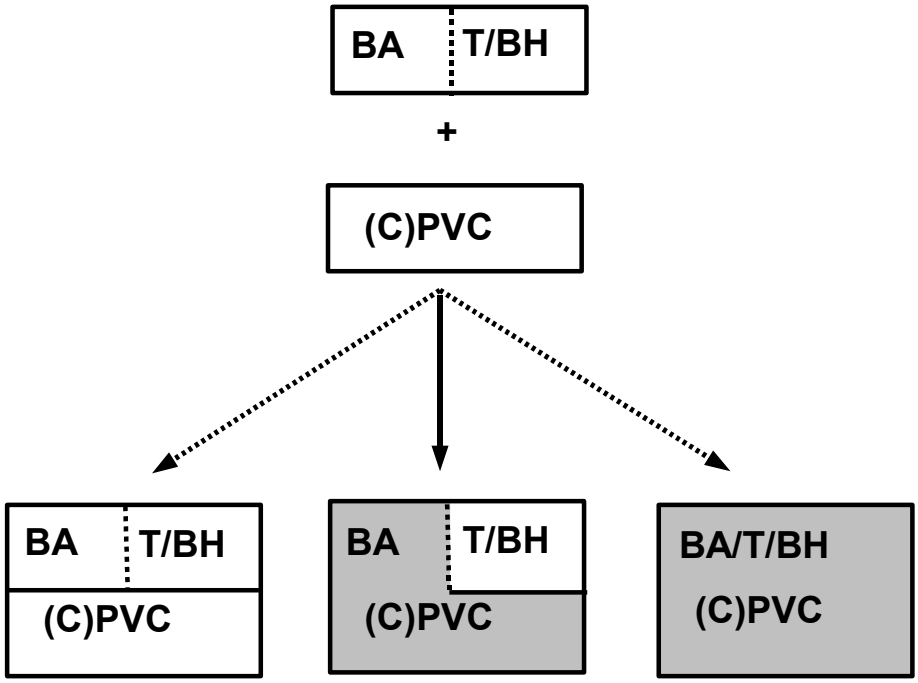


Abbildung 5.3-1: Mischungsvarianten im System B1

In Abbildung 5.3-1 sind die verschiedenen Möglichkeiten dargestellt, wie sich T/BH/BA in Mischungen mit PVC oder CPVC verhalten könnte: Da PVC und CPVC mit Polybutylenadipat (BA) mischbar sind (s. S. 22), T/BH dagegen nicht (s. Mischungssystem A1), ist es wahrscheinlich, daß das im SLCPU enthaltene T/BH eine eigenständige Phase und der BA-Anteil und das Vinylchloridpolymer eine Mischphase bilden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß es zur vollständigen Mischbarkeit kommt oder umgekehrt die Mischbarkeit des BA-Segmentes mit (C)PVC behindert wird. Partielle Mischbarkeit aller Partner muß ebenfalls in die Überlegungen mit einbezogen werden.

In den folgenden Abbildungen für das Mischungsystem B1 sind die Meßergebnisse nicht mehr in Abhängigkeit vom Anteil des gesamten SLCPU am gesamten Blend[XII] dargestellt, sondern vom Anteil des SLCPU-Weichsegmentes an der Mischphase Weichsegment / (C)PVC im Blend[XIII]. Eigenschaften der Blends, die im wesentlichen

[XII] $X_{SLCPU} = m_{SLCPU} / (m_{SLCPU} + m_{(C)PVC})$

[XIII] $X_{WS} = m_{WS} / (m_{WS} + m_{(C)PVC})$, mit $m_{WS} = m_{SLCPU}$ * Weichsegmentanteil des SLCPUs

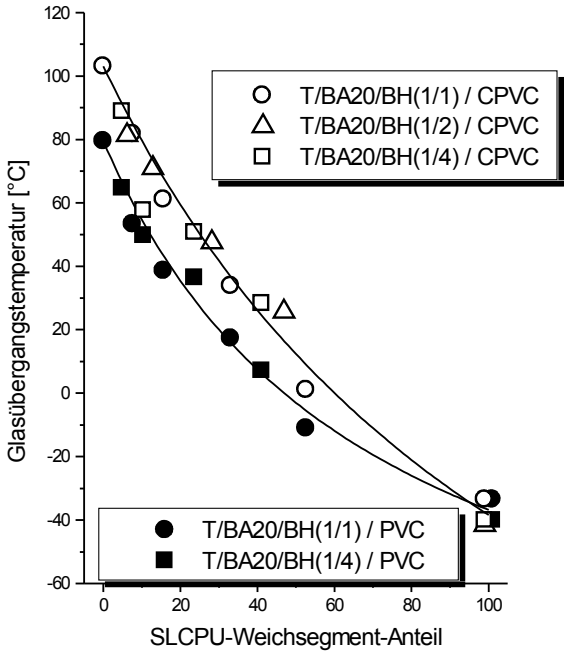


Abbildung 5.3-2: Glasübergangstemperaturen von Blends aus SLCPUs und (C)PVC, 1. Aufheizen, Fitkurven nach Gordon-Taylor mit k = 0,43 ± 0,04 (PVC-Blends) k = 0,56 ± 0,04 (CPVC-Blends)

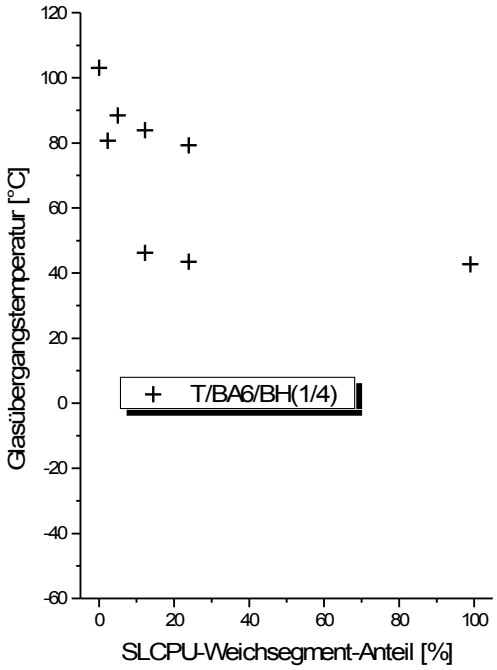


Abbildung 5.3-3: Glasübergangstemperaturen von Blends aus T/BA6/BH(1/4) und CPVC, 1. Aufheizen

vom Anteil des BA im Blend bestimmt werden, können dadurch unabhängig von der Art des SLCPU betrachtet werden.

Untersuchungen an den bei 110°C getrockneten Folien

Während die segmentierten flüssigkristallinen Polyurethane mit langem Weichsegment (BA20) in den Blends mit Vinylchloridpolymer nur eine einzige Glasübergangstemperatur (Abbildung 5.3-2 und Tabelle 5.3-1) aufweisen, die zwischen denen der Ausgangsstoffe liegt, sind bei den Blends von T/BA6/BH(1/4) mit CPVC zwei Glasübergänge zu erkennen. Die Temperatur des einen Glasübergangs entspricht der von CPVC, die des anderen liegt über der des reinen T/BA6/BH(1/4) (T_g = 42,7°C) und sinkt mit steigendem BA6-Anteil (Abbildung 5.3-3). Im letztgenannten System

kommt somit partielle Mischbarkeit von SLCPU-Weichsegment und CPVC zustande, im ersteren dagegen vollständige Mischbarkeit.

	PVC	CPVC	Weichsegment von		
			T/BA20/BH(1/1)	T/BA20/BH(1/2)	T/BA20/BH(1/4)
T_g	79,5°C	103,1°C	-33,5°C	-41,6°C	-40,1°C

Tabelle 5.3-1: Glasübergangstemperaturen der reinen Vinylchloridpolymere und SLCPU-Weichsegmente beim 1. Aufheizen im Differentialkalorimeter

Die partielle Mischbarkeit von T/BA6/BH(1/4) und CPVC dürfte mit der geringen Phasenseparation[109] von T/BA6/BH(1/4) zusammenhängen. Die Wechselwirkung des T/BH-Segments mit dem BA6-Segment verringert vermutlich die spezifische Wechselwirkung des Polyesters (BA6) mit dem CPVC und blockiert dadurch die vollständige Mischung .

Kristalline Phasen des SLCPU in DSC-Messungen

In den Abbildungen 5.3-4 und 5.3-5 sind Ausschnitte aus den DSC-Kurven der SLCPUs T/BA20/BH(1/4), T/BA20/BH(1/2) und T/BA6/BH(1/4) und von Blends dieser SLCPUs mit Vinylchloridpolymeren mit 40 Gew.-% SLCPU-Anteil abgebildet. Man sieht die Schmelzpeaks der Kristallite. Bei reinem T/BA20/BH(1/4) und reinem T/BA6/BH(1/4) erkennt man an der Flanke eines großen Peaks jeweils noch einen zweiten, kleineren Peak bei niedrigerer Temperatur. Die DSC-Kurve von reinem T/BA20/BH(I/2) weist zwei schwache, aber deutlich getrennte Peaks auf.
In den Blends von T/BA20/BH(1/4) mit PVC und CPVC ist der Peak bei der höheren Temperatur dagegen in der DSC-Kurve nur noch etwa gleich stark wie der Peak bei der niedrigeren Temperatur. In den Blends von T/BA20/BH(1/2) und T/BA6/-BH(1/4) mit CPVC kann ein derartiger Einfluß des Vinylchloridpolymers auf das Stärkeverhältnis der SLCPU-Peaks nicht nachgewiesen werden.

Röntgenbeugungsmessungen

In Tabelle 5.3-2 sind die Ebenenabstände aus Röntgenbeugungsmessungen an Blends verschiedener SLCPUs mit PVC bzw. CPVC wiedergegeben. In allen unter-

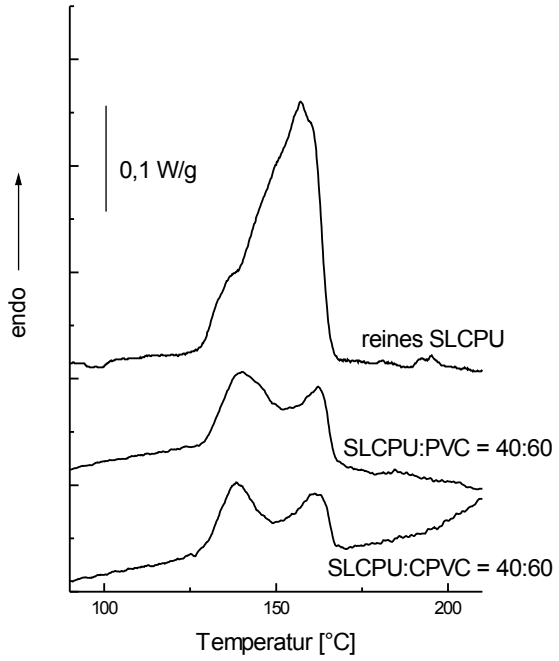


Abbildung 5.3-4: Ausschnitte aus DSC-Kurven von Blends aus T/BA20/BH(1/4) (SLCPU) und Vinylchloridpolymeren, 1. Aufheizen

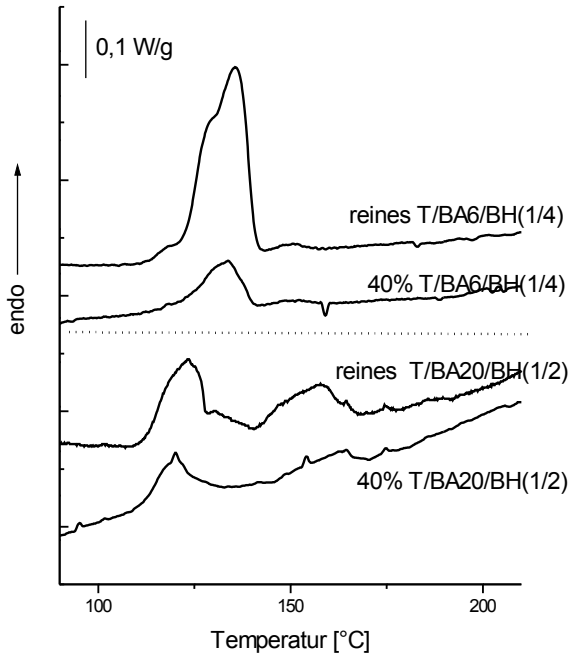


Abbildung 5.3-5: Ausschnitte aus DSC-Kurven von Blends aus T/BA6/BH(1/4) bzw.. T/BA20/BH(1/2) mit CPVC, 1. Aufheizen

suchten Proben konnten breite und sehr diffuse Beugungsreflexe nachgewiesen werden, die Ebenenabständen von 12 bis 16 Å entsprechen und in Analogie zum reinen T/BH (Kap. 5.2) dem Ebenenabstand einer smektischen flüssigkristallinen Phase zugeordnet werden können. Die Reflexe der kristallinen Bereiche von T/BA20/BH(1/4) sind nur beim reinen SLCPU zu erkennen, nicht jedoch in den Blends mit PVC. Hingegen sind bei T/BA20/BH(1/1) und T/BA6/BH(1/4) auch in Blends mit Vinylchloridpolymeren Reflexe kristalliner Phasen zu beobachten.

Mischungs-partner des SLCPU	***Anteil des SLCPU [%]***	***Ebenenabstand d_{hkl} [Å]***				***breiter dif-fuser Reflex bei 12-16 Å***
PVC und T/BA20 / BH(1/1)	10					schwach
	20			4,6	5,3	schwach
	40			4,8		schwach
	60		4,1			schwach
	100	3,7	4 0			ja
PVC und T/BA20/ BH (1/4)	10					schwach
	20					schwach
	40					schwach
	60					Ja
	100	3,7	4,2			ja
CPVC und T/BA6 / BH (1/4)	10					schwach
	20					schwach
	40					schwach
	60		4,4	4,8		Ja
	100		4,3	4,8		ja

Tabelle 5.3-2: Beugungsebenenabstände aus Röntgenbeugung an Blends aus segmentierten flüssigkristallinen Polyurethanen und PVC bzw. CPVC

Da in den DSC-Messungen an T/BA20/BH(I/I) und seinen Blends mit PVC endotherme Peaks von Weichsegment-Kristalliten, nicht jedoch von Hartsegmentkristalliten nachgewiesen wurden, können die Beugungsreflexe an den T/BA20/BH(1/1)-Blends ebenfalls Weichsegment-Kristalliten zugeordnet werden. Die in den Blends gegenüber dem reinen SLCPU veränderten Ebenenabstände sind ein Indiz für veränderte kristalline Strukturen in den Blends.

Mechanische Untersuchungen

Die mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Reißdehnung (Abbildungen 5.3-6,5.3-7 und 5.3-8) weisen in Abhängigkeit vom SLCPU-Weich-

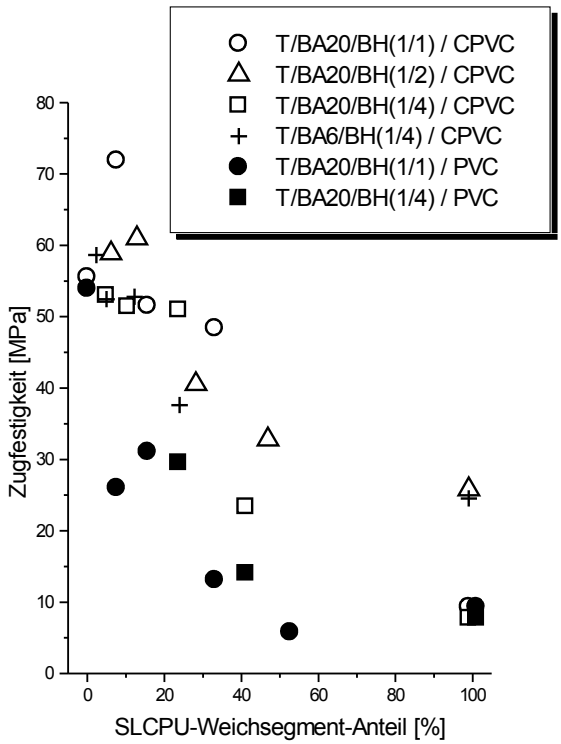


Abbildung 5.3-6: Zugfestigkeit von Blends aus Vinylchlorid und unterschiedlichen SLCPUs

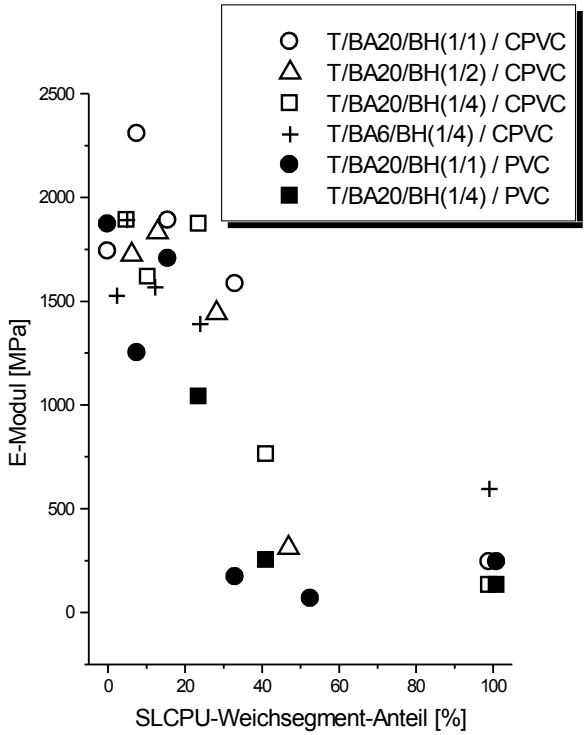


Abbildung 5.3-7: Elastizitätsmodul von Blends aus Vinylchlorid und unterschiedlichen SLCPUs

segmentanteil für alle Blends mit Vinylchloridpolymeren ein ähnliches Verhalten auf. Unterhalb etwa 25 – 30 Gew.-% SLCPU-Weichsegment-Anteil in der Vinylchloridpolymer-Weichsegmentphase der Blends mit CPVC entsprechen diese mechanischen Kennwerte den Werten des reinen Vinylchoridpolymers, bei höheren SLCPU-Anteilen denen der SLCPUs[XIV].

Bei den Blends mit CPVC liegt diese Grenze bei etwa 20 – 25 Gew.-%. Bei geringeren Anteilen an SLCPU sind die mechanischen Kennwerte niedriger als beim reinen PVC, bei höheren entsprechen die Werte denen der SLCPUs.

[XIV] Eine Sonderheit liegt im Fall des reinen T/BA20/BH(1/1) vor. Dieses hat im Gegensatz zu den beiden anderen SLCPUs mit BA20-Weichsegment nur eine sehr geringe Reißdehnung von wenigen Prozent, da es aufgrund der vielen Weichsegmentkristallite spröde ist. In den untersuchten Mischungen dieses SLCPU mit Vinylchloridpolymeren sind nur wenige Weichsegment-Kristallite nachzuweisen und dementsprechend liegen die Reißdehnungswerte ähnlich hoch wie die von T/BA20/BH(1/4).

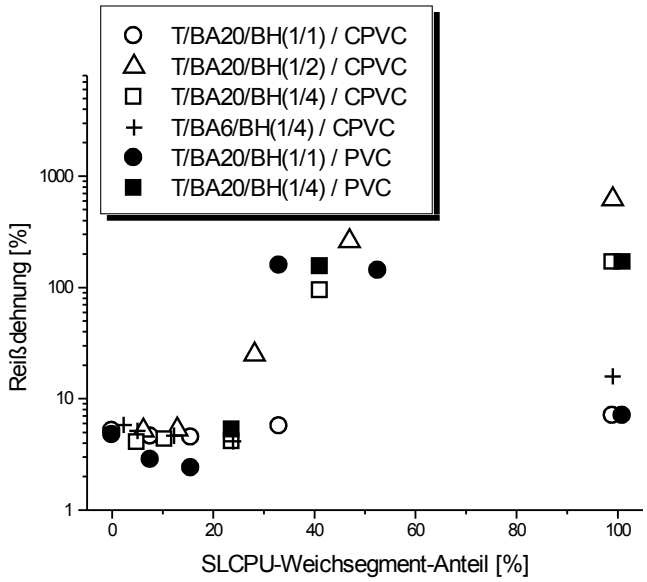


Abbildung 5.3-8: Reißdehnung von Vinylchloridpolymeren in Blends mit unterschiedlichen SLCPUs

Ein Vergleich mit der Abbildung 5.3-2 offenbart, daß die genannten Konzentrationen von 20 bzw. 30 Gew.-% denen entsprechen, bei denen die Glasübergangstemperaturen der PVC- bzw. die der CPVC-Blends im Bereich der Raumtemperatur liegen. Ist die Glasübergangstemperatur der Mischung höher als die Raumtemperatur, so werden Reißdehnung und Zugfestigkeit der Mischung vom flüssigkristallinen Polyurethan bestimmt (viskoelastischer Zustand). Bei einer Glasübergangstemperatur oberhalb der Raumtemperatur dagegen ist die Mischung im sprödharten Glaszustand.
Die Zugfestigkeit einiger CPVC-Blends mit geringem SLCPU-Gehalt liegt deutlich **oberhalb** der Festigkeit des reinen CPVC (die höchsten Werte der Zugfestigkeit und des E-Moduls werden für die CPVC-T/BA20/BH(1/1)-Mischung mit 10 Gew.-% SLCPU-Anteil festgestellt). Dies kann ein Hinweis auf partielle Mischbarkeit des SLCPU-Hartsegmentes mit CPVC sein.
Die Tatsache, daß die mechanischen Kennwerte der Blends von T/BA6/BH(1/4) mit CPVC nicht von denen abweichen, die bei ähnlichem Weichsegment-Anteil für SLCPUs mit BA20-Weichsegment gemessen werden, ist ein Indiz für die partielle

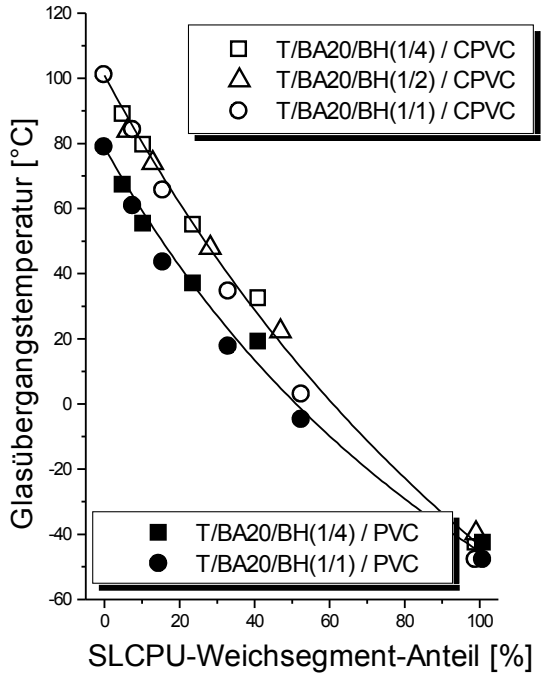


Abbildung 5.3-9:

Glasübergangstemperatur von Blends aus SLCPUs und (C)PVC, 2. Aufheizen, Gordon-Taylor-Fitkurven mit
k = 0,6 ± 0,06 (PVC-Mischungen)
k = 0,69 ± 0,05 (CPVC-Mischungen)

Mischbarkeit von CPVC und T/BA6/BH(1/4) und unterstützt damit die Ergebnisse der DSC-Messungen.

Untersuchungen an Proben, die auf 210°C erwärmt und wieder abgekühlt wurden (2. DSC-Heiz- und Kühlkurve)

In Abbildung 5.3-9 sind die Glasübergangstemperaturen der Mischungen aus Vinylchloridpolymeren und segmentierten flüssigkristallinen Polyurethanen mit langem (PBA2000-) Weichsegment dargestellt, die sich beim 2. DSC-Aufheizen ergeben, nachdem die Proben auf 210°C erwärmt und rasch wieder abgekühlt worden sind.

In allen Meßkurven ist nur ein einziger Glasübergang zu erkennen. Die Glasübergangstemperaturen der Mischungen fallen mit steigendem BA2000-Anteil und liegen, wie schon beim 1. Aufheizen, für PVC- bzw. CPVC-Mischungen jeweils auf einer Kurve, die sich mit der Gordon- Taylor-Gleichung beschreiben läßt. Die k-Werte der Gordon-Taylor-Gleichung liegen mit Werten um 0,6 -0,7 näher bei 1, als dies für die Kurven gilt, die beim 1. Aufheizen erhalten wurden. Dies kann bedeuten, daß die Mischbarkeit weniger durch die spezifische Wechselwirkung bestimmt ist (s. Gleichung (13)) als beim 1. Aufheizvorgang oder daß die Glasübergangstemperaturen dadurch erhöht werden, daß Molekülteile der Hartsegmente am Glasübergang partizipieren.

Während bei den Mischungen dieser Reihe mit BA20- Weichsegment des SLCPU

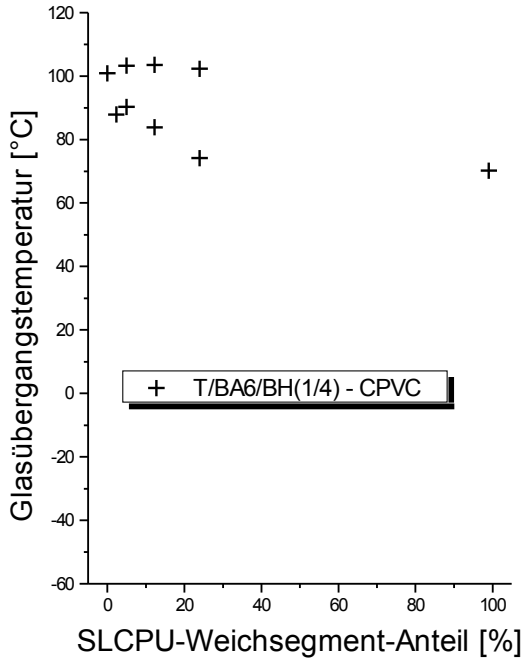


Abbildung 5.3-10: Glasübergangstemperatur der Mischungen von T/BA6/BH(1/4) mit CPVC, 2. Aufheizen

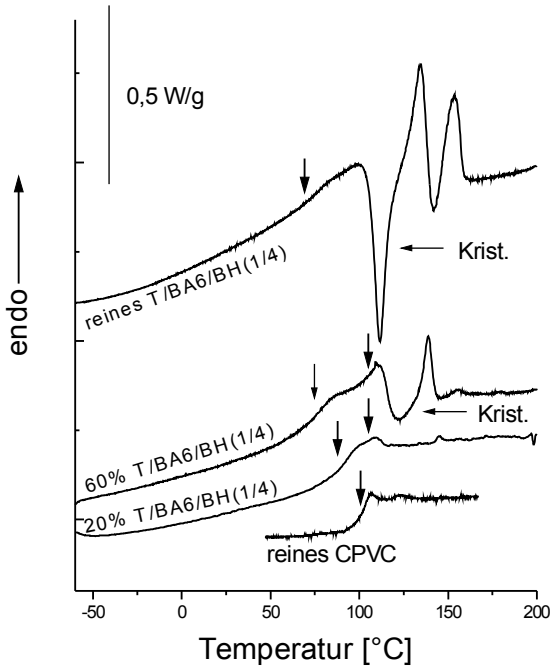


Abbildung 5.3-11: DSC-Kurven der Mischungen von T/BA6/BH(1/4) mit CPVC, 2. Aufheizen

nur ein einziger Glasübergang festgestellt wurde, sind in den DSC-Kurven aller Blends von CPVC mit T/BA6/BH(1/4) zwei Glasübergänge zu erkennen (Abbildungen 5.3-10 und 5.3-11). Die höhere Glasübergangstemperatur entspricht der des reinen CPVC. Die niedrigere Glasübergangstemperatur kann dem T/BA6/BH(1/4) zugeordnet werden, steigt aber mit höherem CPVC-Anteil im Blend leicht an. Der CPVC-Glasübergang ist in den Blends nur schwach ausgeprägt, der SLCPU-Glasübergang dagegen stark. Die Ergebnisse können darauf hindeuten, daß über das Weichsegment eine partielle Mischbarkeit von T/BA6/BH(1/4) und CPVC möglich ist.

Der Glasübergang von T/BA6/BH(1/4) liegt sowohl beim reinen SLCPU als auch in den Blends bei höheren Temperaturen als beim ersten Aufheizen. Dies macht sich auch in einem großen Kristallisationspeak in den DSC-Kurven (Abbildung 5.3-11)

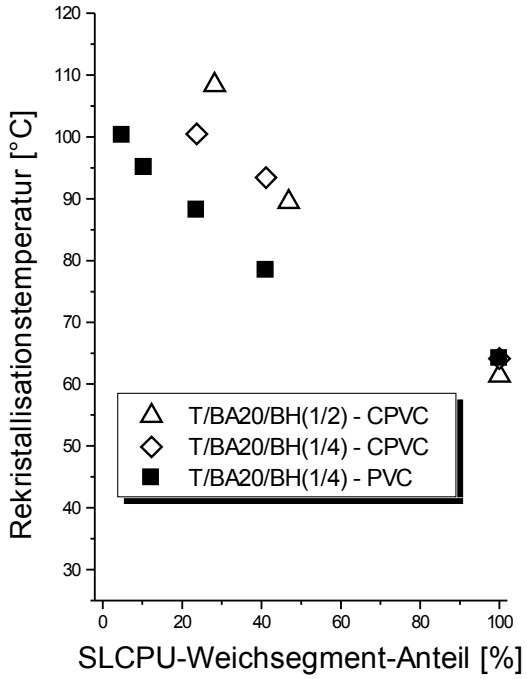


Abbildung 5.3-12: Temperatur der Kristallisation des LC-Hartsegmentes in SLCPU-(C)PVC-Mischungen, 2. Aufheizen

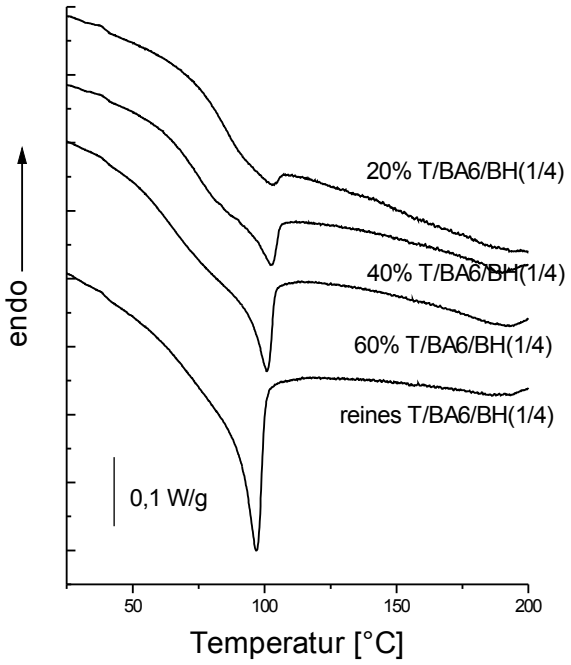


Abbildung 5.3-13: DSC-Kühlkurven der Mischungen von T/BA6/BH(1/4) mit CPVC

bemerkbar. Der Schmelzübergang der höhergeordneten SLCPU-Phase (bei 153°C) ist in den Blends unterdrückt.

Auch in den DSC-Kurven der Mischungen der SLCPUs mit BA20Weichsegment ist beim zweiten Aufheizen ein Rekristallisationspeak der T/BH-Segmente zu erkennen. Dessen Temperaturlage (Abbildung 5.3-12) ist abhängig vom (C)PVC-Gehalt in der Weichphase . Diese Abhängigkeit weist auf einen Einfluß der Weichphase auf die SLCPU-Hartsegmente hin. Sie könnte darauf hindeuten, daß die T/BH-Segmente der SLCPU-Moleküle in die Weichphase eingemischt werden oder durch ihre Weichsegmente an der Kristallisation gehindert werden.

DSC-Kühlkurven

In den Abbildungen 5.3-14 und 5.3-15 sind die DSC-Kühlkurven der PVC- und CPVC-Mischungen mit dem SLCPU T/BA20/BH(1/4) nach dem zweiten Aufheizen

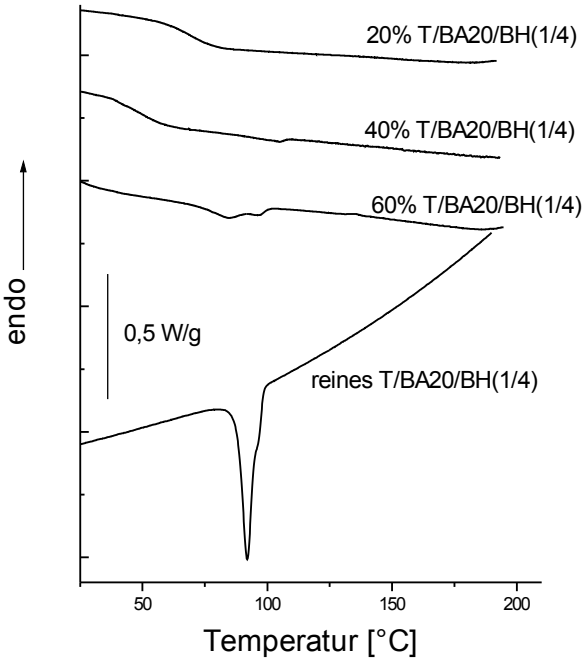


Abbildung 5.3-14: DSC-Kühlkurven der Mischungen von T/BA20/BH(1/4) mit CPVC

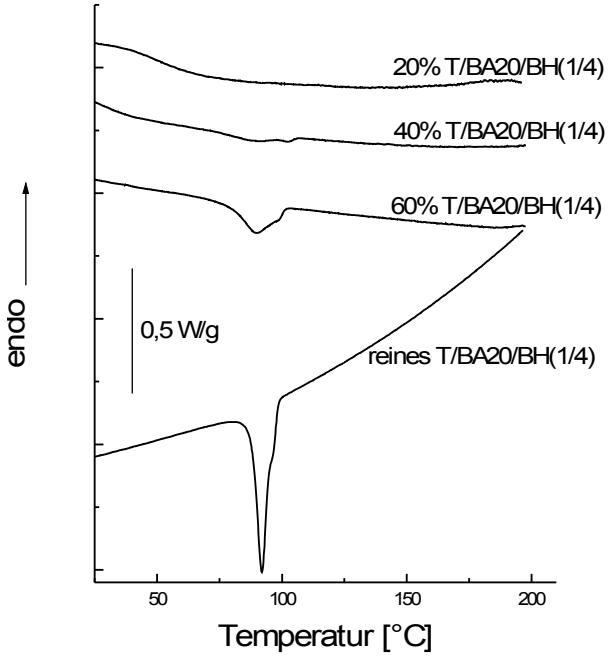


Abbildung 5.3-15: DSC-Kühlkurven der Mischungen von T/BA20/BH(1/4) mit PVC

wiedergegeben. Sie zeigen beim reinen T/BA20/BH(1/4) einen großen Peak für die Kristallisation bei 92°C und in dessen Flanke bei 97°C eine Schulter, die durch den Übergang von der isotropen in die flüssigkristalline Phase hervorgerufen wird. Bei den Mischungen ist die Kristallisation nur sehr schwach ausgeprägt; bei den CPVC-Mischungen ist die Kristallisationsneigung noch geringer als bei den PVC-Mischungen.

Die geringen Werte der Kristallisationsenthalpie in den PVC- und CPVC-Mischungen lassen die Schlußfolgerung zu, daß in den Blends die Kristallisation des SLCPU-Hartsegmentes beim Abkühlen aus der Schmelze behindert ist.

Die Kühlkurven aller T/BA6/BH(1/4)-CPVC-Blends (Abbildung 5.3-13) weisen einen einzigen exothermen Peak auf, dessen Temperatur in den Blends nur unwesentlich gegenüber dem reinen SLCPU verschoben liegt, was dokumentiert, daß das SLCPU-Hartsegment in diesen Blends in gleicher Weise kristallisiert.

Zusammenfassend lassen sich die Blends der segmentierten flüssigkristallinen Polyurethane mit PVC bzw. CPVC in zwei Gruppen unterteilen. Während bei den SLCPUs mit BA20-Weichsegment vollständige Mischbarkeit von Vinylchloridpolymer und SLCPU-Weichsegment beobachtet wird, deuten die Untersuchungsergebnisse bei dem SLCPU T/BA6/BH(1/4) auf partielle Verträglichkeit mit CPVC hin.
Die Kristallisation des Hartsegmentes von T/BA20/BH(1/4) wird beim Abkühlen im DSC durch die Mischung mit CPVC behindert.

5.4. Mischungssystem A2: LCPU mit TDI-PUR

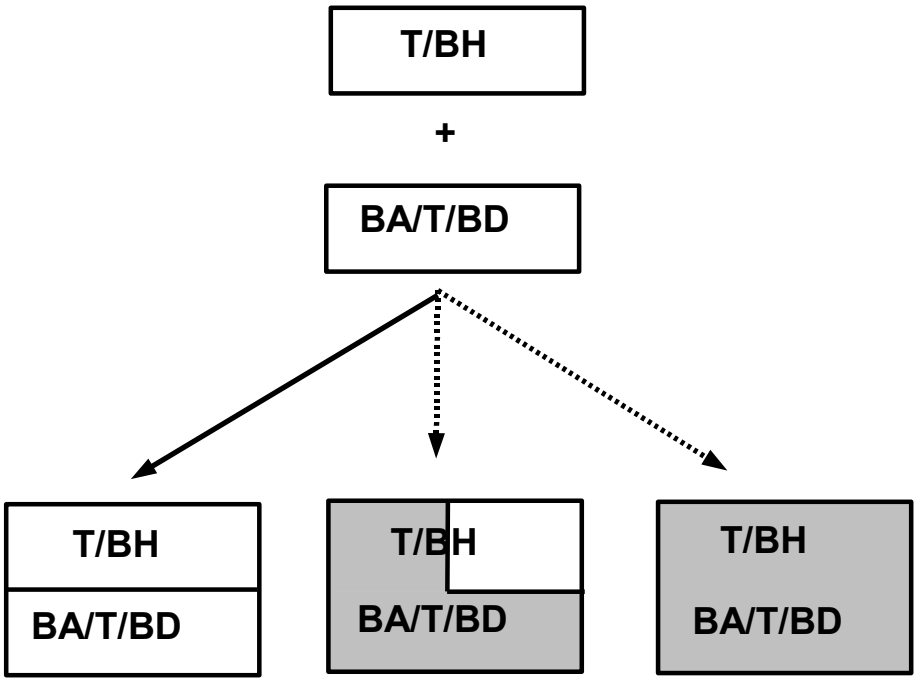


Abbildung 5.4-1: Mischungsvarianten im System A2

In Abbildung 5.4-1 sind die Möglichkeiten des Mischungsverhaltens von LCPU bzw. T/BH und herkömmlichen TDI-Polyurethanen dargestellt. Ähnlich wie im Mischungssystem A1 (Seite 30ff.) besteht die Möglichkeit der Unmischbarkeit, partiellen oder vollständigen Mischbarkeit.

Untersuchungen an den bei 110°C getrockneten Proben

In den Abbildungen 5.4-2 und 5.4-3 ist die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen der Blends von T/BH mit herkömmlichen TDI-Polyurethanen dargestellt.
Bei den Blends von T/BH mit TDI-PURs mit kurzem (PBA600- und PBA1000-) Weichsegment ist ein leichter Anstieg der T_g mit dem LCPU-Gehalt festzustellen. Dieses Ergebnis wird auch durch die dielektrischen Messungen (Abbildung 9.1-1 im Anhang) bestätigt, die an diesen Blends durchgeführt wurden.
Die zum Teil erhebliche Streuung der Werte der Glasübergangstemperatur um die Ausgleichsgeraden in der Abbildung 5.4-3 ist auf unterschiedliche Grade der Kristallisation der Weichsegmente der TDI-PURs zurückzuführen, die von der Vorgeschichte der Proben abhängig ist und bei den untersuchten Proben erhebliche Unterschiede aufweisen kann, da z.B. Lagerungsdauer und -temperatur in der Zeit zwi-

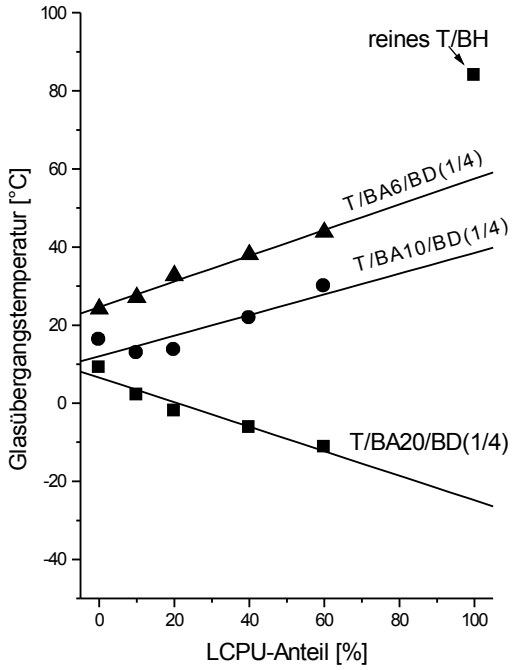


Abbildung 5.4-2:
Glasübergangstemperatur der Blends von T/BH mit TDI-Polyurethanen, 1. Aufheizen

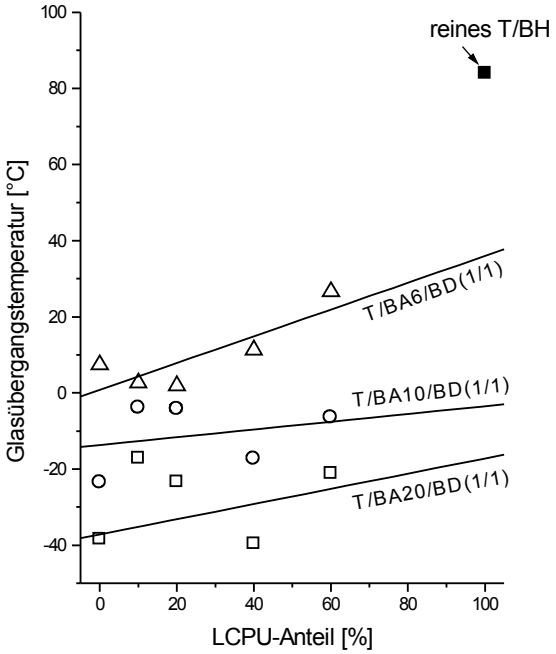


Abbildung 5.4-3:
Glasübergangstemperatur der Blends von T/BH mit TDI-Polyurethanen, 1. Aufheizen

schen Herstellung und DSC-Messung von Blend zu Blend schwanken.
Beim 2. Aufheizen haben alle Proben eine gleiche thermische Vorgeschichte, so daß die Streuung nicht mehr auftritt.
Ähnlich wie bei den Glasübergangstemperaturen kommt es auch bei den Schmelzenthalpien der Weichsegment-Kristallite der Blends mit T/BA20/BD(1/1) und T/BA10/BD(1/1) zu einer starken Streuung um die Ausgleichsgerade (Abbildung 5.4-5).
Generell ist erkennbar, daß die Schmelzenthalpie mit steigendem LCPU-Anteil abfällt, da der Weichsegmentanteil im Blend entsprechend geringer wird. Die Abweichung der gemessenen Schmelzenthalpie von der Ausgleichsgeraden entspricht der jeweiligen Abweichung der T_g: Liegt die Schmelzenthalpie über der Ausgleichsgeraden, so tut dies auch die T_g; liegt die Schmelzenthalpie unter der Ausgleichsgeraden,

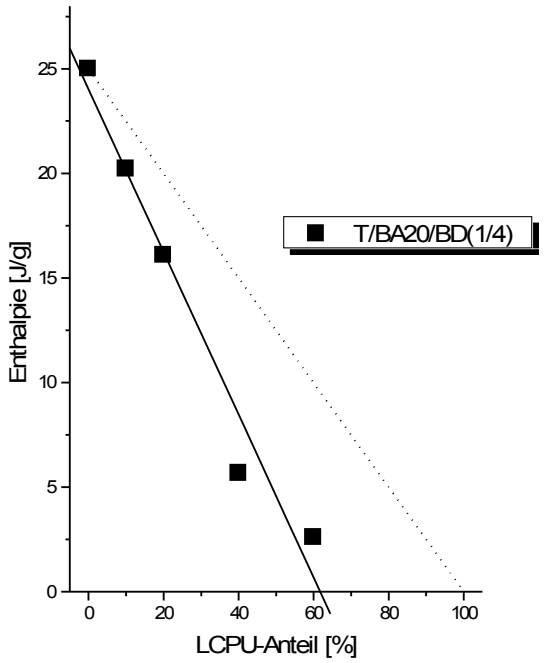


Abbildung 5.4-4: Schmelzenthalpie der Weichsegmentkristallite in Mischungen von T/BH mit T/BA20/BD(1/4) , 1. Aufheizen

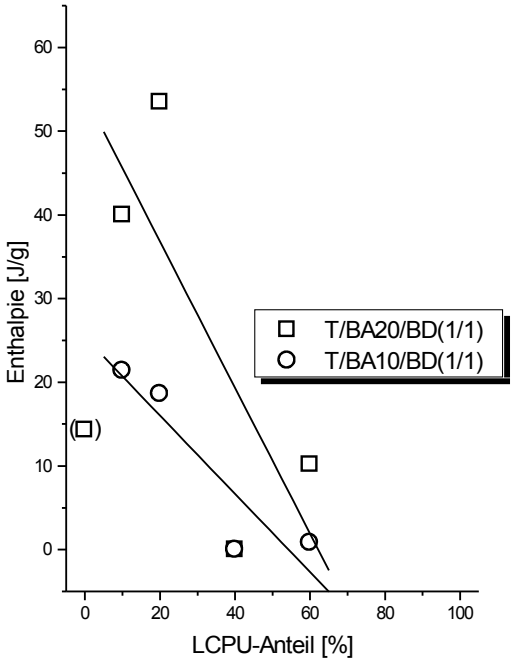


Abbildung 5.4-5: Schmelzenthalpie der Weichsegmentkristallite der angegebenen Mischungen von T/BH mit TDI-PUR, 1. Aufheizen

dann gilt dies auch für die T_g[XV]. Bei reinem T/BA10/BD(1/1) konnten in den DSC-Messungen keine Weichsegment-Kristallite nachgewiesen werden.

Da keine Hinweise vorliegen, daß BA und T/BD gemeinsame Kristallite ausbilden, kann davon ausgegangen werden, daß die Weichsegmentkristallite der BA/T/BD-Copolymere allein aus den BA-Segmenten des Copolymers gebildet werden. Diese sind der amorphen Mischphase entnommen, wodurch der Anteil von T/BD in dieser Phase und somit auch deren Glasübergangstemperatur erhöht wird.

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen und Schmelzenthalpien der Blends mit T/BA20/BD(1/4) vom LCPU-Anteil lassen sich vergleichsweise gut durch Ausgleichsgeraden approximieren (Abbildungen 5.4-2 und 5.4-4). Weiterhin

[XV] Der Meßwert für das reine T/BA20/BD(1/1) ist eingeklammert eingezeichnet: Hier liegt eine Sonderheit insofern vor, als eine Rekristallisation des Weichsegments während des Aufheizvorganges abläuft, wodurch die Schmelzenthalpie völlig verfälscht gemessen wird.

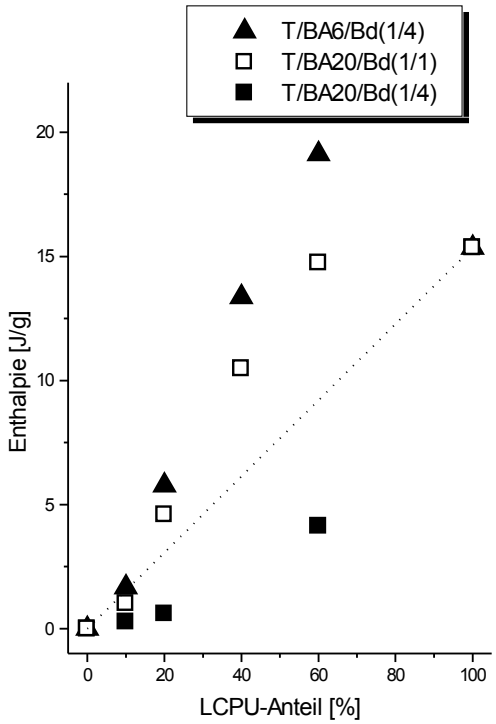


Abbildung 5.4-6: Schmelzenthalpie des 143°C-Peaks von T/BH in Mischungen mit TDI-PURs, 1. Aufheizen

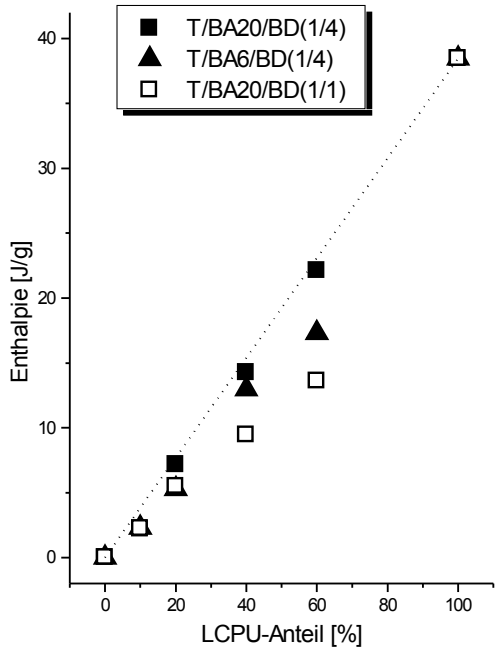


Abbildung 5.4-7: Schmelzenthalpie des 168°C-Peaks von T/BH in Mischungen mit TDI-PURs, 1. Aufheizen

macht Abbildung 5.4-4 ersichtlich, daß die gemessenen Schmelzenthalpien der Blends unterhalb der nach der Mischungsregel berechneten liegen (gestrichelte Gerade). Diese Abweichung wird mit steigendem LCPU-Anteil stärker; gleichzeitig sinkt die Glasübergangstemperatur (Abbildung 5.4-2). Dies ist ein Indiz dafür, daß das LCPU die Ausbildung von Weichsegment-Kristalliten des T/BA20/BD(1/4) unterdrückt, und zwar umso stärker, je höher der LCPU-Anteil im Blend ist. Dadurch steigt der Weichsegment-Anteil in der amorphen Mischphase des PUR, und die Glasübergangstemperatur sinkt.

Kristalline Phasen des LCPU in DSC-Messungen

In den DSC-Messungen sind bei allen Blends von T/BH mit TDI-Polyurethan zwei endotherme Peaks bei 143 und 168°C nachzuweisen. Wie beim reinen LCPU existieren also auch in den Blends zwei unterschiedliche kristalline Phasen des T/BH.

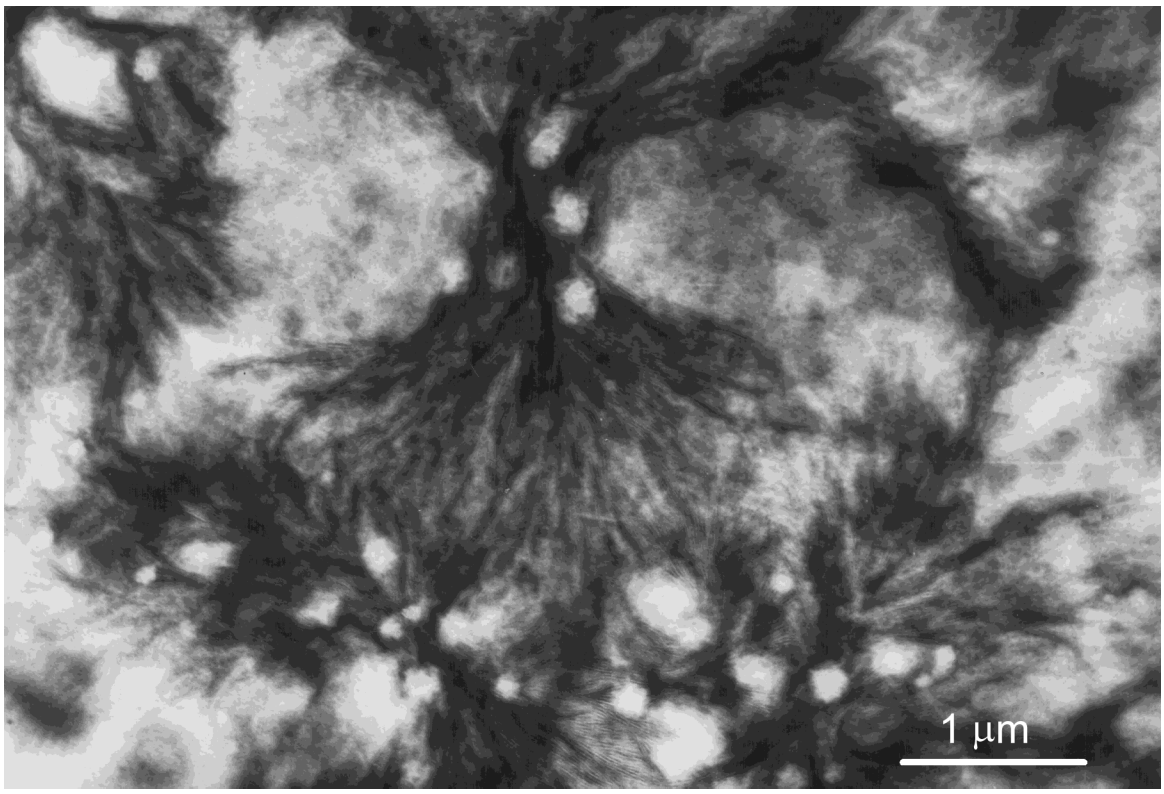


Abbildung 5.4-8: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends 60% T/BH mit 40% T/BA20/BD(1/1)

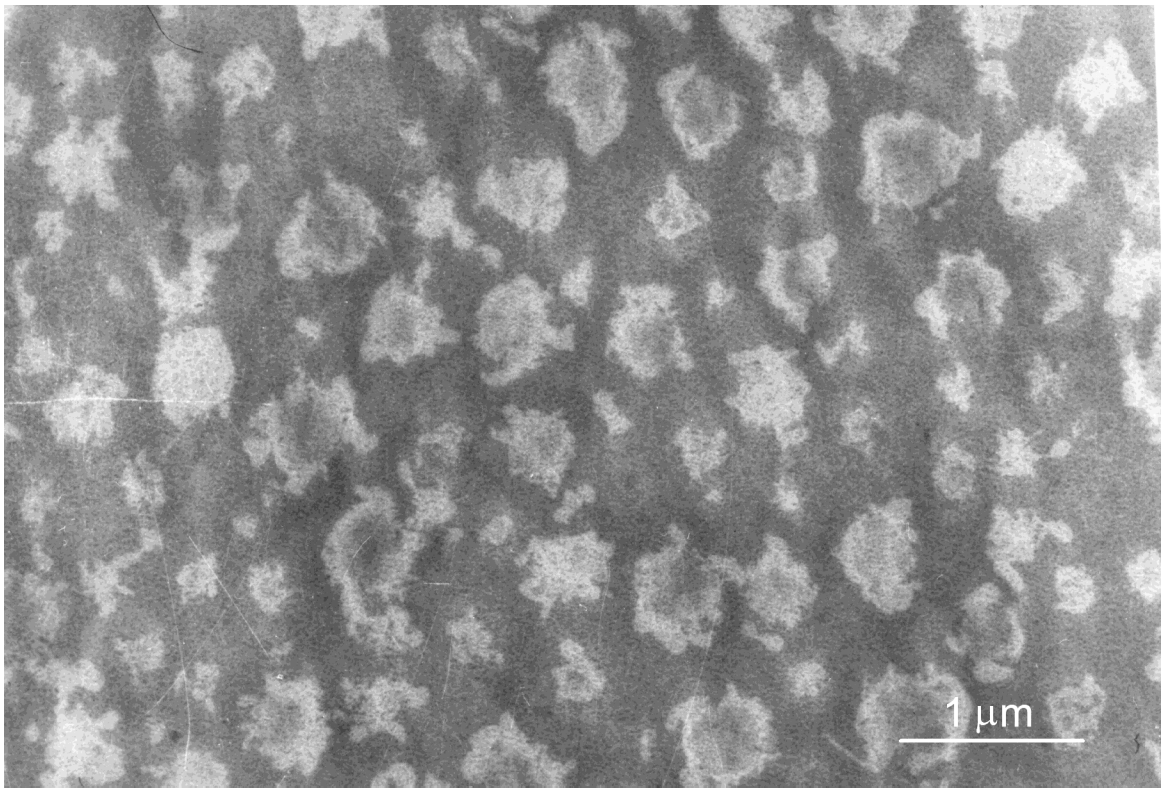


Abbildung 5.4-9: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends 40% T/BH mit 60% T/BA6/BD(1/4))

Abhängig vom Mischungspartner weichen die Schmelzenthalpien der beiden endothermen Übergänge von den nach der einfachen Mischungsregel berechneten ab (die gestrichelte Linie in den Abbildungen 5.4-6 und 5.4-7). Offensichtlich hat die Anwesenheit des PUR Einfluß auf die Kristallisation des LCPU.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

In den transmissionselektronischen Aufnahmen (Abbildungen 5.4-8 und 5.4-9) ist die Phasenseparation klar zu erkennen. Die Entmischungstrukturen sind nicht ganz so fein wie bei den Mischungen mit den Vinylchloridpolymeren (Kapitel 5.2). Die zuvor erwähnten Weichsegment-Kristallite sind bei der Mischung mit einem Anteil von 40 Gew.-% T/BA20/BD(1/1) als ausgedehnte fächerförmige Lamellenstrukturen zu erkennen.

Mechanische Untersuchungen

Mechanische Untersuchungen konnten an Proben dieses Mischungsystem nicht durchgeführt werden, da keine geeigneten Probekörper hergestellt werden konnten.

Röntgenbeugungsmessungen

In Tabelle 5.4-1 sind die Ebenenabstände aus Röntgenbeugung von Blends aus LCPU und T/ BA20/BD(1/4) und die entsprechenden Abstände für die Ausgangsstoffe aufgelistet.

Das reine Polyurethan zeigt scharfe Reflexe, die von den Weichsegmentkristalliten herrühren und auch bei den beiden untersuchten Mischungen mit 20% LCPU-Gehalt

Mischungspartner des T/BH	T/BH-Gehalt [%]	Ebenenabstand d_{hkl} [Å]									
T /BA20 /BD(1/4)	0	2,06		2,33	3,0	3,7	4,0		5,1		
	20					3,7	4,1	4,6	5,3	7,2	13,3
		2,06	2,18	2,32	3,1	3,7	4,2	4,6	5,4	7,2	13,1
	60							4,7		7,8	13,8
	100						4,0	4,8		7,8	13,3

Tabelle 5.4-1: Beugungsebenenabstände aus Röntgenbeugungsmessungen an Blends aus T/BH und T/BA20/BD(1/4)

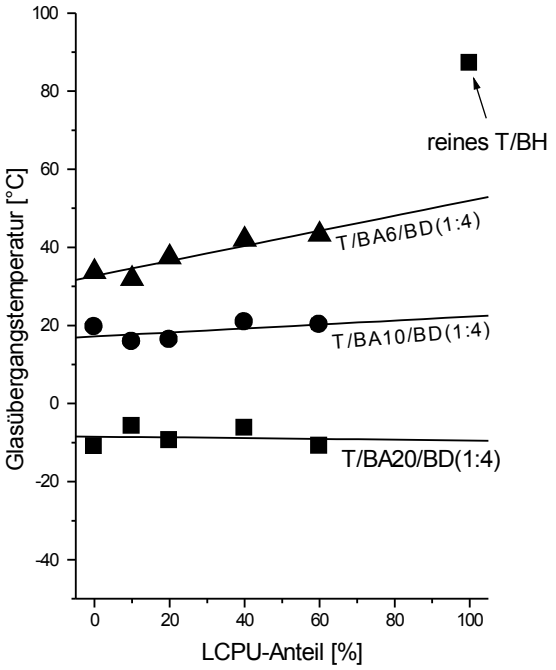


Abbildung 5.4-10:
Glasübergangstemperatur der Blends von T/BH mit TDI-Polyurethanen, 2. Aufheizen

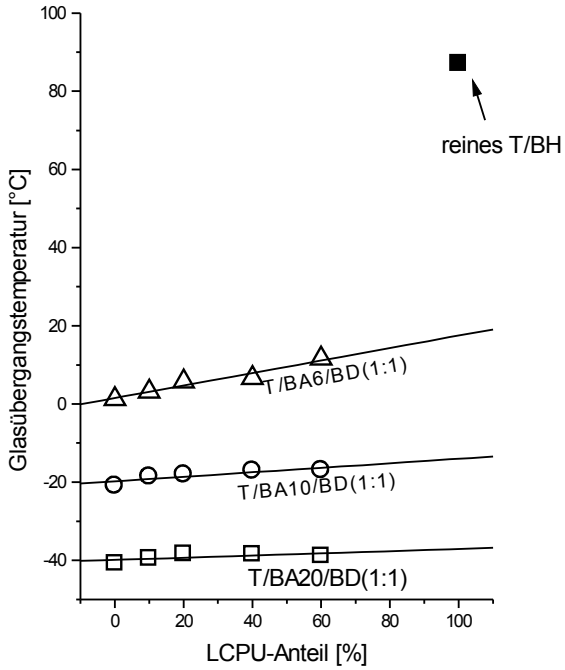


Abbildung 5.4-11:
Glasübergangstemperatur der Blends von T/BH mit TDI-Polyurethanen, 2. Aufheizen

zu erkennen sind. Der Reflex durch den smektischen Ebenenabstand von T/BH bei ca 13-14 Å (rechte Spalte) ist bei allen untersuchten Proben mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen nachzuweisen. Bei 20 Gew.-% LCPU-Gehalt stellt sich die Röntgenbeugung als reine Überlagerung der Beugung an LCPU und PUR dar. Bei Proben mit einem LCPU-Gehalt von 60 Gew.-% existieren keine Reflexe des T/BA20/BD(1/4), da dieses Blend so gut wie keine Weichsegment-Kristallite enthält (vgl. Abbildung 5.4-4).

Untersuchungen an Proben, die auf 210°C erwärmt und wieder abgekühlt wurden (2. DSC-Heiz- und Kühlkurve)

Nachdem die Proben auf 210°C aufgeheizt und rasch wieder abgekühlt wurden, wurden beim 2. Aufheizen im DSC keine Weichsegmentkristallite mehr nachgewiesen. Die Glasübergangstemperaturen der Blends (Abbildungen 5.4-10 und 5.4-11) streuen

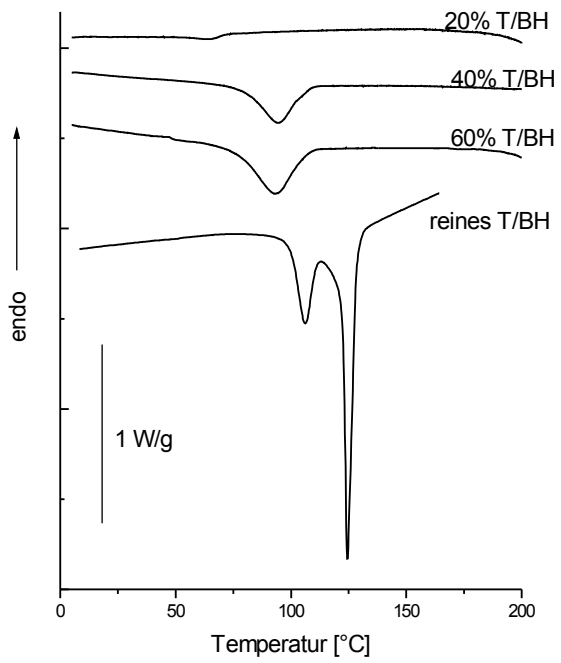


Abbildung 5.4-12: DSC-Kühlkurven der Blends von T/BH mit T/BA20/BD(1/4)

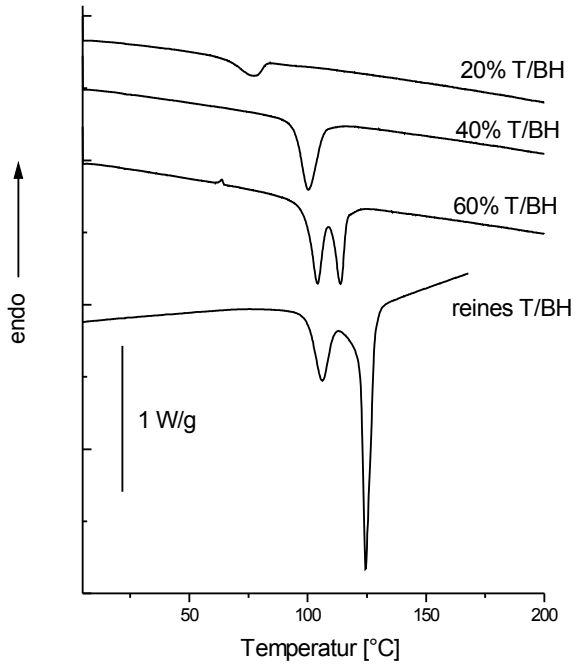


Abbildung 5.4-13: DSC-Kühlkurven der Blends von T/BH mit T/BA20/BD(1/1)

sehr viel weniger als beim ersten Aufheizvorgang und hängen überhaupt nicht (bei den PUR mit BA10- und BA20-Weichsegmenten) oder nur geringfügig (bei den PUR mit BA6-Weichsegment) vom LCPU-Gehalt ab. Dieses Ergebnis bedeutet, daß T/BH und die eingesetzten herkömmlichen TDI-Polyurethane überhaupt nicht oder nur in geringen Anteilen mischbar sind.

DSC-Kühlkurven

Beim Abkühlen im Differentialkalorimeter zeigen die Mischungen ein stark von der Mischungszusammensetzung und dem Mischungspartner abhängiges Phasenumwandlungsverhalten. Sowohl bei Mischungen des T/BH mit T/BA20/BD(1/4), mit T/BA20/BD(1/1) und mit T/BA6/BD(1/1) wird mit abnehmendem T/BH-Gehalt im Blend der Übergang isotrop/flüssigkristallin (bei 122°C für reines T/BH) schwächer, und nur der Kristallisationspeak bei ca 100°C bleibt erhalten (Abbildungen 5.4-12, 5.4-13 und 5.4-14).

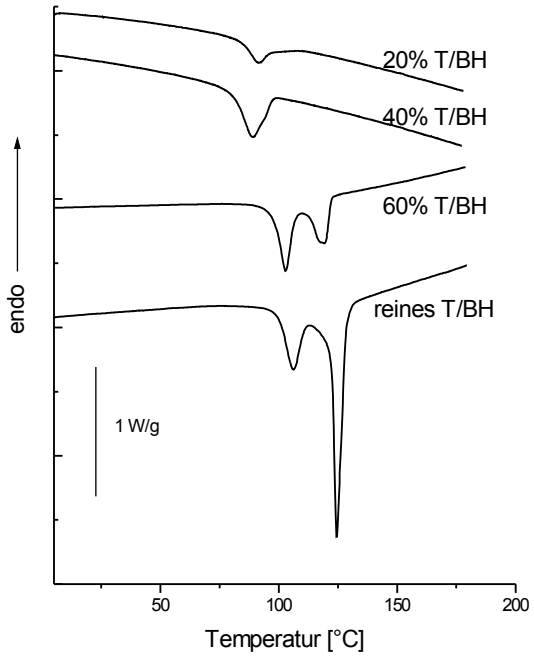


Abbildung 5.4-14: DSC-Kühlkurven der Blends von T/BH mit T/BA6/BD(1/1)

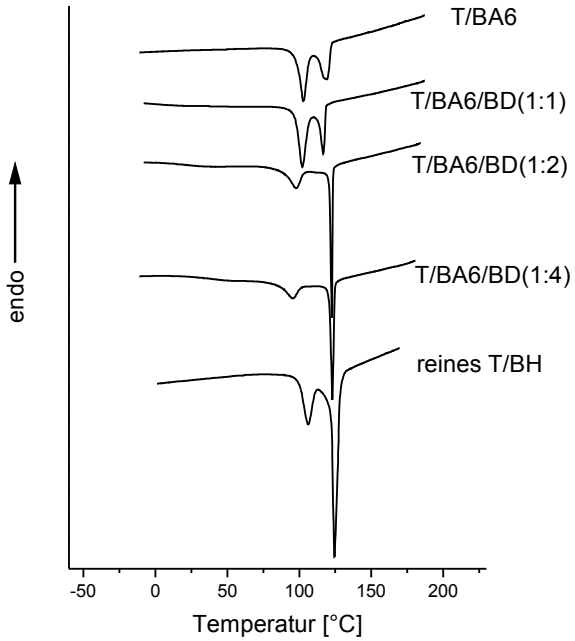


Abbildung 5.4-15: DSC-Kühlkurven von Mischungen aus 60% LCPU mit verschiedenen TDI-Polyurethanen mit PBA600-Weichsegment

Auch der Hartsegment-Gehalt des herkömmlichen TDI-Polyurethans spielt beim Kühlverhalten der Blends eine Rolle. In Abbildung 5.4-15 sind die DSC-Kühlkurven von Blends aus T/BH (60 Gew.-%) und verschiedenen TDI-Polyurethanen mit BA6-Weichsegment (40 Gew.-%) dargestellt. Zum Vergleich ist auch die Kühlkurve des reinen T/BH mit angegeben. Mit zunehmendem BD-Gehalt im herkömmlichen TDI-Polyurethan liegt der dem Übergang isotrop/flüssigkristallin zugeordnete Peak relativ stärker und der Kristallisationspeak relativ schwächer vor. Da die Peaks in den DSC-Messungen sich teilweise überlagern, ist eine präzise Bestimmung der Übergangsenthalpien bei den beiden Umwandlungspeaks nicht möglich.

Eine sorgfältige Auswertung der Kühlkurven beweist, daß es zu Temperaturverschiebungen der thermischen Übergänge bei den Blends kommt. In Abbildung 5.4-16 (für PUR mit BA6-Weichsegment) und Abbildung 5.4-17 (für PUR mit BA20-Weichseg-

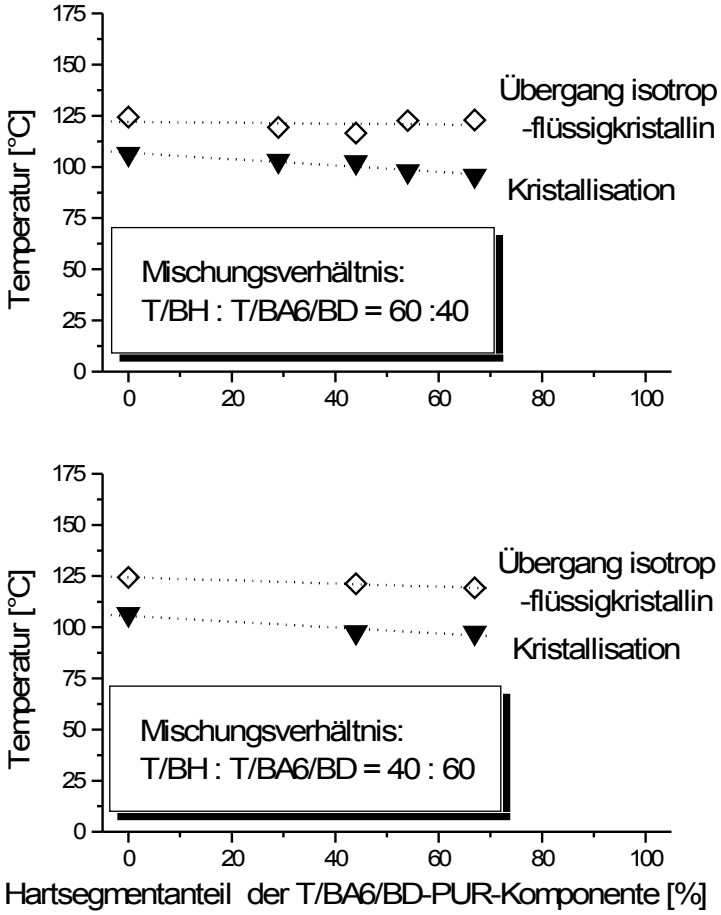


Abbildung 5.4-16: Einfluß der T/BA6/BD-Mischungskomponente auf die Temperaturlage der Phasenübergänge des T/BH beim Abkühlen im DSC

ment) sind diese Verschiebungen dargestellt. In beiden Serien wird eine mit steigendem T/BD-Gehalt des herkömmlichen Polyurethans leicht fallende Kristallisationstemperatur festgestellt.

Während jedoch bei den PUR mit BA6-Weichsegment die Übergangstemperatur isotrop/flüssigkristallin vom T/BD-Gehalt nahezu unabhängig ist, fällt diese bei den PUR mit BA20-Weichsegment mit steigendem T/BD-Gehalt so stark ab, daß bei T/BA20/BD(1/4) praktisch nur noch ein einziger Übergang während des Abkühlvorgangs gemessen werden kann. Das T/BH kann in diesen Blends mit den noch in der Überzahl vorhandenen Estergruppen im BA20-Weichsegment besser in Wechselwir-

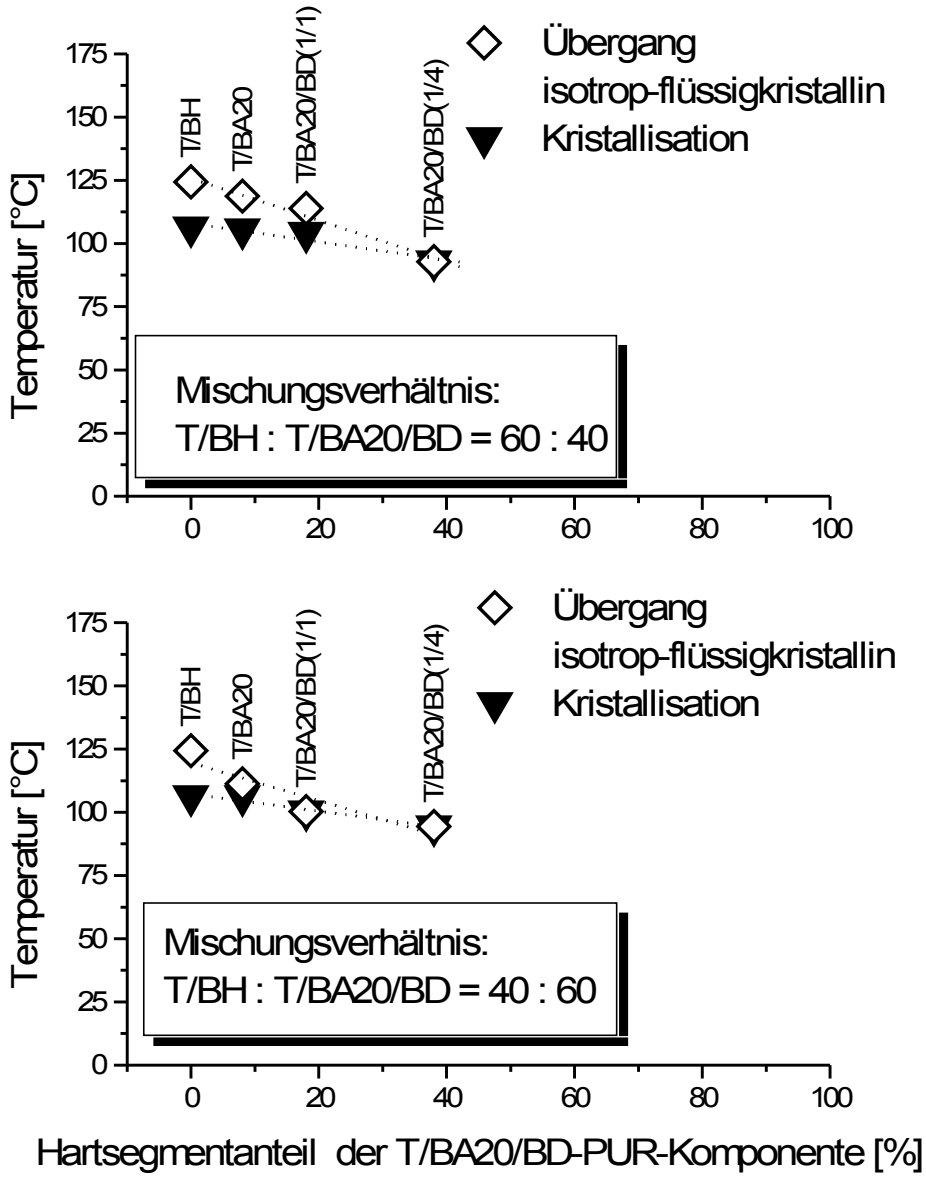


Abbildung 5.4-17: Einfluß der T/BA20/BD-Mischungskomponente auf die Temperaturlage der Phasenübergänge des T/BH beim Abkühlen im DSC

kung treten als mit den wenigen freien Estergruppen in den Blends mit BA6. Zusammenfassend kann abgeschätzt werden, daß das flüssigkristalline Polyurethan T/BH in den Blends mit konventionellen TDI-Polyurethanen seinen LC-Charakter behält. Das Kristallisationsverhalten am Übergang isotrop/flüssigkristallin wird vom längerkettigen BA20-Weichsegment stärker beeinflußt als von den kürzerkettigen BA10- und BA6-Weichsegmenten.

5.5. Mischungssystem B2: SLCPU mit TDI-PUR

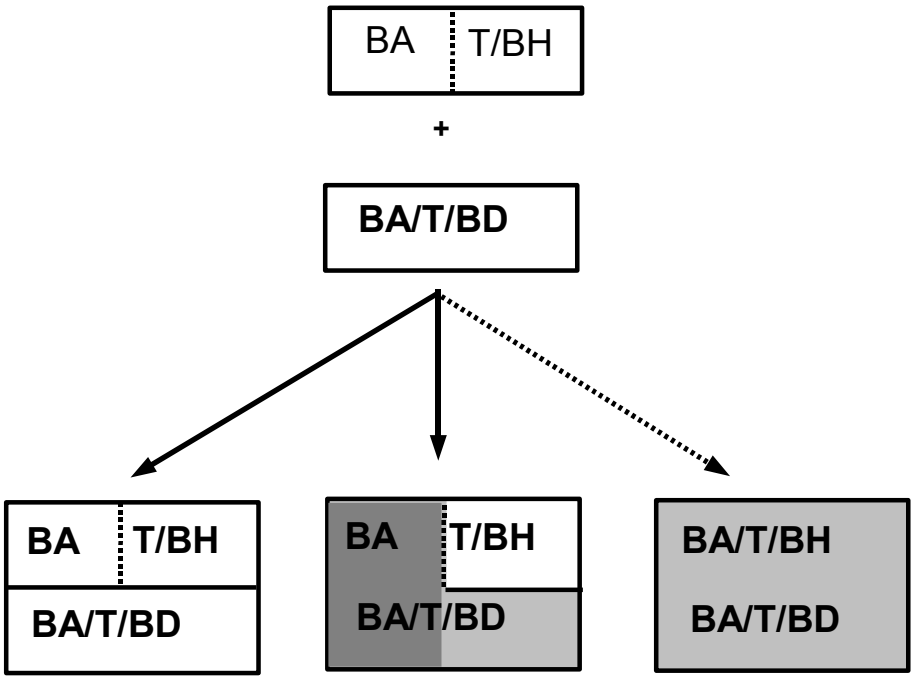


Abbildung 5.5-1: Mischungsvarianten im System B2

In Abbildung 5.5-1 ist das mögliche Mischungsverhalten im System B2, das Blends aus dem SLCPU T/BA20/BH(1/4) mit TDI-Polyurethanen umfaßt, dargestellt. Da das reine T/BH nicht mit dem PUR mischbar ist, wurde dies auch für das SLCPU-Hartsegment angenommen. Das SLCPU-Weichsegment besteht ebenso wie die PUR-Weichsegmente aus Polybutylenadipat, so daß partielle Mischbarkeit vermutet wurde. Die Besonderheit des konventionellen TDI-Polyurethan-Systems besteht darin, daß Hart- und Weichsegmente als Mischphase vorliegen.

Untersuchungen an den bei 110°C getrockneten Folien

Auf die Auswertung der Glasübergangstemperaturen aus den 1. DSC-Aufheizkurven wird verzichtet, da die Höhe der Glasübergangstemperatur stark von der Weichsegmentkristallisation beeinflußt wird und die Glasübergänge zusätzlich von Kristallisation und Kristallitschmelze der Weichphase überlagert werden.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

Die in Abbildung 5.5-2 und Abbildung 5.5-3 wiedergegebenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Blends des segmentierten flüssigkristallinen Polyurethans mit T/BA10/BD(1/1) und T/BA10/ BD(1/4) sind durch Entmischungsstrukturen ge-

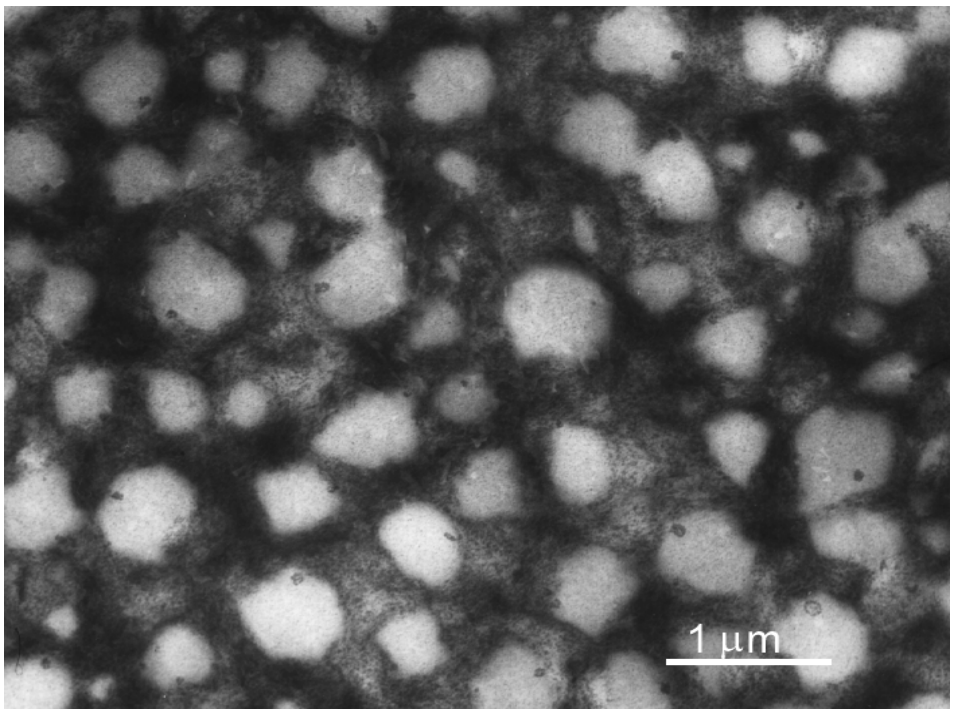


Abbildung 5.5-2: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus SLCPU (60%) und T/BA10/BD(1/4) (40%)

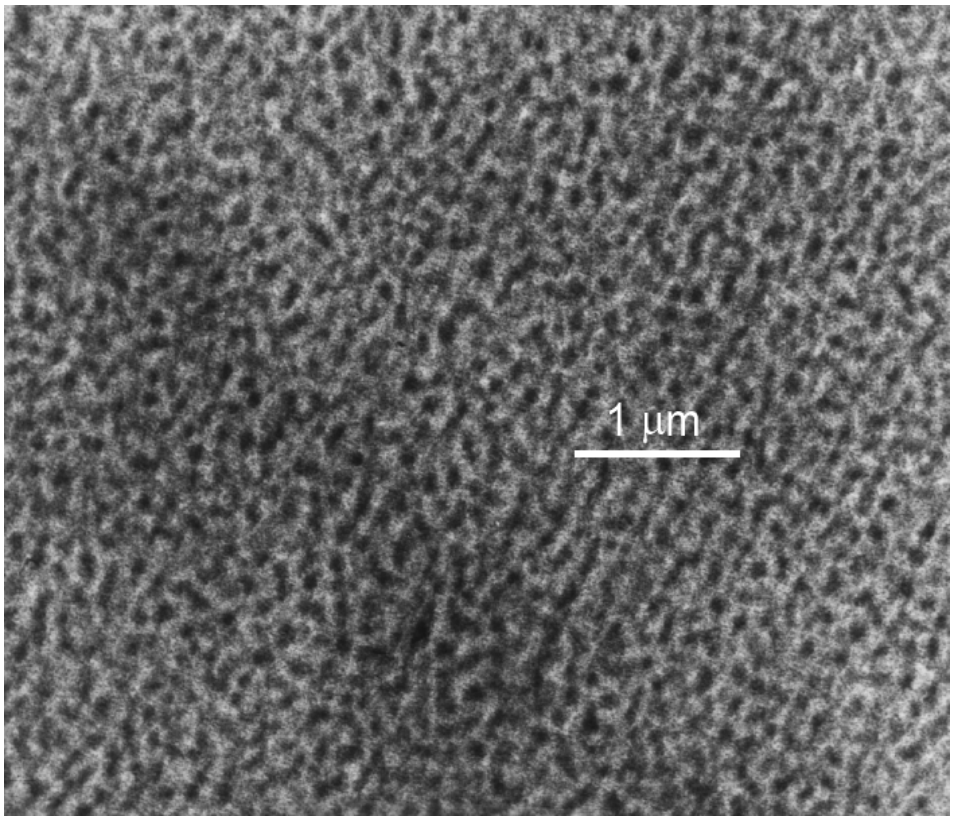


Abbildung 5.5-3: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus SLCPU (60%) und T/BA10/BD(1/1) (40%)

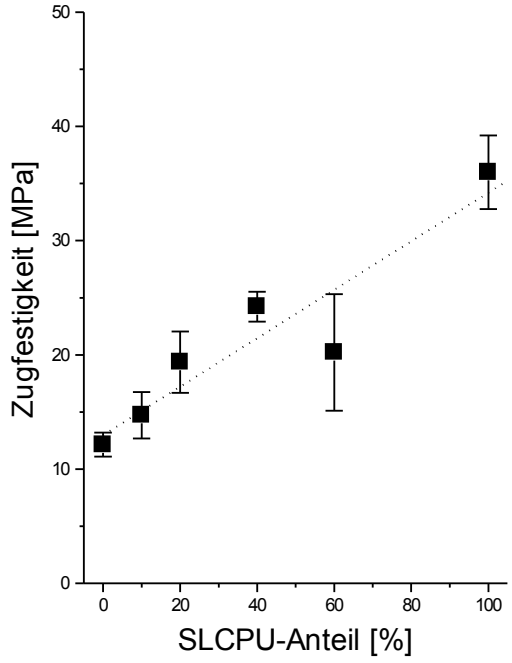


Abbildung 5.5-4: Zugfestigkeit von Mischungen aus SLCPU und T/BA20/BD(1/1)

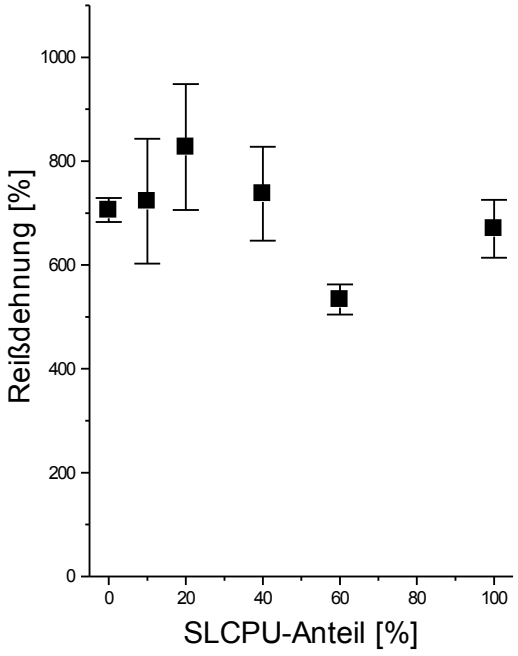


Abbildung 5.5-5: Reißdehnung von Mischungen aus SLCPU und T/BA20/BD(1/1)

prägt. Im T/BA10/BD(1/1) ist das SLCPU feinverteilt mit einer Partikelgöße um 100 nm eingelagert (Abbildung 5.5-3). Diese Struktur läßt auf starke Wechselwirkung an den Grenzflächen oder auf partielle Mischbarkeit (z.B. von SLCPU-Weichsegment und PUR) schließen. Wird der Hartsegmentgehalt des TDI-PUR auf das vierfache (T/BA10/BD(1/4)) erhöht (Abbildung 5.5-2), ändert sich die Morphologie erheblich: Es sind jetzt große helle Domänen mit einem Durchmesser um 500 nm zu erkennen. Die die Urethangruppen enthaltenden dunklen Bereiche weisen Schwankungen im Schwärzungsgrad auf. Da die dunklen Bereiche den größeren Flächenanteil einnehmen, ist die Vermutung naheliegend, daß in diesen Bereichen nicht nur das SLCPU-Hartsegment, sondern auch zumindest ein Teil des TDI-PUR enthalten ist, der nicht mit dem SLCPU-Weichsegment gemischt vorliegt.

Mechanische Untersuchungen

In den Abbildungen 5.5-4, 5.5-5, 5.5-6 und 5.5-7 sind Zugfestigkeit und Reißdeh-

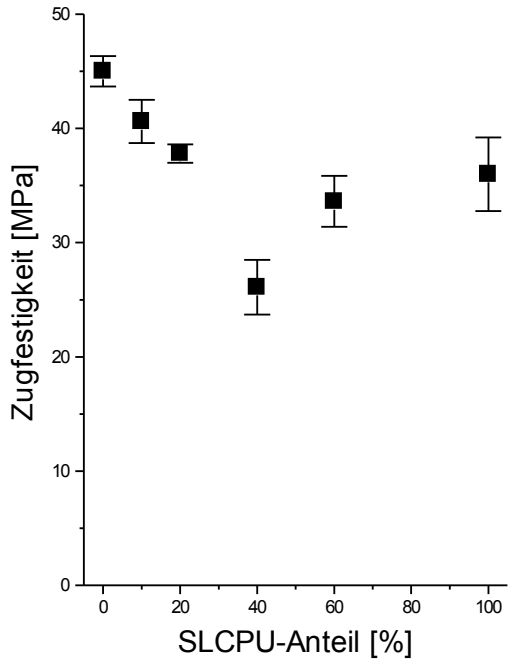


Abbildung 5.5-6: Zugfestigkeit von Mischungen aus SLCPU und T/BA6/BD(1/4)

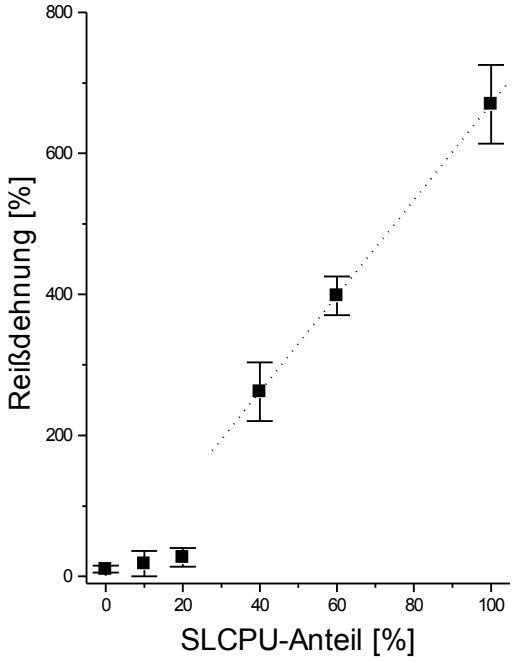


Abbildung 5.5-7: Reißdehnung von Mischungen aus SLCPU und T/BA6/BD(1/4)

nung von Mischungen aus T/BA20/BH(1/4) und herkömmlichen TDI-Polyurethanen in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung dargestellt. Die Zugfestigkeit von T/BA20/BD(1/1) kann durch Zugabe von SLCPU deutlich gesteigert werden (Abbildung 5.5-4), während die Reißdehnung der Proben nahezu unverändert bleibt (Abbildung 5.5-5). Nur bei einem SLCPU-Gehalt von 60 Gew.-% fallen Zugfestigkeit und Reißdehnung etwas geringer als erwartet aus, was damit in Zusammenhang stehen könnte, daß in diesem Mischungsbereich ein Wechsel der Matrixphase vonstatten geht.

Die Zugfestigkeit der Blends mit T/BA6/BD(1/4) sinkt mit steigendem SLCPU-Gehalt und nimmt bei einem SLCPU-Gehalt von 40 Gew.-% ein Minimum ein; bei wachsendem SLCPU-Gehalt steigt die Festigkeit wieder an (Abbildung 5.5-6). Man könnte sich vorstellen, daß bis zu einem SLCPU-Gehalt von ca. 40 Gew.-% die Matrix vom T/BA6/BD(1/4) gebildet wird, das nicht oder nur wenig mit T/BA20/

BH(1/4) gemischt vorliegt. Bei höheren SLCPU-Gehalten würde dieses dann die Matrix bilden. Im Verlauf der Reißdehnung (Abbildung 5.5-7) deutet sich ebenfalls an, daß das elastische SLCPU oberhalb eines Gehaltes von 40% die Matrix bilden könnte.

Röntgenbeugungsmessung

Mischungs-partner des SLCPU	SLCPU-Anteil [%]	Beugungsebenenabstand d_{hkl} [Å]											
T/BA6/ BD(1/4)	0												
	60							4,3				7,5	14,3
T/BA20/ BD(1/1)	0	2,0	2,3	2,5	3,0	3,7	4,1						
	20					3,8	4,2						13,8
T/ BA20/BD (1/4)	0	2,0	2,3		3,0	3,7	4,0	4,4		5,1			
	40					3,9	4,1						13,5
	60					3,8	4,1						13,3
-	100				3,2	3,9		4,3	4,6		5,4	7,5	13,1

Tabelle 5.5-1: Ebenenabstände aus Röntgenbeugung an Blends aus SLCPU und TDI-Polyurethanen

In Tabelle 5.5-1 sind die Ebenenabstände aus Röntgenbeugungsmessungen an einigen TDI-PURs und ihren Mischungen mit T/BA20/BH(1/4) aufgeführt. Während für das reine PUR T/BA6/BD(1/4) keine Röntgenbeugungsreflexe beobachtet werden konnten, wurden bei reinem T/BA20/BD(1/1) und reinem T/BA20/BD(1/4) Reflexe gefunden, die kristallinen Strukturen des BA20-Weichsegementes zugeordnet wurden. Diese wurden auch in den Blends mit SLCPU nachgewiesen.
Der Reflex durch den smektischen Ebenen-Abstand (ca 13,5Å, letzte Spalte in Tabelle 5.5-1) wird in allen untersuchten Mischungen beobachtet, das heißt, in allen Mischungen kommt es zur Bildung einer unterkühlten flüssigkristallinen Phase.

Untersuchungen an Proben, die auf 210°C erwärmt und wieder abgekühlt wurden (2. DSC-Heiz- und Kühlkurve)

In den Abbildungen 5.5-8 und 5.5-9 sind die Glasübergangstemperaturen aus der zweiten DSC-Heizkurve für die Blends des SLCPU mit den TDI-Polyurethanen als

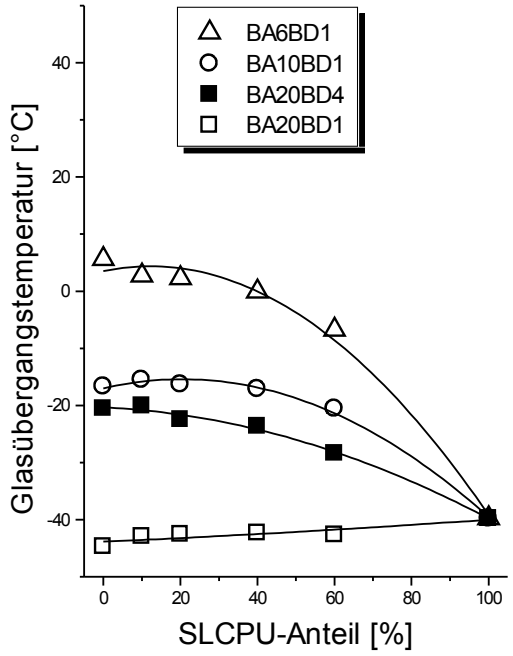


Abbildung 5.5-8:
Glasübergangstemperatur der Blends von SLCPU mit TDI-Polyurethanen, 2. Aufheizen

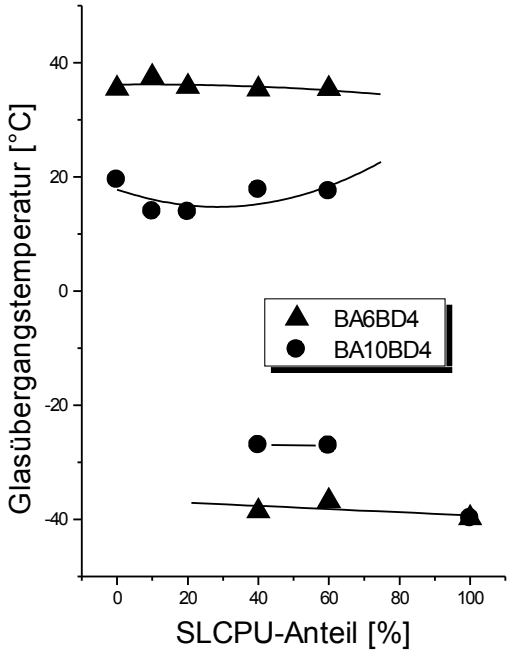
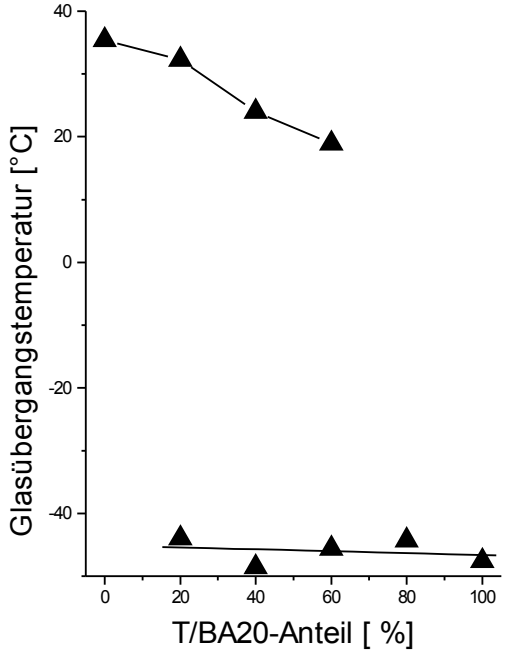


Abbildung 5.5-9:
Glasübergangstemperatur der Blends von SLCPU mit TDI-Polyurethanen, 2. Aufheizen

Funktion des SLCPU-Anteils dargestellt.

Bei den Blends der PUR, die einen niedrigen T/BD-Gehalt haben, tritt nur ein einziger Glasübergang mit einer Glasübergangstemperatur zwischen denen der Ausgangsstoffe auf (Abbildung 5.5-8), woraus auf Mischbarkeit von PUR und SLCPU-Weichsegment geschlossen wird. Dagegen sind bei hohem T/BD-Gehalt der PUR zwei weit auseinanderliegende Glasübergänge aus den DSC-Kurven zu entnehmen (Abbildung 5.5-9), deren Temperaturen nur wenig von denen der reinen Mischungspartner abweichen. Diese Systeme sind also nicht mischbar.

Diese Unmischbarkeit des SLCPU-Weichsegmentes BA20 mit T/BA6/BD(1/4) und T/BA10/BD(1/4) ist nicht auf das SLCPU beschränkt. Wird das SLCPU im Blend mit T/BA6/BD(1/4) z.B. durch T/BA20 ersetzt, so stellt man ebenfalls Unmischbarkeit fest (Abbildung 5.5-10).



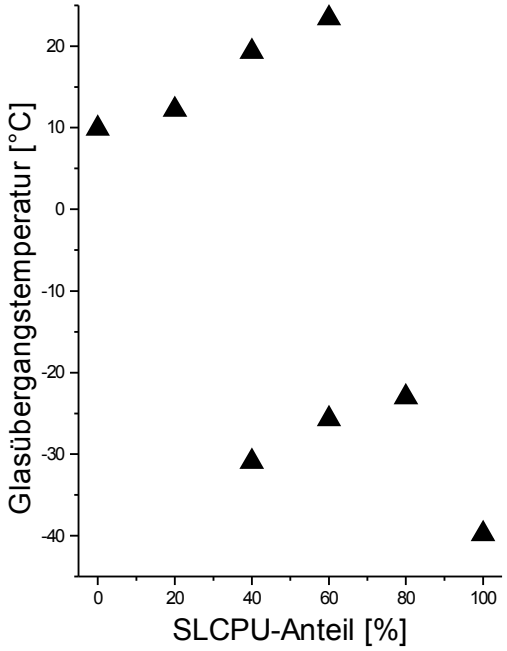


Abbildung 5.5-10:
Glasübergangstemperatur von Blends aus T/BA20 mit T/BA6/BD(1/4), 2. Aufheizen

Abbildung 5.5-11:
Glasübergangstemperatur von Blends von SLCPU mit T/BA20/BD(1/8), 2. Aufheizen

Auch die Länge des Weichsegmentes im herkömmlichen PUR verändert bei gleichem T/BD-Anteil des PUR die Mischbarkeit/Unmischbarkeit nicht entscheidend. Messungen an Blends aus SLCPU und T/BA20/BD(1/8) beweisen, daß Unmischbarkeit bei entsprechend hohem T/BD-Gehalt des TDI-PUR selbst dann vorliegt, wenn das herkömmliche TDI-Polyurethan ein PBA2000-Weichsegment besitzt (Abbildung 5.5-11).

Bildet man das Verhältnis von Ester- zu Urethangruppen im konventionellen TDI-Polyurethan (Tabelle 5.5-2), so stellt sich heraus, daß Unmischbarkeit bei einem Zahlenverhältnis von 1 oder kleiner eintritt, wenn also auf jede Estergruppe mindestens eine Urethangruppe entfällt.

Offensichtlich binden sich die Urethangruppen der herkömmlichen TDI-Polyurethane nur an die Estergruppen der eigenen Weichsegmente. Haben sie diese „abgesät-

Wiederholungs-einheit	Anz. Ester-COO pro Wiederho-lungseinheit	Anzahl Urethan-gr. pro Wieder-holungseinh.	Verhältnis COO/ Ureth.
T/BA20	20	2	10
T/BA10	10	2	5
T/BA6	6	2	3
T/BA20/BD(1/1)	20	4	5
T/BA10/BD(1/1)	10	4	2,5
T/BA6/BD(1/1)	6	4	1,5
T/BA20/BD(1/2)	20	6	3,3
T/BA10/BD(1/2)	10	6	1,7
T/BA6/BD(1/2)	6	6	1
T/BA20/BD(1/4)	20	10	2
T/BA10/BD(1/4)	10	10	1
T/BA6/BD(1/4)	6	10	0,6
T/BA20/BD(1/8)	20	18	1,1

Tabelle 5.5-2: Verhältnis von Ester- zu Urethangruppen in den eingesetzten herkömmlichen TDI-Polyurethanen

tigt“, kann sich das Polybutylenadipat des TDI-PUR-Weichsegmentes nicht mehr mit dem Polybutylenadipat des SLCPU-Weichsegments mischen.

Kristalline Phasen des SLCPU

Die Schmelzenthalpie der kristallinen Phasen des T/BA20/BH(1/4) nimmt in den Blends direkt proportional zum SLCPU-Anteil im Blend zu (die Gerade in Abbildung 5.5-12). Die Kristallitbildung wird also durch das Mischen weder gefördert noch behindert.

DSC-Kühlkurven

In den DSC-Abkühlkurven der SLCPU-Blends (Abbildung 5.5-13) ist der beim reinen SLCPU noch als Schulter zu erkennende Übergang von der isotropen in die flüssigkristalline Phase nicht mehr zu erkennen. Das Kristallisationsintervall wird mit abnehmendem SLCPU-Anteil im Blend zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was eine Beeinflussung der LC-Phase durch die Mischung der Weichsegmente anzeigt.

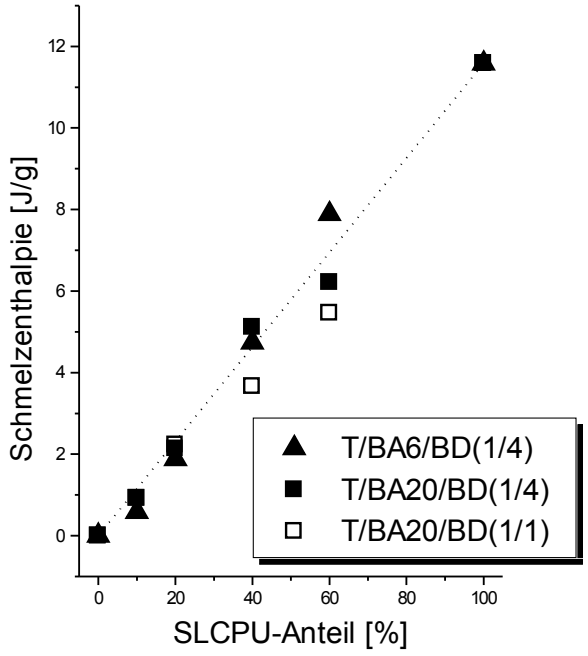


Abbildung 5.5-12: Schmelzenthalpie des SLCPU-Peaks bei 160°C in Blends von SLCPU mit TDI-Polyurethanen, 2. Aufheizen

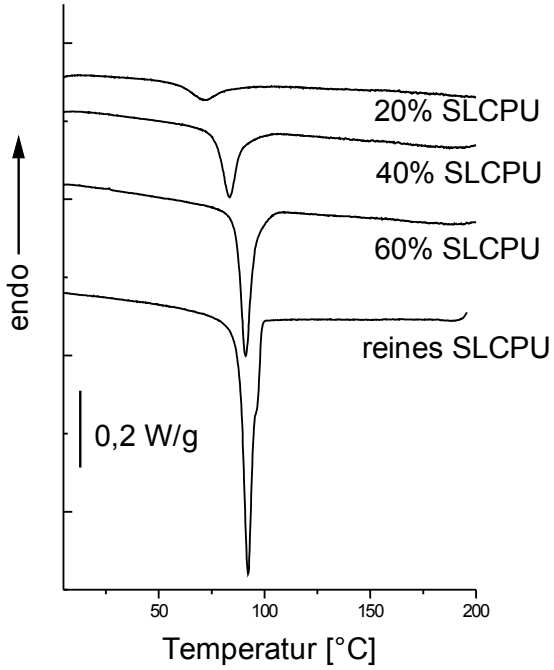


Abbildung 5.5-13: DSC-Kühlkurven von Blends aus SLCPU und T/BA20/BD(1/1)

Aus den Ergebnissen kann zusammenfassend die Schlußfolgerung abgeleitet werden, daß das segmentierte flüssigkristalline Polyurethan T/BA20/BH(1/4) den flüssigkristallinen Charakter in Blends mit herkömmlichen TDI-Polyurethanen behält, auch wenn TDI-PUR und SLCPU-Weichsegment Mischbarkeit zeigen. Die Mischbarkeit hängt vom Zahlenverhältnis Estergruppen/Urethangruppen im konventionellen Polyurethan ab.

5.6. Mischungssystem A3: LCPU mit MDI-PUR

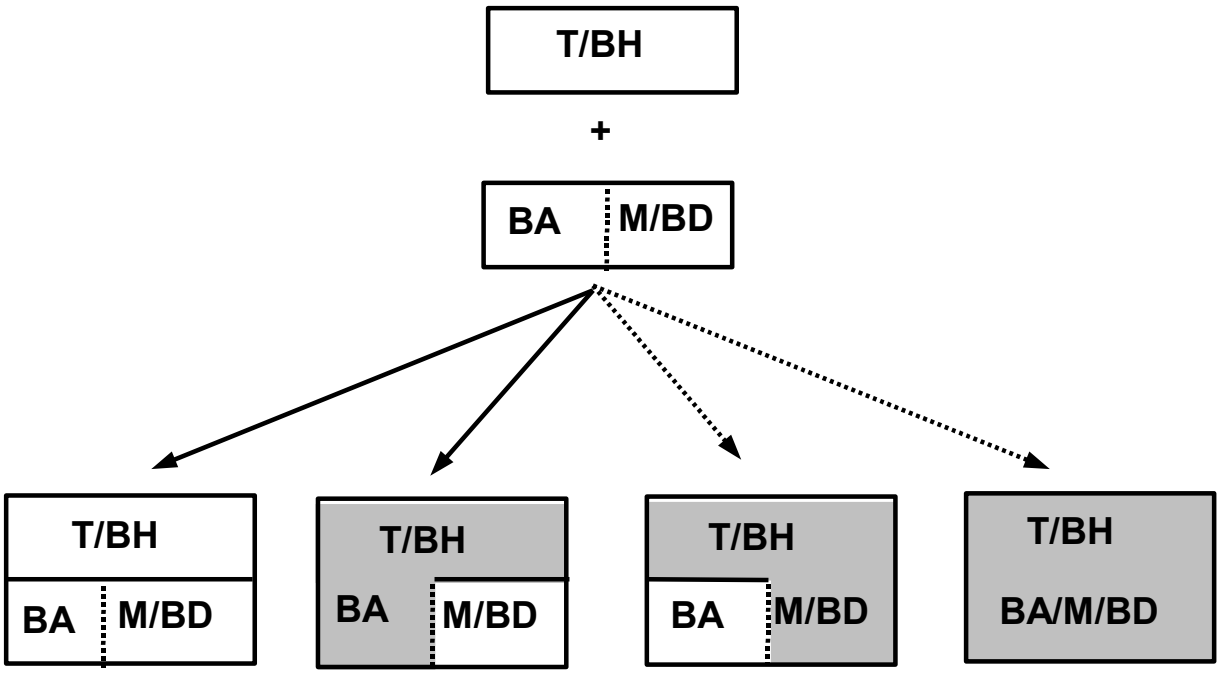


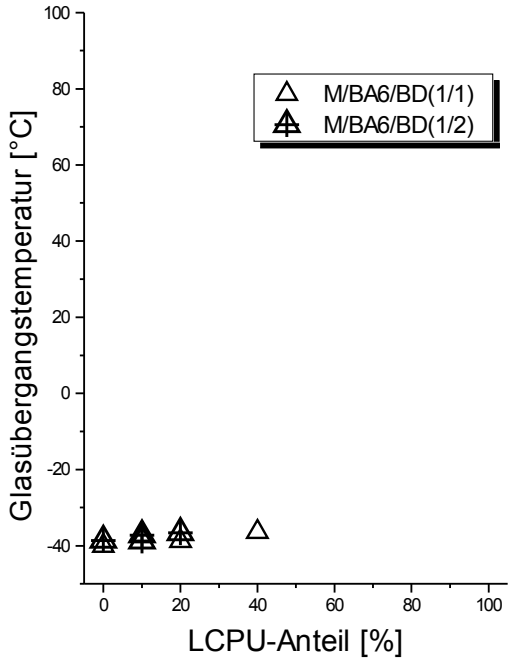
Abbildung 5.6-1: Mischungsvarianten im System A3

Die möglichen Mischungszustände für das Mischungsystem A3 sind in Abbildung 5.6-1 dargestellt. Neben vollständiger Mischbarkeit oder vollständiger Unmischbarkeit kann auch Mischbarkeit mit nur einer der beiden Phasen des MDI-Polyurethans vorliegen.

Untersuchungen an den bei 110°C getrockneten Proben

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Blends beim ersten Aufheizen im DSC ist bei den herkömmlichen MDI-Polyurethanen mit kurzem (PBA600-) Weichsegment mit einigen Problemen verbunden, da diese nur sehr schwach ausgeprägte Glasübergänge besitzen. Ferner sind die Proben bei Raumtemperatur sehr steif, was dazu führt, daß bei der DSC-Messung der anfängliche thermische Kontakt schlecht ist, oberhalb der Glastemperatur jedoch besser wird, wodurch ein thermischer Übergang vorgetäuscht werden kann.

Weder bei reinem M/BA6/BD(1/4) noch bei seinen Blends mit T/BH konnte in den DSC-Kurven ein Glasübergang der Weichphase nachgewiesen werden. Auch in den Blends der anderen MDI-Polyurethanproben mit kurzem Weichsegment (Abbildung



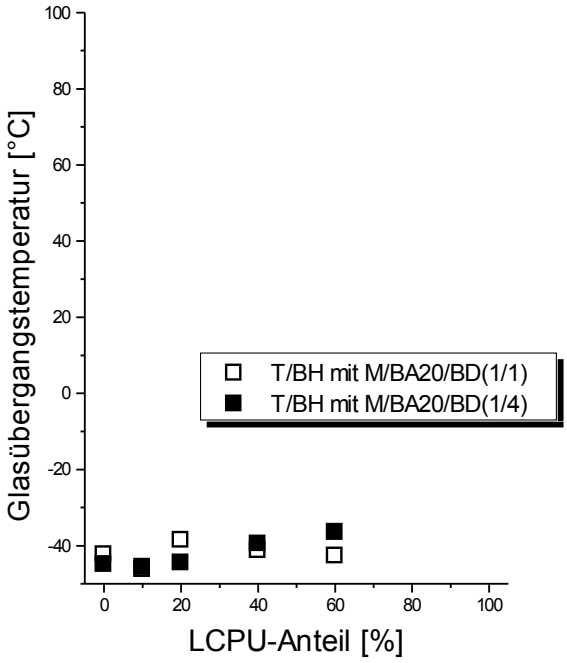


Abbildung 5.6-2:
Glasübergangstemperatur von Blends aus T/BH und MDI-Polyurethanen mit PBA600-Weichsegment, 1. Aufheizen

Abbildung 5.6-3:
Glasübergangstemperatur von Blends aus T/BH und MDI-Polyurethanen mit PBA2000-Weichsegment, 1. Aufheizen

5.6-2) gelang dies nur bei T/BH-Anteilen bis 20 Gew-% (in M/BA6/ BD(1/2)-Blends) bzw. bis 40 Gew-% (in M/BA6/BD(1/1)-Blends).

An Blends mit herkömmlichen MDI-Polyurethanen mit PBA2000-Weichsegment war dagegen die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC problemlos (Abbildung 5.6-3) möglich..

Die Abbildungen 5.6-2 und 5.6-3 zeigen, daß bei den untersuchten Blends nach der Herstellung aus der Lösung die Glasübergangstemperaturen der Weichsegmente der herkömmlichen PURe bei LCPU-Zugabe nicht erhöht werden, diese sich also weder mit den eigenen Hartsegmenten noch mit T/BH mischen.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildungen 5.6-4 und 5.6-5) sind die die Urethangrupppen enthaltenden Domänen (LCPU und PUR-Hartsegment) als dunkelgraue und schwarze Bereiche zu erkennen, die Domänen ohne Urethangrup-

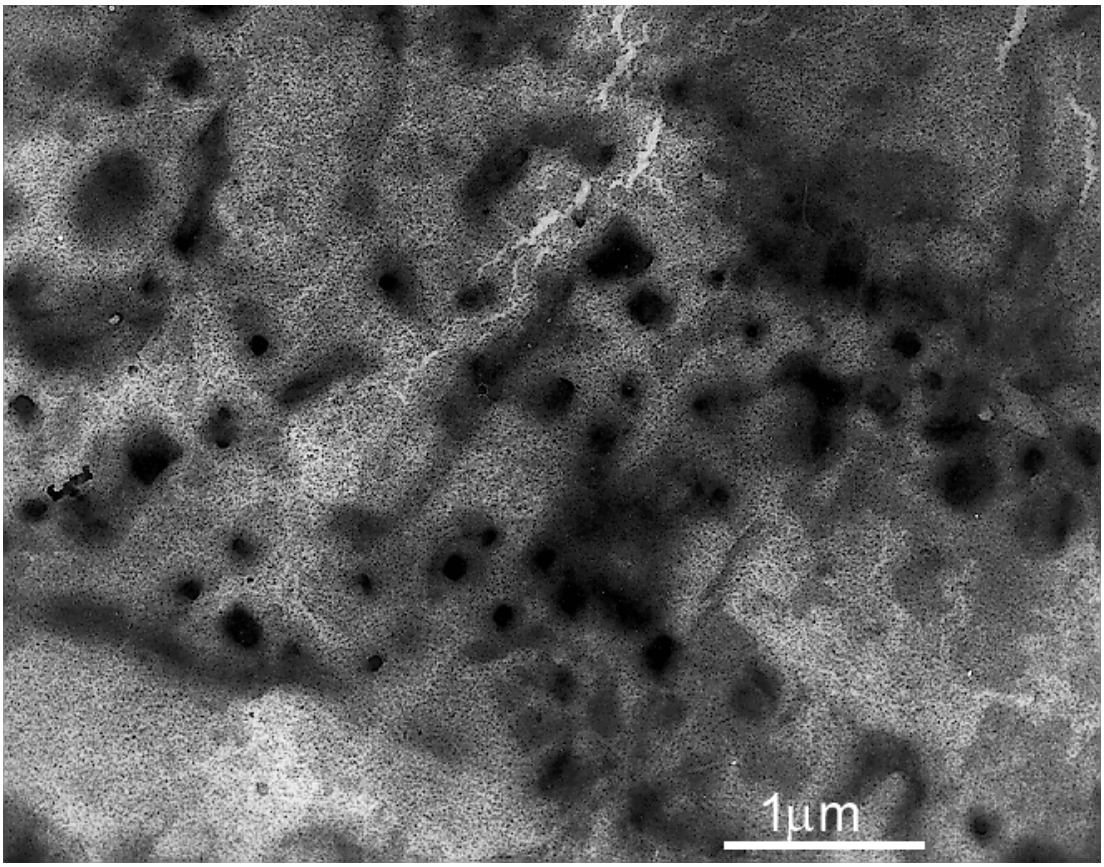


Abbildung 5.6-4: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus T/BH und M/BA20/BD(1/1) im Mischungsverhältnis 60:40

pen (PUR-Weichsegment) dagegen als hellgraue Bereiche. Sowohl in den LCPU-Blends mit M/BA20/BD(1/1) als auch in den Blends mit M/BA6/BD(1/4) können Entmischungen nachgewiesen werden. Diese sind in der Mischung mit M/BA20/ BD(1/1) in Abbildung 5.6-4 grobdisperser als in der Mischung mit M/BA6/BD(1/4) (Abbildung 5.6-5), was auf stärkere Wechselwirkung und eine eventuelle partielle Verträglichkeit von T/BH mit M/BA6/BD(1/4) hindeutet.

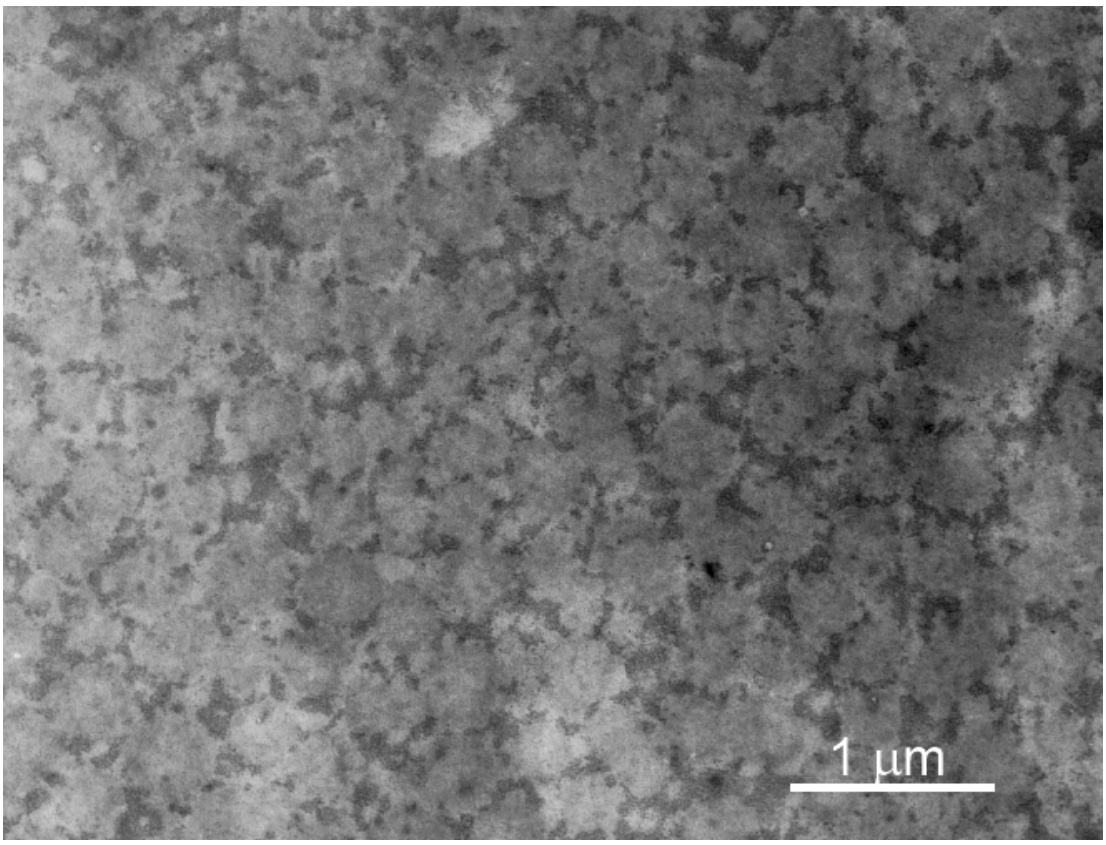


Abbildung 5.6-5: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus T/BH und M/BA6/BD(1/4) im Mischungsverhältnis 60:40

Röntgenbeugungsmessungen

In Tabelle 5.6-1 sind die Ergebnisse aus Röntgenbeugungsmessungen an Blends des LCPU mit M/BA6/BD(1/1) und M/BA6/BD(1/4) wiedergegeben. Durch den Mi-

Mischungs-partner des LCPU	LCPU-Anteil [%]	Beugungsebenenabstand d_{hkl} [Å]						
M/ BA6/ BD(1/1)	0							
	10		4,1		4,6		7,2	13,7
	20		3,9		4,6		7,1	13,3
	40	3,8			4,6		7,2	13,3
M/ BA6/ BD(1/4)	10		4		4,9		7,4	14,3
	20	3,7	4,1		4,6	5,3	7,2	13,3
	40			4,2	4,9		8,2	14,7
-	100		4,0	4,4	4,8		7,8	13,3

Tabelle 5.6-1: Ebenenabstände aus Röntgenbeugung an Blends aus herkömmlichen MDI-Polyurethanen und T/BH

schungspartner sind keine wesentlichen Änderungen der Röntgenbeugungsreflexe des T/BH festzustellen. Kristalline und flüssigkristalline Zustände des LCPU sind auch in den untersuchten Blends mit herkömmlichen MDI-Polyurethanen nachweisbar. Beim ungemischten herkömmlichen Polyurethan M/BA6/BD(1/1) werden keine Kristallreflexe nachgewiesen, da die kristallinen Domänen zu klein und dadurch die Reflexe zu unscharf sind, um auf der breiten diffusen Untergrundstreuung nachgewiesen werden zu können.

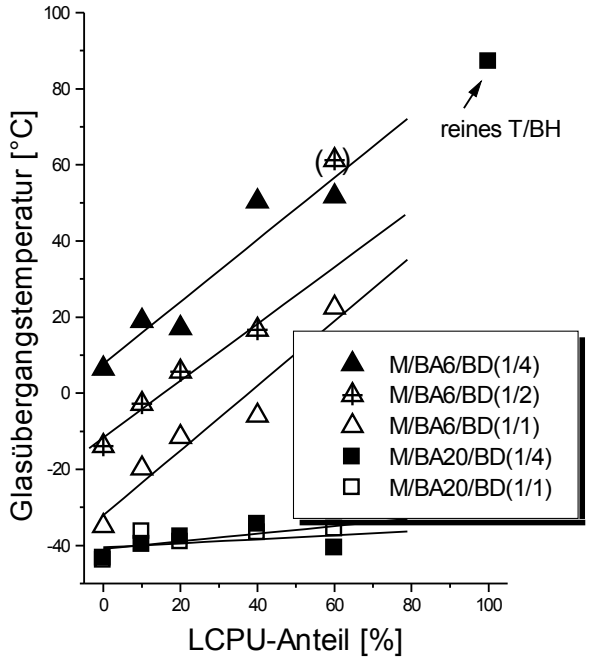


Abbildung 5.6-6:
Glasübergangstemperatur der Blends von T/BH mit Polyester-MDI-PUR, 2. Aufheizen

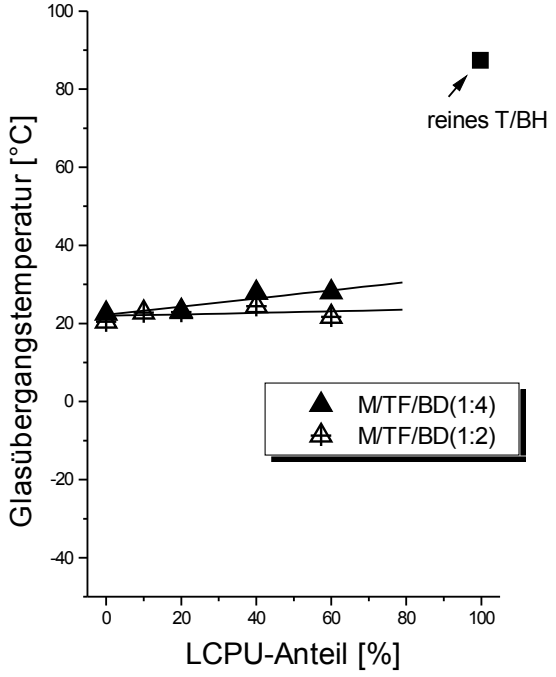


Abbildung 5.6-7:
Glasübergangstemperatur der Blends von T/BH mit Polyether-MDI-PUR, 2. Aufheizen

Untersuchungen an Proben, die auf 230°C[XVI] erwärmt und wieder abgekühlt wurden (2. DSC-Heiz- und Kühlkurve)

Beim zweiten Aufheizen der Proben im Differentialkalorimeter wird ein deutlicher Anstieg der Glasübergangstemperaturen in den Blends aus herkömmlichen Polyurethanen und kurzem Weichsegment (BA6) mit zunehmendem LCPU-Anteil beobachtet (Abbildung 5.5-6), was auf eine Mischung von T/BH mit den PBA600-Weichsegmenten hinweist.

Ersetzt man das Polybutylenadipat als Weichsegment durch einen Polyether ähnlicher Struktur (Polytetrahydrofuran) und ähnlicher Molmasse ($M_n \approx 600$ g/mol), so ist in den Blends kein oder ein äußerst geringer Anstieg der Glasübergangstemperatur

[XVI] Alle Blends der MDI-Polyurethane wurden im ersten und zweiten DSC-Aufheizen bis 230°C erhitzt, da dadurch ein Schmelzen der MDI-PUR-Hartsegmente sichergestellt werden konnte.

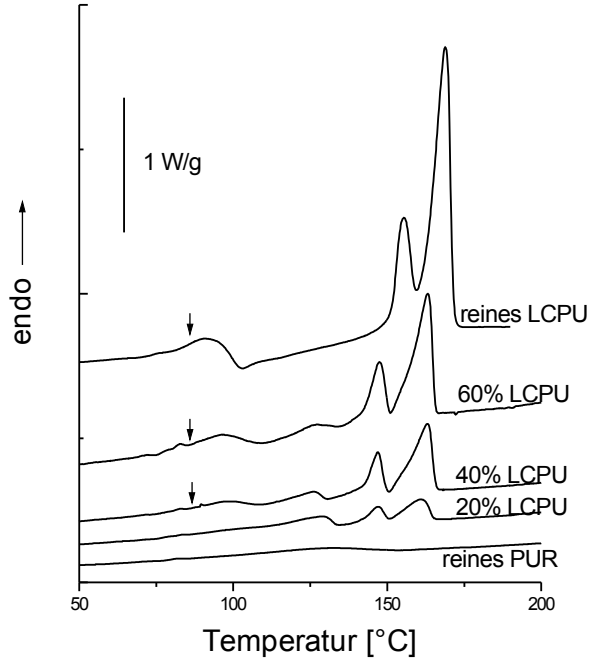


Abbildung 5.6-8: DSC-Kurven der Blends aus T/BH und M/BA20/BD(1/1), 2. Aufheizen

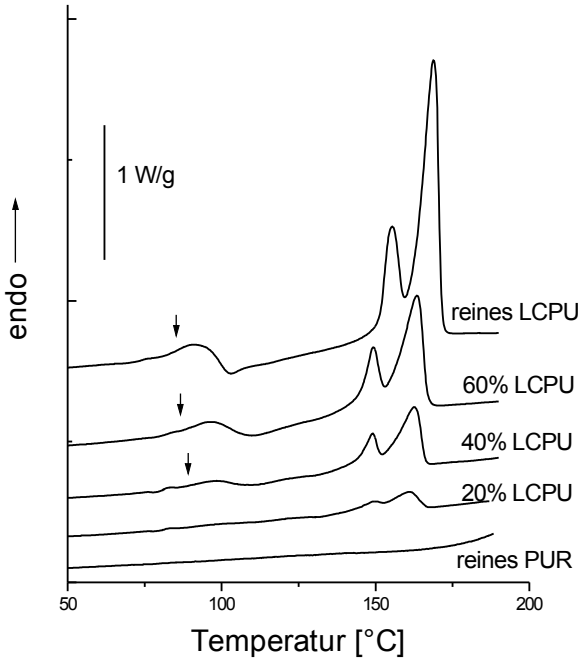


Abbildung 5.6-9: DSC-Kurven der Blends aus T/BH und M/BA20/BD(1/4), 2. Aufheizen

mehr zu beobachten (Abbildung 5.5-7). Das Fehlen der Carbonyl-Gruppe des Esters führt zu einer verminderten Wechselwirkung zwischen den Phasen und zur Unmischbarkeit des herkömmlichen Polyurethans mit dem LCPU.

Es ist bekannt[63,72], daß Urethan-NH-Gruppen und Ester-Carbonyle miteinander Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, wodurch der Grad der Phasenseparation in manchen segmentierten Polyurethanen mit Polyester-Weichsegment verringert wird. Auch die in den Blends beobachtete partielle Mischbarkeit scheint wesentlich durch die Bildung dieser Brückenbindungen bestimmt zu werden.

Auch in den Ausschnitten aus den DSC-Kurven (Abbildungen 5.6-8, 5.6-9, 5.7-1 und 5.7-2) wird das unterschiedliche Mischungsverhalten von T/BH mit BA20-PUR und BA6-PUR deutlich. Während erstere auch bei den Blends den Glasübergang des T/BH erkennen lassen (die kleinen Pfeile in den Abbildungen), ist in den DSC-Kurven der Blends der PURs mit PBA600-Weichsegment ein Glasübergang nicht

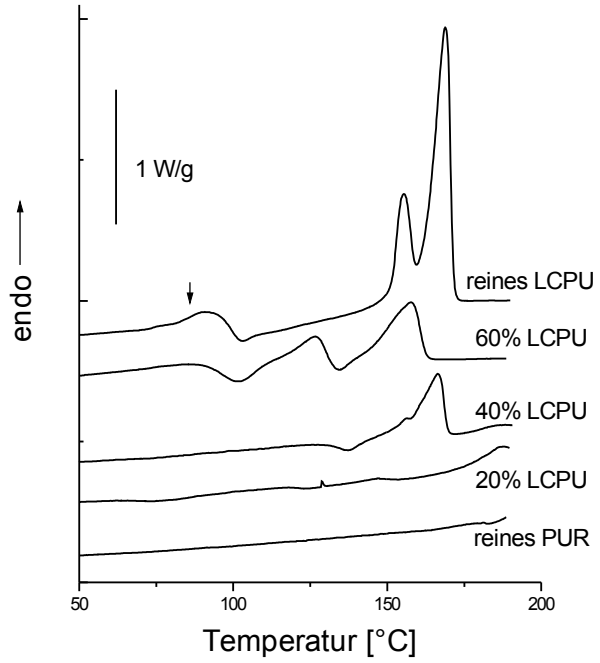


Abbildung 5.7-1: DSC-Kurven der Blends aus LCPU und M/BA6/BD(1/1), 2. Aufheizen

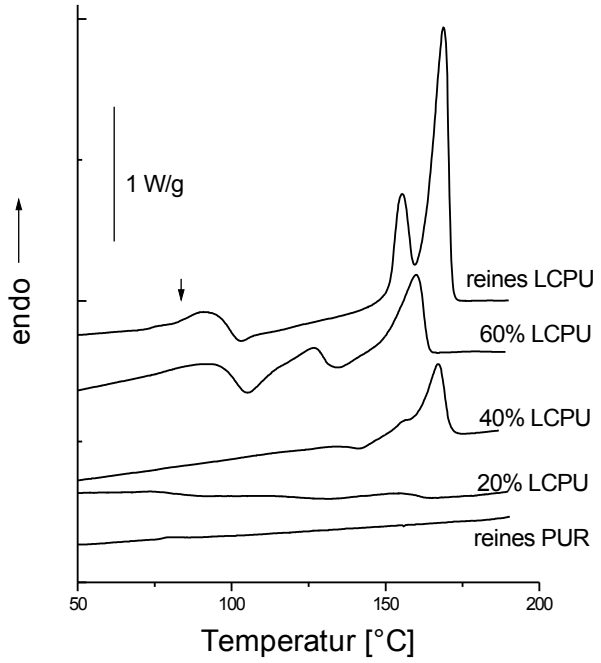


Abbildung 5.7-2: DSC-Kurven der Blends aus LCPU und M/BA6/BD(1/4), 2. Aufheizen

mehr auszumachen. Auch diese Beobachtung liefert einen Hinweis auf die Mischbarkeit von T/BH mit den M/BA6/BD-Polyurethanen.

Die Kristallit-Schmelzübergänge des T/BH sind in diesen Blends schwächer ausgeprägt und liegen zum Teil bei niedrigeren Temperaturen als bei den Blends mit den M/BA20/ BD-Polyurethanen.

DSC-Kühlkurven

Im Verlauf der DSC-Kühlkurven (2. Abkühlen) ist ebenfalls ein Unterschied zwischen den Blends von T/BH mit M/BA20/BD(1/1) und denen mit M/BA6/BD(1/4) zu erkennen (Abbildungen 5.7-4 und 5.7-5). Während bei ersteren bei einem LCPU-Anteil von 60 Gew-% zwei - wenn auch stark überlagerte - Peaks im Temperaturbereich **zwischen** den Temperaturen der Peaks des reinen T/BH zu erkennen sind, liegen diese Peaks bei den Blends mit kurzem PUR-Weichsegment bei Temperaturen knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur des reinen T/BH. Auch sind

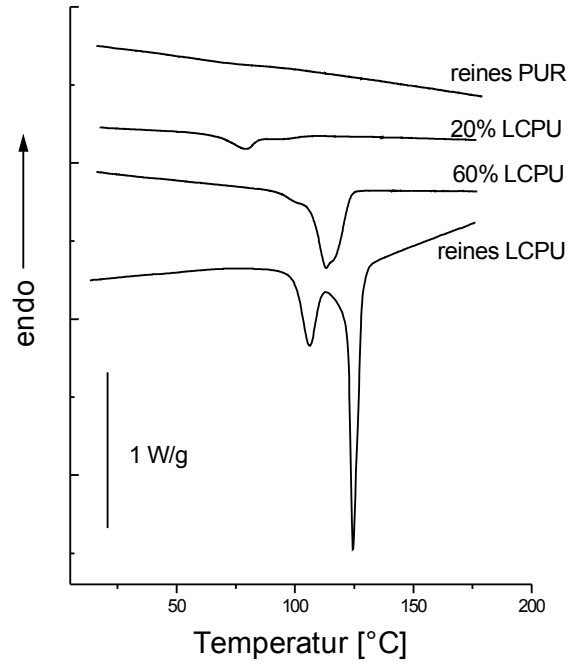


Abbildung 5.7-4: DSC-Kühlkurven der Blends aus T/BH und M/BA20/BD(1/1), 2. Abkühlen

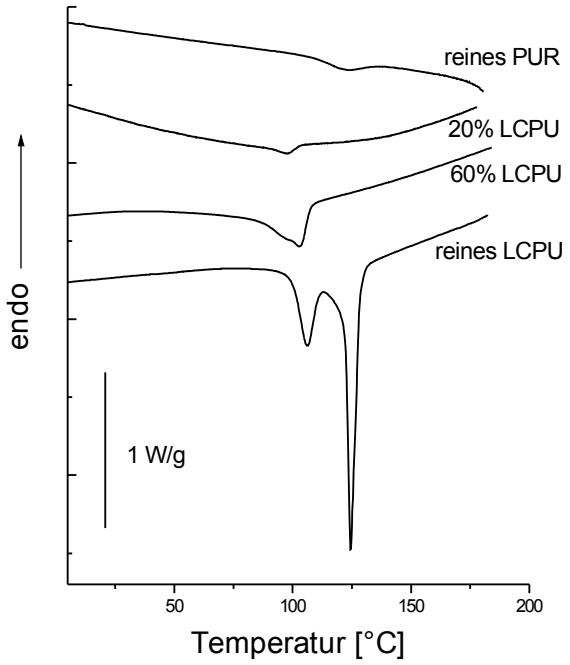


Abbildung 5.7-5: DSC-Kühlkurven der Blends aus T/BH und M/BA6/BD(1/4), 2. Abkühlen

die Peaks in den M/BA6/BD(1/4)-Blends bei gleichem LCPU-Anteil deutlich schwächer ausgeprägt als in den M/BA20/BD(1/1)-Blends, was wieder auf eine verbesserte Mischbarkeit von T/BH und M/BA6/BD(1/4) hindeutet.

Die geschilderten Meßergebnisse und Befunde lassen sich so interpretieren, daß es oberhalb einer bestimmten Temperatur - die beim ersten Aufheizen im DSC überschritten wird - zur Mischung von LCPU und herkömmlichen MDI-Polyurethanen mit PBA600-Weichsegmenten kommt. Bei relativ schneller Abkühlung der Proben werden die Entmischung von T/BH und den MDI-Polyurethanen mit PBA600-Weichsegmenten und die Bildung einer kristallinen oder flüssigkristallinen Phase behindert. Dieses Verhalten ist nicht vom Hartsegment-Gehalt des MDI-Polyurethans abhängig, sondern nur von der Länge des Weichsegmentes: In den Blends des T/BH mit MDI-Polyurethanen mit dem längeren BA20-Weichsegment ist keine Mischung des LCPU zu beobachten.

5.7. Mischungssystem B3: SLCPU mit MDI-PUR

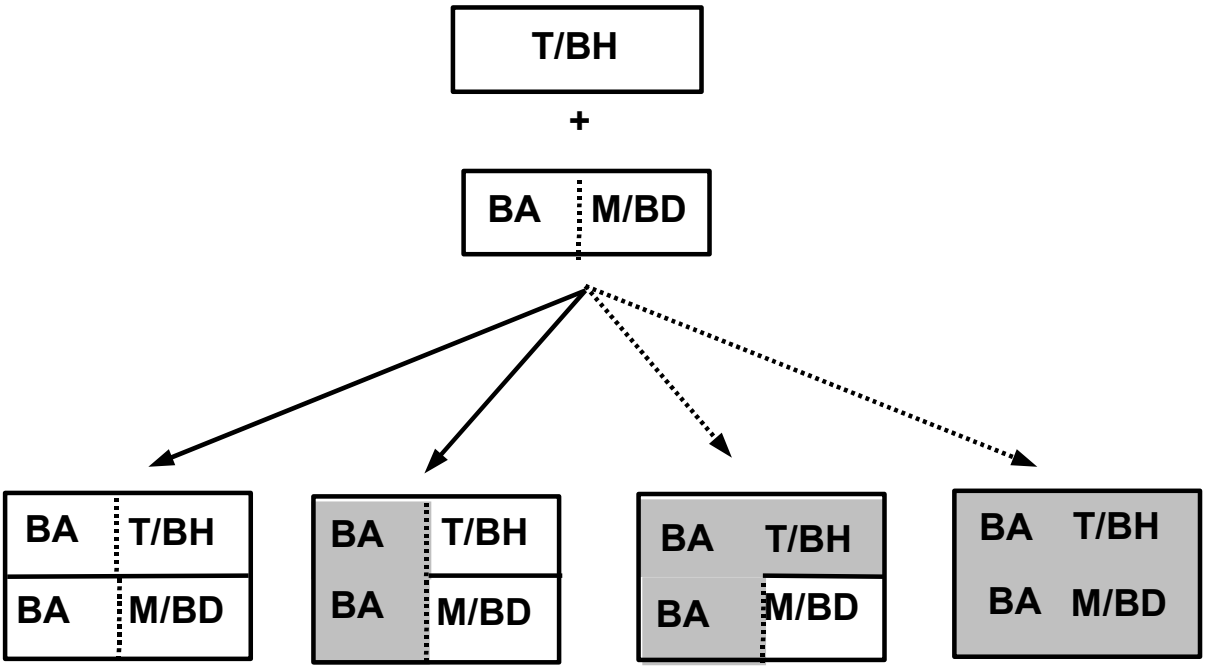


Abbildung 5.7-3: Mischungsvarianten des Systems B3

Da sowohl das segmentierte flüssigkristalline Polyurethan T/BA20/ BH(1/4) als auch die herkömmlichen MDI-Polyurethane Weichsegmente aus Polybutylenadipat haben, wird im Mischungsystem B3 (s. Abbildung 5.7-3) mit der Mischbarkeit der beiden Weichsegmente gerechnet.

Nach den Ergebnissen in Kapitel 5.6 kann es zudem zur Mischbarkeit mit dem flüssigkristallinen Hartsegment kommen.

Untersuchungen an den bei 110°C getrockneten Proben

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen der Blends von der Mischungszusammensetzung (DSC-Messungen, 1. Aufheizen) ist in Abbildung 5.7-6 dargestellt. Die herkömmlichen MDI-Polyurethane mit BA20-Weichsegment haben das gleiche Weichsegment wie das SLCPU. Da in beiden PU-Systemen die Weich- und Hartsegmente in separierten Phasen vorliegen, liegen auch die Glasübergangstemperaturen der Weichphasen sehr nahe beieinander. Die gemessenen Glasübergangstemperatu-

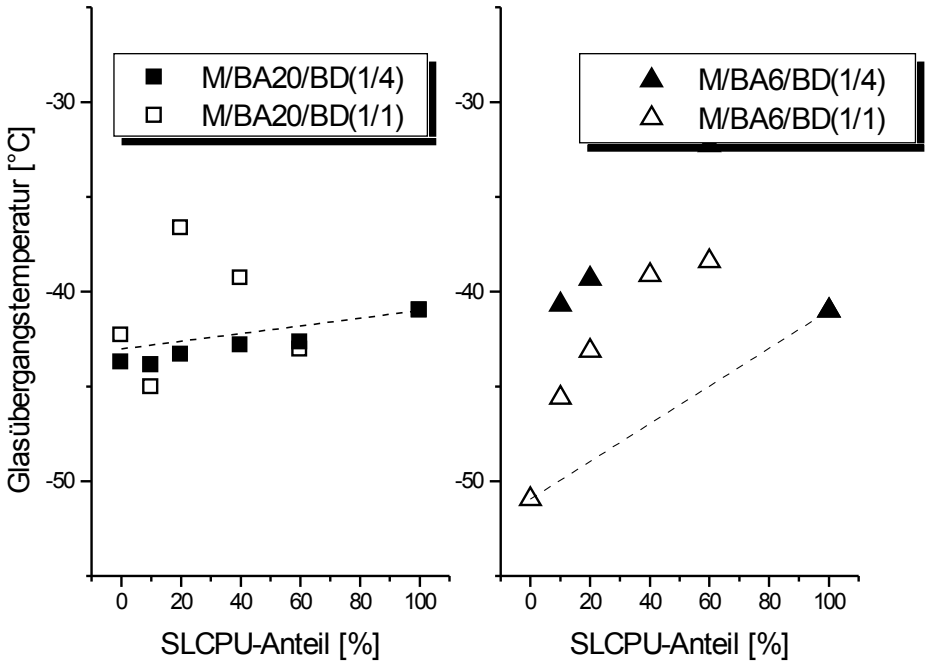


Abbildung 5.7-6: Glasübergangstemperatur von Blends aus T/BA20/ BH(1/4) mit MDI-Polyurethanen, 1. Aufheizen

ren der Mischungen schwanken um die der reinen Mischungspartner.
Bei den Blends mit MDI-PURs mit BA6-Weichsegment dagegen zeigt sich ein völlig anderer Verlauf der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom SLCPU-Anteil. Da die Weichsegmente beider Ausgangsstoffe aus Polybutylenadipat bestehen, sollten die Glasübergangstemperaturen der Mischungen gemäß der linearen Mischungsregel (Gleichung (9)) auf einer Geraden liegen. Die beobachteten Glastemperaturen liegen jedoch signifikant oberhalb der Geraden, die die Glasübergangstemperaturen der reinen Ausgangsmaterialien[XVII] verbindet. Dieses Resultat läßt eine zumindest partielle Mischbarkeit der Weichphase mit einem oder sogar beiden Hartsegmenten vermuten.

Kristalline Phasen der PURs und des SLCPU im DSC

Die Enthalpie des endothermen Peaks des SLCPU bei ca. 157°C fällt in den Mischungen mit M/BA6/BD(1/4) deutlich geringer aus als in den Mischungen mit

[XVII] Beim reinen M/BA6/BD(1/4) konnte in der 1. DSC-Aufheizkurve kein Glasübergang ermittelt werden.

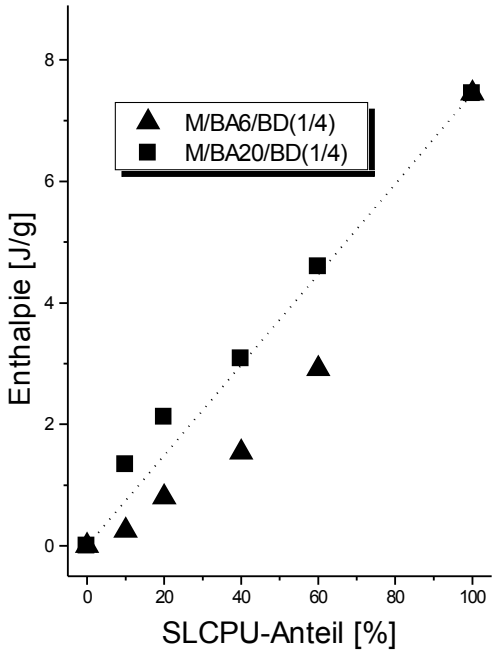


Abbildung 5.7-7: Enthalpie des SLCPU-Peaks bei 157°C in Blends mit MDI-Polyurethanen, 1. Aufheizen

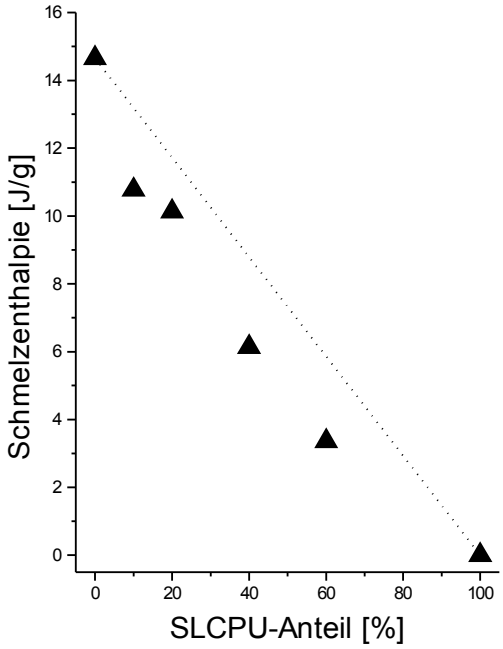


Abbildung 5.7-8: Enthalpie des M/BA6/BD(1/4)-Peaks bei 208°C in Blends mit SLCPU, 1. Aufheizen

M/BA20/BD(1/4) (Abbildung 5.7-7). Dies bedeutet, daß in den Mischungen mit M/BA6/BD(1/4) ein größerer Teil des SLCPU-Hartsegmentes nichtkristallin vorliegt als in den Mischungen mit M/BA20/BD(1/4). Auch die Werte der Schmelzenthalpie (Abbildung 5.7-8) der kristallinen Bereiche[XVIII] des M/BA6/BD(1/4) fallen mit steigendem SLCPU-Anteil ab und liegen unterhalb der Geraden, die sich aus der linearen Mischungsregel (Gleichung (9)) ergibt. In den Mischungen sind also sowohl signifikant weniger PUR-Kristallite als auch SLCPU-Kristallite vorhanden, als der linearen Mischungsregel entspricht.

Aufgrund der zum Teil verbreiterten endothermen Peaks in den DSC-Kurven beim 1. Aufheizen können keine Aussagen über mögliche Glasübergänge der Hartsegmente gemacht werden. Es kann daher nichts darüber ausgesagt werden, ob sich die Hart-

[XVIII]Es wurde der größte endotherme Peak des M/BA6/BD(1/4) bei ca. 208°C ausgewählt

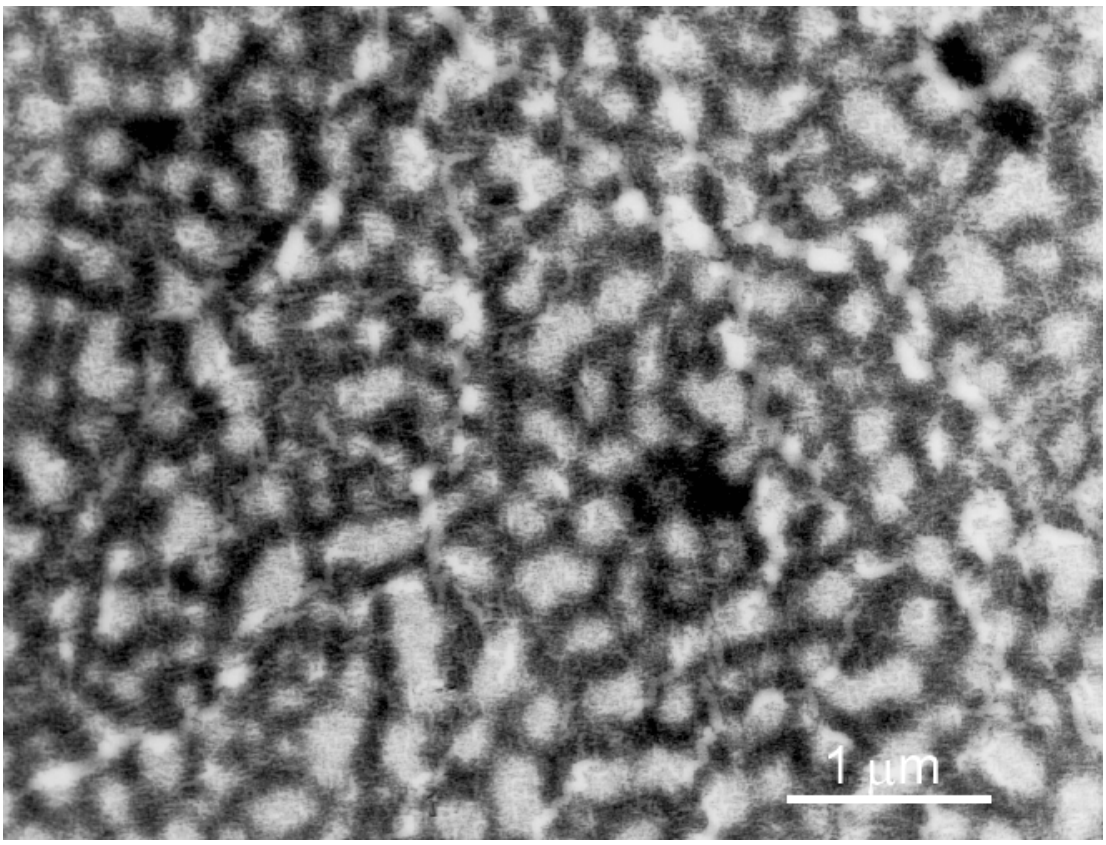


Abbildung 5.7-9: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus SLCPU und M/BA20/BD(1/1) im Mischungsverhältnis 60:40

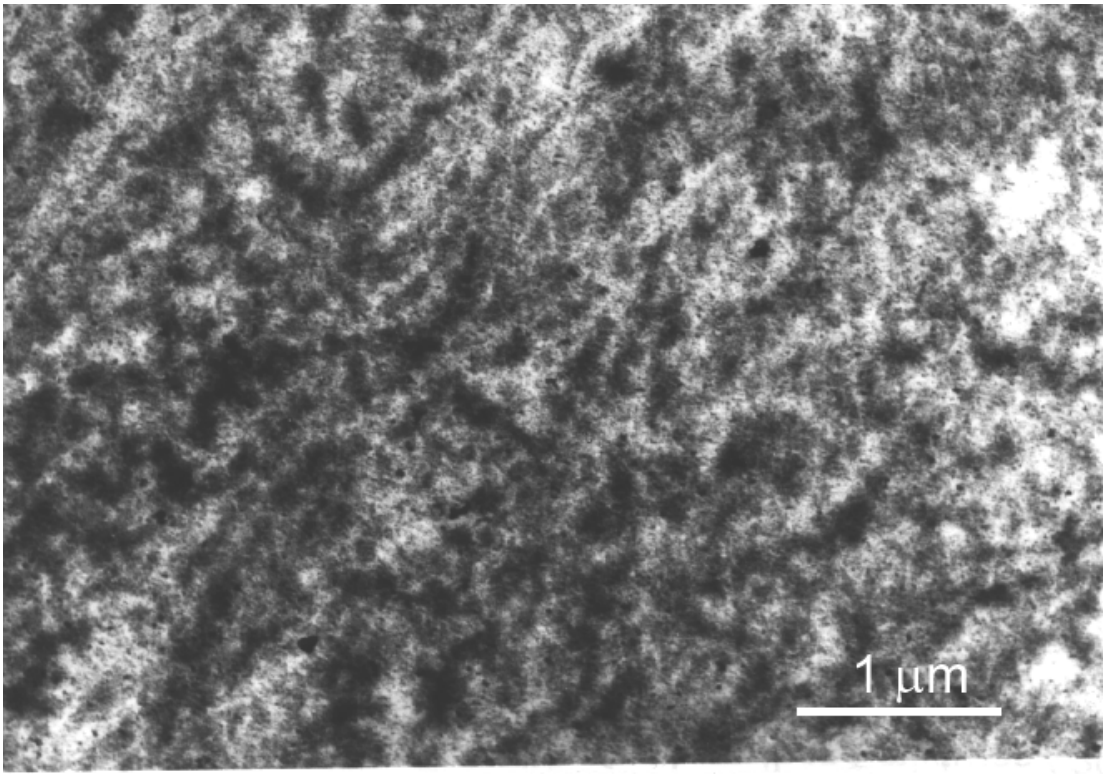


Abbildung 5.7-10: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Blends aus SLCPU und M/BA6/BD(1/4) im Mischungsverhältnis 60:40

segmente der beiden Mischungspartner mit der Weichphase mischen.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildungen 5.7-9 und 5.7-10) weisen deutliche morphologische Unterschiede zwischen den Blends des SLCPU mit herkömmlichen BA20-MDI-Polyurethanen und denen mit BA6-MDI-Polyurethanen auf. Bei ersteren sind die Entmischungstrukturen sehr viel gröber, was so gedeutet werden könnte, daß bei den Blends mit BA6-MDI-PUR eine stärkere Einmischung der Hartsegmente in die Weichsegmente vorliegt, als dies bei den Blends mit BA20-PUR der Fall ist.

Röntgenbeugungsmessungen

Tabelle 5.7-1 gibt die Ebenenabstände aus Röntgenbeugungsmessungen an einigen Proben aus dem Mischungsystem B3 wieder. Der dem smektischen Ebenenabstand des SLCPU zugeordnete Reflex (letzte Spalte in Tabelle 5.7-1) wird in allen untersuchten Mischungen gemessen, mit Ausnahme der M/BA20/BD(1/4)-Mischung mit 20% SLCPU-Anteil. Auch Beugungsreflexe an kristallinen Phasen von SLCPU oder PUR können in den untersuchten Proben nachgewiesen werden.

Mischungs-partner des SLCPU	SLCPU -Anteil [%]	Beugungsebenenabstand d_{hkl} [Å]								
M/BA6/ BD(1/4)	20				3,9		4,7		7,5	13,1
	60				3,9		4,6		7,2	13,3
M/ BA20/ BD(1/1)	0				3,7	4,2				
	20				3,6		4,7		7,5	14,3
	60	2,10	2,33			4,2	4,7		7,6	13,5
M/ BA20/ BD(1/4)	0						4,8			
	20				3,8	4,3				
	60					4,3			7,3	12,6
-	100			3,2	3,9	4,3	4,6	5,4	7,5	13,1

Tabelle 5.7-1: Ebenenabstände aus Röntgenbeugung an Blends von T/BA20/BH(1/4) mit herkömmlichen MDI-Polyurethanen

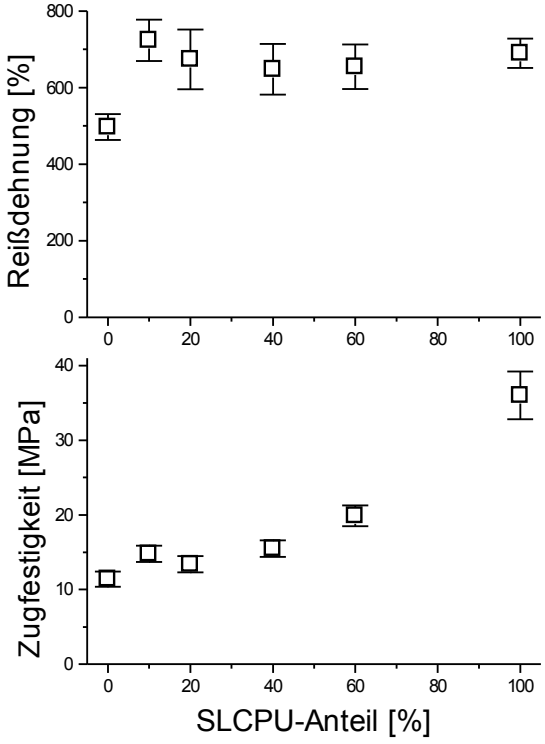


Abbildung 5.7-11: Reißdehnung und Zugfestigkeit von Blends aus SLCPU und M/BA20/ BD(1/1)

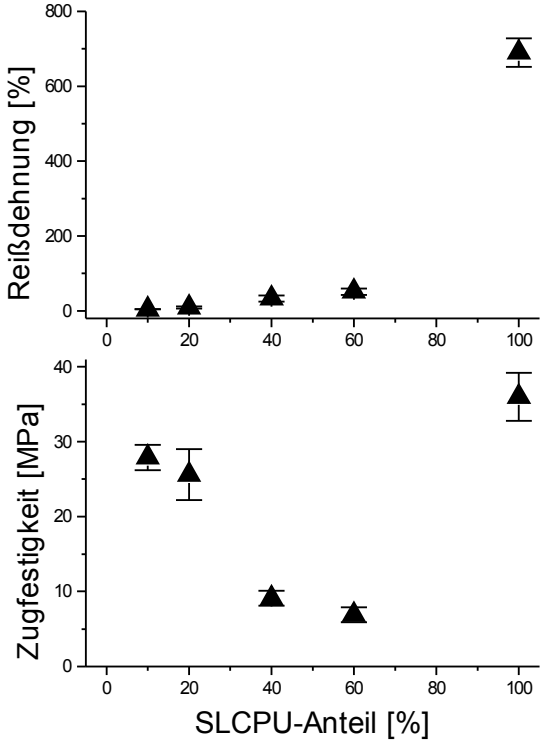


Abbildung 5.7-12: Reißdehnung und Zugfestigkeit von Blends aus SLCPU und M/BA6/ BD(1/4)

Mechanische Untersuchungen

Das Mischungsverhalten bestimmt auch die mechanischen Eigenschaften der Blends: Die Zugfestigkeit der Mischungen des M/BA20/BD(1/1) liegt um so höher, je mehr segmentiertes flüssigkristallines Polyurethan zugegeben wird (Abbildung 5.7-11). Die Reißdehnung der Mischungen ist genauso hoch wie die des reinen SLCPU und damit um ein Drittel höher als die des MDI-PUR.

Die Zugfestigkeit von M/BA6/BD(1/4) fällt dagegen mit steigendem Anteil an segmentiertem flüssigkristallinen Polyurethan drastisch ab (Abbildung 5.7-12). An reinem M/BA6/BD(1/4) konnten keine vergleichbaren Messungen durchgeführt werden, da nur Bruchstücke von Folien hergestellt werden konnten[XIX], die für die Zug-Dehnungs-Messungen deutlich zu klein waren. Unabhängig vom Mischungsverhält-

[XIX] Die "Folien" von reinem M/BA6/BD(1/4) wurden nach dem gleichen Verfahren (s. Seite 25) wie die Mischungen hergestellt.

nis verhalten sich alle untersuchten M/BA6/BD(1/4)-Blends im Vergleich zum SLCPU ausgesprochen spröde, selbst bei einem SLCPU-Anteil von 60 Gew.-% liegt die Reißdehnung nicht über 50%, während das reine SLCPU eine Reißdehnung von rund 700% besitzt.
Auch dieses Resultat kann gedeutet werden durch eine Mischung von Hartsegment-Anteilen und Weichsegmentphase(n) in den Blends.

Untersuchungen an Proben, die auf 230°C erwärmt und wieder abgekühlt wurden (2. DSC-Heiz- und Kühlkurve)

In Abbildung 5.7-13 sind die Glastemperaturen der SLCPU-Blends mit MDI-Polyurethanen aus dem 2. DSC-Aufheizen wiedergegeben. Sowohl bei den Polyurethanen mit kurzem (BA6) als auch bei denen mit langem (BA20) Weichsegment wird in den Blends nur eine Glasübergangstemperatur gemessen. Diese ist signifikant höher, als sich aus der linearen Mischungsregel ergibt. Dieses

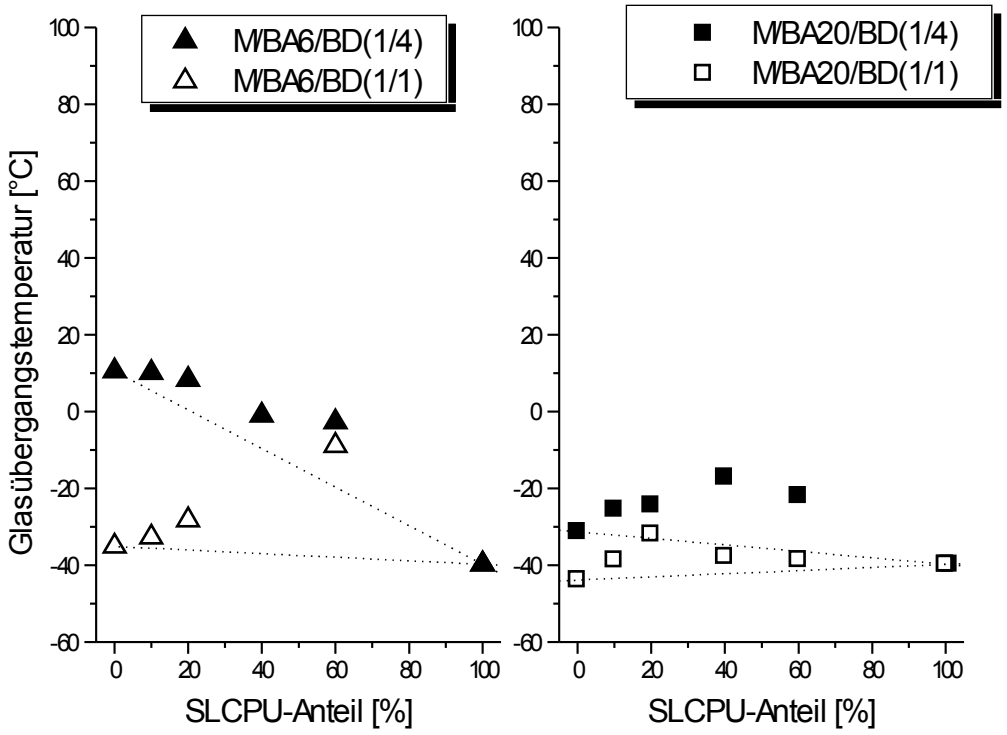


Abbildung 5.7-13: Glasübergangstemperatur von Blends aus T/BA20/BH(1/4) mit herkömmlichen Polyurethanen, 2. Aufheizen

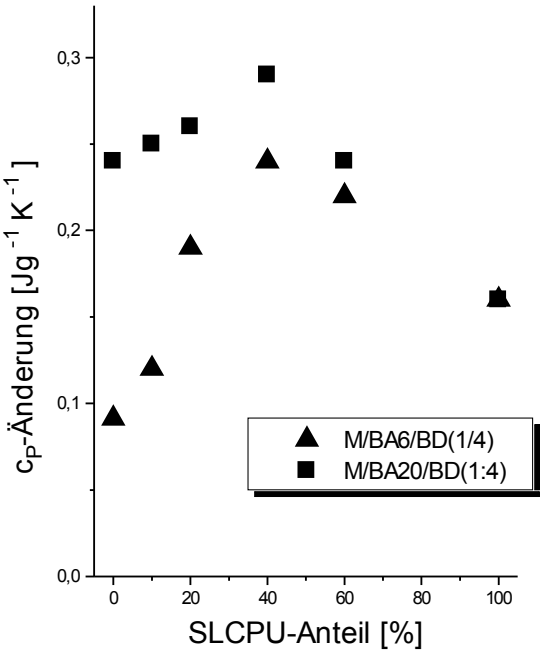


Abbildung 5.7-14:

Wärmekapazitätsänderung am Glasübergang von Blends aus SLCPU und herkömmlichen MDI-Polyurethanen, 2.Aufheizen

Ergebnis kann als Indiz für partielle Mischbarkeit des MDI-PUR- oder SLCPU-Hartsegmentes mit der Weichphase gewertet werden.

Abbildung 5.7-14 gibt die Ergebnisse der Messung der Wärmekapazitätsänderung am Glasübergang aus den DSC-Messungen der 2. Aufheizkurve an Blends von SLCPU mit M/BA20/BD(1/4) und M/BA6/ BD(1/4) wieder. In den Mischungen ist der Wert der Wärmekapazitätsänderung höher als bei beiden Ausgangsstoffen. Dieses Resultat stützt die Hypothese, daß eine zusätzliche Komponente, nämlich eines oder beide Hartsegmente der Mischungspartner, in die Mischphase der Weichsegmente mit einbezogen werden und am Glasübergang partizipieren.

Kristalline Phasen der Polyurethane und des SLCPU im DSC

Die gemessenen Schmelzenthalpien der Hartsegmente sowohl des SLCPU-Peaks bei ca. 160°C (Abbildung 5.7-15) als auch des PUR-Peaks bei ca. 200°C (Abbildung 5.7-16) liegen in den Blends unterhalb der sich aus der linearen Mischungsregel ergebenden Geraden. Dieses Ergebnis stützt die These, daß Hartsegmente von SLCPU und Hartsegmente von MDI-PUR mit den Weichsegmenten mischbar sind und dadurch nicht mehr für die Bildung der jeweiligen kristallinen Phasen zur Verfügung stehen.

DSC-Kühlkurven

Die DSC-Kühlkurven (Abbildungen 6-1 und 6-2) der Mischungen des flüssigkristallinen Polyurethans mit herkömmlichen MDI-Polyurethanen weisen unter-

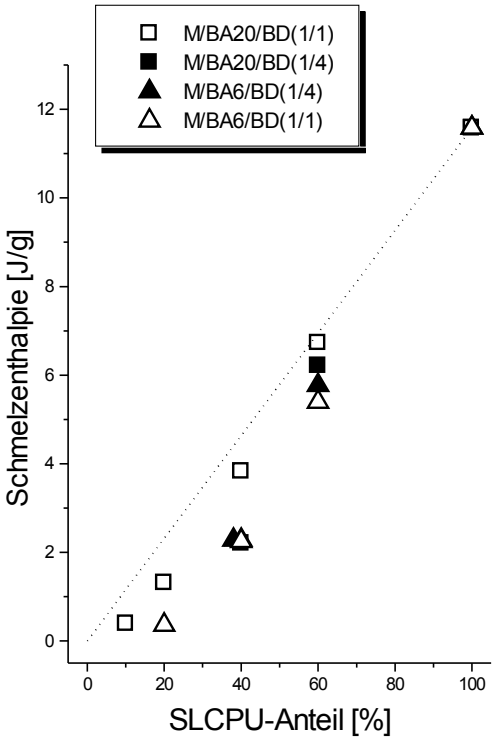


Abbildung 5.7-15: Schmelzenthalpie des SLCPU-Peaks bei 160°C in Blends mit herkömmlichen MDI-Polyurethanen, 2. Aufheizen

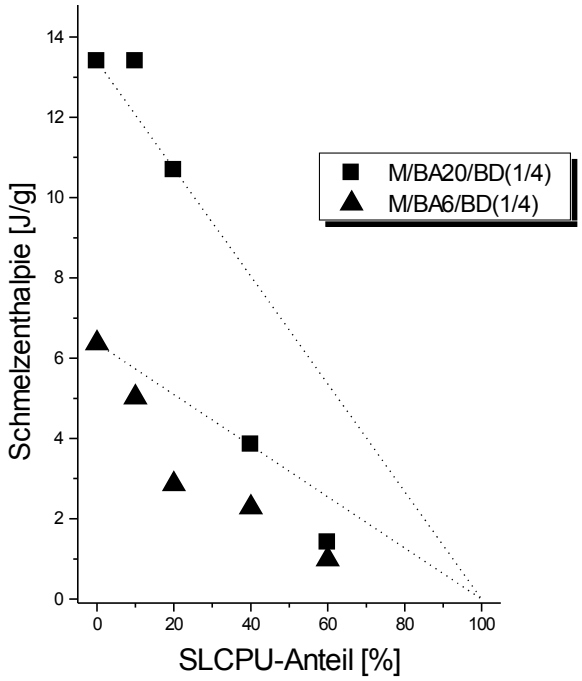


Abbildung 5.7-16: Schmelzenthalpie des MDI-PUR-Peaks bei ca 200°C in Blends mit SLCPU, 2. Aufheizen

schiedliche Verläufe auf, je nachdem, ob der Mischungspartner ein kurzkettiges Weichsegment (M/BA6/BD(1/4)) oder ein langkettiges Weichsegment (M/BA20/ BD(1/4)) enthält. Während bei den Blends mit BA20-MDI-PUR nur eine Verbreiterung und geringe Verschiebung der Temperatur des SLCPU-Kristallisationspeaks zu beobachten ist (Abbildung 6-1), ist bei den Blends mit BA6-MDI-PUR dieser Peak nicht vorhanden (Abbildung 6-2). Dieser Befund könnte durch die Existenz einer Mischung des SLCPU-Hartsegmentes mit der Weichphase gedeutet werden.
Ferner ist in den DSC-Abkühlkurven der Blends aus T/BA20/BH(1/4) und M/BA6/ BD(1/4) ein Kristallisationspeak für die M/BD-Hartsegmente nicht auszumachen, wenn der SLCPU-Anteil 40 bzw. 60 Gew.-% beträgt. In diesen Mischungen könnte eine (partielle) Mischung des Hartsegments mit der Weichphase die Ursache für die

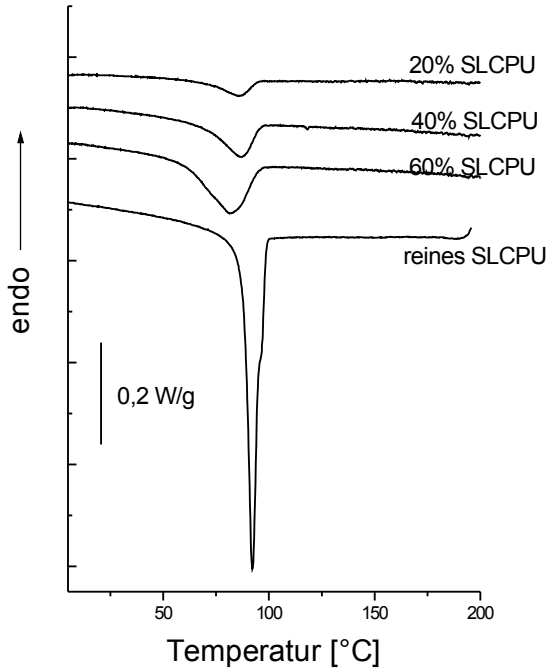


Abbildung 6-1: DSC-Kühlkurven der Blends aus SLCPU und M/BA20/BD(1/1)

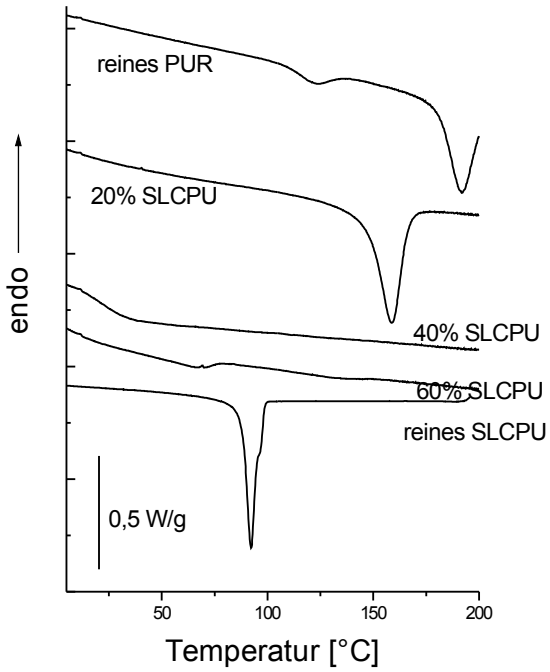


Abbildung 6-2: DSC-Kühlkurven der Blends aus SLCPU und M/BA6/BD(1/4)

verhinderte Kristallisation des Hartsegments sein.

Zusammenfassend können die Ergebnisse im Mischungssystem B3 so gedeutet werden, daß in Blends aus segmentiertem flüssigkristallinen Polyurethan T/BA20/BH(1/4) mit herkömmlichen MDI-Polyurethanen eine Mischbarkeit der Weichsegmente und eine partielle Mischbarkeit der PUR- und der SLCPU-Hartsegmente mit dieser Weichphase vorliegen könnte.

6. Zusammmenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mischungen aus flüssigkristallinen Polyurethanen und herkömmlichen Polymeren hergestellt und bezüglich ihrer Mischbarkeit und Morphologie charakterisiert. Untersucht wurden das Mischungs- und Phasenverhalten sowie die mechanischen Eigenschaften von Mischungssystemen aus einem *nichtsegmentierten* flüssigkristallinen Polyurethan (LCPU) mit Vinylchloridpolymeren (System A1) sowie mit herkömmlichen Polyurethanen, die Hartsegmente auf TDI-Butandiol- bzw. MDI-Butandiol-Basis und Weichsegmente aus Polybutylenadipat (System A2 bzw. A3) enthielten. Desweiteren wurden Blends verschiedener *segmentierter* flüssigkristalliner Polyurethane (SLCPUs) mit Vinylchloridpolymeren (System B1) sowie eines SLCPU mit den genannten herkömmlichen TDI- bzw. MDI-Polyurethanen (System B2 bzw. B3) untersucht. Die chemische Struktur der Hartsegmente der SLCPUs entsprach der des LCPUs, für die Weichsegmente wurde ebenfalls Polybutylenadipat eingesetzt. Die Herstellung der Mischungen erfolgte über die Lösung.

Nach der Herstellung kann in keinem der drei Mischungssysteme mit nichtsegmentiertem LCPU (LCPU mit PVC oder CPVC, LCPU mit TDI-Polyurethanen und LCPU mit MDI-Polyurethanen) Mischbarkeit des LCPU mit dem jeweiligen Mischungspartner beobachtet werden. Nach Erwärmen der Blends über 200°C und anschließendem raschen Abkühlen gibt es jedoch in den Blends mit MDI-Polyurethanen (Mischungssystem A3) mit dem kürzeren Weichsegment Hinweise auf partielle Mischbarkeit mit dem LCPU. Durch Vergleich mit dem Mischungsverhalten von MDI-Polyetherurethanen konnte nachgewiesen werden, daß die partielle Mischbarkeit durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem LCPU und dem Ester des Mischungspartners begünstigt wird.

Ebenfalls nach Erwärmen über 200°C und anschließendem raschen Abkühlen wurde in den Blends des LCPU mit Vinylchloridpolymeren ein überproportional hoher Anteil an LC-Glas-Phase beobachtet. Der gleiche Effekt trat in den Vinylchloridpoly-

mer-Blends jenes SLCPUs auf, das auch in den Systemen B2 und B3 verwendet wurde.

Ähnlich den Mischungssystemen des LCPU zeigen auch die Hartsegmente der segmentierten flüssigkristallinen Polyurethane nach Erhitzen und schnellem Abkühlen partielle Mischbarkeit mit der Weichphase der MDI-Polyurethane. Die gemessenen Schmelzenthalpien geben einen Hinweis darauf, daß sich auch Hartsegment-Anteile des MDI-Polyurethans in SLCPU-Blends mit der Weichphase mischen können. Entsprechend den Ergebnissen bei den Blends von TDI-Polyurethanen mit LCPU zeichnet sich auch das Mischungsystem aus SLCPU und TDI-Polyurethanen durch Unmischbarkeit des flüssigkristallinen Hartsegmentes mit dem Mischungspartner aus. Die Weichsegmente der MDI-Polyurethane sind mit dem SLCPU-Weichsegment mischbar. Auch die Vinylchloridpolymere sind mit längeren SLCPU-Weichsegmenten mischbar. Bei Blends aus CPVC und einem SLCPU mit kürzerem Weichsegment konnte jedoch nur partielle Mischbarkeit des SLCPU-Weichsegments beobachtet werden. Die vorhergesagte Mischbarkeit der TDI-Polyurethane mit dem SLCPU-Weichsegment bestätigt sich nur, wenn ersteres weniger Urethan-Gruppen als Weichsegment-Ester-Gruppen enthält. Ist dagegen die Zahl der Urethan-Gruppen gleich groß oder größer, so verhindert die Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen Weichsegment-Ester- und Urethan-NH-Gruppen des herkömmlichen Polyurethans die Mischung mit dem Weichsegment des Mischungspartners, ein Effekt, der nicht auf flüssigkristalline Mischungspartner beschränkt ist.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen wurden die Blends auf die mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Reißdehnung untersucht. Dabei ergab sich, daß schon geringe Anteile von LCPU zu hoher Sprödigkeit der Blends führen. Auch in den SLCPU-Vinylchloridpolymer- Blends konnte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des (C)PVC durch die SLCPU-Zugabe erzielt werden. Hingegen konnte in den Proben des Systems B2 durch SLCPU-Zugabe eine Erhöhung der Zugfestigkeit bei gleichbeibender Reißdehnung, bei den Proben des Systems B3 eine deutliche Erhöhung der Reißdehnung erreicht werden. Beides setzt

voraus, daß das Weichsegment des SLCPU sich mit den herkömmlichen Polyurethanen mischt, während das flüssigkristalline Hartsegment phasenseparіert bleibt. Möglicherweise würden ternäre Blends aus LCPU, SLCPU und herkömmlichen Polymeren eine Chance bieten, Proben mit deutlich verbesserter Zugfestigkeit und erhöhtem E-Modul herzustellen, ohne daß diese spröde werden. Das SLCPU könnte in solchen Mischungen als Kompatibilisator zwischen dem LCPU und dem herkömmlichen Polymer fungieren. Untersuchungen dazu müssen wie die notwendigen Voruntersuchungen zum Mischungsverhalten von LCPU und SLCPU einer zukünftigen Forschungsarbeit vorbehalten bleiben.

7. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
ϕ_i	Volumenanteil (Volumenbruch) der Komponente i an der Mischung
BA	Polybutylenadipat, als Weichsegment verwendet
CPVC	nachchloriertes PVC
DSC	Differentialkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
FH-Theorie	Flory-Huggins-Theorie
FTIR	Fourier-Transform-rotspektroskopie
H	Enthalpie
LC	Flüssigkristall oder flüssigkristallin
LCP	Polymer mit flüssigkristallinen Komponenten
LCPU	Polyurethan mit flüssigkristallinen Komponenten (in Kapitel 5 speziell das in den Blends verwendete nichtsegmentierte flüssigkristalline Polyurethan T/BH)
LCST	lower critical solution temperature; Temperatur, bei deren Unterschreiten Mischbarkeit auftritt
MDI	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat; Diisocyanat in den Hartsegmenten eines Teils der nichtflüssigkristallinen Polyurethane
PBA	Polybutylenadipat, als Weichsegment verwendet
PUR	Polyurethan-Elastomer (speziell die in dieser Arbeit eingesetzten nichtflüssigkristallinen = herkömmlichen Polyurethane)
S	Entropie
T_M	Schmelztemperatur
SAXS	Röntgen*klein*winkelbeugung
SLCPU	segmentiertes flüssigkristallines Polyurethan (in Kapitel 5.3 speziell

	die in den Mischungen mit Vinylchloridpolymeren eingesetzten segmentierten flüssigkristallinen Polyurethane; in den Kapiteln 5.5 und 5.7 speziell das segmentierte flüssigkristalline Polyurethan T/BA20/BH(1/4))
T	in Formeln: Formelzeichen für die absolute Temperatur; in Polymerbezeichungen: Kennzeichen für TDI (s.u.) als Diisocyanat
T_g	Temperatur des Glasübergangs
TDI	2,4-Toluylendiisocyanat (Diisocyanat in den Hartsegmenten der flüssigkristallinen und eines Teils der nichtflüssigkristallinen Polyurethane)
UCST	upper critical solution temperature; Temperatur, bei deren Überschreiten Mischbarkeit auftritt
WAXS	Röntgen*weit*winkelbeugung

8. Anhang: Dielektrische Messungen

Die Untersuchungen wurden an einem Impedanz-Gerät des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Berlin durchgeführt. Die eingesetzten Proben mußten eine Mindestfestigkeit besitzen, weshalb Messungen nur bis maximal 90°C durchgeführt werden konnten. Aus diesem Grund wurde diese Methode nur zur Überprüfung einiger mit der DSC bestimmten Ergebnisse eingesetzt.

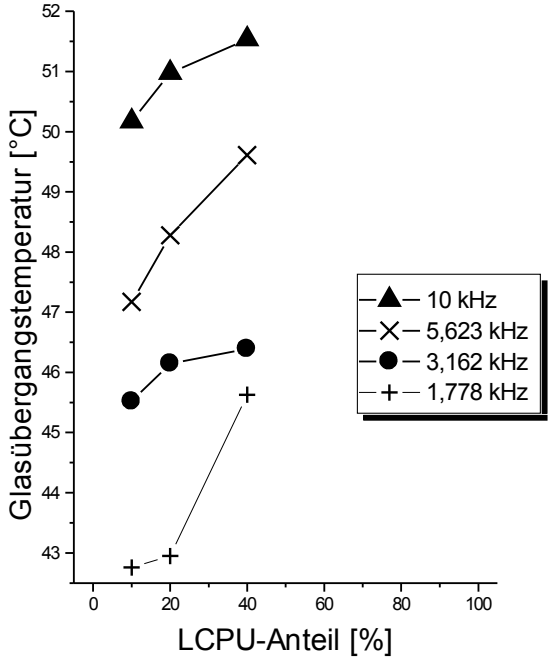


Abbildung 8-1:
Glasübergangstemperatur der Blends von T/BH mit T/BA10/ BD(1/4) aus der dielektrischen Relaxationsspektroskopie bei verschiedenen Frequenzen, 1. Aufheizen

Gemessen wurde an Blends von T/BH mit T/BA10/BD(1/4) im Bereich 27-67°C bei Frequenzen von 1,8, 3,2, 5,6 und 10 kHz sowie an Blends von T/BH mit den MDI-Polyurethanen M/BA6/BD(1/1,1/2 und 1/4) im Bereich -103 bis -33°C bei Frequenzen zwischen 1 und 100 kHz. Es wurden Folien von ca. 200µm Dicke untersucht. Bei den Blends mit den TDI-Polyurethanen mußten zusätzlich zwei 100µm dicke Teflon-Folien eingesetzt werden, um die Meßeinrichtung zu schützen.

Wie in den DSC-Messungen (Abbildung 5.4-2) zeigt sich bei den Blends des LCPU (T/BH) mit dem herkömmlichen TDI-Polyurethan T/ BA6/BD(1/1) auch in den dielektrischen Messungen (Abbildung 8-1) ein leichter Anstieg der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem LCPU-Anteil im Blend. Bedauerlicherweise war es nicht möglich, an den reinen Polymeren T/BH und T/BA6/BD(1/1) entsprechende Messungen durchzuführen, da die aus dem PUR hergestellten Folien zu weich waren und mit sich selbst verklebten. Betrug der T/BH-Anteil in den Blends mehr als 40%, wie-

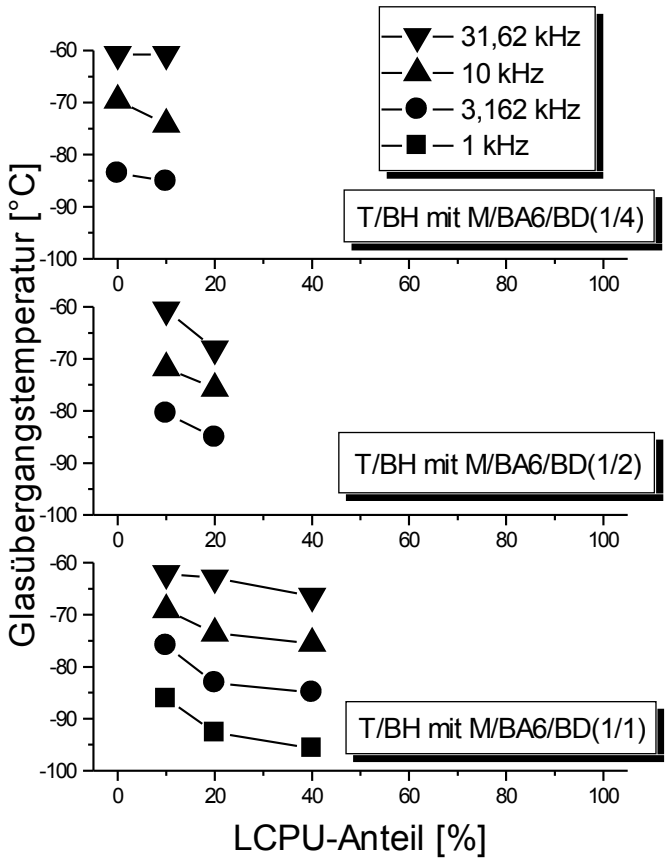


Abbildung 8-2: Glasübergangstemperatur von Blends aus T/BH und PBA600-MDI-Polyurethanen unterschiedlichen Hartsegmentgehalts aus dielektrischer Relaxationsspektroskopie bei verschiedenen Frequenzen

sen die Folien eine zu große Sprödigkeit auf.

Auch für das Mischungssystem A3 (vgl. Kapitel 5.6) konnten dielektrische Messungen nur an einem kleinen Teil der Proben durchgeführt werden. Die vorhandenen Ergebnisse (Abbildung 8-2) deuten an, daß die Glasübergangstemperatur des BA6-Weichsegments der herkömmlichen MDI-Polyurethane in den Blends mit steigendem LCPU-Anteil sinkt. In den DSC-Messungen des 1. Aufheizens (Abbildung 5.6-2) wurden dagegen für die Serie mit M/BA6/BD(1/4) gar keine Glasübergänge beobachtet. Bei den beiden anderen Serien wurden bei DSC-Messungen gleichbleibende Glasübergangstemperaturen bei steigendem T/BH-Anteil gemessen.

9. Literaturverzeichnis

1 O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw „Polymer-Polymer Miscibility“, Academic Press, New York 1978

2 D. R. Paul, S. Newman, „Polymer Blends“, Academic Press, New York 1978

3 M. T. Shaw, G. Rueda, Polymer Preprints 30 (1989), S. 538

4 O. Rötting, G. Hinrichsen, Advances in Polymer Technology 13 (1994), S. 57

5 D. R. Paul, J. W. Barlow, Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry, C18(1) (1980), S. 109

6 P. J. Flory, „Principles of Polymer Chemistry“, Cornell University Press, Ithaca, NY 1953

7 P. J. Flory, Journal of Chemical Physics 10 (1942), S. 41

8 M. Huggins, Journal of the American Chemical Society 64 (1942), S. 1712

9 A. Sariban, K. Binder, Journal of Chemical Physics 86 (1987), S. 5859

10 A. Sariban, K. Binder, Macromolecules 23 (1990), S. 711

11 K. F. Freed, Macromolecules 23 (1990), S. 4807

12 P. C. Painter, J. F. Graf, M. M. Coleman, ACS Polymer Preprints 32 (1991) Nr. 1, S. 501 und die Referenzen darin

13 G. ten Brinke, F. Karasz, W. J. MacKnight, Macromolecules 16 (1983), S. 1827

14 S. H. Jacobson, D. J. Gordon, G. V. Nelson, A. Balazs, Advanced Materials 4 (1992), S. 198

15 A. R. Khokhlov, J. Ya. Erukhimovich, Macromolecules 26 (1993), S. 7195

16 H. X. Zhang, D. E. Bhagwagar, J. F. Graf, P. C. Painter, M. M. Coleman, Polymer 35 (1994), S. 5379

17 D. Rigby, J. Lin, R. Roe, Macromolecules 18 (1985), S. 2269

18 A. Balazs, M. DeMeuse, Macromolecules 22 (1989), S. 4260

19 J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, Macromolecules 28 (1995), S. 2276

20 M. Kozlowski, Journal of Applied Polymer Science 55 (1995), S. 1375

21 E.-J. Donth „Glasübergang“, Akademie-Verlag, Berlin 1981

22 D. S. Kaplan, Journal of Applied Polymer Science 20 (1976), S. 2615

23 L. A. Utracki, Advances in Polymer Technology 5 (1985), S. 33

24 P. R. Couchman, Macromolecules 11 (1978), S. 1156

25 H. X. Zhang, D. E. Bhagwagar, J. F. Graf, P. C. Painter, M. M. Coleman, Polymer 35 (1994), S. 5379

26 D. Rigby, J. Lin, R. Roe, Macromolecules 18 (1985), S. 2269

27 P. R. Couchman, Macromolecules 20 (1987), S. 1712

28 K. K. Chee, Polymer 36 (1995), S. 809

29 M. C. Tighetti, G. Ajroldi, G. Pezzin, Polymer 33 (1992), S. 4779

30 P. R. Couchman, Macromolecules 13 (1980), S. 1272

31 M. Gordon, J. S. Taylor, Journal of Applied Chemistry 2 (1952), S. 493

32 L. A. Wood, Journal of Polymer Science 28 (1958), S. 318

33 T. G. Fox, Bulletin of the American Physical Society 1 (1956), S. 123

34 J. M. Pochan, C. L. Beatty, D. F. Pochan, Polymer 20 (1979), S. 879

35 M. Goldstein, Macromolecules 18 (1985), S. 277

36 L. F. Wang, E. M. Pearce, T. K. Kwei, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B29 (1991), S. 619

37 M. M. Coleman, C. J. Serman, D. E. Bhagawagan, Polymer 31 (1990), S. 1187

38 M. Aubin, R. E. Prud'homme, Macromolecules 21 (1988), S. 2945

39 Y. W. Cheung, R. S. Stein, Macromolecules 27 (1994), S. 2512

40 G. Braun, A. J. Kovacs in „Physics of Non-Crystalline Solids", J. A. Prins (Hg.), Noorth-Holland, Amsterdam 1965

41 D. J. Meier, Journal of Polymer Science - Polymer Symposia 26 (1969), S. 81

42 Y. Yang, J. Lu, D. Yan, J. Ding, Macromolecular Theory and Simulation 3 (1994), S. 731

43 B. Wunderlich, M. Möller, J. Grebowicz, H. Bauer, Advances in Polymer Science 87 (1988), S. 1

44 P. Magagnini in „Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends", F. P. La Mantia (Hg.), S. 1, Technomic, Lancaster, Basel 1993

45 D. Acierra, M. R. Nobile in „Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends", F. P.

La Mantia (Hg.), S. 59, Technomic, Lancaster, Basel 1993

46 G. Kämpf, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie 89 (1985), S. 1079

47 P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, F. Andruzzi, Applied Physics Letters 62 (1993), S. 1041

48 K. Anderle, J. Wendorff, Molecular Crystals and Liquid Crystals 243 (1994), S. 51

49 A. Roggero in „Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends“, F. P. La Mantia (Hg.), S. 157, Technomic, Lancaster, Basel 1993

50 G. Manucci, in „Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends“, F. P. La Mantia (Hg.), S. 43, Technomic, Lancaster, Basel 1993

51 A. Weber, W. Wilhelm, Kunststoffe 79 (1989), S. 11

52 X. Jin, W. Li, Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C35 (1995), S. 1

53 A. A. Handlos, D. G. Baird, Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C35 (1995), S.183

54 F. P. La Mantia, G. Titomanlio, A. Valenzia, in „Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends“, F. P. La Mantia (Hg.), S. 131, Technomic, Lancaster, Basel 1993

55 T. M. Malik, P. J. Carreau, N. Chapleau, Polymer Engineering and Science 29 (1989), S. 600

56 O. Bayer in „Polyurethane, Kunststoff-Handbuch Band VII“, Kapitel 1, R. Vieweg und A. Höchtlen (Hgg.), Carl Hanser Verlag, München 1966

57 J. H. Saunders und K. C. Frisch „Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I: Chemistry“, Interscience Publ., New York 1962

58 N. S. Schneider, C. S. Paik Sung, R. W. Matton, J. L. Illinger, Macromolecules 8 (1975), S. 62

59 C. S. Paik Sung, N. S. Schneider, Macromolecules 8 (1975), S. 68

60 C. S. Paik Sung, N. S. Schneider, Macromolecules 10 (1977), S. 453

61 N. S. Schneider, C. S. Paik Sung, Polymer Engineering and Science 17 (1977), S. 73

62 G. A. Senich, W. J. MacKnight in „Multiphase Polymers“, S. L. Cooper, G. M. Estes (Hgg.), S. 97, Advances in Chemistry Series 176, American Chemical Society, Washington 1979

63 S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, Journal of Applied Polymer Science 10 (1966), S. 1837

64 G. M. Estes, S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry C4 (1970), S. 167

65 G. M. Estes, R. W. Seymour, S. L. Cooper, Macromolecules 4 (1971), S. 452

66 V. W. Srichatrapimuk, S. L. Cooper, Journal of Macromolecular Science-Physics B15 (1978), S. 207

67 T. O. Ahn, I. S. Choi, H. M. Jeong, K. Cho, Polymer International 31 (1993), S. 329

68 J. T. Koberstein, A. F. Galambos, L. M. Leung, Macromolecules 25 (1992), S. 6195

69 C. P. Christenson, M. A. Harthcock, M. D. Meadows, H. L. Spell, W. L. Howard, M. W. Creswick, R. E. Guerra, R. B. Turner, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B24 (1986), S. 1401

70 J. T. Koberstein, L. M. Leung, Macromolecules 25 (1992), S. 6205

71 W. Hu, J. T. Koberstein, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B32 (1994), S. 437

72 T. K. Kwei, Journal of Applied Polymer Science 27 (1982), S. 2891

73 Z. S. Petrovic, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B27 (1989), S. 545

74 R. Bonart, Makromolekulare Chemie 58/59 (1977), S. 259

75 Z. Ophir, C. L. Wilkes, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B18 (1980), S. 1469

76 J. Blackwell, C. D. Lee, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B22 (1984), S. 759

77 R. M. Briber, E. L. Thomas, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B23 (1985), S. 1915

78 J. Blackwell, K. H. Gardner, Polymer 20 (1979), S. 13

79 L. Born, J. Crone, H. Hespe, E. H. Müller, K. H. Wolf, Journal of Polymer Science - Polymer Physics B22 (1984), S. 163

80 L. M. Leung, J. T. Koberstein, Macromolecules 19 (1986), S. 706

81 J. T. Koberstein, T. P. Russel, Macromolecules 19 (1986), S. 714

82 M. Tanaka, T. Nakaya in „Advances in Urethane Science and Technology“, K. C. Frisch, D. Klempner (Hgg.), Vol. 12, S. 1, Technomic Publishing, Lancaster, Basel 1993

83 T. Padmavathy, K. S. V. Srinivasan, Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews C43 (2003), S. 45

84 K. Iimura, N. Koide, H.Tanabe, H. Takabe, Makromolekulare Chemie 182 (1981), S. 2569

85 W. Mormann, M. Brahm, Makromolekulare Chemie 190 (1989), S. 631

86 W. Mormann, M. Brahm, Molecular Crystals and Liquid Crystals 185 (1990), S. 163

87 W. Mormann, M. Brahm, Macromolecules 24 (1991), S. 1096

88 W. Mormann, M. Brahm, Macromolecular Chemistry and Physics 196 (1995), S. 529 & S. 543

89 M. Tanaka, T. Nakaya, Kobunshi Ronbunshu 43 (1986), S. 311

90 E. Chiellini, G. Galli, S. Trusendi, S. A. Angeloni, M. Laus, O. Francescangeli, Molecular Crystals and Liquid Crystals 243 (1994), S. 135

91 M. Tanaka, T. Nakaya, Makromolekulare Chemie 187 (1986), S. 2345

92 M. Tanaka, T. Nakaya, Journal of Macromolecular Science – Chemistry A24 (1987), S. 777

93 X. Jia, X. He, X. Yu, Journal of Applied Polymer Science 62 (1996), S. 465

94 S. J. Sun, T. C. Chang, Journal of Polymer Science – Polymer Chemistry A34 (1996), S. 771

95 C. K. Lin, J. F. Kuo, C. Y. Chen, European Polymer Journal 37 (2001), S. 303

96 L. Chen, X. Yu, Y. Zhu, C. J. Yang, Journal of Polymer Science – Polymer Chemistry A34 (1996), S. 721

97 J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, T. Uryu, Macromolecules 26 (1993), S. 4989

98 J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Imura, T. Uryu, Macromolecules 28 (1995), S. 2165

99 J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, T. Uryu, Polymer Journal 27 (1995), S. 664

100G. Smyth, E. M. Valles, S. K. Pollack, J. Grebowicz, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, W. J. MacKnight, Macromolecules 23 (1990), S. 3389

101P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, W. J. MacKnight, Macromolecules 22 (1989), S. 1467

102 H. Fischer, F. E. Karasz, W. J. MacKnight, Polymer International 31 (1993), S. 291

103 F. Papadimitrakopoulos, S. W. Kantor, W. J. MacKnight, Polymer Preprints 31 (1990), Nr. 1, S. 486

bzw.

F. Papadimitrakopoulos, S. W. Kantor, W. J. MacKnight in "Fiber and Plymer Science, Recent Advances", S. 190, R. E. Fornes, R. D. Gilbert (Hgg.), VCH Publishers 1992

104 F. Papadimitrakopoulos, S. L. Hsu, W. J. MacKnight, Macromolecules 25 (1992), S. 4671

105 F. Papadimitrakopoulos, E. Sawa, W. J. MacKnight, Macromolecules 25 (1992), S. 4682

106 S. K. Pollack, D. Y. Shen, S. L. Hsu, Q. Wang, H. D. Stidham, Macromolecules 22 (1989), S, 551

107 S. K. Pollack, G. Smyth, P. J. Stenhouse, F. Papadimitrakopoulos, S. L. Hsu, S. J. Kantor, W. J. MacKnight, Polymer Preprints 30 (1989) Nr. 2, S. 517

108 S. K. Pollack, G. Smyth, F. Papadimitrakopoulos, P. J. Stenhouse, S. L. Hsu, W. J. MacKnight, Macromolecules 25 (1992), S. 2381

109 W. Tang, R. J. Farris, W. J. MacKnight, C. D. Eisenbach, Macromolecules 27 (1994), S. 2814

110 W. Tang, W. J. MacKnight, W. Wedler, R. J. Farris, H. Winter, C. D. Eisenbach, Polymeric Materials: Science & Engineering 72 (1995), S. 425

111 W. Wedler, W. Tang, H. Winter, W. J. MacKnight, R. J. Farris, Macromolecules 28 (1995), S. 512

112 W. Tang, W. J. MacKnight, S. L. Hsu, Macromolecules 28 (1995), S. 4284

113 R. Mix, H. Goering, G. Schulz, E. Gründemann, J. Gähde, Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry A33 (1995), S. 1523

114 P. Penczek, K. C. Frisch, B. Szczepaniak, E. Rudnik, Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry A31 (1993), S. 1211

115 B. Szczepaniak, K. C. Frisch, P. Penczek, E. Rudnik, M. Cholinska, Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry A31 (1993), S. 3231

116 B. Szczepaniak, K. C. Frisch, P. Penczek, J. Mejsner, I. Leszczynska, E. Rudnik, Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry A31 (1993), S. 3223

117 B. Szczepaniak, P. Penczek, K. C. Frisch, A. Wolinska-Grabszyk, Advances in Urethane Science and Technology 13(1996), S. 167

118 B. Szczepaniak, K. C. Frisch, P. Penczek, E. Rudnik, Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry A32 (1994), S. 2559

119 A. Baranowski, M. Debowska, A. Jankowski, K. Jerie, P. Penczek, J. Rudzinska-Girulska, B. Szczepaniak, A. Wolinska-Grabszyk, Acta Physica Polonica A88 (1995), S. 21

120 R. Mix, J. Gähde, H. Goering, G. Schulz, Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry A34 (1996), S. 33

121 J. Gähde, R. Mix, R. P. Krueger, H. Goering, W. Funke, U. Hermann, Journal of Adhesion 58 (1996), S. 243

122 J. Gähde, R. Mix, H. Goering, W. Funke, U. Hermann, Journal of Adhesion Science and Technology 11 (1997), S. 861

123 F. T. Hsu, Y. D. Lee, Polymer 40 (1999), S. 577

124 G. A. Wolinska, J. Muszyaski, P. Penczek, Proceeding of the SPIE – International Society of Optical Engineering (Liquid Crystals: Chemistry and Structure) 3319 (1998), S. 297

125 H. M. Jeong, B. K. Kim, Y. J. Choi, Polymer 41 (2000), S. 1849

126 H. M. Jeong, J. B. Lee, S. Y. Lee, B. K. Kim, Journal of Material Science 35 (2000), S. 279

127 M. Tanaka, T. Nakaya, Makromolekulare Chemie 189 (1988), S. 771

128 E. Akiyama, N. Koide, Liquid Crystals 14 (1993), S. 1645

129 S. Y. Jin, M. Wubbenhorst, J. van Turnhout, W. Mijs, Macromolecular Chemistry and Physics 197 (1996)

130 M. Brecl, M. Zigon, Polymer 40 (1999), S. 6529

131 M. Brecl, T. Malavasic, Journal of Polymer Science – Polymer Chemistry A35 (1997), S. 2871

132 T. Mihara, N. Koide, Polymer Journal (Tokyo) 29 (1997), S. 134

133 T. Mihara, N. Koide, Polymer Journal (Tokyo) 29 (1997), S. 138

134 M. Brecl, M. Zigon, T. Malavasic, Acta Chimica Slovenica 46 (1999), S. 43

135 B. R. Nair, M. A. R. Osbourne, P. T. Hammond, Macromolecules 31 (1998), S. 8749

136 B. R. Nair, V. Gregoriou, P. T. Hammond, Polymer 41 (2000), S. 2961

137 B. R. Nair, V. Gregoriou, P. T. Hammond, Polymeric Materials: Science & Engineering 82 (2000), S. 324

138 M. Rätzsch, G. Haudel, J. Pionteck, Chemie-Ingenieur-Technik 63 (1991), S. 272

139 M. Rätzsch, J. Pionteck, T. Rische, Makromolekulare Chemie – Macromolecular Symposia 50 (1991), S. 203

140 Z. Roslaniec, Polymer 34 (1993), S. 1249

141 R. N. Santra, T. K. Chaki, S. Roy, G. B. Nando, Angewandte Makromolekulare Chemie 213 (1993), S. 7

142 J. T. Haponiuk, A. Balas, Journal of Thermal Analysis 43 (1995), S. 211

143 N. K. Kalfoglou, Journal of Applied Polymer Science 26 (1981), S. 823

144 C. B. Wang, S. L. Cooper, Journal of Applied Polymer Science 26 (1981), S. 2989

145 P. K. Bandyopadhyay, M. T. Shaw, Journal of Vinyl Technology 4 (1982), S. 142

146 C. H. Shen, Y. Y. Wang, Angewandte Makromolekulare Chemie 121 (1984), S. 49

147 F. Xiao, D. Shen, X. Zhang, S. Hu, M. Xu, Polymer 28 (1987), S. 2335

148 J. Piglowski, W. Laskawski, Angewandte Makromolekulare Chemie 82 (1979), S. 157

149 J. Piglowski, T. Skowronski, B. Masiulanis, Angewandte Makromolekulare Chemie 85 (1980), S. 129

150 Y. Q. Zhu, Y. J. Huang, Z. G. Chi, J. J. Shen, European Polymer Journal 30 (1994), S. 1493

151 R. E. Prud'homme, Polymer Engineering and Science 22 (1982), S. 90

152 G. Baelorgey, M. Aubin, R. E. Prud'homme, Polymer 23 (1982), S. 1051

153 M.-M. Pohl: "Untersuchungen zur Morphologie von Polyurethan-CPVC-Mischungen", Dissertation an der TU Dresden, Juni 1991

154 J. Kressler, H. W. Kammer, Preprint der 3. Dresdner Polymer Diskussion 1991, S. 56

155 T. J. Lee, D. J. Lee, H. D. Kim, Journal of Applied Polymer Science 77 (2000), S. 77

156 D. J. Lee, T. J. Lee, H. D. Kim, Korean Polymer Journal 7 (1999), S. 58

157 M.-M. Pohl, R. Dany, R. Mix, J. Gähde, G. Hinrichsen, Polymer 37 (1996), S. 2173

158 J. Gähde, M.-M. Pohl, R. Mix, R. Dany, G. Hinrichsen in: "Advances in Urethane Science and Technology", S. 140, K. C. Frisch, D. Klempner (Hgg.), Technomic Verlag, Basel 1996

159 P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor, W. J. MacKnight, Macromolecules

22 (1989), S. 1467

160 C. D. Eisenbach, M. Baumgartner, C. Gunter, Advances in „Elastomers and Rubber Elasticity“, S. 51, J. Lal und J. E. Mark (Hgg.), Plenum Press, New York 1989

161 K. Adachi, Y. Ishada, Journal of Polymer Science - Polymer Physics 14 (1976), S. 2219

162 M. I. Kwiatkowski, Dissertation, TU Berlin 1990

163 M. M. Coleman, P. C. Painter, Applied Spectroscopic Reviews 20 (1984), S. 255

164 D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter, M. M. Coleman, Macromolecules 18 (1985), S. 1676

165 M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek, P. C. Painter, Macromolecules 19 (1986), S. 2149

166 D.K. Owens, R.C. Wendt, Journal of Applied Polymer Science 13 (1969), S.1741

167 W. J. MacKnight, M. Yang, Journal of Polymer Science - Symposium 42 (1973), S. 817

168 D. Garcia, H. W. Starkweather Jr., Journal of Polymer Science – Polymer Physics B23 (1985), S. 537