

# Kurzzusammenfassung

Die Kombination von magnetischen Nanopartikeln mit flüssigkristallinen Phasen führt zu Materialien mit einzigartigen magneto-optischen Eigenschaften durch die Kopplung zwischen dem magnetischen Direktor des Partikels und dem nematischen Direktor der flüssigkristallinen Matrix. Dabei hängt die Intensität dieser Kopplung von der Stabilität der Partikel gegen Agglomeration ab. Diese Stabilität stellt bisher die größte Herausforderung bei der Herstellung ferronematischer Phasen dar.

In dieser Arbeit werden neue Ferronematen hergestellt und charakterisiert. Dafür werden Strategien für die Kompatibilisierung von Nanopartikeln mit flüssigkristallinen Phasen für die Herstellung von stabilen ferronematischen Phasen entwickelt. Diese basieren auf der Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln mit Polymerbürsten in einem *grafting-from* und einem *grafting-to* Prozess. Für den *grafting-from* Prozess wird eine neue effektive Synthesemethode für die Modifikation der Oberfläche von Nanopartikeln mit Polydimethylsiloxan (PDMS) Bürsten entwickelt. Diese Methode basiert auf Oberflächen-Initiiertes Ringöffnender Polymerisation von Cyclosiloxanen katalysiert von starken Phosphazenen-Basen. Dafür wird im ersten Schritt das Ring-Ketten Gleichgewicht eines Modellsystems, bestehend aus Octamethylcyclotetrasiloxan als Monomer und Neopentylalkohol als Initiator, untersucht. In der Oberflächen-Initiierten Ringöffnenden Polymerisation agieren dann die Hydroxyl-Gruppen der Oberfläche von Silika Partikeln bzw. mit Silika beschichteten Hämatit Partikeln als Initiatoren. Die Methode wird hinsichtlich verschiedener Reaktionsparameter untersucht und es wird eine Hypothese für den Reaktionsmechanismus aufgestellt. Um den am Partikel gebundenen PDMS-Anteil zu maximieren werden verschiedene Strategien untersucht und die Methode wird auf Partikel mit Hydroxyl-Anker Gruppen als Initiatoren erweitert.

In der *grafting-to* Methode wird ein Polysiloxan-basiertes Polymer mit mesogenen Seitenketten synthetisiert und kovalent an die Oberfläche von Nanopartikeln gebunden. Die gewählten Nanopartikel weisen unterschiedliche magnetische Eigenschaften auf. Zum einen werden magnetisch blockierte Cobaltferrit Partikel und superparamagnetische Magnetit Partikel, zum anderen nicht magnetische Silika Partikel verwendet. Die funktionalisierten Partikel werden dann in der flüssigkristallinen Matrix 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) dispergiert, um ferronematische Phasen zu erhalten. Der Einfluss der verschiedenen Partikel auf das Phasenverhalten, die Ordnungsparameter, und die Elastischen Konstanten von 5CB wird systematisch untersucht. Es können stabile Flüssigkristall-Dispersionen für Konzentrationen bis zu 1 wt-% erhalten werden. Außerdem wird das magneto-optische Verhalten in magnetischen Kapazitätsmessungen analysiert. Während die nicht magnetischen Silika Partikel keinen bedeutsamen Einfluss auf das Verhalten von 5CB im Magnetfeld haben, erhöhen beide magnetischen Partikelsorten die magnetische Sensitivität signifikant. Für die Berechnung der magneto-nematischen Kopplungsparameter und der Oberflächen-Verankerungsstärke werden die magnetischen Kapazitätsmessungen zusätzlich quantitativ analysiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben wichtige Einblicke in die Kompatibilisierung von Nanopartikeln mit flüssigkristallinen Phasen und die Herstellung von stabilen Ferronemat. Mit der neu entwickelten Methode für die Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln kann ein breites Spektrum an verschiedenen Partikeln mit Polymeren modifiziert werden. Außerdem trägt diese Arbeit zum besseren Verständnis der magnetonematischen Kopplung in Ferronemat bei.

# Abstract

The combination of magnetic nanoparticles and liquid crystalline (LC) phases leads to materials with unique magneto-optic behavior induced by a coupling between the magnetic director of the particles and the nematic director of the LC host. The strength of this coupling strongly depends on the stability of the particles against agglomeration, which is still the biggest challenge for the synthesis of stable ferronematic phases.

In this work, novel ferronematics are synthesized and fully characterized. Therefore, strategies for the compatibilization of nanoparticles with LC phases are developed in order to obtain stable ferronematic phases. For this purpose, nanoparticles are surface-functionalized with polymer brushes using a *grafting-from* process and a *grafting-to* process. For the *grafting-from* process, a novel route for the surface modification of nanoparticles with poly(dimethylsiloxane) (PDMS) brushes by surface-initiated ring-opening polymerization (SI-ROP) of cyclosiloxanes catalyzed by strong phosphazene bases is developed. Therefore, the ring-chain equilibrium of a model solution-based system using octamethylcyclotetrasiloxane as monomer and neopentanol as initiator is investigated. In the SI-ROP, the surface hydroxyl groups of silica particles and silica-coated hematite particles serve as initiators. The method is investigated regarding different reaction parameters, such as monomer, base, and particle concentration, and a hypothesis for the reaction mechanism is developed. Moreover, different strategies in order to maximize the particle-bound PDMS content are presented and the technique is extended to particles with hydroxyl-anchor groups as initiators.

In the *grafting-to* process, side-chain liquid crystalline polysiloxane brushes are synthesized separately and then grafted covalently to the surface of nanoparticles of different magnetic behaviors. Here, magnetically blocked cobalt ferrite and superparamagnetic magnetite particles as well as non-magnetic silica particles are used. The functionalized particles are used as doping agents for the LC host 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) in order to synthesize stable ferronematic phases. The impact of the different particles on the phase behavior, order parameters, and elastic constant of the LC phase is systematically analyzed with respect to the dopant concentration. The stability of the LC dispersions is confirmed for concentrations up to 1 wt %. Furthermore, the magneto-optic behavior is investigated in magnetic field-dependent capacitance measurements. While non-magnetic silica particles show no significant influence on the magnetic response, both magnetic particles drastically enhance the magnetic sensitivity compared to pure 5CB. The data for the magnetic capacitance measurements are quantitatively analyzed in order to calculate the magneto-nematic coupling parameters and the surface anchoring strengths.

In summary, the results of this thesis give important insights for the compatibilization of nanoparticles with LC phases and the production of stable ferronematics. With the novel methods for the surface functionalization of nanoparticles developed in this work, a broad spectrum of different kind of nanoparticles can be modified with polymers of different functionalities. Moreover, this thesis contributes to a better understanding of the magneto-nematic coupling in the novel materials.