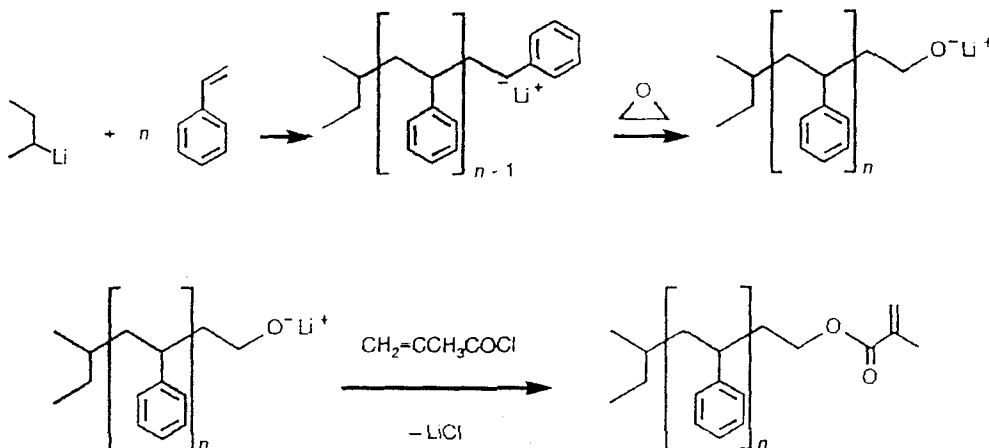


Lyotrope Phasen aus „molekularen Flaschenbürsten“**

Matthias Wintermantel, Karl Fischer, Markus Gerle, Roland Ries, Manfred Schmidt*, Kanji Kajiware, Hiroshi Urakawa und Isao Wataoka

Die Polymerisation von Makromonomeren, d.h. von endfunktionalisierten Oligomeren (Schema 1), ist Gegenstand großer Forschungsanstrengungen, um gut definierte Kammpolymere darzustellen^[1]. Die Homopolymerisation von Makromonomeren hat allerdings nie zu Polymerisationsgraden der Hauptkette geführt, die signifikant größer waren als die der



Schema 1. Reaktionsschema für die Präparation der Makromonomere.

Makromonomere. Lediglich die Copolymerisation mit beispielsweise Methylmethacrylat ergibt hochmolekulare Produkte. Erst in Arbeiten von Tsukahara et al. sind Polymakromonomere mit einem Hauptkettenpolymerisationsgrad P_w von bis zu 1000 beschrieben^[2]. Die Strukturcharakterisierung solcher extrem hochmolekularer Polymakromonomere führte zu der Erkenntnis, daß die Hauptkette eine beinahe stäbchenförmige Konformation einnimmt mit einer Kuhn-Länge $l_k > 1000 \text{ \AA}$ ^[3]. Offensichtlich wird die gestreckte Konformation der Hauptkette durch die voluminösen Seitenketten verursacht, die im Konturabstand von nur $l = 2.5 \text{ \AA}$ an die Hauptkette angebunden sind. Entsprechend der Länge der Seitenketten (hier mit einer Molmasse $M_n = 3950 \text{ g mol}^{-1}$) ergibt sich ein relativ großer Querschnitt d der zylindrischen, makromolekularen Strukturen („Flaschenbürsten“) in der Größenordnung von $70\text{--}150 \text{ \AA}$, je nachdem, ob der Querschnitt durch Röntgenstreuung oder über hydrodynamische Größen bestimmt wird^[3]. Dennoch liegt für viele Proben das Achsenverhältnis L_w/d (mit L_w dem Gewichtsmittel der Konturlänge, $L_w = P_w \cdot l$, und d dem Durchmesser des Zylinders) im Bereich von $10\text{--}50$. Damit kann erwartet werden, daß diese Polymere auch flüssigkristalline Phasen bilden.

Hier berichten wir darüber, daß halbkonzentrierte Polymakromonomerlösungen in Toluol tatsächlich lyotrope (wahr-

scheinlich nematische) Phasen bilden. Es wurden Röntgenstreuungen an der Synchrotronquelle in Tsukuba, Japan, durchgeführt und nach üblichen Standardmethoden ausgewertet. Die untersuchte Polymakromonomerprobe hat eine Molmasse $M_w = 2.2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, was einer Konturlänge $L_w = 1400 \text{ \AA}$ entspricht. Die Polydispersität der Probe wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) zu $M_w/M_n \approx 1.5$ bestimmt, die Kuhn-Länge als Maß für die Kettensteifigkeit zu $l_k = 1250 \text{ \AA}$ ^[3].

Abbildung 1 zeigt die Röntgenstreuintensität $I(q)$ als Funktion des Streuvektors q [$q = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$; λ ist die Wellenlänge im Medium und θ der Streuwinkel] für Polymakromonomerkonzentrationen im Bereich $0.2 \leq c \leq 30\%$ (w/w). Für verdünnte Lösungen $c < 0.5\%$ wird der Formfaktor $P(q)$ einzelner Ketten gemessen: Die Intensität nimmt mit zunehmendem Streuvektor ab. Wegen des hohen q -Bereichs mißt man hier die Dimension des Kettenquerschnitts. Mit zunehmender Konzentration bildet sich zunächst eine Schulter aus, die sich schließlich zu einem deutlich aufgelösten Maximum in der Streuintensität entwickelt.

Bei der größten gemessenen Konzentration von $c = 31.5\%$ beobachtet man schließlich ein sehr scharfes Maximum. Diese Maxima

in der Streuintensität können nicht mehr mit dem Formfaktor einzelner Moleküle erklärt werden, sondern werden durch den intermolekularen Strukturfaktor $S(q)$ verursacht, der die intermolekulare Ordnung der Moleküle beschreibt.

Über die Bragg-Beziehung läßt sich der Abstand d_B der Streuebenen (100) hexagonal angeordneter Zylinder aus dem Streuvektor maximaler Streuintensität q^{max} ableiten [Gl. (a)]. Der mittlere Teilchenabstand d_2 errechnet sich nach Gleichung (b).

$$d_B = 2\pi/q^{\text{max}} \quad (\text{a})$$

$$d_2 = 2d_B/\sqrt{3} \quad (\text{b})$$

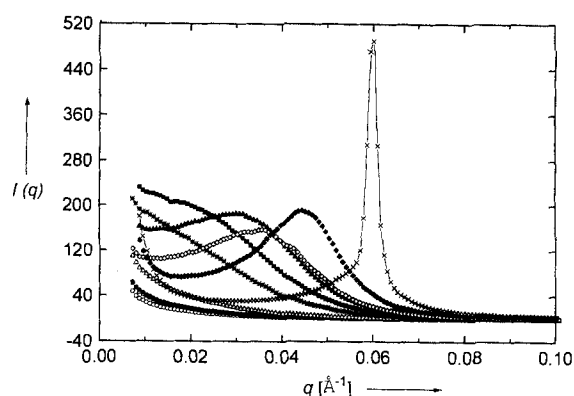


Abb. 1. Röntgenstreuintensität $I(q)$ als Funktion des Streuvektors q für verschiedene Polymakromonomerkonzentrationen in Gewichtsprozent: \circ 0.306%, \square 0.393%, \bullet 0.481%, \triangle 0.964%, $*$ 4.93%, \blacksquare 8.0%, \blacktriangle 10.7%, \diamond 12.3%, \bullet 19.8%, \times 31.5%.

[*] Prof. Dr. M. Schmidt, Dr. M. Wintermantel, Dr. K. Fischer, M. Gerle, Dr. R. Ries
Makromolekulare Chemie II der Universität
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/55-3393

Prof. Dr. K. Kajiware, Dr. H. Urakawa, Dr. I. Wataoka
Kyoto Institute of Technology, Kyoto (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert (M. W. und M. S.).

Um diese Ergebnisse mit denen von Messungen an Tabakmosaikvirus(TMV)-^[4] und Poly- γ -benzylglutamat(PBG)-Proben^[5] zu vergleichen, sind in Abbildung 2 die reduzierten Abstände d_2/d_0 (d_0 ist der Zylinderdurchmesser der Partikel) gegen die Volumenfraktion der gelösten Moleküle aufgetragen. Allerdings läßt sich der Durchmesser d_0 für Polymakromonomere nicht eindeutig bestimmen, da die Segmentdichte der Seitenketten radial nach außen abnimmt. Um eine Übereinstimmung mit den anderen Proben herzustellen, wird für die Polymakromono-

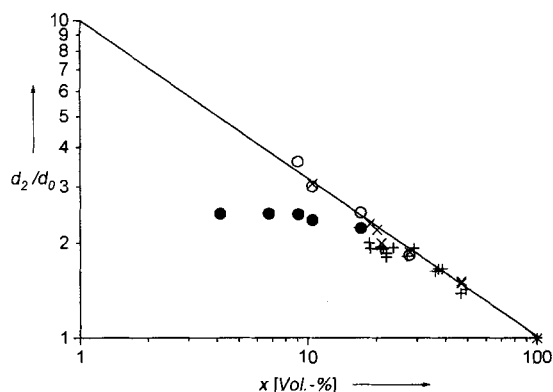


Abb. 2. Reduzierter Partikelabstand d_2/d_0 als Funktion der Volumenfraktion von verschiedenen Polymeren: \times TMV [4], $+$ PBG [5], \bullet , \circ Polymakromonomer. Der Abstand d_2 ist aus $I(q)$ (\times , $+$, \circ) oder aus $S(q)$ (\bullet), wie im Text beschrieben, ermittelt.

mere ein Durchmesser $d_0 = 67 \text{ \AA}$ angenommen, der mit dem Trägheitsradius des Zylinderquerschnitts $R_{g,c} = 36.4 \text{ \AA}$, d. h. $d_{g,c} = 72.8 \text{ \AA}$, recht gut übereinstimmt. Zum Vergleich berechnet sich der „hypothetische“ Durchmesser eines Moleküls mit der Festkörperdichte von Polystyrol von $\rho = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$ zu $d_2 = 57 \text{ \AA}$, während der hydrodynamisch effektive Kettenquerschnitt aus dem durch Diffusionsmessungen bestimmten hydrodynamischen Radius mit $d_h = 150 \text{ \AA}$ ermittelt wird. Die durchgezogene Linie in Abbildung 2 repräsentiert das für parallel gepackte Zylinder erwartete Potenzgesetz (c).

$$d_2/d_0 \sim c^{-1/2} \quad (c)$$

Die beobachtete Übereinstimmung der relativen Abstände als Funktion des Volumenbruchs für Polymakromonomer, TMV und PBG ist erwartet: Alle Proben haben ein ähnliches Achsenverhältnis L/d in der Größenordnung von 15. Überraschenderweise ergibt die bisher beschriebene Datenauswertung keinerlei Anhaltspunkte für das Auftreten eines Phasenübergangs (isotrop-nematisch), der durch die theoretischen Arbeiten von Onsager^[6] oder Flory^[7] bei Volumenfraktionen zwischen 10 und 20% erwartet werden darf. Ein solcher Übergang würde sich dadurch bemerkbar machen, daß die Werte von d_2/d_0 unabhängig von der Konzentration werden.

Bei der bisherigen Datenauswertung wurde allerdings nicht berücksichtigt, daß der abklingende Formfaktor $P(q)$ die Position des Maximums des Struktur factors deutlich beeinflussen kann. Für kugelsymmetrische Partikel läßt sich die Streuintensität als Produkt von Form- und Struktur faktor ausdrücken [Gl. (d)].

$$I(q) = P(q)S(q) \quad (d)$$

Für anisotrope Teilchen wird der Struktur faktor $S(q)$ eine Funktion von $P(q)$, weil die interpartikuläre Interferenz durch

die Form der Partikel beeinflusst wird, d. h. von der räumlichen Anordnung der Streuzentren in einem Makromolekül. Es gibt bis heute keine Lösung für dieses Problem, es sei denn, man nimmt a priori eine bestimmte (räumliche) Dichteverteilung der Moleküle an und fouriertransformiert in den q -Raum.

Für eine vorläufige Behandlung des Problems nehmen wir an, daß Gleichung (d) auch für das vorliegende System näherungsweise gültig ist. Das Ergebnis $S(q) = I(q)/P(q)$ ist in Abbildung 3 dargestellt für Konzentrationen $c \geq 4.93\%$, wobei zur

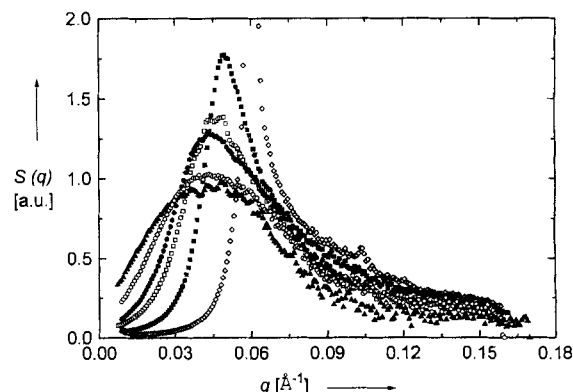


Abb. 3. Statischer Struktur faktor $S(q)$ als Funktion des Streuvektors q für verschiedene Polymakromonomerkonzentrationen: Δ 4.93%, \circ 8.0%, \bullet 10.7%, \blacksquare 12.3%, \blacksquare 19.8%, \diamond 31.5%. Für die höchste Konzentration sind sogar die Streumaxima höherer Ordnung zu erkennen mit den relativen Abständen $d_1:d_2:d_3 = 1:\sqrt{3}:2$, was für die Annahme einer hexagonalen Packung der Zylinder spricht.

Verminderung des Rauschens der Formfaktor $P(q)$ durch Mittelung der Intensitäten der Konzentrationen im verdünnten Bereich von $c = 0.306\%$, $c = 0.393\%$ und 0.481% bestimmt wurde. Für Konzentrationen $c < 12.3\%$ verändert sich nun die Lage des Maximums des Struktur factors nicht, sondern es nimmt lediglich die Intensität des Maximums mit zunehmender Konzentration zu. Dies ist nun exakt das Ergebnis, welches bei Vorliegen eines Zweiphasengebiets erwartet wird, weil die Volumenfraktion der anisotropen Phase zwar mit steigender Konzentration zunimmt, die intermolekularen Abstände innerhalb der anisotropen Phase jedoch unverändert bleiben. Von der Lage des Maximums errechnet sich nach Gleichung (a) und (b) der intermolekulare Abstand $d_2 = 156 \text{ \AA}$ der zylindrischen Polymakromonomere in der anisotropen, geordneten Phase des Zweiphasengebiets, d. h. zwischen den sogenannten A- und B-Punkten. Die Abstände sind als gefüllte Kreise in Abbildung 2 eingezeichnet. Für Konzentrationen $c > 12.8\%$ werden die Lösungen einphasig anisotrop (B-Punkt) und die intermolekularen Abstände werden, wie erwartet, kleiner mit zunehmender Konzentration ($d_2 \sim c^{-1/2}$, durchgezogene Kurve in Abb. 2).

Die Bildung lyotroper Flüssigkristalle von Polymakromonomeren kann auch durch Polarisationsmikroskopie an dünnen Filmen nachgewiesen werden, die durch langsames Verdampfen von Lösungsmittel präpariert wurden. In Abbildung 4 unten sind die Aufnahmen gezeigt, die durch zehnmütiges Belichten des Films erhalten wurden. Dies dokumentiert die sehr kleine optische Anisotropie der Partikel, die deshalb so gering ist, weil die zwar expandierten, aber immer noch geknäuelten Seitenketten nicht zur Doppelbrechung beitragen. Bei Erwärmen der Probe verschwindet die Doppelbrechung erst bei $T = 140^\circ\text{C}$ vollständig, also deutlich oberhalb der Glas temperatur von $T_g \approx 100^\circ\text{C}$. Durch langsames Abkühlen wird der Film nicht wieder doppelbrechend, was durch kinetische Effekte erklärt werden könnte.

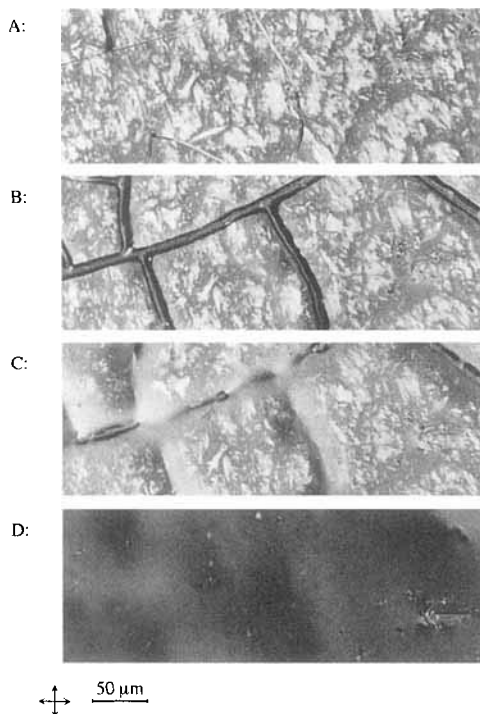
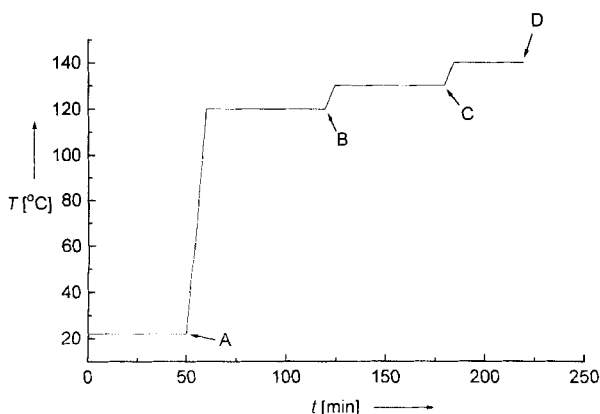


Abb. 4. Oben: Thermische Behandlung des anisotropen Polymakromonomerfilms. Unten: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Films bei verschiedenen Temperaturen A–D wie im oberen Teil dargestellt.

Wir haben ein neues Konzept zur Darstellung flüssigkristalliner Polymere vorgestellt, die nur aus einfach zugänglichen, technischen Monomeren wie Styrol und Methacrylaten bestehen. Dieses Konzept basiert auf der sterischen Überlappung von extrem voluminösen Seitenketten, die das normalerweise flexible Kettenrückgrat in eine gestreckte Konformation mit stark reduzierten Freiheitsgraden zwingt.

Eingegangen am 17. Februar 1995 [Z 7724]

Stichworte: Flüssigkristalle · Polymakromonomere · Polymere · Röntgenstreuung

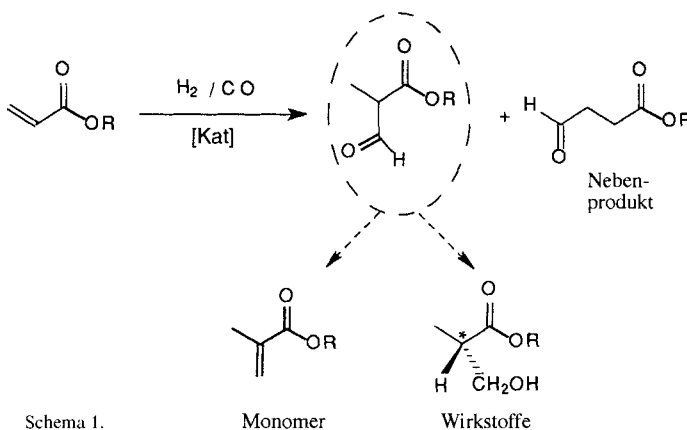
- [1] P. Chaumont, J. Herz, P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 459; Y. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **1981**, *36*, 193; P. Rempp, E. Franta, P. Masson, P. Lutz, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1986**, *72*, 112.
[2] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, S. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5201; Y. Tsukahara, K. Mikano, A. Segawa, Y. Yamashita, *ibid.* **1989**, *22*, 1546; Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Ukamoto, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1992**, *13*, 409.

- [3] M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara, S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 279; M. Wintermantel, Dissertation, Universität Bayreuth, **1994**; M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, S. Kohjiya, *Macromolecules*, eingereicht.
[4] J. D. Bernal, I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.* **1941**, *25*, 111.
[5] C. Robinson, *Tetrahedron* **1961**, *13*, 219.
[6] L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627.
[7] P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, *234*, 73.

Erhöhung der Katalyseaktivität bei der Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester durch Verwendung von Zweiphasen- und „Supported-Aqueous-Phase“-Systemen**

Georges Fremy, Eric Monflier, Jean-François Carpentier, Yves Castanet und André Mortreux*

Unter den zahlreichen Hydroformylierungen sind die von α,β -ungesättigten Estern von besonderem Interesse. Viel Aufmerksamkeit fand die Hydroformylierung von Acrylsäureestern zu 2-Formylpropansäureestern, da diese Produkte bei der Synthese von Wirkstoffen eingesetzt werden^[1] und als potentielle Quelle für die besonders wichtigen Methacrylsäureester in Betracht kommen (Schema 1)^[2]. Homogenkatalytische Systeme



Schema 1.

auf Rhodiumbasis zeigen gute Katalyseaktivitäten und hohe *iso/n*-Regioselektivitäten bei Acrylsäureestern, was sich in der großen Zahl von Publikationen widerspiegelt^[3]. Da Rhodium teuer ist, sind für viele Hydroformylierungen Verfahren entwickelt worden, die eine Rückgewinnung des Katalysators, z.B. durch Verwendung wasserlöslicher Phosphane in Zweiphasen-^[4] und „Supported-Aqueous-Phase“- (SAP)-Systemen^[5], ermöglichen. Trotz Ihrer Vorteile hatten diese katalytischen Systeme bis heute fast immer das Manko geringer Aktivität; sie sind viel langsamer als die homogenkatalytischen Verfahren. Kürz-

[*] Prof. Dr. A. Mortreux, Dipl.-Chem. G. Fremy, Dr. J.-F. Carpentier, Prof. Dr. Y. Castanet

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène
Université des Sciences et Technologies de Lille. BP 108
F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 20436585

Dr. E. Monflier
Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch die ELF-ATO Co. gefördert.