Deutsches Kunststoff-Institut

Schlußbericht
DryD-4

03SF0309D

„Polyphosphazen-basierte Blockcopolymer-Membranen“

im Rahmen des Projektverbundes:

„Solvensfreie polymere Protonenleiter für den Einsatz als Separatormembranen in Brennstoffzellen oberhalb 100°C“
DryD / GIN-SF-049

im Rahmen des Netzwerks:
„PEM-Brennstoffzellen“

im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunkts:
„Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung“

Förderzeitraum: 01.06.2005 – 31.12.2008

Name:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Institution:	Deutsches Kunststoff-Institut,
Adresse:	Schlossgartenstrasse 6, D-64289 Darmstadt
Telefon:	06151 - 16 2104
Fax:	06151 - 29 2855
E-Mail:	mrehahn@dki.tu-darmstadt.de

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Ziel des Verbundes waren polymere Protonenleiter mesoskaliger Morphologie, deren Leitfähigkeit auf Strukturdiffusion in der kontinuierlichen Phase eines immobilisierten polymeren Protonensolvens beruht, wohingegen die mechanische Festigkeit der Membran durch eine weitere Thermoplast-Phase gewährleistet wird. Im Teilprojekt DryD-4 war zunächst die Synthese von umfassend charakterisierbaren „Vorläufer"- (Precursor-) Polyphosphazenen dahingehend zu optimieren, dass hinsichtlich Kettenlänge engverteilte und hinsichtlich Endgruppen wohldefiniert funktionalisierte Produkte verfügbar werden. Danach waren für die Precursor-Polyphosphazene Methoden zur polymeranalogen Ankopplung protonenleitender Gruppen zu entwickeln. Das besondere Augenmerk galt hier einerseits der möglichst vollständigen Funktionalisierung, zum anderen der Wahl optimaler Abstandshalter (Spacer) zwischen Polymerhauptkette und protonenleitender Seitengruppe. Im zweiten Arbeitspaket sollte das Augenmerk der zur Pfropfung notwendigen Funktionalisierung ausgewählter Thermoplaste gelten, die in der fertigen Membran die Stützfunktion zu übernehmen hatte. Im dritten Arbeitspaket galt es, Protonenleiter und Stützthermoplast zu Blockcopolymeren zu koppeln und deren Eigenschaften zu analysieren.

Aufgrund vorher unbekannter Schwierigkeiten bei der Beständigkeit des Polyphosphazen-Rückgrates wurden in DryD-4 letztlich vor allem die folgenden Arbeitspakete bearbeitet:

1.1 Synthese des Polydichlorophosphazen- (PDCP-) Precursorpolymers durch lebende kationische Polymerisation
1.2 Einführung von lateralen Phosphonsäure- und Sulfonsäure-Gruppen in das PDCP
1.3 Verseifung der lateralen Phosphonester-Funktionen
1.4 Säurekatalysierter hydrolytischer Abbau der Polyphosphazene
1.5 Defekte im Polyphosphazen durch unvollständige polymeranaloge Umsetzung oder Wasser im Reagenz?
1.6 Stabilisierung der Polyphosphazene durch limitierte Erreichbarkeit der Hauptkette durch hydrolytisch aktive Reagenzien
1.7 Alternative Nieder-T_g-Rückgratketten als Träger der Phosphonsäure-Funktionen

2. Voraussetzungen

Der Antragsteller arbeitet seit vielen Jahren im Bereich der Synthese, der Charakterisierung und der Struktur-Eigenschafts-Korrelationen von Thermoplasten wie von Funktionspolymeren. Während der vergangenen 10 Jahre hat er mit lebenden und kontrollierten Polymerisationsverfahren zu (*auch* funktionalen) Blockcopolymeren und dem Studium deren Phasenverhaltens einen weiteren Arbeitsschwerpunkt entwickelt, der für das hier beantragte Projekt von Bedeutung war.

Damit verfügt der Antragsteller über Erfahrungen auf allen Teilgebieten, die von hier abschließend zu beschreibenden Vorhaben von Relevanz waren. Neben der synthetischen Kompetenz war auch die apparative Infrastruktur, vor allem im Bereich der Polymeranalytik, umfassend verfügbar. Hier konnte z. B. das chromatographische Equipment und die Kompetenzen in der Abteilung Analytik des DKI intensiv genutzt werden. Ebenfalls großes Gewicht kam den spektroskopischen und mikroskopischen Verfahren zu, die stets im notwendigen Umfang genutzt werden konnten.

3. Planung und Ablauf

Die Arbeitspakete wurden zunächst streng nach Arbeitsplan angegangen. Allerdings zeigte sich bald, dass entgegen dem Literatur-dokumemtierten und in persönlichen Gesprächen bekräftigtem Stand des Wissens Polyphosphazene bei weitem keine so hohe Stabilität aufweisen wie zu Projektbeginn erwartet. So musste der Großteil der Arbeitsleistung letztlich für die Aufklärung der Ursachen dieser limitierten Beständigkeit investiert werden. Dies erfolgte in enger Abstimmung mit allen am Verbund beteiligten Partnern. Die Fragen konnten schließlich sehr weitgehend geklärt werden, die Zeit genügte dann jedoch nicht mehr für eine Umsetzung der Erkenntnisse im Sinne der angestrebten Membranen

Insgesamt wurde im Teilprojekt gefunden, dass Polyphosphazene höchster struktureller Perfektion und mit geeignet gewählten Seitengruppen und Spacern durchaus eine erhebliche hydrolytische Beständigkeit aufweisen, dass bei geringster Abweichung von dieser Idealität aber mit deutlich verkürzter Lebensdauer vor allem unter den aggressiven Bedingungen einer Brennstoffzelle zu rechnen ist. Mag diese Schlussfolgerung für das Ziel dieses Projektes auch kritisch sein, so wurde von verschiedener Seite bereits die große Bedeutung der nun erkannten Gesetzmäßigkeiten auf anderen potentiellen Anwendungsfeldern von Polyphosphazenen bestätigt. Als Beispiel sei auf Batterien und medizinische Werkstoffe mit einprogrammiertem Degradationsverhalten verwiesen. Entsprechend werden die im Vorhaben aufgenommenen Arbeiten über das Projektende hinaus in mehreren Entwicklungsrichtungen weiter ausgearbeitet und vertieft.

4. Wissenschaftlicher Anfangsstand

Ausgangslage dieses Teilprojektes war die Annahme, dass Protonensolventien an Polymerketten immobilisiert werden können und so Protonenleiter erhalten werden, die auch arbeiten, wenn kein niedermolekulares Solvens vorhanden ist. Dies ist für PEMFC-Anwendungen oberhalb von 100°C notwendig. Wesentliches Ziel des Gesamtvorhabens sollte sein, die für eine Anwendung als Separatormembranen in Brennstoffzellen nötigen Membraneigenschaften, nämlich sowohl gute Elektrolyt- als auch Separatoreigenschaften, getrennt in phasenseparierten Blockcopolymeren mit immobilisierten Protonensolventien zu realisieren. Phosphonsäure-funktionalisierte Polyphosphazene sollten schwerpunktmäßig als protonenleitender „Weichblock“ im Teilprojekt DryD-4 untersucht werden. Dazu mussten sie durch kontrollierte Polymerisationsverfahren mit enger Molmassenverteilung und terminalen reaktiven Gruppen für die Blockpolymer-Synthese dargestellt werden. Während phasenseparierte Blockcopolymere wegen ihrer mechanischen Eigenschaften als Konstruktionswerkstoffe bereits viel Aufmerksamkeit wecken, stehen sie als Funktionsmaterialien erst ganz am Anfang ihrer Entwicklung. Das in DryD-4 verfolgte Konzept der Nutzung von phasenseparierten, funktionalen Blockcopolymeren aus einerseits einem Thermoplasten und andererseits einem den Protonentransport übernehmenden Polyelektrolyten auf Basis des Polyphosphazens war vollständig neu und damit erheblich risikobehaftet. Dieses Risiko betraf vor allem die Herstellbarkeit geeigneter Polyphosphazen-Blöcke sowie deren Beständigkeit unter den Bedingungen von Brennstoffzellen. Diese Risiken wurden jedoch als akzeptabel bewertet, da zu Projektstart bereits erste kontrollierte Verfahren zur Herstellung von Polyphosphazenen beschrieben waren und die Literatur die Beständigkeit selbst von Säure-funktionalisierten Polyphosphazenen unterstrichen hatte. Insbesondere die Gruppe um H. R. Allcock hatte hier bereits Vorarbeiten geleistet. In keinem der bisher beschriebenen Systeme handelte es sich aber um Blockcopolymere mit einem Hochtemperatur-Thermoplasten, wie er im Projekt verwendet werden sollte. Systematische Entwicklungsarbeit war daher auch in diesem Bereich erforderlich.

5. Zusammenarbeit

DryD-4 stand während der gesamten Projektlaufzeit und darüberhinaus in enger, wissenschaftlichen Zusammenarbeit mit den anderen DryD-Partnern.

II. Eingehende Darstellung

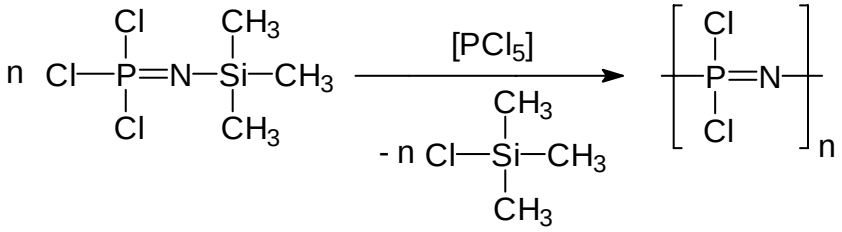
1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung bestand im Wesentlichen aus Personalmitteln, die zur Finanzierung von Wissenschaftlern verwendet wurden, die im Rahmen ihrer Arbeiten die nachstehend beschriebenen Einzelergebnisse erzielten.

1.1 Synthese des Polydichlorophosphazen- (PDCP-) Precursorpolymers durch lebende kationische Polymerisation

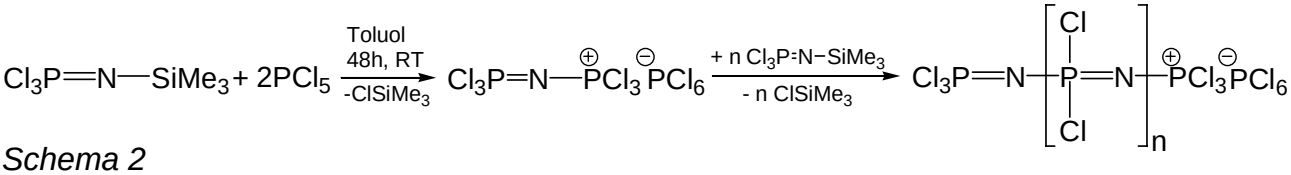
Das DKI beschäftigte sich zunächst hauptsächlich mit der Synthese von Polyphosphazenen. Wichtig war neben einer definierten Anbindung von möglichst vielen Phosphonsäure-Funktionen an dessen Rückgrat eine enge Moleklargewichtsverteilung der Polyphosphazen-Ketten und das Vorliegen terminaler Funktionalitäten, über die später der Thermoplast angekoppelt werden kann. Nur so ist der Erhalt der gewünschten Phasenmorphologie mit dem Theroplasten zu realisieren. Eine lebende Polymerisation zum Aufbau der Polyphosphazen-Precursoren war daher zwingend.

Es galt zu klären, welches der lebenden Syntheseverfahren für Polyphosphazene im Sinne des Vorhabens das leistungsfähigste ist. Es wurden die jeweils benötigten Monomere hergestellt und die entsprechenden Polymerisationen unter Variation der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Als geeignetste Methode erwies sich die in die in Schema 1 gezeigte, PCl_5-initiierte kationische Polymerisation zum Poly(dichlorophosphazen) (PDCP):



Schema 1

Als für den erfolgreichen Polymeraufbau entscheidend erwies sich die sehr sorgfältige Reinigung des Monomeren. Nachdem hierfür eine geeignete Prozedur erarbeitet war, kann das Monomer jetzt in typischen Ansatzgrößen von bis über 100 Gramm zuverlässig hergestellt und über Wochen ohne signifikante Zersetzung gelagert werden. Mit diesen Monomeren erfolgte anschließend die eigentliche Optimierung der Reaktionsführung für die kationische Polymerisation zum PDCP, die nach dem in Schema 2 gezeigten Mechanismus abläuft:

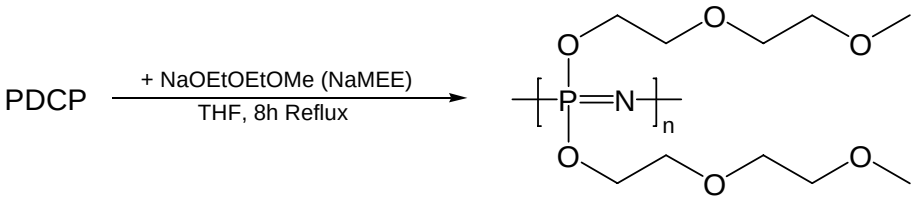


Schema 2

Es gelang, ein Standardverfahren zu etablieren, das mit hoher Zuverlässigkeit das PDCP mit gezielt einstellbarem Polymerisationsgrad und (für eine kationische Polymerisation)

akzeptabler Molmassenverteilung liefert. Das Polymer fällt nach der Reaktion als viskoses, farbloses Öl an, das aufgrund seiner Chlorsubstituenten sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist. Bei Lagerung unter unzureichenden Bedingungen zersetzt es sich schnell. Dennoch gelang es, sowohl für das Monomer wie für das PDCP mittels Phosphor-NMR-Spektroskopie eine Charakterisierung vorzunehmen. Die in den Spektren beobachteten Absorptionen bestätigen Konstitution und Reinheit der Verbindungen. Auch das PDCP kann heute in nahezu beliebigem Labormaßstab verfügbar gemacht werden, und obwohl es sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist, konnte eine Methode entwickelt werden, die es ohne nennenswerten Abbau über Wochen zu lagern erlaubt.

Für eine weitergehende Charakterisierung wurde das PDCP in luft- und feuchtigkeitsstabile Derivate überführt, wobei die lateralen Chlorsubstituenten durch verschiedene Alkoholate ersetzt wurden. Vor allem Oligoethylenoxid-Seitengruppen wie das MEE erwiesen sich als günstig (Schema 3), deren Einführung auch als erste Modellreaktion für polymeranaloge Derivatisierungen diente:



Schema 3

Mit den als viskose Öle anfallenden, gut löslichen und sehr beständigen Modell-Polyphosphazenen (z. B. dem in Schema 3 gezeigten MEEP) konnte anschließend die umfassende Charakterisierung erfolgen. Exemplarisch seien hier die Phosphor-NMR-Spektren eines PDCP-Precursors und eines hieraus erhaltenen MEEP gegenübergestellt (Abbildung 1):

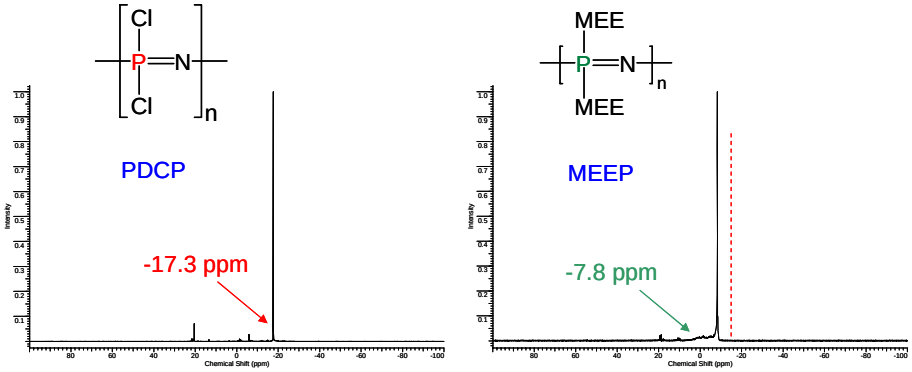


Abbildung 1

Man erkennt die mit der Anbindung der Etherketten einhergehende Verschiebung des Phosphor-Resonanzsignals. Aus dem Fehlen von Signalen Chlor-substituierter Phosphoratome im Spektrum des MEEP lässt sich auf die Vollständigkeit der Umsetzung schließen. Auch die gute Reinheit des Produktes kann belegt werden.

Modellpolymere wie das MEEP erlaubten weiterhin detaillierte Rückschlüsse auf die Kinetik der Polymerisation. So zeigt *Abbildung 2* zwei GPC-Elugramme von MEEP-Proben, die aus PDCDs erhalten wurden, die nach unterschiedlich langer Reaktionsdauer der kationischen Polymerisation dem Reaktionsansatz entnommen worden waren. Man erkennt sofort den lebenden Charakter dieser allerdings sehr langsam erfolgenden Polymerisation.

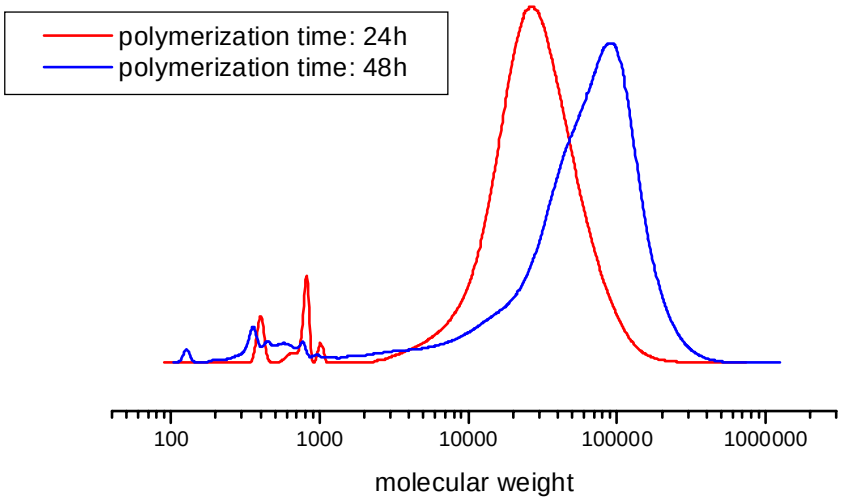
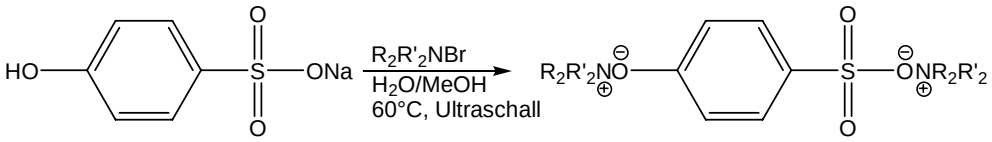


Abbildung 2

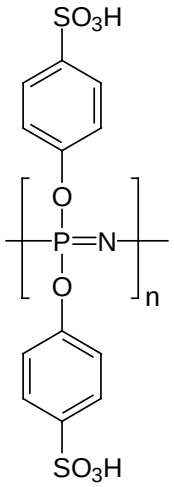
1.2 Einführung von lateralen Phosphonsäure- und Sulfonsäure-Gruppen in das PDCP

Nach Optimierung von Monomersynthese und Polymerisation wurden Studien zur polymeranalogen Einführung von Sulfon- und Phosphonsäure-Funktionalitäten vorgenommen. Zunächst wurden in der Literatur beschriebene Reaktionen nachgestellt. Konkret wurde dazu *p*-Hydroxybenzolsulfonsäure als einzuführende Säurefunktionalität gewählt. Unterschiedliche Varianten der Reaktion wurden getestet. Als günstigstes Verfahren zur Aktivierung des Ragenzes erwies sich dabei das in Schema 4 gezeigte Vorgehen.



Schema 4

Auf diese Weise in das Phenolat überführt, wurde das Reagenz anschließend der Lösung des PDCP zugegeben, wo es zum gewünschten Produkt abreagierte. Nach Isolierung, sorgfältiger Reinigung und Trocknung fiel es als weißer Feststoff in sehr guten Ausbeuten an. Aufgrund seiner hohen Beständigkeit und guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie auch in Wasser konnte es umfassend charakterisiert werden. Ähnlich konnte weiterhin ein analoges Arylphosphonsäure-Derivat hergestellt werden. Auch dort werden einheitliche und beständige Produkte in sehr guten Ausbeuten erhalten. Der Feststoff-Charakter dieser Produkte wies jedoch auf eine hohe Glastemperatur der Ketten. Die hiermit verknüpfte Kettenversteifung ist vermutlich durch die sterisch anspruchsvollen lateralen Phenylgruppen bedingt, die sich in hoher Dichte um das Polymer-Rückgrat gruppieren.



Da für die hier geplante Anwendung der Phosphonsäure-funktionalisierten Polyphosphazene eine hohe Kettenflexibilität gefordert war, wurden nachfolgend Phosphonsäure-Reagenzien verwendet, die sterisch möglichst anspruchslose Spacergruppen mitbringen. Als Reagenzien, deren Anbindung an das Polyphosphazen-Rückgrat zu erheblich flexibleren Produkten führen sollte und deren Anbindung aufgrund der zunächst veresterten Phosphonsäure störungsfreier als in den obigen Modellstudien erfolgen sollte, wurden da-

her die in Abbildung 3 gezeigten, kommerziell (angeblich) in hoher Reinheit erhältlichen Reagenzien erachtet:

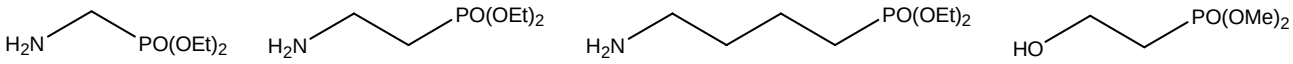


Abbildung 3

Für diese Aminoalkyl- bzw. Hydroxyalkyl-funktionalisierten Phosphonsäure-Ester wurde in der Folgezeit die Anbindung an das PDCP eingehend studiert. Letztlich gelang es durch jeweils gezielte Optimierung der Reaktionsführung, mit allen Reagenzien nach Aussage der NMR-Spektroskopie eine fast vollständige Anbindung an das PDCP zu erreichen. Auch kann in einem ersten Schritt nur ein Teil der P-Cl-Funktionen mit den in Abbildung 3 gezeigten Reagenzien substituiert werden und die verbliebenen danach durch eine inerte Seitengruppe. So ist die Dichte der Säurefunktionen entlang der Polymerketten heute leicht in weiten Grenzen zu variieren.

1.3 Verseifung der lateralen Phosphonester-Funktionen

Im nächsten Syntheseschritt galt es, die Ester-geschützten Phosphonsäure-Einheiten am Polyphosphazen polymeranalog in die freien Säuren zu überführen. Dabei waren die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass es nicht zu einer gleichzeitigen Abspaltung der ganzen Seitengruppe oder gar zum Abbau der Polymerketten kommt. Es wurden daher umfassende Studien zur Verseifung der Phosphonester an den verschiedenen hergestellten Polyphosphazenen vorgenommen. Dabei wurde bei sehr milden Bedingungen begonnen, die jedoch nicht zur gewünschten Verseifung führten. Sukzessive wurden schärfere Bedingungen gewählt. Schließlich zeigte sich, dass ein ca. 24-stündiges Erhitzen in einer Mischung aus 28%iger HCl und THF stets zur vollständigen Verseifung der lateralen Estergruppen führt: Das Fehlen sämtlicher für die Ester charakteristischen Signale in den NMR-Spektren sowie die starke Verbreiterung der Absorptionen zeigten, dass hier eine vollständige Verseifung zur Polysäure stattgefunden hatte.

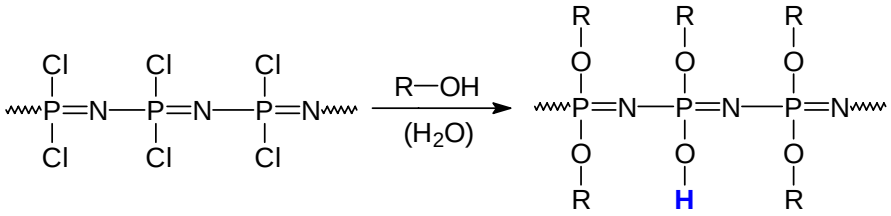
Mit dem so etablierten Verfahren wurden anschließend zahlreiche Polyphosphazen-Polyphosphonsäuren hergestellt, durch Dialyse sorgfältig gereinigt, umfassend charakterisiert, und den Verbundpartnern für weiterführende Studien zur Verfügung zu stellen. Deren Untersuchungen ergaben zum Teil beachtliche Protonen-Leitfähigkeiten, die teils sogar den Werten der niedermolekularen Phosphonsäuren entsprachen. Nach kurzfristig erheblichem Optimismus kamen allerdings erste Zweifel an der Beständigkeit der Polyphosphazen-Polyelektrolyte und damit an der Signifikanz der Messungen insgesamt auf. Bestärkt wurden diese Zweifel durch die Feststellung, dass nach der vollständigen Verseifung der Phosphonester-Polyphosphazene und Reinigung der Produkte durch Dialyse stets nur eher geringe Mengen an Produkt isoliert werden konnten. Ein daraufhin durchgeführtes Screening zur Beständigkeit der Alkylphosphonsäure-funktionalisierten Polyphosphazene ergab in der Tat, dass diese – mit nur geringer Chargenabhängigkeit und auch nahezu unabhängig davon, ob ein Amin- oder ein Hydroxy-funktionalisiertes Reagenz (Abbildung 3) zur Einführung der Seitengruppen verwendet wurde – in wässrig-HCl-saurem Medium bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage, bei erhöhter Temperatur sogar deutlich schneller vollständig zu Phosphorsäure und der entsprechenden Alkylphosphonsäure abbauen. Die daraufhin ebenfalls überprüften, in den Voruntersuchungen bereits dargestellten Arylphosphonsäure- und Arylsulfonsäure-Derivate erwiesen sich dagegen als unter analogen Bedingungen deutlich beständiger, jedoch ebenfalls nicht als völlig inert gegen Abbau. Zweifel an der hydrolytischen Beständigkeit von Polyphosphaze-

nen unter stark HCl-sauren Bedingungen kamen parallel zu unseren Arbeiten auch in anderen Gruppen außerhalb des Projektverbundes auf und wurden auch dort, da im klaren Widerspruch zum bis dahin literaturverbürgten Wissen stehend, mit Überraschung wahrgenommen.

War der Befund des hydrolytischen Abbaus selbst auch eindeutig, so waren die Gründe hierfür jedoch unklar: Es musste nicht zwangsläufig eine intrinsische Hydrolyse-Labilität der Polyphosphazene vorliegen. Es war vielmehr ebenso vorstellbar, dass der Abbau von Defekten in den Polymerketten und/oder deren Endgruppen ausgeht. Wäre dem so, bestünde berechtigte Hoffnung, das vorgeschlagenen Konzept durch weiter verbesserte Syntheseführung zu retten. Es war also zu klären, ob die Polymerketten Defekte enthalten, die einen Abbau auslösen, um welche Defekte es sich handeln könnte, und wie diese gegebenenfalls zu verhindern sind.

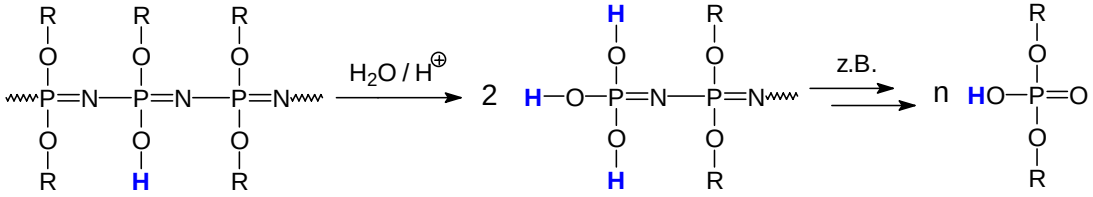
1.4 Säurekatalysierter hydrolytischer Abbau der Polyphosphazene

Aufgrund der grundsätzlichen Bedeutung der Frage einer Hydrolysebeständigkeit von Polyphosphazenen für das gesamte Vorhaben sahen wir uns gezwungen, einen erheblichen Teil der nachfolgenden Arbeitszeit der Klärung der Frage zu widmen, was die Gründe der Instabilität sind. Ein schon früh aufgekommener Verdacht basierte auf der Vermutung, dass die polymeranaloge Umwandlung des PDCP-Precursors in seine Alkylphosphonsäure-Derivate nicht ganz vollständig verläuft. Eine unvollständige Umsetzung mit dem „Seitenketten-Reagenz“ würde zu verbleibenden P-Cl-Gruppen im Polymer führen, die bei der Aufarbeitung hydrolysiert und zu z. B. P-OH-Gruppen umgewandelt würden. Ebenso muss davon ausgegangen werden, dass die Phosphonester-Reagenzien, obwohl ausschließlich unter den inerten Bedingungen einer Glove-Box gehandhabt, von vorneherein ein Quantum Feuchtigkeit enthielten, das parallel zur Einführung der Phosphonester-Substituenten auch einige P-Cl-Gruppen hydrolysieren könnte (Schema 5):



Schema 5

Es ist naheliegend, dass an diesen Positionen die Polyphosphazen-Kette gegenüber einer Hydrolyse um ein Vielfaches anfälliger ist als die regulär substituierten Wiederholungseinheiten. Wird im Zuge einer solchen Hydrolyse die Polymerketten an einer Stelle gebrochen, entstehen Bruchstücke mit terminalen Phosphorsäure-Funktionen. Es ist vor dem Hintergrund der vorliegenden experimentellen Daten anzunehmen, dass es nun von diesen ausgehend zum Reißverschluss-artigen Abfädeln der Bausteine und damit zur Depolymerisation der Kette kommt (Schema 6):



Schema 6

Damit kann eine einzige Fehlstelle innerhalb eines ursprünglich sehr hochmolekularen Polymers durch Kettenbruch in terminal empfindliche Fragmente und, hiervon ausgehend, durch offensichtlich recht schnelle Depolymerisation hin zu niedermolekularen Phosphonsäure-Oligomeren und letztlich Monomeren führen. Die Herausforderung bestand nun darin, solche P-OH-Defekte in den Polymeren nachzuweisen. Über die NMR-Spektroskopie gelang dieser Nachweis aufgrund deren zu geringer Konzentration nicht. Hier jedoch kam eine Beobachtung zum Zuge, die offenbar auch schon früher von anderen Gruppen getätigt, die jedoch hinsichtlich ihrer wahren Bedeutung bisher nicht analysiert wurde: Oft liest man, dass bei der Charakterisierung mit Viskosimetrie oder GPC dem Lösungsmittel Fremdsalz zugegeben werden muss, um zuverlässige Daten zu erhalten. Dies ist normalerweise dann erforderlich, wenn ionische Wechselwirkungen vorliegen. Diese sollten aber, außer bei Polyelektrolyten, in den Polyphosphazenen nicht existieren – es sei denn, auch in vielen in der Literatur beschriebenen Polyphosphazenen sind geringe Mengen der in Schema 5 gezeigten P-OH-Hauptketten-Defekte vorhanden, die als Säuren einen Polyelektrolyt-Effekt bewirken können. Zur Verifizierung dieses Verdachtes wurden mit verschiedenen nicht-ionisch substituierten Polyphosphazenen Viskositätsuntersuchungen in salzfreier wässriger und THF-Lösung vorgenommen. In der Tat gaben diese Studien einen deutlichen Hinweis auf eine – wenn auch schwache – Polyelektrolyt-Natur der Polyphosphazene, und damit indirekt die Schlussfolgerung, dass mit Defekten, wie sie in Schema 5 vorgeschlagen sind, zu rechnen ist: In unterschiedlicher Ausprägung, immer aber reproduzierbar, ergab sich in den Verdünnungsreihen keine lineare Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität von der Polymerkonzentration. Vielmehr deuteten die Plots auf ein Verhalten hin, wie man es von Polyelektrolyten kennt. Abbildung 4 zeigt zwei typische Huggins-Plots der aus diesen Studien erhaltenen viskosimetrischen Daten mit dem für Polyelektrolyte charakteristischen Verlauf:

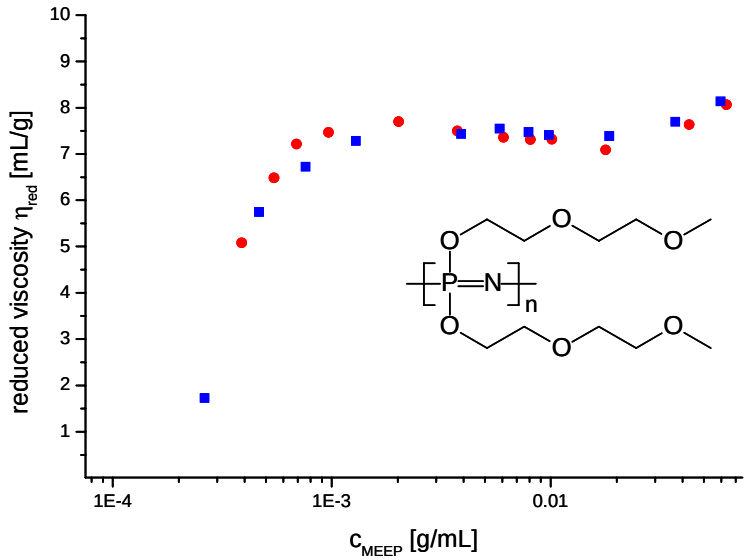


Abbildung 4

Sollte die Interpretation dieser Plots im Sinne eines Polyelektrolyteffektes korrekt sein, so müsste die Krümmung der Kurven bei Zugabe von Fremdsalz schwächer werden und im Grenzfall verschwinden. Entsprechend wurden Studien mit salzhaltigen Lösungen vorgenommen. Es zeigte sich in der Tat, dass sich das Viskositätsverhalten mit steigender Salzkonzentration normalisiert und letztlich fast lineare Abhängigkeit von reduzierter spezifischer Viskosität und Polymerkonzentration festgestellt werden können. Damit kann als im Rahmen der heutigen experimentellen Möglichkeiten abgesichert betrachtet werden, dass in den meisten – wenn nicht in allen – Polyphosphazenen, die über PDCP als Precursor hergestellt werden, gewissen Mengen an P-OH-artigen Hauptketten-Defekten vorliegen. In vielen Fällen mögen diese Defekte nicht stören, da die Polymere keinen allzu drastischen

Bedingungen zu unterwerfen sind. Für den konkreten Fall einer Anwendung als Protonenleitungs-Membran aber, in der die Polymere sehr drastischen Bedingungen ausgesetzt sind, sind selbst Spuren solcher Defekte kritisch.

Die sich aus diesen Betrachtungen ergebende, weiterführende Frage war, ob es durch geeignete Maßnahmen gelingen kann, diese Defekte zu beseitigen. Dazu musste zunächst geklärt werden, wodurch diese Defekte tatsächlich bedingt sind: Ist es eine unvollständige Derivatisierungsreaktion mit der Alkohol-, Alkoholat- oder Aminfunktion, die P-Cl-Gruppen im Polymer zurückläßt, die später bei der Aufarbeitung hydrolysieren, oder ist es das Wasser im Derivatisierungsreagenz, das bereits während der polymeranalogen Umsetzung für Defekte sorgt. Kann der letztere Fall durch geeignete Wahl und Vorbehandlung der Reagenzien prinzipiell „geheilt“ werden, besteht wenig Hoffnung bei intrinsisch umvollständiger Umsetzung am PDCP. Die Option der Nutzbarkeit von Polyphosphazenen unter drastischeren Anwendungsbedingungen würde schließlich vollständig schwinden, wenn auch der intakten Polymerstruktur selbst eine Hydrolyse-Labilität nachzuweisen wäre. Dies scheint jedoch nicht der Fall, da Untersuchungen am (strukturperfekten) zyklischen Trimer – unter anderem beim Verbundpartner MPI-P – ergeben hatten, dass diese selbst unter harschesten Bedingungen nicht zersetzt werden. Von daher schien der Versuch einer Vermeidung von Kettendefekten im Polyphosphazen lohnend.

1.5 Defekte im Polyphosphazen durch unvollständige polymeranaloge Umsetzung oder Wasser im Reagenz?

Das oben skizzierte Erklärungsmodell zu den Ursachen des hydrolytischen Kettenabbaus der Polyphosphazene konnte bald durch eine präzise Analyse der kommerziell erworbenen „Seitenketten-Reagentien“ (Abbildung 3) erhärtet werden. Tatsächlich wurden in allen Edukten Spuren von Wasser – teils im Sub-Prozentbereich – gefunden, und dies selbst dann, wenn die Original-Gebinde in der Glove-Box aufbewahrt und nur dort geöffnet wurden. Die Phosphonsäure-Ester wie auch viele andere als Seitenketten getestete Alkohole und Amine sind offenbar hinreichend hygroskopisch, dass letztlich auch in als sehr rein verkauften Materialien noch Spuren von Wasser vorhanden sind. Selbst diese geringen Mengen an Feuchtigkeit scheinen für die hier durchgeführten polymeranalogen Umsetzungen zu viel, da – wie oben dargelegt – selbst ein einziges Hydrolyseereignis pro PDCP-Kette genügt, um eine vollständige Zerstörung durch Kettenspaltung und Depolymerisation herbeizuführen.

Entsprechend bestand eine Aufgabe in der möglichst perfekten Trocknung aller verwendeten Derivatisierungsreagenzien. Zahlreiche Trocknungsvarianten, jeweils maßgeschneidert für die als Seitenkette einzubringende Gruppe, wurden getestet. In allen Fällen, wenn auch teils mit erheblichem Zeit- und Arbeits-Aufwand, konnte letztlich eine Reduktion des Wassergehaltes auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze erreicht werden. Mit diesen Reagenzien wurden dann die PDCP-Precursoren umgesetzt und die erhaltenen Polymere hinsichtlich ihrer hydrolytischen Stabilität evaluiert. Im Falle der Alkohol-Reagenzien kamen weiterhin neben der freien Hydroxy-Verbindung auch verschiedene Alkoholate (Lithium, Natrium, Kalium, Ammmonium) zum Einsatz.

Für die möglichst signifikante Überprüfung des Zugewinns an Stabilität der Produkte wurde ein Standard-Belastungstest entwickelt, der den zeitlichen Verlauf des Abbaus und die Bildung der Abbauprodukte präzise zu verfolgen erlaubt. Hierbei wird das Polyphosphazen in geeigneter Konzentration in einer THF-Wasser-Mischung, der definierte Mengen an Base (z.B. NaOH), Phosphatpuffer (unterschiedliche pH-Werte) oder Säure (z.B. HCl, H_2SO_4, CH_3-PO_3H_2) zugegeben wurden, entweder bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss un-

ter Luftzutritt oder unter Schutzgas so lange gerührt, bis Abbau eingetreten war. In regelmäßigen Zeitabständen wurden den Mischungen kleine Probemengen entnommen und ohne weitere Aufarbeitung durch NMR-Spektroskopie und GPC charakterisiert. Dieses Vorgehen ergab ein sehr schlüssiges Bild zur Beständigkeit der Polyphosphazene. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die sorgfältige Trocknung der Reagenzien führt zu Polyphosphazenen, die faktisch perfekte NMR-Spektren und durchgängig eine deutliche Steigerung der Beständigkeit gegenüber Hydrolyse zeigen.
2. Unter alkalischen Bedingungen sowie im neutralen bis schwach sauren Bereich zeigen die verbesserten Polyphosphazene auch bei Erhitzen über mehrere Wochen nahezu keinen Abbau.
3. Auch in stark saurem Medium findet allenfalls geringfügiger Abbau statt, solange nicht HCl als Säure verwendet wird.
4. Auch in HCl-saurem Medium unter Erhitzen – was die offenbar aggressivsten Bedingungen für die Polyphosphazene sind – wird durch die Verwendung der getrockneten Reagenzien zur polymeranalogen Derivatisierung eine teils erhebliche Steigerung der Stabilität festgestellt, allerdings bauten die Polymere unter diesen Bedingungen weiterhin ausnahmslos nach mehr oder minder langer Zeit ab.
5. Der Abbau der Polyphosphazene unter HCl-Einfluss erwies sich als sehr stark abhängig vom lateralen Substituenten: Während Polymere mit aromatischen Seitengruppen teils über Tage einer Hydrolyse widerstanden, zeigten die Polyphosphazene mit kleinen und hoch polaren Seitengruppen den schnellsten Abbau.

Um sicherzustellen, dass der unter diesen Bedingungen immer noch beobachtete Kettenabbau nicht Folge undefinierter Kettenenden ist, von denen ausgehend die Ketten depolymerisieren, wurden in der nächsten Stufe der Stabilitätstests PDCP-Precursoren verwendet, die über beidseitig inert verschlossene Kettenenden verfügten. Deren Synthese war im Zuge der begleitenden Arbeiten zur späteren Realisierung von Blockcopolymeren entwickelt worden. Die Wiederholung der Stabilitätstest mit den hieraus aufgebauten Polyphosphazenen ergab aber, dass der explizite Verschluss der Endgruppen keinen erkennbaren Einfluss auf die hydrolytische Stabilität der Polymere hat.

Da die Trocknung der Reagenzien zur Einführung der Seitengruppen sowie das gesamte Procedere zur polymeranalogen Derivatisierung der PDCPs in der Zwischenzeit einen hohen Grad an Perfektion erreicht hatten, muss nun davon ausgegangen werden, dass es vorrangig eine nicht ganz vollständig ablaufende polymeranaloge Derivatisierungsreaktion der PDCPs ist, die für das nachträgliche Entstehen zumindest einiger P-OH-Defekte verantwortlich ist. Diese sind bei einem Polymeraufbau über polymeranaloge Derivatisierung von PDCP damit grundsätzlich nicht völlig zu vermeiden. Leider hatten sich in diesem Kontext auch Versuche, eventuell am Polymer verbliebene P-Cl-Funktionen vor Aufarbeitung durch kleine, hoch reaktive Reagenzien zu verschließen, als wirkungslos erwiesen. In letzter Konsequenz hatten die Bemühungen zur Reinigung der Reagenzien und zur Optimierung der Reaktionsführung bei der polymeranalogen Umwandlung damit zwar im Vergleich zu den ersten Arbeiten eine ganz erhebliche Steigerung der Beständigkeit der Polymere gegen Hydrolyse bewirkt, es steht aber zu befürchten, dass diese gerade für Brennstoffzellen-Anwendungen immer noch nicht ausreicht.

1.6 Stabilisierung der Polyphosphazene durch limitierte Erreichbarkeit der Hauptkette durch hydrolytisch aktive Reagenzien

In den letzten Monaten des Projektes sowie in der Zeit danach wurde der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, den jetzt stark reduzierten, offenbar aber kaum vollständig zu

vermeidenden Anteil an Kettendefekten im Polyphosphazen dadurch unschädlich zu machen, dass die Zugänglichkeit dieser Defekte für hydrolytisch wirksame Reagenzien erschwert wird. Ausgangspunkt dieser Idee war die Beobachtung, dass aromatisch substituierte Polyphosphazene selbst dann, wenn sie über einen erhöhten Anteil an Kettendefekten verfügen, erkennbar hydrolysestabiler sind als ihre aliphatisch substituierten Analoga. Da das im Projekt angestrebte Ziel einer Nieder-T_g-Rückgratkette für die Phosphonsäure-Funktionen aber mit aromatisch substituierten Polyphosphazenen nicht zu realisieren ist, stellte sich die Frage, ob auf anderer Weise eine Abschirmung des Polymer-Rückgrates ohne gleichzeitige Steigerung der Glastemperatur erreicht werden kann. Um hier eine erste Bewertung vorzunehmen, wurden zwei neue Polyphosphazene synthetisiert, umfassend charakterisiert und auf ihre Beständigkeit hin evaluiert, und beide Polymere wurden sowohl mit inert verschlossenen wie mit unmodifizierten Kettenenden realisiert. Das eine Polymer trägt Methoxyethyloxy-Seitenketten und sollte hydrolytisch aktiven Spezies einen sehr bevorzugten Zugang zur Polyphosphazen-Hauptkette erschließen. Das andere trägt Trifluorethanol-Seitengruppen und sollte das Rückgrat gegen hydrolytisch aktive Agenzien erkennbar abschirmen. Tatsächlich ergab die kürzlich durchgeführte Auswertung mehrerer paralleler Testläufe, dass das Ether-substituierte Polyphosphazen – obwohl anfangs ebenso einheitlich wie sein fluoriertes Pendant – nach wenigen Stunden stets vollkommen zersört war, wohingegen das fluorierte Derivat auch nach wochenlangem Erhitzen in Gegenwart hochkonzentrierter HCl in keinem einzigen Fall erkennbaren Abbau zeigte.

Vor diesem Hintergrund an experimentellen Befunden, der in den nächsten Monaten noch weiter fundiert werden soll, ergeben sich heute die folgenden Schlussfolgerungen hinsichtlich der Nutzbarkeit von Polyphosphazenen als Nieder-T_g-Rückgratketten in Brennstoffzellen-Membranen:

1. Wählt man, wie hier aus guten Gründen geschehen, den Weg über die polymeranaloge Umsetzung von PDCP zur Synthese der Phosphonsäure-funktionalisierten Polyphosphazene, muss der Wasserfreiheit und Reinheit der zur polymeranalogen Umsetzung verwendeten Reagenzien (sowie aller für diese Reaktionen verwendeten Apparaturen und Solventien) allerhöchte Priorität gegeben werden.
2. Selbst wenn die Synthese über polymeranaloge Derivatisierung des PDCP unter bestmöglichen Bedingungen erfolgt, muss vermutlich immer mit einem zumindest minimalen Anteil an Kettendefekten gerechnet werden.
3. Sind diese Defekte für hydrolytisch aktive Agenzien mehr oder minder gut zugänglich, ist ein ebenfalls mehr oder minder rascher Kettenabbau unausweichlich.
4. Dieser Kettenabbau erfolgt, wie vor allem die GPC-Studien nahelegen, ganz überwiegend, vielleicht sogar ausschließlich nach einem Reißverschluss-artigen Depolymerisationsmechanismus. Evidenz für einen Abbau nach zufälliger Kettenspaltung konnte hingegen nicht gefunden werden.
   Akzeptiert man, dass bei faktisch jeder polymeranalogen Umwandlung zumindest in Spuren mit Kettendefekten zu rechnen ist – keine Reaktion verläuft wirklich zu 100% einheitlich, und bei Polymeren lassen sich Nebenprodukte wegen ihrer Einbindung in die Polymerketten nicht nachträglich entfernen wie bei Synthesen auf niedermolekularem Gebiet – kann nur die Abschirmung des Rückgrates gegen kettenspaltende Agenzien Stabilität bringen. Vor dem Hintergrund gerade der Studien aus den letzten Wochen biete sich an, die Phosphonsäure-Funktionen über Fluoralkan-Spacer an das Polyphosphazen anzubinden. Diese Option befindet sich gerade in der Prüfung. Ein zusätzlicher Vorteil zumindest teilfluorierter Spacerketten könnte sein, dass sich die Problematik der Anhydridbildung relativiert.

Somit muss festgehalten werden, dass Nieder-T_g-Polyphosphazene, die durch polymeranaloge Derivatisierung von PDCP entsprechend dem hier getesteten Schema erhalten

werden, mit hoher Wahrscheinlichkeit selbst nie die Beständigkeit zeigen, um den Bedingungen einer Brennstoffzelle lange zu widerstehen. Geeignete Substituenten, die zusätzlich eine Schutzfunktion für das Polymer-Rückgrat übernehmen, vermögen dieses Defizit aber vielleicht künftig zu heilen.

Was weiterhin bei allen Abbau-Studien aufgefallen war, ist, dass Abbauprodukte der Phosphonsäure-substituierten Polyphosphazene neben der Phosphorsäure immer auch die Phosphonsäuren waren. Während also P-NH-C- und P-O-C-Bindungen unter diesen Bedingungen gespalten wurden, widerstanden die P-C-Bindungen offenbar unbeschadet. Übersetzt auf ein modifiziertes Konzept der Phosphonsäure-funktionalisierten Polyphosphazene könnte dies bedeuten, dass es lohnt, die Seitengruppen nicht über Heteroatome, sondern direkt durch P-C-Bindungen an den Phosphor der Polymer-Hauptkette anzubinden. Allerdings ist bekannt, dass die geforderten P-C-Verknüpfungen zwischen Rückgrat und Phosphonsäure-funktionalisierten Alkyl-Seitenketten nicht auf dem Wege einer polymeranalogen Derivatisierung von PDCP zu realisieren sind. Vielmehr muss die Phosphor-Alkyl-Bindung bereits im Monomeren vorgebildet werden und danach die Polymerisation erfolgen. Im Falle des vorliegenden Projektes kommt erschwerend hinzu, dass es im Kontext der Gesamtstrategie nicht zulässig ist, die Polyphosphazene durch unkontrollierte ringöffnende Polymerisation zu erzeugen, sondern wiederum ein Weg entwickelt werden müsste, der den Polymeraufbau nach einem lebenden Mechanismus zulässt. Nur so werden später Blockcopolymere verfügbar, die die bikontinuierliche Phasenstruktur gemeinsam mit einem Thermoplasten bilden.

Ein weiter Aspekt, der sich aus den Projektergebnissen ergibt, könnte auch der Schlüssel zur in der Literatur vagabundierenden Hypothese einer Bioabbaubarkeit der Polyphosphazene sein: Im Falle nicht vollständig substituierter Derivate ist es nach den vorliegenden Erkenntnissen in der Tat nicht auszuschließen, dass es unter physiologischen Bedingungen zu Kettenbruch-Ereignissen und danach allmählichem Depolymerisieren kommt. Diese Thematik mag in Zukunft ein lohnendes Feld für weitere Untersuchungen sein. In vielen anderen Studien wird hingegen diese Schwachstelle der Polyphosphazen-Derivatisierung offenbar überhaupt nicht festgestellt, da es beim Test nicht zu so innigem Kontakt mit wässrigen Medien kommt wie hier. Die jetzt vorliegenden Erfahrungen lassen uns aber mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit davon ausgehen, dass in der überwiegenden Mehrzahl der heute zu Polyphosphazenen vorliegenden Erkenntnisse zu berücksichtigen ist, dass die Präparate – wenn auch wenige – Fehlstellen in ihren Ketten tragen.

1.7 Alternative Nieder-T_g-Rückgratketten als Träger der Phosphonsäure-Funktionen

Da es nach der Ergebnislage im Projekt keine Garantie gab, dass sich Polyphosphazene je als unter den drastisch hydrolytischen Bedingungen von Brennstoffzellen beständig erweisen würden, wurde bereits über alternative Basispolymere nachgedacht. Hierzu wurde eine „Carbon-only-Skelett“-Hypothese definiert: Da sich bis heute nahezu jegliche Heteroatom-haltige Substruktur – von Sonderfällen fluorhaltiger oder heteroaromatischer Polymerer abgesehen – als zu hydrolyselabil unter Brennstoffzellen-Bedingungen erwiesen hat, soll das Konzept der weichen Protonenleiterphase in Kombination mit einem stabilisierenden Hochtemperatur-Thermoplasten nun mittels Polymerer verfolgt werden, die auf amorphen Polyolefinen oder polymeren konjugierten Dienen basieren. Als Beispiele möglicher Hauptketten-Optionen sei ataktisches Polypropylen, Polyolefin-Copolymere oder Polyisopren benannt. Seit kurzem laufen zu diesem Konzept orientierende Studien, und erste Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, an solche Polymere in kontrollierter Dichte Phosphonsäure-Einheiten anzuheften.

Publikationen

Aufgrund der über fast die gesamte Förderperiode hinweg kritischen Erkenntnislage konnte bisher noch keine Publikation der Ergebnisse erfolgen. Die Studien der letzten Monate haben jedoch erheblich mehr Licht in die Zusammenhänge gebracht, so dass sich derzeit zwei Manuskripte in einem fortgeschrittenen Stadium der Vorbereitung befinden. Ein erstes stellt das Gesamtkonzept der Einführung von aliphatischen Phosphonester-Einheiten in Polyphosphazene dar, das zweite widmet sich explizit den Details der Stabilität von Polyphosphazenen und dem Einfluss von Kettendefekten und der Seitenketten. Es ist vorgesehen, diese beiden Manuskripte im Sommer zur Publikation einzureichen, wenn die Datenlage vollständig bestätigt ist.