

**Aromatische Polyetherketone
mit funktionellen Seitenketten:**

Synthese, Modifizierung und Eigenschaften

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften,
angefertigt im Fachbereich 9, Chemie,
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal
(D-468)

von

Ralf Thorwirth

aus Ennigerloh

Wuppertal 1999

Lernen wir träumen, dann finden wir vielleicht die Wahrheit.
Aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen,
ehe sie durch den wachen Verstand geprüft worden sind.

August Kekulé

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Ritter

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Zentel

Eingereicht am 24.09.1999

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.1999

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1989 bis September 1999 im Fach Makromolekulare Chemie auf Anregung und unter Anleitung von

Prof. Dr. Helmut Ritter.

Herrn Prof. Dr. R. Zentel gilt mein Dank für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Den Frauen B. Bubl und J. Wiesch sowie Herrn Dr. C. M. Weissshuhn danke ich für die Aufnahme zahlreicher Spektren am 250 MHz-NMR-Gerät. Für die Anfertigung der Elementaranalysen, der TG- und der DSC-Messungen danke ich Herrn Dipl.-Ing. R. Radon.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. C. M. Weissshuhn für die Möglichkeit seinen PC für Kraftfeld-Berechnungen zu nutzen.

Herrn Dr. T. Koch gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Permeationsmessung einer PEEKK-Membran.

Die Durchführung von GPC-Messungen einiger PAEKe durch Herrn Prof. Dr. G. Müller an der MLU Halle-Merseburg war mir eine große Hilfe.

Den Mitarbeitern des FhG ISE in Freiburg und insbesondere Herrn Dr. R. Nolte danke ich für die Möglichkeit, an ihrem Institut und mit ihrer Unterstützung während eines Forschungsaufenthaltes die Eignung einiger PEEKK-Derivate für den Einsatz in Brennstoffzellen zu ermitteln.

Besonderer Dank gilt der Hoechst AG, Frankfurt, für die Überlassung einer PEEKK-Probe und den Herren Prof. Dr. H. Cherdron, Dr. A. Schneller, Dr. F. Helmer-Metzmann und Dr. F. Osan für ihre unterstützende Diskussionsbereitschaft.

Allen Kollegen innerhalb und außerhalb des Arbeitskreises möchte ich an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft und das ergebnisreiche Arbeitsklima danken. Ganz besonders gilt dies für die Herren Dr. H. Uhlmann, Dr. O. Herd, Dr. P. Gutowski, Dr. M. Blümer, Dr. R. Rönisch, H. Ommer, R. Sperber und J. Lüttschwager, die mir bei meinen größten Erfolgen und weit über den Laboralltag hinaus stets zur Seite standen.

Für Dörte, Martin und Elke,
meine Eltern und Freunde.

Inhaltsverzeichnis		Seite
	Abstract	1
1	Einleitung und Aufgabenstellung	2
1.1	Einleitung	2
1.2	Aufgabenstellung	9
1.2.1	Lösliche aromatische Polyetherketone	9
1.2.2	Modifizierung des aromatischen Polyetheretherketonketons (PEEKK (4))	9
	Allgemeiner Teil	11
2	Lösliche aromatische Polyetherketone mit Naphthalin-Einheiten in der Hauptkette und n-Alkoxy-Seitenketten	11
2.1	Synthese der Polyetherketone	11
2.2	Untersuchung der naphthalinhaltigen Vorstufen und der Polyetherketone	13
2.2.1	Charakterisierung der synthetisierten Vorstufen und der Polyetherketone	13
2.2.1.1	1,5-Di-n-alkoxynaphthaline 29a-d	13
2.2.1.2	1,5-Di-n-alkoxy-4,8-bis-(4'-fluorbenzoyl)-naphthaline 30a-d	14
2.2.1.3	Polyetherketone	19
2.2.2	Untersuchung der Eigenschaften der alkoxyseitenkettenhaltigen Naphthaline 29a-d , der Difluoride 30a-d und der Polyetherketone 31a-d , 32a-d und 33a-d	20
2.2.3	Kraftfeld-Berechnung zur Geometrie des naphthalinhaltigen Polyetherketons 32b	27
3	Modifizierung des Polyaryletheretherketonketons PEEKK (4)	29
3.1	Allgemeines	29
3.2	Niedermolekulare Modellverbindungen	31
3.2.1	Synthese der Modellverbindungen	31
3.2.2	Charakterisierung der Modellverbindungen	32
3.2.2.1	1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (39)	32
3.2.2.2	Gemisch aus 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure (41) und 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure-chlorid (42)	34
3.2.2.3	1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-(N,N-di-n-butyl)-sulfonamid (43)	37
3.3	Sulfonierung des Polyaryletheretherketonketons (4)	41
3.3.1	Sulfonierung von 4 mit Chlorsulfonsäure	41
3.3.1.1	Synthese des sulfonierten PEEKKs (26)	41

3.3.1.2	Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften des sulfonierten PEEKKs (26)	41
3.3.1.3	Filmbildung, Herstellung und Untersuchung asymmetrischer Membranen aus dem sulfonierten PEEKK (26)	47
3.3.2	Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Sulfonierung des Polyaryletheretherketonketons (4)	49
3.3.2.1	Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure	49
3.3.2.1.1	Sulfonierung in Chlorsulfonsäure mit einem PEEKK-Gehalt von ca. 5 % zu 44	49
3.3.2.1.2	Sulfonierung in Chlorsulfonsäure mit einem PEEKK-Gehalt von ca. 11 % zu 45	52
3.3.2.2	Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung mit 98 %iger Schwefelsäure	52
3.3.2.2.1	PEEKK-Sulfonierung mit 98 %iger Schwefelsäure bis 68°C zu 46	52
3.3.2.2.2	PEEKK-Sulfonierung mit 98 %iger Schwefelsäure bis 95°C zu 47	54
3.3.2.3	Ergebnisse der Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierungen	56
3.4	PEEKK-Sulfonsäurechlorid (27)	57
3.4.1	Synthese von PEEKK-Sulfonsäurechlorid (27)	57
3.4.2	Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-Sulfonsäurechlorid (27)	58
3.4.3	Folienpräparation	59
3.5	PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide mit Dialkyl-Seitenketten	61
3.5.1	Synthese der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide 48 - 55	61
3.5.2	Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide 48 - 55	61
3.6	PEEKK-N-Aryl-sulfonamide	69
3.6.1	Synthese der PEEKK-N-Aryl-sulfonamide 56 - 58	69
3.6.2	Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften der PEEKK-N-Aryl-sulfonamide 56 - 58	70
3.7	PEEKK-Sulfonamide mit reaktiven Gruppen in den Seitenketten	74
3.7.1	Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (59)	74
3.7.2	PEEKK-Sulfonamide mit Zimtsäuremethylester in der Seitenkette	78
3.7.2.1	Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester (60)	78
3.7.2.2	Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften des Cokondensates (61) aus PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester und PEEKK-Sulfonsäure	81
3.7.3	PEEKK-Sulfonamide mit 2-Methylfuran-Gruppen in der Seitenkette	84
3.7.3.1	Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (62)	84

3.7.3.2	Synthese und Untersuchung von PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-(N'-phenyl)-dicarbonsäureimid-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5'-en (63)	87
3.7.3.3	Synthese und Untersuchung von PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-dicarbonsäuredimethylester-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien (64)	89
3.8	Untersuchungen über die Eignung von PEEKK-Sulfonsäure als Material für die Kationenaustauschermembran in Brennstoffzellen	91
3.8.1	Stand der Forschung	91
3.8.2	Funktionsprinzip der Brennstoffzelle	91
3.8.3	Kationenaustauschermembran	93
3.8.4	Untersuchungen über die Eignung von PEEKK-Sulfonsäure und deren Derivate als Material für Kationenaustauschermembran in Brennstoffzellen	94
3.8.4.1	Zur Herstellung der Membranen verwendete Substanzen	94
3.8.4.2	Stärke der Membran-Proben	95
3.8.4.3	Spez. Flächenwiderstand und spez. Widerstand der Membran-Proben	96
3.8.4.4	Permelektivitäten der Membran-Proben	97
3.8.4.5	Wasseraufnahmefähigkeit der Membran-Proben	98
3.8.4.6	Beschichtung und SPE-Test der Membran-Probe M2	99
3.8.4.7	REM-Aufnahmen der Membran M2	100
3.8.4.8	Untersuchung einer neuen PEEKK-Sulfonsäure-Membran in einer SPE [®] -Meßzelle	102
3.8.4.9	Zusammenfassung der Ergebnisse	104
Experimenteller Teil		106
4	Allgemeine Hinweise	106
5	Darstellung der naphthalinhaltigen Polyaryletherketone 31-33a-d	108
5.1	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline 29a-d	108
5.1.1	1,5-Di-n-propoxynaphthalin (29a)	108
5.1.2	1,5-Di-n-hexoxynaphthalin (29b)	109
5.1.3	1,5-Di-n-decoxynaphthalin (29c)	109
5.1.4	1,5-Di-n-hexadecoxynaphthalin (29d)	110
5.2	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,5-Di-n-alkoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthaline 30a-d	111
5.2.1	1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30a)	111
5.2.2	1,5-Di-n-hexoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30b)	112
5.2.3	1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30c)	113
5.2.4	1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30d)	114

5.3	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Polyaryletherketone mit Naphthalin-Einheiten in der Hauptkette und n-Alkoxy-Seitenketten 31-33a-d	115
5.3.1	Polyaryletherketone mit Hydrochinon als Bisphenolkomponente	115
5.3.1.1	Polyaryletherketon 31a aus 1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30a) und Hydrochinon	115
5.3.1.2	Polyaryletherketon 31b aus 1,5-Di-n-hexoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30b) und Hydrochinon	116
5.3.1.3	Polyaryletherketon 31c aus 1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30c) und Hydrochinon	117
5.3.1.4	Polyaryletherketon 31d aus 1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30d) und Hydrochinon	118
5.3.2	Polyaryletherketone mit Bisphenol-A als Bisphenolkomponente	118
5.3.2.1	Polyaryletherketon 32a aus 1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30a) und Bisphenol-A	118
5.3.2.2	Polyaryletherketon 32b aus 1,5-Di-n-hexoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30b) und Bisphenol-A	119
5.3.2.3	Polyaryletherketon 32c aus 1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30c) und Bisphenol-A	120
5.3.2.4	Polyaryletherketon 32d aus 1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30d) und Bisphenol-A	121
5.3.3	Polyaryletherketone mit Bisphenol-A als Bisphenolkomponente	122
5.3.3.1	Polyaryletherketon 33a aus 1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30a) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl	122
5.3.3.2	Polyaryletherketon 33b aus 1,5-Di-n-hexoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30b) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl	123
5.3.3.3	Polyaryletherketon 33c aus 1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30c) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl	123
5.3.3.4	Polyaryletherketon 33d aus 1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (30d) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl	124
6	Darstellung der Modellverbindungen und der Derivate des Polyarylether-etherketonketons (4)	126
6.1	Synthese der Modellverbindungen	126
6.1.1	Synthese von 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (39)	126
6.1.2	Synthese des Gemisches aus 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure (41) und 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure-chlorid (42)	127
6.1.3	Synthese von 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-(N,N-di-n-butyl)-sulfonamid (43)	129
6.2	Sulfonierung des Polyaryletheretherketonketons Hostatec [®] (4)	131

6.2.1	PEEKK-Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure	131
6.2.1.1	Synthese der PEEKK-Sulfonsäure (26)	131
6.2.1.2	Herstellung eines Polymerfilmes aus 26	132
6.2.1.3	Herstellung einer asymmetrischen Membran aus 26	132
6.2.2	Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure	133
6.2.2.1	5.4 % PEEKK in Chlorsulfonsäure zu 44	133
6.2.2.2	10.7 % PEEKK in Chlorsulfonsäure zu 45	135
6.2.3	Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung in 98 %iger Schwefelsäure	136
6.2.3.1	2.3 % PEEKK in 98 %iger Schwefelsäure bis 68°C zu 46	136
6.2.3.2	2.9 % PEEKK in 98 %iger Schwefelsäure bis 95°C zu 47	139
6.3	PEEKK-Sulfonsäurechlorid (27)	141
6.3.1	Synthese von PEEKK-Sulfonsäurechlorid (27)	141
6.3.2	Herstellung eines Polymerfilmes aus 27	142
6.4	PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide	143
6.4.1	Allgemeine Synthese zur Herstellung der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide 48 - 55	143
6.4.2	PEEKK-N,N-Diethyl-sulfonamid (48)	143
6.4.3	PEEKK-N,N-Di-n-butyl-sulfonamid (49)	144
6.4.4	PEEKK-N-Cyclohexyl-N-ethyl-sulfonamid (50)	146
6.4.5	PEEKK-N-Benzyl-N-methyl-sulfonamid (51)	147
6.4.6	PEEKK-N-Methyl-N-octadecyl-sulfonamid (52)	148
6.4.7	PEEKK-N-Piperidyl-sulfonamid (53)	149
6.4.8	PEEKK-N-Morpholinyl-sulfonamid (54)	150
6.4.9	PEEKK-N,N-Diethanol-sulfonamid (55)	152
6.5	PEEKK-N-Aryl-sulfonamide 56 - 58	154
6.5.1	PEEKK-N-(4'-Methoxy)-sulfonanilid (56)	154
6.5.2	PEEKK-N-Azobenzol-4'-sulfonamid (57)	156
6.5.3	PEEKK-N-(4'-Carbamoyl)-sulfonanilid (58)	157
6.6	PEEKK-Sulfonamide mit reaktiven Gruppen in den Seitenketten	160
6.6.1	PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (59)	160
6.6.2	PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester (60)	162
6.6.3	Cokondensat (61) aus PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäure-methylester und PEEKK-Sulfonsäure	164
6.6.4	PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (62)	166
6.6.4.1	PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-(N'-phenyl)-dicarbonsäureimid-7'- oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5'-en (63)	167
6.6.4.2	PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-dicarbonsäuredimethylester-7'- oxa-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien (64)	169
6.7	Membranen für die Brennstoffzellen-Untersuchung	171

6.7.1	Herstellung der Membranen	171
6.7.2	Messungen und Untersuchungen der Membran-Proben	171
6.7.2.1	Stärke der Membran-Proben	171
6.7.2.2	Spez. Flächenwiderstand und spez. Widerstand der Membran-Proben	172
6.7.2.3	Permselektivitäten der Membran-Proben	172
6.7.2.4	Wasseraufnahmefähigkeit der Membranmaterialien	173
6.7.2.5	Herstellung einer neuen PEEKK-Sulfonsäure-Membran zur Untersuchung in einer SPE [®] -Meßzelle	173
7	Zusammenfassung und Ausblick	175
8	Literaturverzeichnis	180
	Lebenslauf	

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

A	Drahtquerschnitt, hier Membranfläche
α	Selektivität der Membran für ein binäres Gemisch
α	Mark-Houwink-Konstante
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
asymm.	asymmetrisch
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
BUGH	Bergische Universität-Gesamthochschule
c	Konzentration
d	Dublett
\emptyset	Durchmesser
δ	chemical shift, chemische Verschiebung
Δ	Differenz
DC	Dünnschichtchromatographie
DMAC	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ΔS	Entropiedifferenz
ΔT	Temperaturdifferenz
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
ϵ	Extinktionskoeffizient
E_m	Membranpotential
F	Membranfläche
FhG ISE	Fraunhofer Gesellschaft, Institut für Solare Energiesysteme
FP	Fluorpolymere
gef.	gefunden
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde
$[\eta]$	Grenzviskosität
η_{inh}	inhärente Viskosität
HV	Hochvakuum
inh.	inhärent
IR	Infrarot

J	Kopplungskonstante
lg K	Logarithmus der Mark-Houwink-Konstante
Kap.	Kapitel
konz.	konzentriert
l	Länge des Drahtes, hier Membranstärke
λ	Wellenlänge
LCP	liquid crystal polymer, flüssigkristalline Polymere
Lit.	Literatur
m	Multipllett
m	Masse des eluierten Polykondensates
M	absolutes Molekulargewicht
min	Minute
min.	mindestens
M_{mon}	Monomer-Molmasse
MMX	Kraftfeld-Berechnung nach der Methode der Minimierung der Konfigurationsenergien (1. Näherung)
\overline{M}_n	Mittlere Molmasse, Zahlenmittel
MS	Massenspektrum
\overline{M}_w	Mittlere Molmasse, Gewichtsmittel
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Breite der Molekulargewichtsverteilung
\overline{M}_z	Mittlere Molmasse, Zentrifugenmittel
ν	Frequenz
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P	Permselektivität
PAEK	Aromatisches Polyetherketon
PAI	Polyamidimide
PEEKK	Polyetheretherketonketon
PEI	Polyetherimide
PES	Polyethersulfone
PI	Polyimide
ppm	parts per million
PPMA	Phosphorpentoxid/Methansulfonsäure
PPS	Polyphenylensulfide
PS	Polystyrol
q	Quartett
R	Widerstand des Drahtes, hier der Membranfläche
ρ	spezifischer Widerstand
®	eingetragenes Warenzeichen

R_E	Elektrolytwiderstand
Rekrist.	Rekristallisation
R_{E+M}	Gesamtwiderstand von Elektrolyt und Membran
REM	Raster-Elektronenmikroskop
R_f	Relative Wanderungsgeschwindigkeit
R_F	spezifischer Flächenwiderstand
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s	Sekunde
Schmp.	Schmelzpunkt
Schw.	Schwingung
Sdp.	Siedepunkt
SPE	Solid-Polymer-Elektrolyt
spez.	spezifisch
symm.	symmetrisch
t	Triplet
Tab.	Tabelle
Temp.	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
T_g	Glasübergangstemperatur
TG	Thermogravimetrie
T_m	Schmelztemperatur
TMS	Tetramethylsilan
$T_{Zers.}$	Zersetzungstemperatur
UV	Ultraviolett
V_e	Elutionsvolumen
Visk.	Viskosität
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
X_i	Zusammensetzung der eingesetzten Mischung
Y_i	Zusammensetzung des Eluats
Zers.	Zersetzungspunkt

Abstract

The first part of the present work describes the synthesis and characteristics of new soluble comb-like poly(aryl-ether-ketones) (PAEK) containing naphthalene moieties in the main chain and linear aliphatic side chains. 1,5-Naphthalenediol was alkoxyated with 1-alkylbromides containing 3-16 C-atoms. Afterwards, the products were acylated with 4-fluorobenzoyl chloride in 4- and 8-position of the naphthalene ring. These new difluorides were condensed with hydroquinone, bisphenol-A and 4,4'-biphenyldiol, yielding the corresponding PAEKs.

The thermal transitions of the PAEKs depend on the length of the side chain and the Structure of the bisphenole, which were employed. The molecular weights of some of the PAEKs were measured by GPC coupled with viscosity determinations. They were found to be in the range of \overline{M}_n of 10 000 up to 19 000. From polymer solutions, flexible and mechanically stable films were produced on a glass plate by evaporating the solvents. A preferred special conformation of the phenyl rings relative to the naphthalene moiety was calculated by a force field (MMX) method.

The second part of this work deals with the synthesis and behaviour of substituted poly(aryl-ether-ether-ketone-ketones) (PEEKK). As a starting material, thermoplastic and partially crystalline PEEKK was used.

1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzene and the substituted product 1,4-bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzene-2-(N,N-di-n-butyl)-sulfonamide, which are components of the PEEKK chain, were synthesized and characterized as model compounds. Force field calculations by use of MMX method showed, that the aromatic rings of the model compound are twisted in the non linear main chain.

The PEEKK was sulfonated at the hydroquinone units by chlorosulfonic acid and concentrated sulfur acid to the PEEKK-sulfonic acid without any chain scission. Asymmetric membranes of PEEKK-sulfonic acid-materials were prepared.

Reaction of PEEKK-sulfonic acid with thionyl chloride yields PEEKK-sulfonyl chloride. This chloride reacts with primary and secondary, aliphatic and aromatic amines, yielding a series of the corresponding PEEKK-sulfonamides. The use of amines bearing reactive groups yielded photo-crosslinkable PEEKK-sulfonamides. Flexible and mechanically stable films were produced from polymer solutions on a glass plate by evaporating the solvents.

It was also demonstrated, that PEEKK-sulfonic acid can be applied as cation exchange membrane which are generally used in fuel cells.

The reaction products were characterized by IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, UV- and mass-spectra, elemental analysis, TG, DSC and soluble products also by measurement of inh. viscosity as soon as solubility.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Aromatische Polyetherketone (allgemein PAEK) stellen eine besondere Klasse von Hochleistungspolymeren dar, die neben hohen Glas- und Schmelztemperaturen über eine hohe mechanische Stabilität sowie eine ausgesprochene Lösungsmittel- und Chemikalienresistenz verfügen. Sie erlauben Dauergebrauchstemperaturen von ca. 250°C und, je nach Typ, kurzzeitige Spitzenbelastungen von bis zu ca. 350°C. Darüber hinaus sind sie auf Grund ihrer aromatischen Struktur schwer entflammbar. Diesen positiven Eigenschaften verdanken die aromatischen Polyetherketone kommerzielles Interesse¹⁻⁴).

Damit fügen sich die PAEKs in die Gruppe anderer Hochleistungspolymerer, wie die Polyphenylensulfide (PPS), Polyethersulfone (PES), Polyimide (PI), Polyetherimide (PEI), Polyamidimide (PAI), Fluorpolymere (FP) und flüssigkristallinen Polymere (LCP), harmonisch ein (Abb. 1)⁵). Hier sind zum Vergleich auch die technischen und die Standard-Polymerer in Bezug auf Preis und Leistung dargestellt.

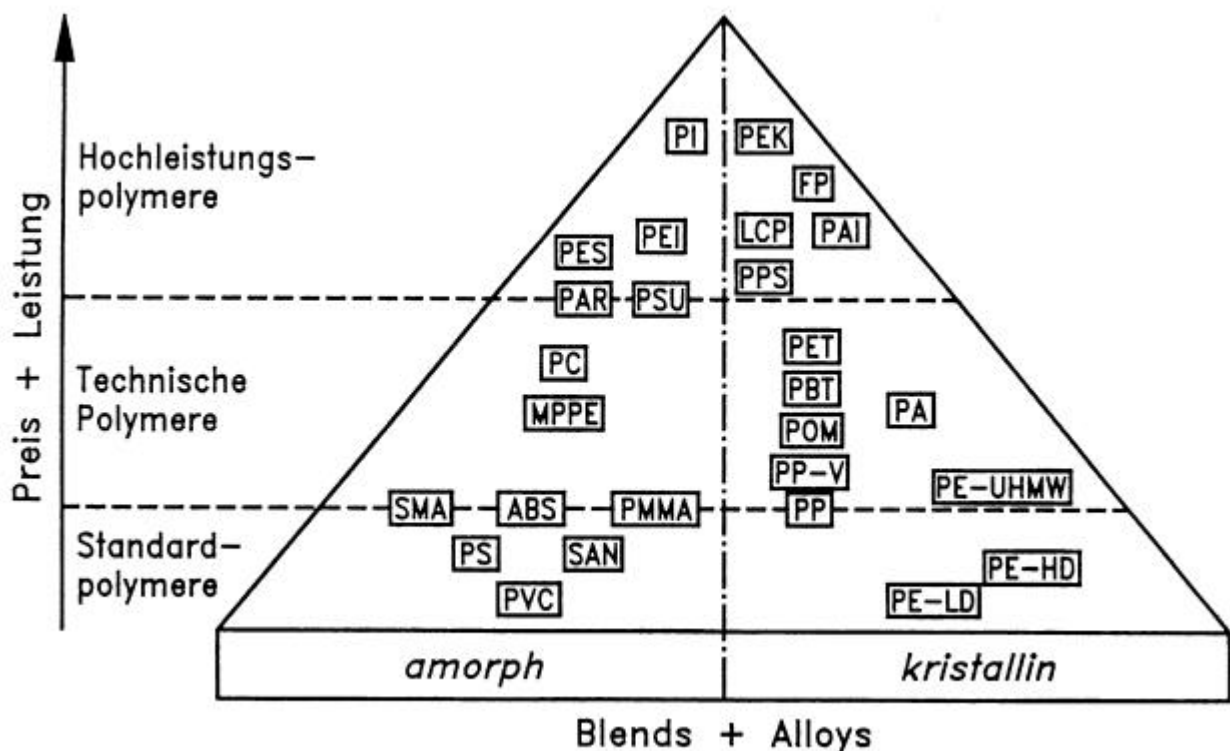


Abb. 1: Leistungs-Pyramide thermoplastischer Polymere

Je nach Wahl der Monomeren läßt sich eine Vielzahl von Polyetherketonen mit unterschiedlichen Strukturen aufbauen und so die chemischen und technischen Eigenschaften über einen breiten Bereich steuern. Dementsprechend sind auf dem Gebiet der PAEK eine Vielzahl von Arbeiten publiziert und Produkte auf den Markt gebracht worden. Die industriell hergestellten thermoplastischen PAEKs wie Kadel[®] (Amoco), Ultrapek[®] (BASF), Victrex[®] (ICI), Hostatec[®] (Hoechst) oder Areton[®] (DuPont) finden in der Elektronik, der Luft- und Raumfahrt, im Automobil- und Maschinenbau sowie in der Medizin- und Membrantechnik vielfältige Anwendungen. Diese Materialien sind nur in konz. Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure oder heißem Diphenylsulfon, Sulfolan und cyclischen Harnstoffen löslich. Im Gegensatz zu z. B. PI sind sie aber mit der Spritzgußtechnik zu verarbeiten^{2,3}).

Die Polyetherketone werden nach den Ether- und Ketofunktionen in der Hauptkette differenziert (Abb. 2).

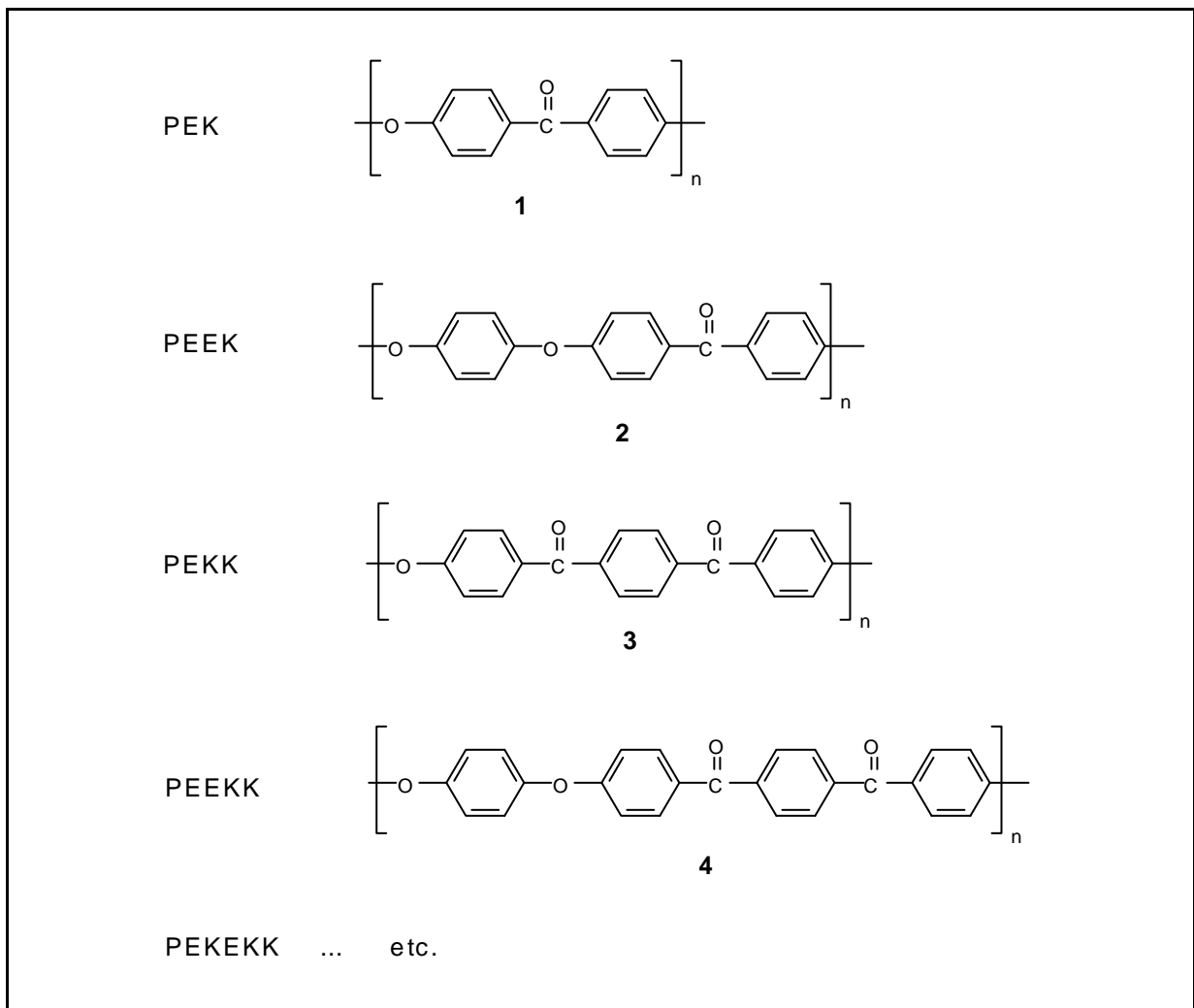


Abb. 2: Strukturformeln der PAEK

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist der chemische Aufbau der PAEK relativ einfach. Die Phenylringe werden durch Ether- und Ketongruppen in verschiedener Reihenfolge miteinander verbunden. Die starren Keton- und Phenylgruppen bewirken eine hohe thermische Stabilität, mit den Ethergruppen werden bewegliche Einheiten eingebaut, die einen thermoplastischen Zustand unterhalb der Zersetzungstemperatur ermöglichen.

Die Glasübergangs- (T_g) und die Schmelztemperaturen (T_m) der einzelnen PAEKs hängen vom Verhältnis der Ether- zu den Ketongruppen ab (Abb. 3). Beide Temperaturen nehmen erwartungsgemäß mit steigendem Anteil an Etherbausteinen ab. Dabei liegen die Glasübergangstemperaturen rund 200°C unter den Schmelztemperaturen^{3,4}).

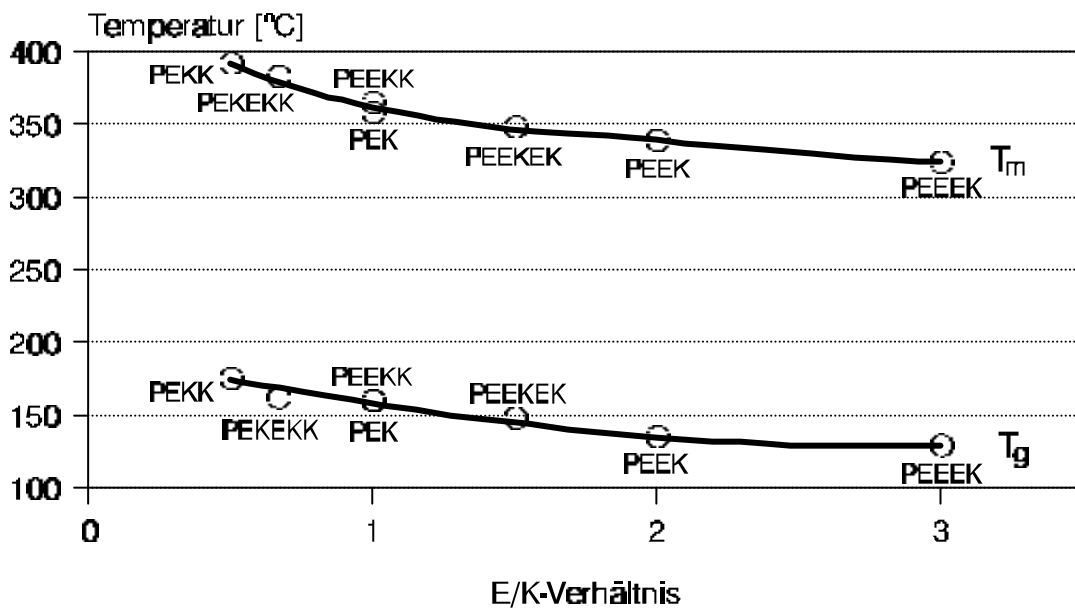
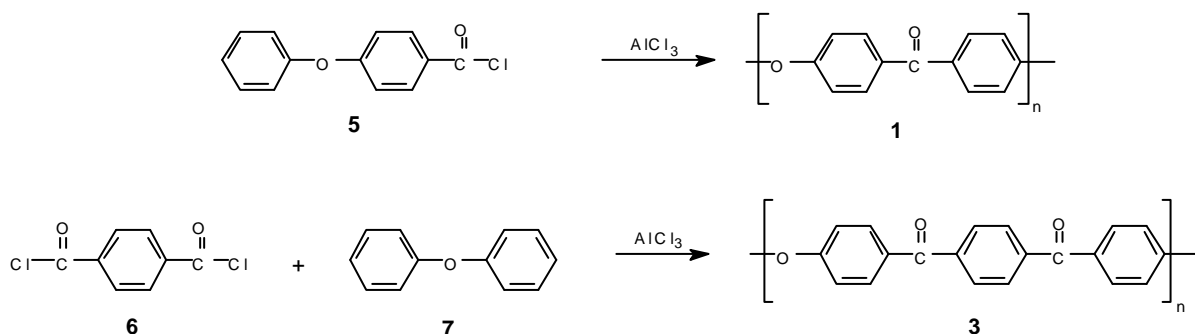


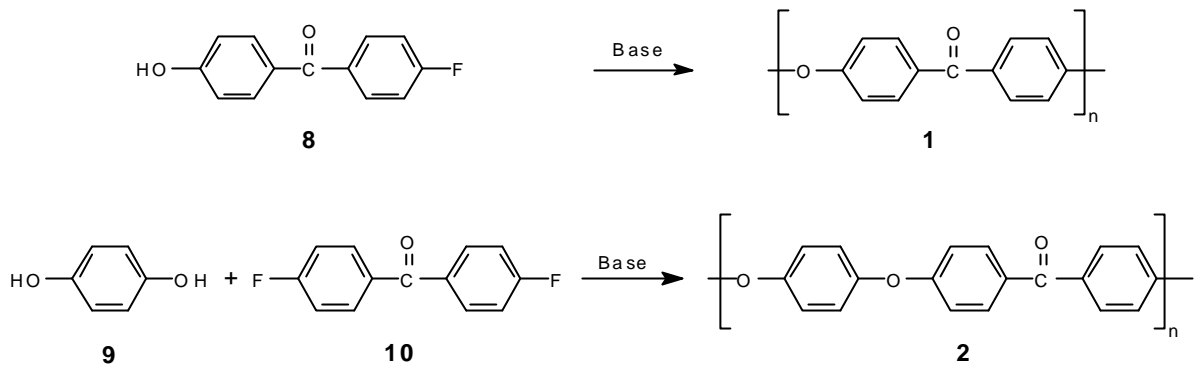
Abb. 3: Glasübergangs- (T_g) und Schmelztemperaturen (T_m) verschiedener PAEKs in Abhängigkeit vom E/K-Verhältnis

Für die Synthese dieser Polykondensate stehen grundsätzlich mehrere Reaktionswege zur Verfügung:

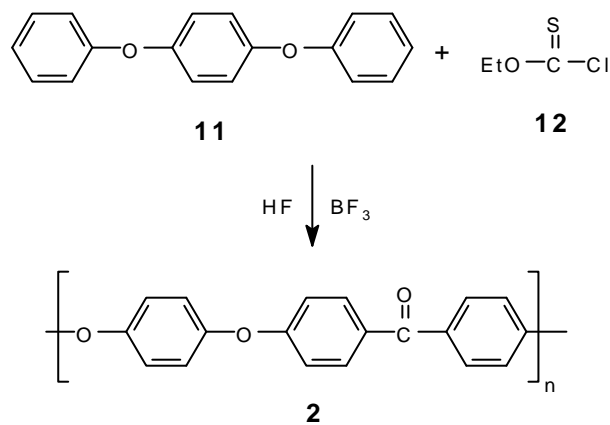
1. Die elektrophile aromatische Substitution (Friedel-Crafts-Acylierung)⁶⁻⁹:



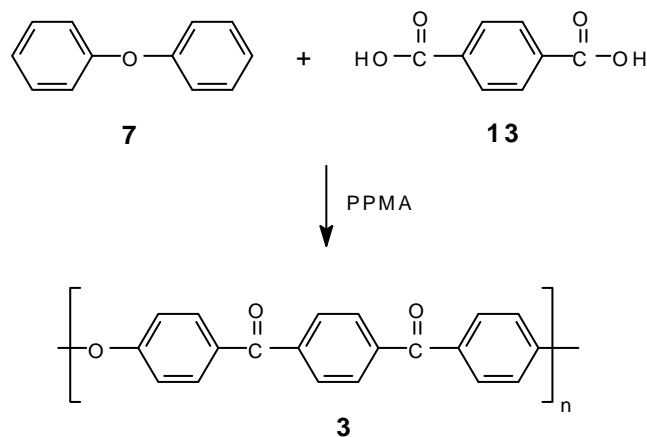
2. Die nucleophile aromatische Substitution bifunktioneller Komponenten oder aromatischer Difluor- mit Dihydroxyverbindungen⁶⁻¹³):

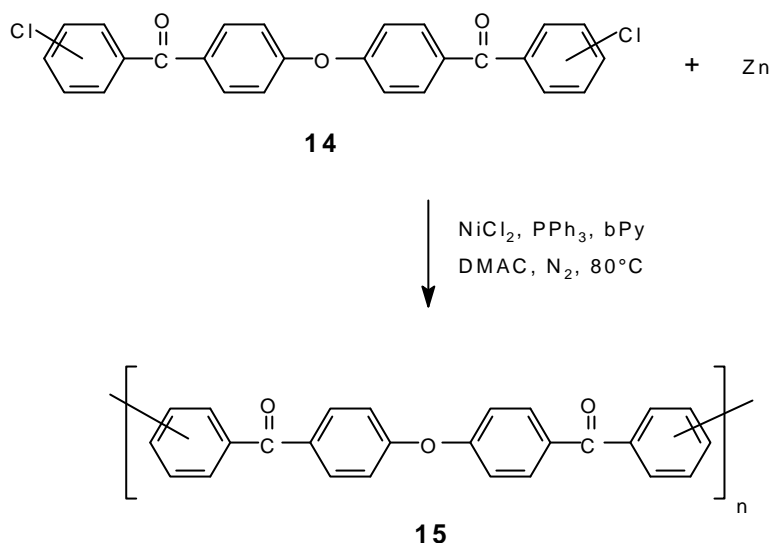


3. Polykondensation mit Alkylthiochlorformiat oder Dialkyldithiocarbonat als Phosgen-Ersatz in HF/BF₃^{7,14}):



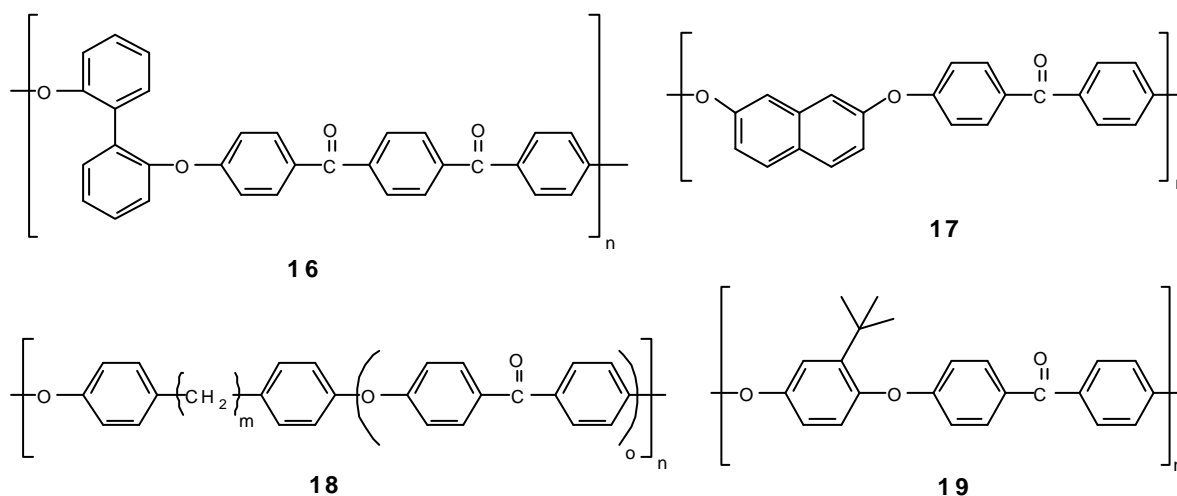
4. Durch Aktivierung der Dicarbonsäure mittels Polyphosphorsäure bzw. deren Substitute wie PPMA (Phosphorpentoxid/Methansulfonsäure 1/10) und Bildung der gemischten Anhydride mit anschließender Polykondensation durch die Friedel-Crafts-Acylierung¹⁵):



5. Mittels Nickel-katalysierter Polykondensation halogener Aromaten¹⁶⁾:

In der Industrie finden üblicherweise die Methoden 1 und 2 bei der PAEK-Produktion Anwendung¹⁻⁴⁾.

Um lösliche Polyetherketone zu erhalten, muß die Kristallisation der Hauptketten verhindert werden. Dies kann durch den Einbau von nichtlinearen Bisphenolen (**16**) wie Bisphenol-A⁴⁾ oder Dihydroxynaphthalin (**17**)^{17,18)}, bzw. alkylidenhaltiger Diole (**18**)¹⁹⁾ erreicht werden. Zu dem gleichen Ergebnis führt der Einbau seitenkettenthaltiger Monomere (**19**)¹²⁾, dabei wird die Löslichkeit durch den Entropiegewinn (ΔS) der PAEKs verbessert^{20a)}. Die aliphatischen Seitenketten wirken allerdings nicht, wie zeitweise vermutet, wie ein "angebundenes Lösungsmittel"^{20b)}.

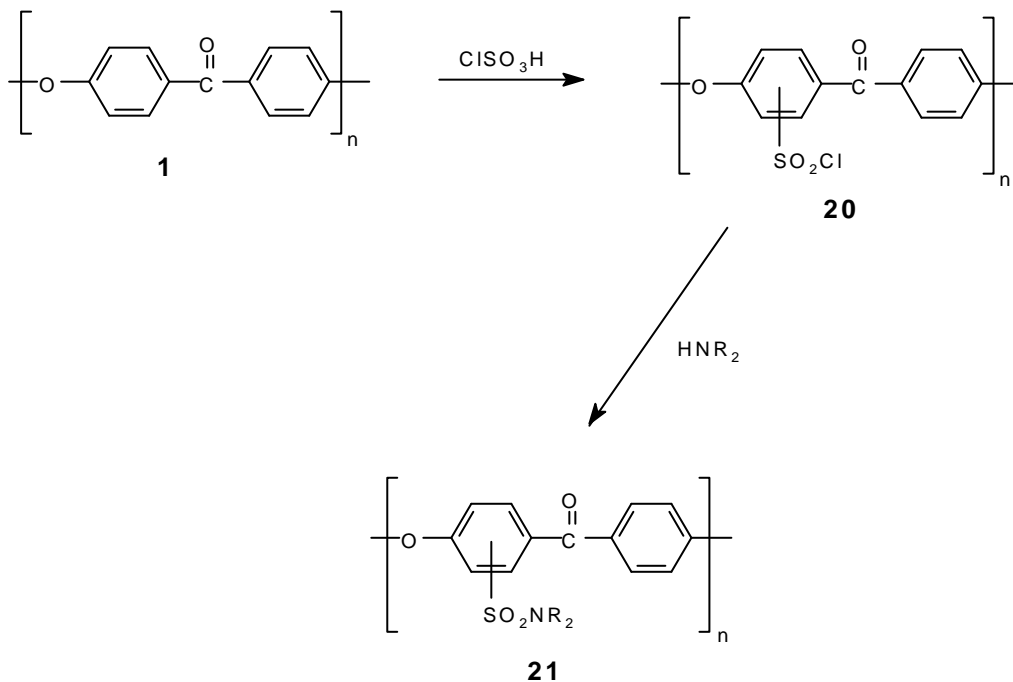


Die nichtlinearen Naphthalineinheiten werden auch in dem technischen Polymer Vectra® der Hoechst Celanese, einem Cokondensat aus 4-Hydroxybenzoesäure und 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, gezielt zur Verhinderung der Hauptkettenkristallinität eingebaut.

Für diese Arbeit ergab sich die Zielsetzung, lösliche PAEKe mit Naphthalineinheiten in der chemiekalorienresistenten Hauptkette und flexiblen aliphatischen Seitenketten zu synthetisieren und zu untersuchen.

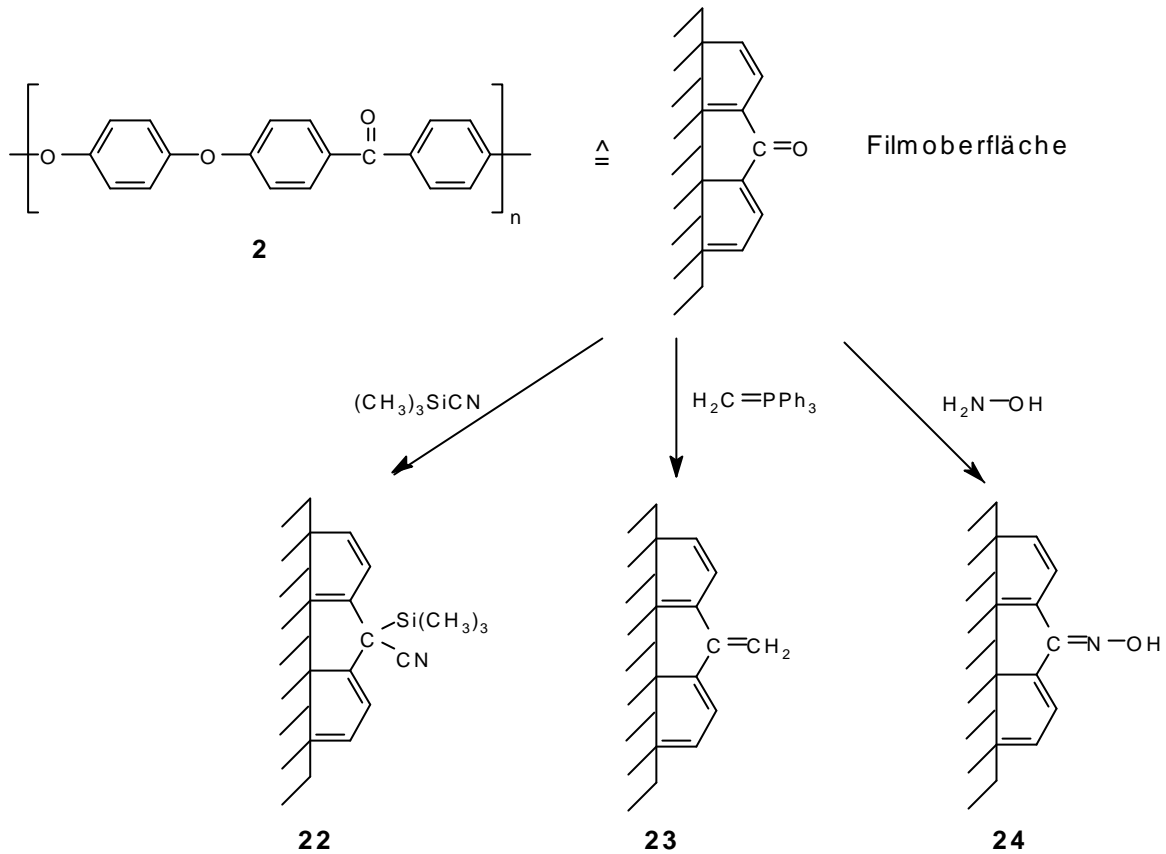
Basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit beschäftigen sich auch japanische Arbeitsgruppen mit der Synthese naphthalinhaltiger Polyaryletherketone^{20c)}.

Eine nachträgliche Modifizierung der allgemein schlechtlöslichen, teilkristallinen PAEKe bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Die Aromaten der Hauptkette (**1**) lassen sich meist nur mit Chlorsulfonsäure oder heißem Oleum sulfonieren, dabei dienen diese Reagenzien auch als Lösungsmittel^{21,22)}.



Die Nutzung der Sulfonsäurechloridfunktion bei dem Derivat **20** zur Anknüpfung von Seitenketten ist ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

Die nachträgliche Derivatisierung der Ketogruppe in PEEK-Filmen (**2**) haben N. L. Franchina und T. J. McCarthy beschrieben. Dabei wurden die Ketogruppen an der Filmoberfläche reduziert oder der Sauerstoff durch andere Atome wie Silicium (**22**), Kohlenstoff (**23**) oder Stickstoff (**24**) ersetzt²³⁾.



Ein Ziel dieser Umsetzungen war die Synthese besser löslicher und damit leichter verarbeitbarer, aber immer noch chemisch ausgesprochen inerte PAEKE.

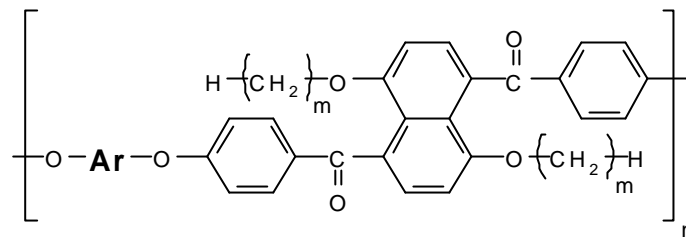
Derivatisierte PAEKE mit den polaren Seitengruppen können die Eigenschaften eines Ionenleiters besitzen. D. h. die PAEKE sind in der Lage, Ionen durch eine Membran zu transportieren, während den ungeladenen Teilchen (z. B. dem Lösungsmittel) dieser Weg versperrt ist. Diese Eigenschaft macht man sich in der Technik zunutze, indem solche Membranen für die Lösungsmittelreinigung^{24,25)} und die Meerwasserentsalzung^{26,27)} sowie für die Elektrodialyse²⁸⁻³⁰⁾ und die Brennstoffzellentechnologie^{31,32)} als alternative Energiequelle nicht nur in der Raumfahrt und Satellitentechnik eingesetzt werden. Bisher finden für diese Anwendungen die unterschiedlichsten Materialien von Cellulosederivaten²⁸⁾ bis zu Nafion[®] 33,34) der DuPont Company, einer Membran aus perfluoriertem Polyethylen mit Sulfonsäureendgruppen an den ebenfalls perfluorierten Seitenketten, Verwendung.

Auch im Rahmen dieser Arbeit sollten sulfonierte PEEKKE insbesondere als Trennmembran in Brennstoffzellen untersucht werden.

1.2 Aufgabenstellung

1.2.1 Lösliche aromatische Polyetherketone

- Synthese von aromatischen Polyetherketonen mit Naphthalineinheiten in der Hauptkette und flexiblen aliphatischen Seitenketten der Grundstruktur **25**.

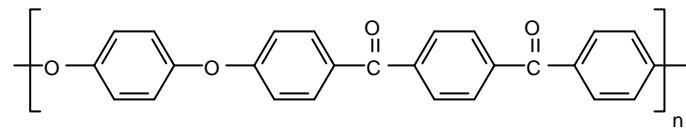
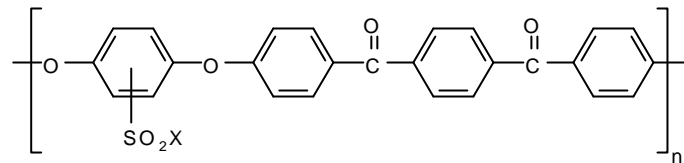
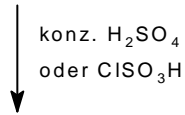


25

- Charakterisierung sämtlicher Vorstufen sowie der durch nucleophile aromatische Substitution hergestellten Polykondensate.
- Untersuchung, wie weit die Eigenschaften dieser völlig neuartigen aromatischen Polyetherketone durch Variation der Bisphenol-Komponenten und der Seitenkettenlänge gezielt zu beeinflussen sind.
- Auffinden einer Polykondensationsmethode, mit der trotz des bei der PAEK-Synthese üblichen geringen Polykondensationsgrades^{8,9,17,35-40} mittlere Molmassen (\overline{M}_n) größer als 10 000 g/mol gebildet werden.

1.2.2 Modifizierung des aromatischen Polyetheretherketonketons (PEEKK (4))

- Aufbauend auf Vorversuche von F. Osan²²⁾ und in Analogie zu Reaktionen an anderen PAEKen²¹⁾ sollte das PEEKK (**4**) mit konz. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure zu den entsprechenden sulfonierten Produkten **26** und **27** umgesetzt werden.
- Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen, des Sulfonierungsmittels und des erzielten Sulfonierungsgrades.
- Darstellung von Membranen aus **26** und Durchführung einer Permeationsmessung zur Trennung eines Ethanol/Wasser-Gemisches.
- Synthese und Charakterisierung von Modellverbindungen der substituierten PEEKKe zur Strukturbestimmung der PEEKK-Substitutionsprodukte.
- Einbau unterschiedlicher Seitenketten über die Sulfonsäurechloridgruppe von **27**. Untersuchung, wie sich durch die chemischen Strukturen der Seitenketten die Eigenschaften der Produkte gezielt steuern lassen.

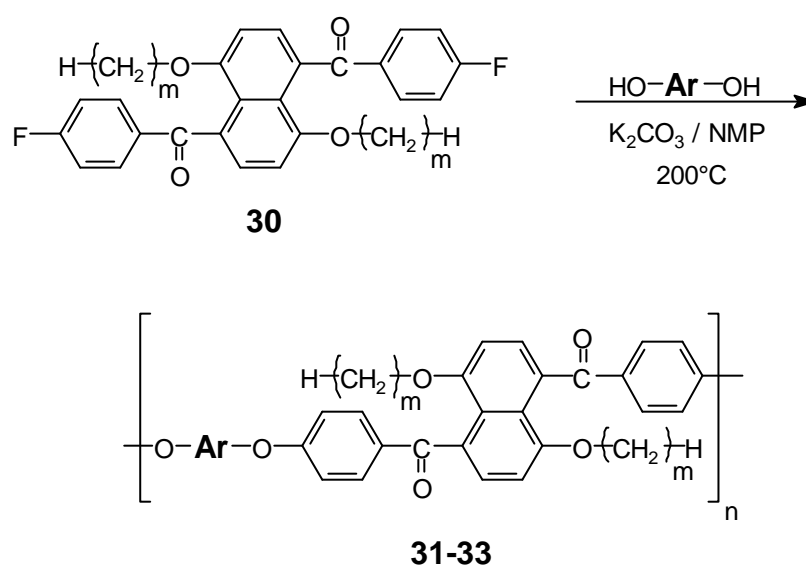
**4****26, 27****26:** X = OH**27:** X = Cl

- Einbau reaktiver Seitenketten, die nachträgliche Vernetzungsreaktionen erlauben, um die Eigenschaften der Polykondensate verändern zu können.
- Charakterisierung sämtlicher Produkte.
- Untersuchung von **26** als potentielles Membranmaterial für Trennmembranen in der Brennstoffzellentechnologie.

Die relativ geringen Ausbeuten an **29a-d** sind auf das mehrmalige Umkristallisieren des jeweils braun-schwarz gefärbten Rohproduktes zurückzuführen.

Durch eine nucleophile aromatische Polykondensation der Difluoride **30a-d** mit äquimolaren Mengen der Bisphenole Hydrochinon, Bisphenol-A und 4,4'-Dihydroxybiphenyl in NMP mit K_2CO_3 als Base bei $200^\circ C$ wurden die Polyetherketone **31-33 a-d** nach der Ausfällung in Methanol erhalten.

Dieser Syntheseweg ist an literaturbekannte Polykondensationsmethoden mit anderen Monomertypen von Hergenrother, Jensens und Havens⁸⁾ (DMAc als Lösungsmittel bei $165^\circ C$ Reaktionstemperatur) und von Durvasula, Stuber und Bhattacharjee⁴⁰⁾ (N-Cyclohexyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel bei $292^\circ C$) angelehnt.



Tab. 2: Ausbeuten der Polyetherketone **31-33 a-d** [%]

		31	32	33
	m / Ar			
a	3	85	86	85
b	6	76	89	90
c	10	72	79	95
d	16	77	83	84

2.2 Untersuchung der naphthalinhaltigen Vorstufen und Polyetherketone

Von großem Interesse war bei der Strukturaufklärung, ob die Friedel-Crafts-Acylierung in 2,6- oder in 4,8-Position an die 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline erfolgt war. Weiterhin sollten die Eigenschaften der naphthalinhaltigen Vorstufen und Polyetherketone in Abhängigkeit von den eingesetzten Bisphenolen und der Seitenkettenlängen untersucht werden.

2.2.1 Charakterisierung der synthetisierten Vorstufen und der Polyetherketone

2.2.1.1 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline **29a-d**

Die 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline **29a-d** sind trotz der recht problemlosen Synthesemöglichkeit und der einfachen chemischen Struktur bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Lediglich 1,5-Dimethoxynaphthalin⁴¹⁾ und 1,5-Dipentoxynaphthalin⁴²⁾ sind literaturbekannt. Weiterhin wurden bisher nur verschiedene 2,6-⁴³⁾ und 2,7-Dialkoxynaphthaline⁴⁴⁾ beschrieben.

Die Massenspektren der 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline **29a-d** zeigen die berechneten M^+ -Signale (Tab. 3) und die Ergebnisse der Elementaranalysen stimmen mit den berechneten Werten überein.

In den IR-Spektren liegen die Banden der C-O-C-Valenzschwingungen mit 1255 - 1269 cm^{-1} (Tab. 3) im erwarteten Bereich⁴⁵⁾ und bestätigen damit ebenso wie die Banden der arom. und aliph. CH-Valenzen oberhalb und unterhalb von 3000 cm^{-1} die Struktur der Zielmoleküle **29a-d**.

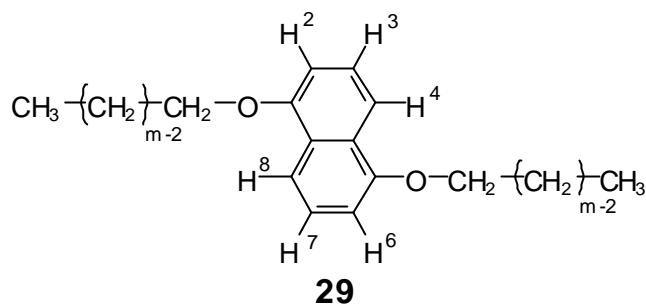
Tab.3: Ausgewählte MS-Daten und IR-Daten von **29a-d**

29	m	MS m/z	IR (KBr)
		M^+ (%)	C-O-C
a	3	244 (69)	125
b	6	328 (66)	1265
c	10	440 (79)	1269
d	16	609 (64)	1256

Zum weiteren Strukturbeweis wurden die 60-MHz-¹H-NMR-Spektren in CDCl_3 herangezogen. Die Resonanzen der CH_3 -Endgruppen sind jeweils als Tripletts von 0.87 bis 1.18 ppm zu sehen, die Protonen der CH_2 -Gruppen ergeben Multipletts im Bereich von 1.28 - 1.98 ppm je nach ihrem Abstand zur Ethergruppe. Charakteristisch sind die Tripletts der O- CH_2 -Gruppen von 4.03 bis 4.12 ppm, sie entsprechen der Lage der Methylgruppen des literaturbe-

schriebenen⁴¹⁾ 1,5-Dimethoxynaphthalins mit 3.97 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen entsprechen ebenso den Literaturwerten, wie in Tab. 4 deutlich gemacht wird.

Aus den Integralen läßt sich zweifelsfrei erkennen, daß an jedem Naphthalinring zwei Alkoxygruppen angebunden sind.



Tab. 4: Ausgewählte ¹H-NMR-Daten der 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline **29a-d** im Vergleich mit den Literaturdaten⁴¹⁾ von 1,5-Dimethoxynaphthalin [ppm]

29	m	CH ₃	O-CH ₂	H-2, H-6	H-3, H-7	H-4, H-8
a	3	1.18	4.12	6.86	7.04	7.93
b	6	0.90	4.03	6.75	7.33	7.67
c	10	0.87	4.08	6.79	7.32	7.83
d	16	0.95	4.13	6.85	7.38	7.88
1,5-Dimethoxynaphthalin ⁴¹⁾			3.97	6.73	7.27	7.67

Wie schon in Tab. 1 aufgeführt, nehmen die Schmelzpunkte der 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline von 113 - 114°C für **29a** (m = 3) auf 86 - 88°C für **29d** (m = 16) ab. Dies ist durch den steigenden Entropiegewinn^{20a)} (ΔS) beim Aufschmelzen der Moleküle mit zunehmender Seitenkettenlänge zu erklären. Überraschend ist, daß bei **29d** mit m = 16 keine Seitenkettenkristallinität der Alkylketten mittels DSC nachweisbar ist.

2.2.1.2 1,5-Di-n-alkoxy-4,8-bis-(4'-Fluorbenzoyl)-naphthaline **30a-d**

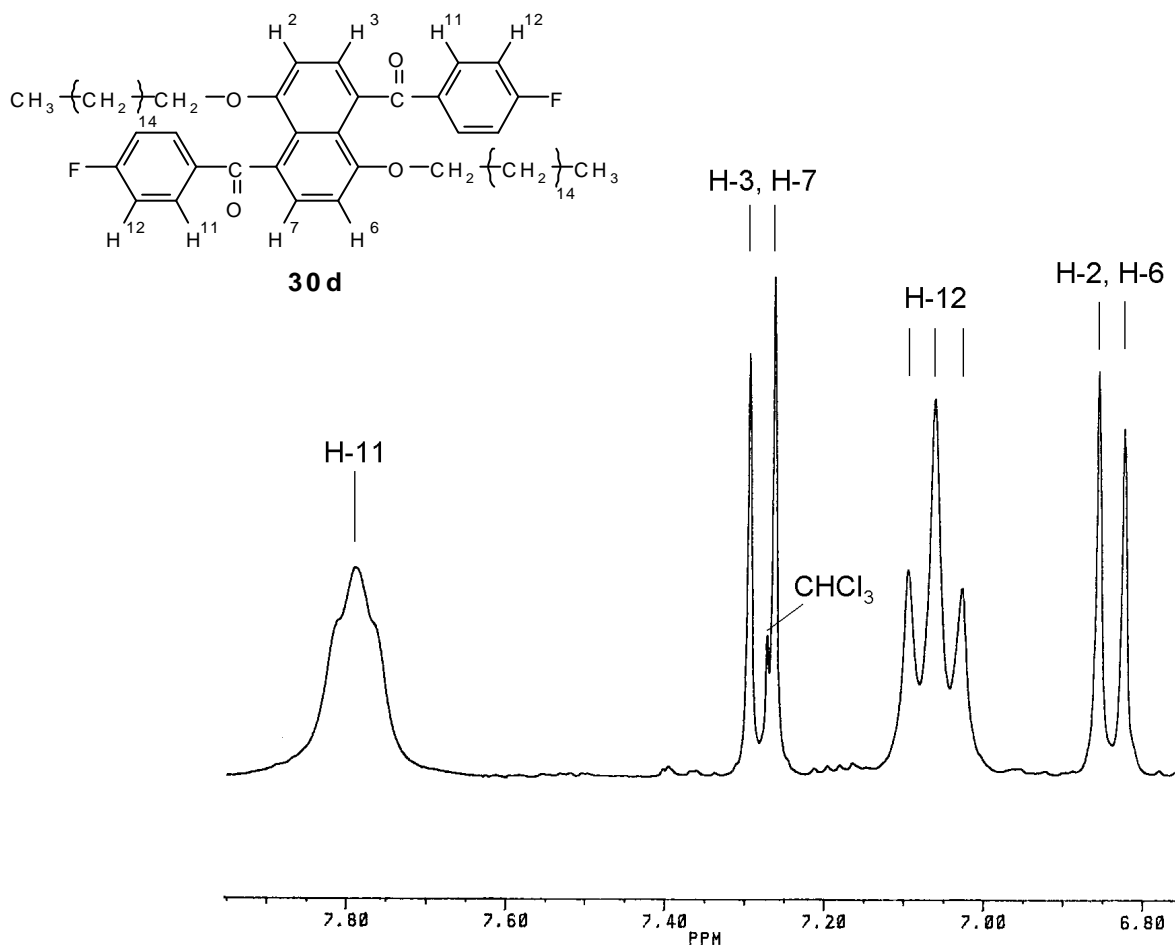
Die korrekten Elementaranalysen und Massenspektren mit den M⁺-Signalen der kristallinen Produkte **30a-d** bestätigen (Tab. 5), daß es sich um 1:2-Kondensate aus den Naphthalin-Derivaten **29a-d** und jeweils zwei 4'-Fluorbenzoyl-Komponenten handelt.

Charakteristisch fallen in den IR-Spektren die hinzugekommenen Carbonylbanden im Bereich von 1661 - 1671cm⁻¹ auf. Des Weiteren sind die Signale der aromatischen C-F-Schwingungen als Strukturmerkmal von 1141 bis 1150 cm⁻¹ zu sehen.

Tab. 5: MS-Daten, Elementaranalysen und ausgewählte IR-Daten der Verbindungen **30a-d**

30	m	MS m/z	Elementaranalyse [%]				IR (KBr) [cm ⁻¹]	
			M ⁺ (%)	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.	C=O
a	3	488 (100)	73.76	73.54	5.36	5.45	1662	1150
b	6	572 (75)	75.50	75.55	6.69	6.75	1671	1148
c	10	684 (100)	77.15	77.20	7.95	8.00	1661	1141
d	16	853 (42)	78.83	78.77	9.21	9.28	1670	1150

Die 250 MHz-¹H-NMR-Spektren enthalten die erwarteten Signale für die aliphatischen Protonen zwischen 0.76 ppm (CH₃) und 3.86 ppm (O-CH₂). Im aromatischen Bereich sind zwischen 6.83 ppm und 7.37 ppm zwei AA'BB'-Systeme der 4 verbliebenen Naphthalin-Protonen H-2, H-3 und H-6, H-7 zu identifizieren. Die Protonen H-11 und H-12 koppeln ebenfalls zu einem AA'BB'-System zwischen 7.05 und 7.78 ppm, allerdings ist dieses AA'BB'-System durch die H-F-Kopplung nochmals zu einem Dublett aufgespalten. Dies ist in Abb. 4, einem Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von **30d**, deutlich zu erkennen

Abb. 4 : ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz) von **30d** in CDCl₃ (Ausschnitt)

Der BB'-Teil bei 7.06 ppm (H-12) wird durch die ${}^3J_{\text{HF}}$ -Kopplung von 8.47 Hz zu einem Pseudotriplett aufgespalten. Da die ${}^4J_{\text{HF}}$ -Kopplung im AA'-Teil bei 7.79 ppm (H-11) kleiner ist als die AB-Kopplung von 8.02 Hz, ist hier ein diffuses Pseudotriplett zu sehen, welches sich nicht exakt auswerten läßt. Die Lage der einzelnen Signalgruppen und die Kopplungskonstanten entsprechen den erwarteten Werten^{45,46}.

Tab. 6: AA'BB'-Systeme der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **30a-d** [δ in ppm; ν in Hz]

30	m	H-2, H-6	H-3, H-7	J_{AB}	H-11	H-12	J_{AB}	${}^3J_{\text{HF}}$
a	3	6.83	7.37	8.00	7.77	7.04	8.57	8.54
b	6	6.84	7.27	8.01	7.78	7.06	8.51	8.49
c	10	6.83	7.27	8.01	7.78	7.05	8.51	8.49
d	16	6.84	7.28	8.02	7.79	7.06	8.50	8.47

Zum Beweis, daß der FC-Angriff des 4-Fluorbenzoylchlorides erwartungsgemäß in para-Position zu den Alkoxy-Gruppen und nicht in ortho-Position stattgefunden hat, werden die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **30a-d** herangezogen.

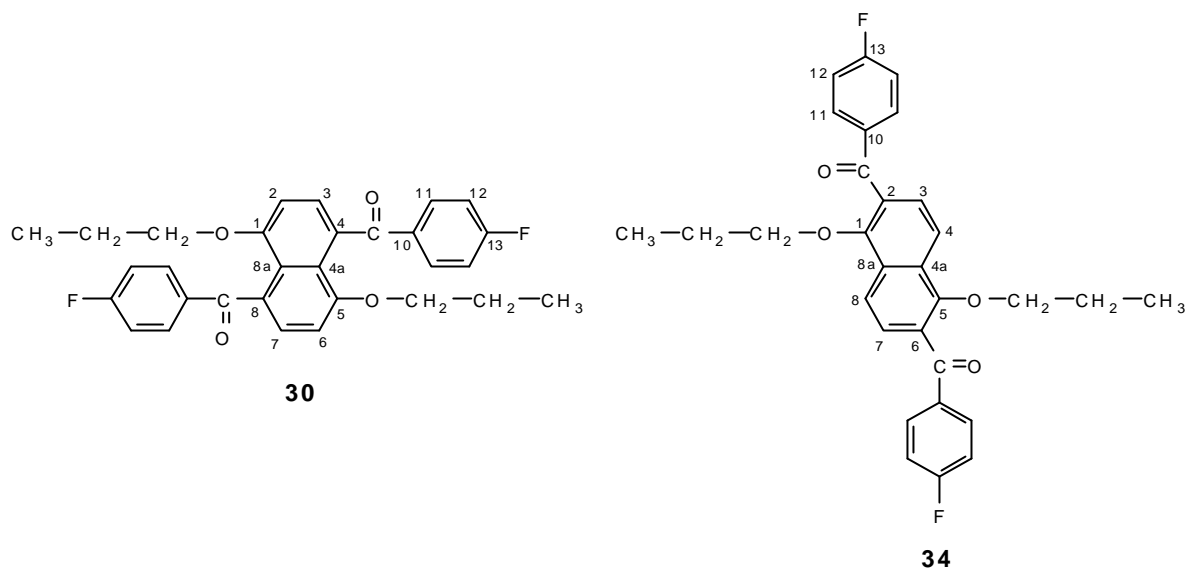
Die Zuordnung der Alkyl-Kohlenstoffkerne gelingt leicht anhand der chemischen Verschiebung von 10.3 - 14.0 ppm für die CH_3 -Gruppen über die CH_2 -Gruppen von 21.3 - 31.7 ppm bis zu den O-CH_2 -Gruppen zwischen 69.1 und 70.7 ppm. Das gleiche gilt für die Carbonylkohlenstoffkerne bei 196.0 ppm. Über die nach Kalinowski, Berger und Braun⁴⁷) berechneten Inkremente lassen sich ebenso problemlos die phenylischen Kohlenstoffkerne C-10 bis C-13 zuordnen. Sie sind auch schon in den ${}^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelten ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren anhand ihrer Dublett-Aufspaltung durch die C-F-Kopplung deutlich zu erkennen (Tab. 7).

Tab. 7: Ausgewählte ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **30a-d** [δ in ppm; ν in Hz]

30	m	C-10	${}^4J_{\text{CF}}$	C-11	${}^3J_{\text{CF}}$	C-12	${}^2J_{\text{CF}}$	C-13	${}^1J_{\text{CF}}$
a	3	134.87	2.27	131.71	9.20	115.05	21.87	165.17	254.01
b	6	134.82	2.84	131.69	9.17	114.99	21.85	165.14	254.07
c	10	134.90	2.68	131.78	9.17	115.07	21.83	165.21	254.16
d	16	134.84		131.70	9.15	114.99	21.80	165.14	254.15

Die Zuordnung der Naphthalinkohlenstoffkerne wurde mit Hilfe der Inkrementenberechnung⁴⁷) durchgeführt. Dazu werden die chemischen Verschiebungen des postulierten para-substituierten Produktes **30** und dem ebenfalls möglichen Produkt **34** (ortho-Substitution) mit den gemessenen Signalen der Verbindung **30a** in Tab. 8 verglichen.

Tab. 8: Vergleich der nach Lit.⁴⁷⁾ berechneten ^{13}C -Verschiebungen von **30** und **34** mit den gemessenen Werten von Verbindung **30a** [δ in ppm]



	30 (1,4,5,8-Tetrasubst.) berechnet	30a gemessen	34 (1,2,5,6-Tetrasubst.) berechnet
	159.7 (C-1, C-5)	154.75 (C-1, C-5)	158.8 (C-1, C-5)
	106,4 (C-2, C-6)	105.73 (C-2, C-6)	123.3 (C-4, C-8)
	126.2 (C-3, C-7)	126.01 (C-3, C-7)	125.8 (C-3, C-7)
	124.2 (C-4, C-8)	128.56 (C-4, C-8)	117.5 (C-2, C-6)
C-4a, C-8a	125.7	123.86	129.7

Wie in Tab. 8 zu erkennen ist, besitzen die gemessenen Verschiebungen der meisten Kerne von **30a** (C-2, C-6, C-3, C-7, C-4a, C-8a) nahezu die gleiche Größe wie die berechneten Werte der 1,4,5,8-tetrasubst. Verbindung **30**. Die des 1,2,5,6-tetrasubst. Naphthalins **34** weichen dagegen mit Ausnahme der Kerne (C-3, C-7) doch stark ab. Die gemessenen Resonanzen der Kerne C-4, C-8 von **30a** liegen mit einer Differenz von 4,36 ppm erheblich näher an den berechneten Werten von **30** als an den berechneten Werten von **34** mit einer Differenz von 11,06 ppm. Die Ursache für die Abweichungen der C-4,8-Kerne liegt, ebenso wie bei den C-1,5-Kernen, in der Aufweitung der Valenzwinkel C-1-C-8a-C-8 und C-4-C-4a-C-5.

Ergänzend zu diesen Berechnungen wurden noch die Kopplungskonstanten der alkoxy-substituierten Kohlenstoffkerne C-1 und C-5, die zu dem Dublett eines Dubletts aufspalten, betrachtet (Abb. 5). Diese Aufspaltung ist eindeutig als eine $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung von 8.80

- 8.85 Hz mit den Protonen H-3 und H-7 sowie eine $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung von 1.76 - 2.01 Hz mit den Protonen H-2 und H-6 zu identifizieren⁴⁵⁻⁴⁷). Damit ist der para-Angriff des 4-Fluorbenzoylchlorides auf die 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline **29a-d** eindeutig bewiesen, denn bei einem ortho-Angriff würden die Kohlenstoffe C-1 und C-5 eine $^4J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit einer Größenordnung kleiner 1.1 Hz zu den Protonen H-4 und H-8 ergeben.

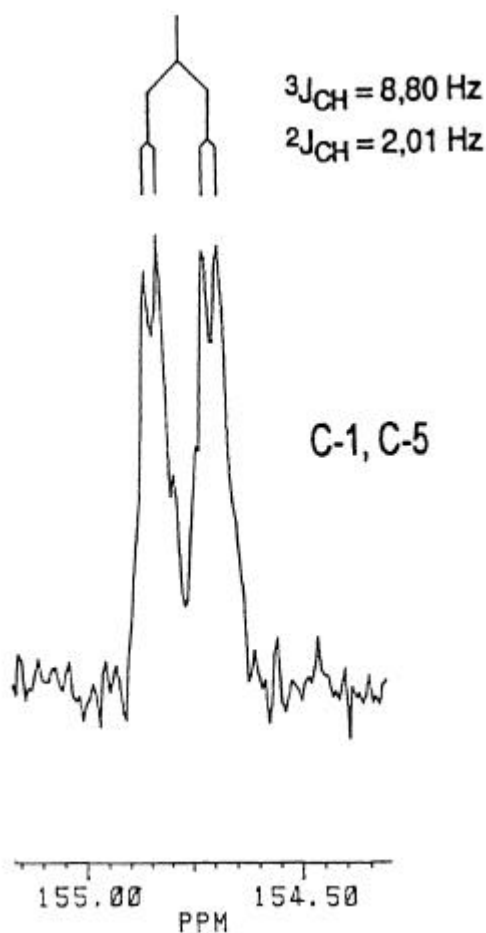
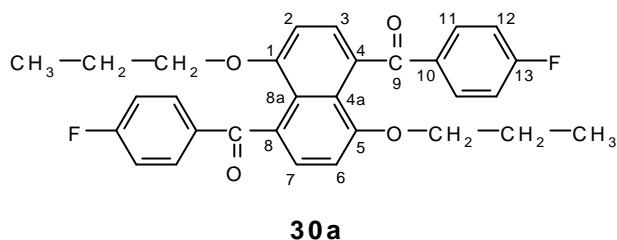


Abb. 5: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (62.896 MHz) von **30a** in CDCl_3

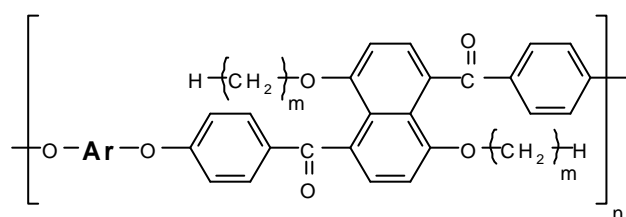
Da die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne der Difluoride **30a-30d** gleich sind oder nur unerheblich von einander abweichen, ist bei allen 4 Verbindungen die 1,4,5,8-Tetrasubstitution am Naphthalinring nachgewiesen.

2.2.1.3 Polyetherketone

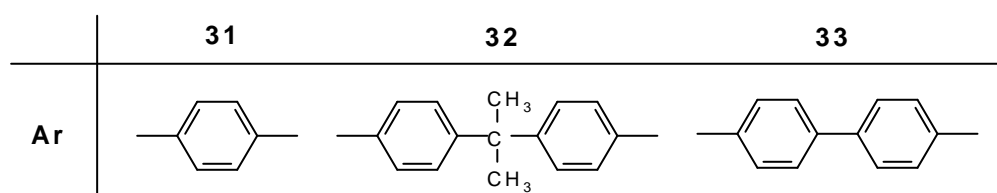
Die Elementaranalysen der Polykondensate (**31** - **33**) belegen eindeutig, daß es sich um 1:1-Addukte der Difluorverbindungen mit den jeweiligen Bisphenolen handelt.

Da keine neuen funktionellen Gruppen synthetisiert oder eingebaut wurden, sind in den IR-Spektren im Vergleich zu den Difluorverbindungen keine neuen Signale zu erwarten, lediglich die Intensitäten, insbesondere im Bereich der arom. und aliph. CH-Valenzschwingungen, haben sich etwas verändert.

In den 250 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die erwarteten Signale der Bisphenolkomponenten hinzugekommen. Die Spektren der Verbindungen **31a-d** beinhalten das zusätzliche Singulett der Hydrochinon-Einheit im Bereich von 6.99 bis 7.07 ppm. Bei den Polykondensaten **32a-d** mit den Bisphenol A-Einheiten sind die AA'BB'-Systeme bei 6.93 - 6.95 ppm und 7.21 - 7.28 ppm mit den Kopplungskonstanten J_{AB} von 5.30 bis 8.13 Hz sowie die Singulets der CH_3 -Gruppen bei 1.69 - 1.71 ppm hinzugekommen. Die dihydroxybiphenyl-haltigen Polykondensate **33a-d** ergeben zusätzliche AA'BB'-Systeme im Bereich von 7.11 - 7.13 ppm und 7.57 ppm mit Kopplungskonstanten von 8.23 - 8.53 Hz.



31-33



Somit sind die Strukturen der neuen Polyetherketone ebenfalls spektroskopisch bewiesen.

2.2.2 Untersuchung der Eigenschaften der alkoxyseitenkettenhaltigen Naphthaline **29a-d**, der Difluoride **30a-d** und der Polyetherketone **31a-d**, **32a-d** und **33a-d**

Alle Ausgangsverbindungen (**29a-d**, **30a-d**) beinhalten ein aromatisches Zentrum und die Polyetherketone eine aromatische Hauptkette mit n-Alkoxyseitenketten. Aufgrund dieser Strukturmerkmale könnten flüssigkristalline Eigenschaften oder evtl. mehrere Schmelzpunkte, durch getrenntes Schmelzen der Haupt- bzw. Seitenketten, bzw. Phasenumwandlungen auftreten. Die Untersuchungen mittels der DSC-Methode zeigten aber nur bei der Difluorverbindung **30d** mit n-Hexadecoxy-Seitenketten zwei getrennte Schmelzpunkte. Sowohl die korrespondierenden Polyetherketone mit gleicher Seitenkette **31d**, **32d** und **33d** und das Naphthalin **29d** als auch alle Produkte mit den kürzeren Seitenketten zeigen keinerlei Doppel-Phasenumwandlungen (Tab. 9). Glastemperaturen oder Flüssigkristallinität konnten ebenfalls bei keiner Verbindung weder im DSC-Diagramm noch im beheizbaren Polarisationsmikroskop festgestellt werden. Dies ist ein Hinweis auf eine verdrillte bzw. gewinkelte Polymerstruktur, die in Kap. 2.2.3 (Seite 27) mittels Kraftfeld-Berechnung bestätigt wird.

Tab. 9: Schmelzpunkte der Verbindungen **29a-d** bis **33a-d** nach DSC [°C]

	m	29	30	31	32	33
a	3	114	194	amorph	amorph	amorph
b	6	97	133	amorph	amorph	amorph
c	10	93	93	82	85	99
d	16	88	61 + 71	58	53	55

In Abb. 6 ist das DSC-Diagramme von **30d** mit den zwei getrennten Phasenumwandlungen im Vergleich zu dem Schmelzdiagramm des Polyetherketons **31d** dargestellt. Hier wird jeweils das Diagramm des zweiten Aufheizens verwendet. Das Polykondensat **31d** ergibt ausschließlich ein endothermes Schmelzsignal bei 58°C. Im Diagramm des Difluorides **30d** dagegen sind mehrere Signale zu sehen. Bei ca. 30°C erscheint ein breites exothermes Signal, welches auf die Rekristallisation nach dem 1. Aufheizens zurückzuführen ist. Bei 61°C und bei 71°C sind zwei endotherme Signale zu beobachten. Dabei ist aber nicht eindeutig zu klären, ob es sich um getrennte Schmelzpunkte der Seitenketten und des aromatischen Molekülteils oder um die unterschiedlichen Schmelzpunkte zweier verschiedener Kristallstrukturen handelt. Zwischen diesen beiden endothermen Signalen liegt bei 65°C ein weiteres exothermes Signal, welches auf ein Rekristallisation oder eine Umlagerung im Kristall zurückzuführen ist.

Bei dem Difluorid **30d** mit der C₁₆-Seitenkette wäre auch die Interpretation der DSC-Signale als Kristall-Kristall-Übergang vertretbar⁴⁸⁾, insbesondere da in der Abkühlkurve

(nicht abgebildet) nur ein exothermes Rekristallisations-Signal bei 26°C zu erkennen ist. Dieses Signal schließt gleichzeitig eine mögliche Flüssigkristallinität von **30d** aus, da sich Mesophasen üblicherweise nicht unterkühlen lassen.

Daß die hier untersuchten DSC-Signale reproduzierbar sind, wird durch mehrfaches Aufheizen und Abkühlen der Substanzen belegt, wobei die DSC-Diagramme immer wieder die gleichen Signale zeigen. Die kleinen endothermen Signale bei ca. 23°C sind gerätespezifisch und nicht substanzbedingt.

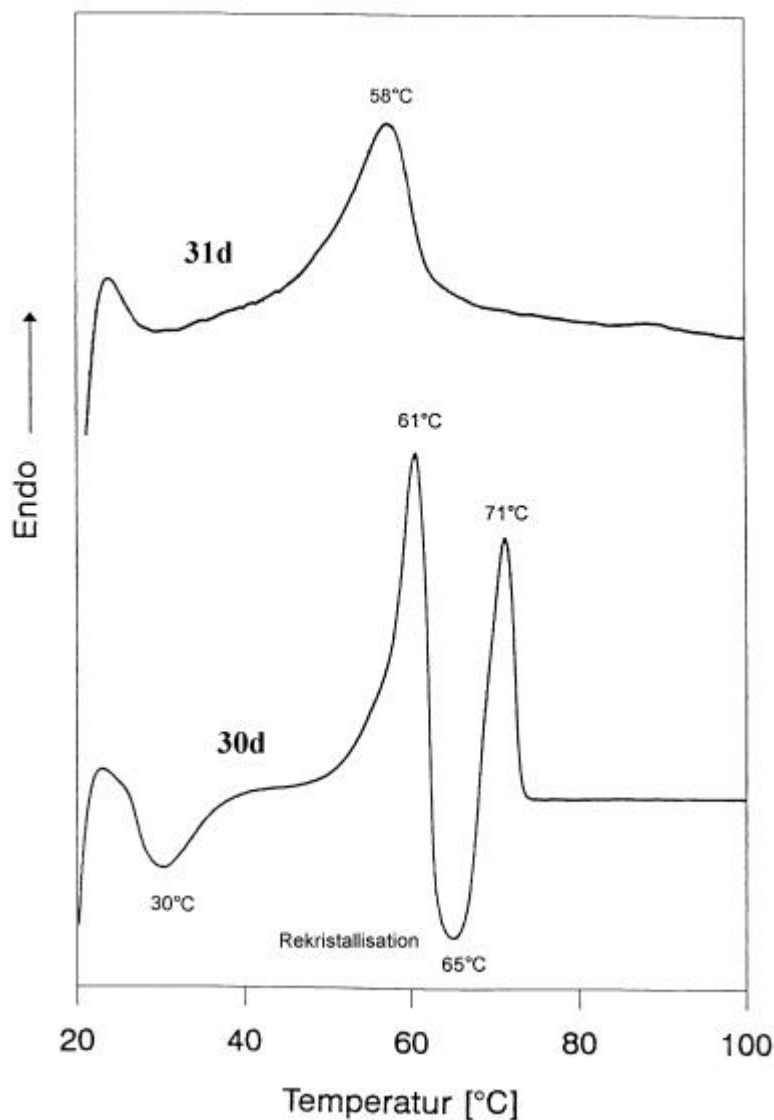


Abb. 6: DSC-Diagramme der Difluorverbindung **30d** und des Polyetherketons **31d** mit n-Hexadecoxy-Seitenketten (Aufheizrate 10°C/min)

Wie aus Tab. 9 zu erkennen ist, nehmen die Schmelzpunkte der Difluoride **30a-d** und der Polykondensate **31c,d**, **32c,d** und **33c,d** mit steigender Länge der Seitenketten ab, während die Polykondensate mit $m = 3$ (**a**) und $m = 6$ (**b**) amorph sind. Die in Abb. 7 dargestellten Verläufe der Temperaturabnahme zeigen deutlich, daß sich die Schmelzpunkte der Polyether-

ketone mit $m = 10$ (**c**) und $m = 16$ (**d**) trotz der unterschiedlichen Bisphenol-Einheiten in der gleichen Größenordnung bewegen, wie die der entsprechenden Difluoride. Der Grund dafür, daß nur die Polykondensate mit den langen Seitenketten kristallin sind, ist bisher noch nicht geklärt. Eine reine Seitenkettenkristallinität ist fast auszuschließen, da mit steigender Seitenkettenlänge die Schmelzpunkte der Polymere ebenfalls steigen sollten, was aber nicht der Fall ist. Die Schmelzpunkte der Difluoride und der Polyetherketone sinken mit steigender Länge der Seitenkette, was der Theorie des steigenden Entropiegewinnes^{20a)} (ΔS) mit steigender Seitenkettenlänge entspricht.

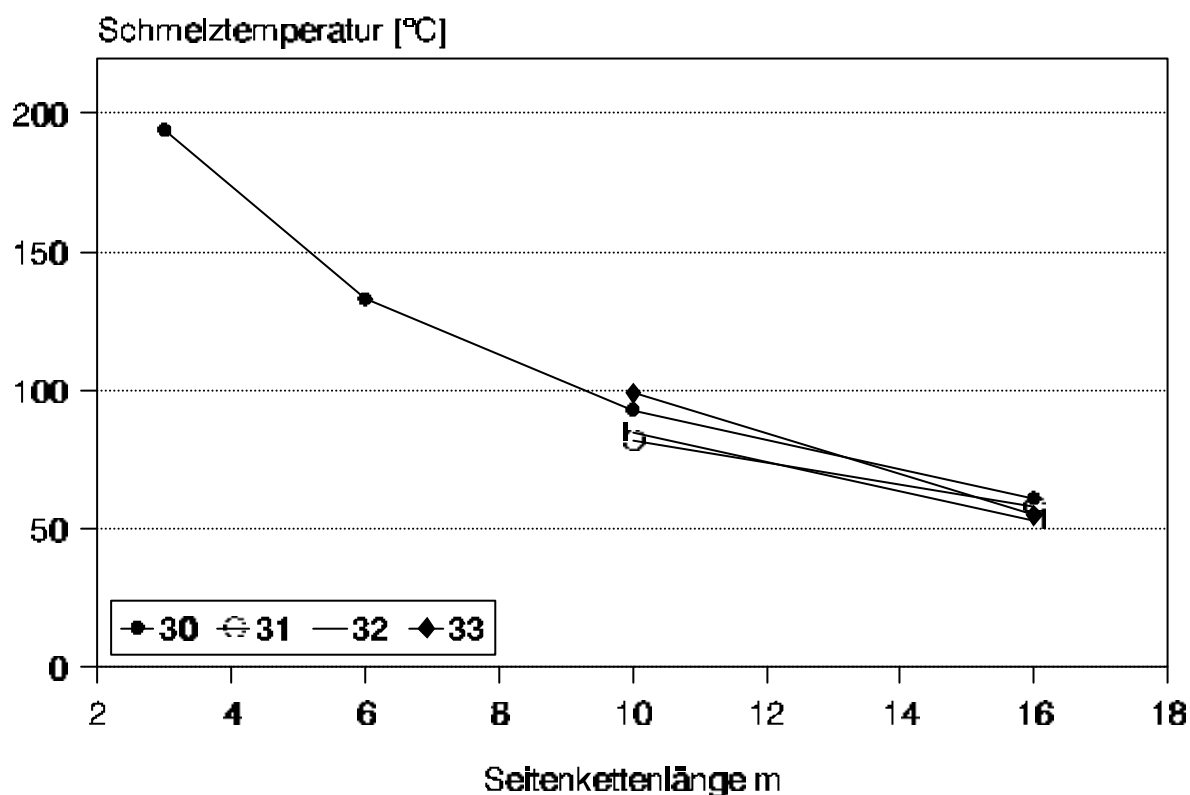
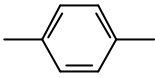
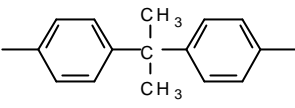
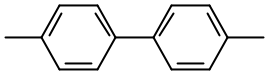


Abb. 7: Schmelzpunkte der Difluoride **30a-d** und der Polykondensate **31c,d**, **32c,d** und **33c,d** nach DSC

Thermogravimetrische Untersuchungen an Luft bei einer Aufheizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ergeben, daß die Zersetzung der Polykondensate zwischen 320°C und 340°C beginnt (Tab. 10). Aus der Gewichtsabnahme lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf definierte Abspaltungen oder die Zersetzungswegen schließen.

Ebenfalls in Tab. 10 sind die inhärenten Viskositäten (η_{inh}) der Polyetherketone dargestellt. Die Messungen erfolgten mit einem Ostwald Viskosimeter bei 20°C mit Chloroform als Lösungsmittel und einer Polykondensat-Konzentration von 0.5 g/dl . Die inh. Viskositäten liegen im Bereich von 0.26 und 0.59 dl/g , es läßt sich allerdings keine Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge oder den eingebauten Bisphenol-Einheiten erkennen.

Tab. 10: Zersetzungstemperaturen $T_{\text{Zers.}}$ [$^{\circ}\text{C}$] und inh. Viskositäten η_{inh} [dl/g] der Polyetherketone **31-33a-d** bei 20°C in CHCl_3 mit 0.5 g/dl

Nr.		31		32		33	
Ar							
	m	$T_{\text{Zers.}}$	η_{inh}	$T_{\text{Zers.}}$	η_{inh}	$T_{\text{Zers.}}$	η_{inh}
a	3	340	0.31	340	0.42	320	0.46
b	6	320	0.47	320	0.34	320	0.59
c	10	330	0.26	320	0.40	320	0.38
d	16	340	0.57	340	0.42	320	0.33

Die Untersuchung der Löslichkeiten der Polykondensate zeigt, daß sie erwartungsgemäß in Wasser, Alkoholen, Aceton, aliph. und arom. Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. In halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorethan sowie den polaren, nicht protonierenden Lösungsmitteln THF, DMF, DMSO, DMAc, Sulfolan und NMP sind die Polyetherketone dagegen gut löslich.

Aus 2 %igen Polykondensat-Lösungen in Chloroform lassen sich durch Verdunsten des Lösungsmittels in Petrischalen Polymer-Filme herstellen, die ein Gewicht von ca. 2 mg/cm² bei einer Schichtdicke von etwa 20 μm besitzen. Sämtliche Polykondensat-Filme sind mit einer Ausnahme klar, stabil und flexibel, sie besitzen die beige Eigenfarbe der Polyetherketone. Lediglich das Polykondensat **32a** mit n-Propyl-Seitenketten und Bisphenol A als Diolkomponente bildet einen klaren und durchsichtigen Film, der allerdings mechanisch nicht stabil ist.

Es läßt sich kein Zusammenhang zwischen der Filmstabilität und der Viskosität herstellen, denn mit einer inh. Viskosität von 0.42 dl/g liegt **32a** im mittleren Bereich der untersuchten Polyetherketone.

In Übereinstimmung mit dem Universal-Eichprinzip von Benoit⁴⁹⁾ und dem hydrodynamischen Knäuel-Volumen (1) wurden die absoluten Molekulargewichte \overline{M}_n und \overline{M}_w sowie die Mark-Houwink-Konstanten α und K einiger synthetisierter Polyetherketone mittels viskositätsgekoppelter GPC-Messungen bestimmt.

$$\log([\eta] * M) = a_0 + a_1 * V_e + a_2 * V_e^2 + \dots + a_n * V_e^n \quad (1)$$

- $[\eta]$ = Grenzviskosität
 M = abs. Molekulargewicht
 a_0, a_1, \dots, a_n = Systemspezifische Konstanten
 V_e = Elutionsvolumen

Aus Gleichung (1) folgt bei einem festgelegten Knäuelvolumen V_e , daß das Produkt $[\eta] * M$ konstant bleibt (2).

$$[\eta]_1 * M_1 = [\eta]_x * M_x \quad (V_{e,1}) = (V_{e,x}) \quad (2)$$

Es ergibt sich demnach eine lineare Beziehung zwischen dem Elutionsvolumen V_e und dem Logarithmus $\log M$, welches für sämtliche Polymere gilt und in Abb. 8⁵⁰⁾ dargestellt ist.

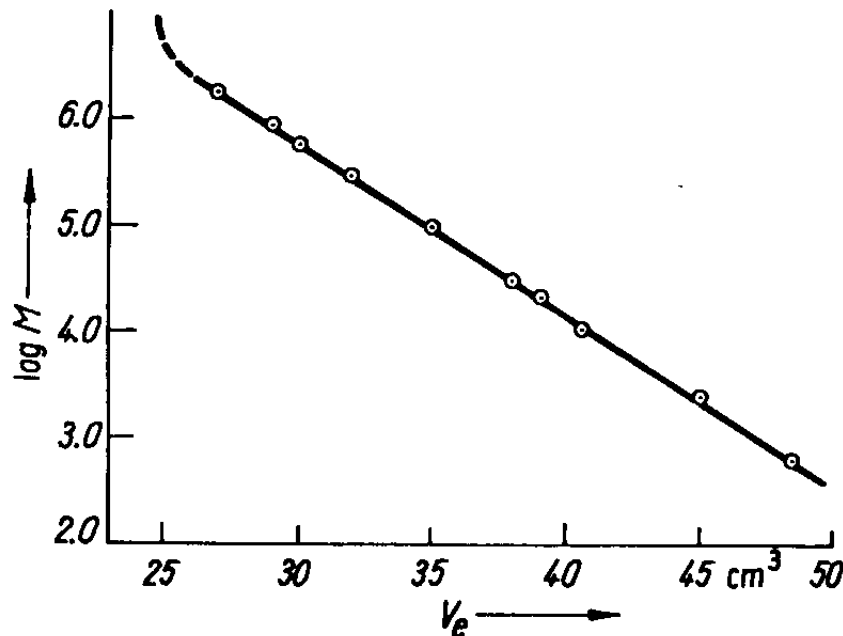


Abb. 8: GPC-Kalibrierungskurve⁵⁰⁾, Auftragung von $\log M$ gegen das Elutionsvolumen V_e nach Benoit⁴⁹⁾

Aus den Ergebnissen der GPC-Messungen ergeben sich nach einigen mathematischen Umformungen, die von verschiedenen Autoren⁵⁰⁻⁵³⁾ detailliert beschrieben sind, aus der Auf-

tragung $d m/d [\log M]$ gegen $\log M$ die Molmassen \overline{M}_n , \overline{M}_w , und \overline{M}_z . In Abb. 9 ist dies am Beispiel des Polyetherketons **31b** dargestellt. Dabei ist m die Masse des eluierten Polykondensates und $\log M$ der Logarithmus der Molmasse.

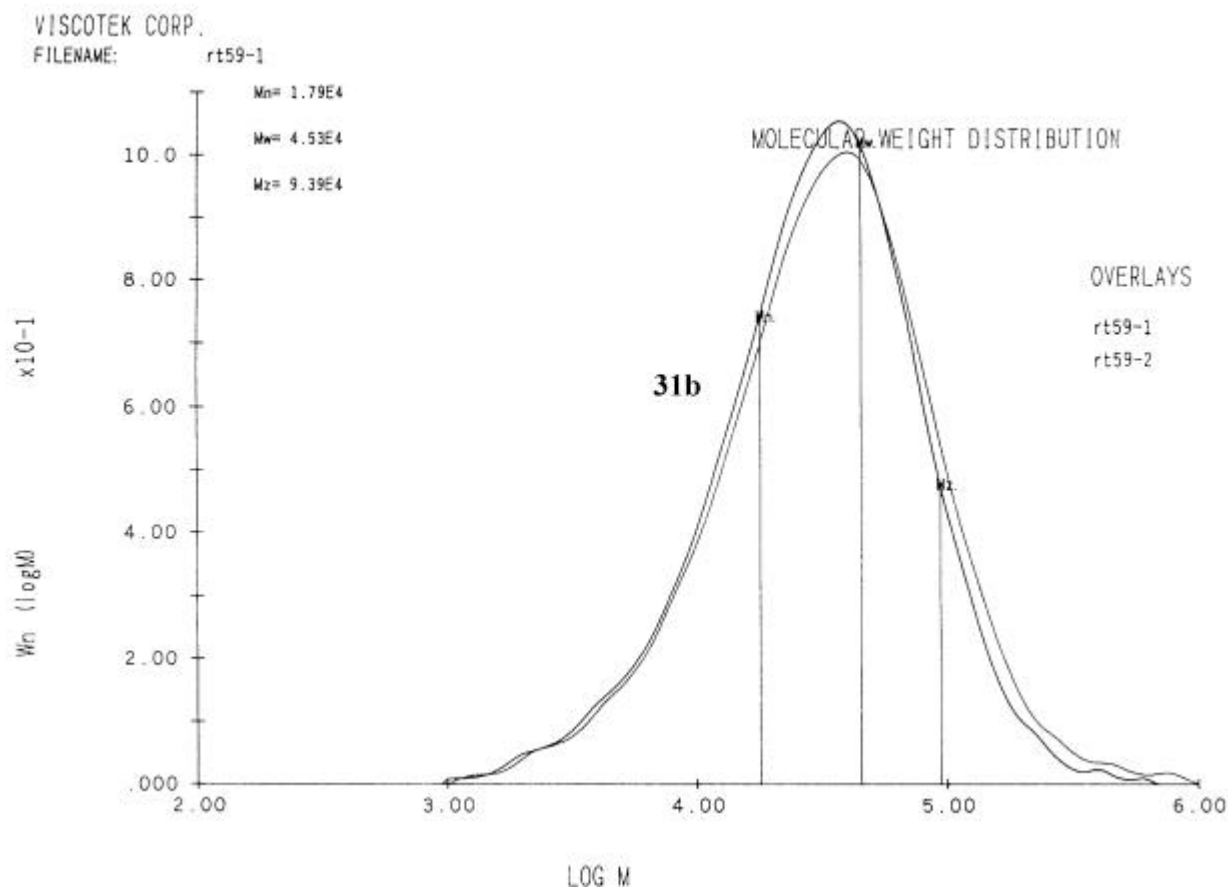


Abb. 9: Auftragung von $d m/d [\log M]$ gegen $\log M$ von **31b** mit den aus den GPC-Messungen ermittelten Molmassen \overline{M}_n , \overline{M}_w und \overline{M}_z .
 \overline{M}_n = Zahlenmittel-Molekulargewicht
 \overline{M}_w = Gewichtsmittel-Molekulargewicht
 \overline{M}_z = Zentrifugemittel-Molekulargewicht

Die Ergebnisse⁵⁴⁾ der durchgeführten GPC-Messungen sind in Tab. 11 detailliert aufgeführt. Die untersuchten Polykondensate besitzen Zahlenmittel-Molekulargewichte (\overline{M}_n) von 10 200 (**33d**) bis 18 800 (**31b**) und Gewichtsmittel-Molekulargewichte (\overline{M}_w) von 27 800 (**33a**) bis 65 400 (**33b**). Daraus ergibt sich, daß im Zahlenmittel zwischen 10.2 (**33d**) und 29.2 (**31a**) Monomer-Einheiten und im Gewichtsmittel 27.8 (**33d**) bis 91.0 (**33b**) Monomer-Einheiten miteinander verknüpft worden sind.

Aus dem Quotienten $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ergibt sich die Breite der Molekulargewichtsverteilung. Daraus läßt sich die Uneinheitlichkeit U nach $U = (\overline{M}_w / \overline{M}_n) - 1$ berechnen. Die Uneinheitlichkeiten der untersuchten Polyetherketone liegen im Bereich von 1.44 (**33a**) bis 3.26 (**33b**) und befinden sich damit im für Polykondensationen üblichen Bereich^{17,18,37,38}.

Tab. 11: Ergebnisse⁵⁴⁾ der GPC-Messungen einiger Polyetherketone nach dem Universal-Eichprinzip von Benoit⁴⁹⁾

	m		31	32	33
a	3	\bar{M}_n			11 700
		\bar{M}_w			28 500
		M_{mon}			634.73
		$(\bar{M}_w / \bar{M}_n) - 1$			1.44
		α			0.461
		$\lg K$			-2.48
b	6	\bar{M}_n	18 800	14 500	15 300
		\bar{M}_w	48 200	38 000	65 400
		M_{mon}	642.79	760.97	718.88
		$(\bar{M}_w / \bar{M}_n) - 1$	1.56	1.63	3.26
		α	0.493	0.523	0.504
		$\lg K$	-2.76	-2.92	-2.67
c	10	\bar{M}_n			11 800
		\bar{M}_w			44 000
		M_{mon}			831.11
		$(\bar{M}_w / \bar{M}_n) - 1$			2.69
		α			0.506
		$\lg K$			-2.74
d	16	\bar{M}_n			10 200
		\bar{M}_w			27 800
		M_{mon}			999.43
		$(\bar{M}_w / \bar{M}_n) - 1$			1.74
		α			0.516
		$\lg K$			-2.79

2.2.3 Kraftfeld-Berechnung zur Geometrie des naphthalinhaltigen Polyetherketons **32b**

Neben den bisherigen Untersuchungen ist die Berechnung der dreiminensionalen Struktur der naphthalinhaltigen Polyetherketone ebenfalls von Interesse. Dazu wurde beispielhaft die Molekülgeometrie einer Struktureinheit des Polykondensates **32b** mit Hilfe der MMX Kraftfeld-Berechnungen⁵⁵⁾, basierend auf dem MM2 Kraftfeld-Programm⁵⁶⁻⁵⁷⁾, mit dem Programmpaket PCMODEL 2 berechnet⁵⁸⁾.

Bei Molekülen dieser Größenordnung mit 109 Atomen je Struktureinheit lagen die Vorteile der Bestimmung der Molekülgeometrie mittels Kraftfeldkonstanten gegenüber ab initio-Berechnungen oder semiempirischen Methoden in der größeren Geschwindigkeit bei einer recht präzisen Voraussage der Struktur. Dieser Vorteil wurde aber mittlerweile durch die rasante Weiterentwicklung von Hard- und Software egalisiert. Voraussetzung für die Kraftfeld-Berechnungen ist allerdings, daß eine genaue Parameterisierung der verwendeten und zu berechnenden Molekülbestandteile stattgefunden hat. Diese Bedingung wird durch die Anwesenheit der aromatischen Systeme in der Hauptkette erfüllt.

Aus dem in Abb. 10 dargestellten Ergebnis der Kraftfeld-Berechnung von **32b** ist zu erkennen, daß sich die aromatischen Ringe der Hauptkette in einer Linie spiralförmig hintereinander reihen und jeweils um 60 - 70° gegeneinander verdreht sind. Die Sauerstoffatome der Ketogruppen heben sich in entgegengesetzter Richtung aus der Naphthalinebene heraus. Beide Hexoxy-Seitenketten stehen gestreckt in einem Winkel von etwa 40° von der Hauptkette ab. Auffällig ist dabei, daß ihre Streckrichtung nur wenig aus der Ebene der Naphthalinringe herausragt. Aus dieser Anordnung läßt sich der Eindruck gewinnen, als ob sich die Hexoxy-Seitenketten parallel zur aromatischen Hauptkette anordneten. Mit diesen Ergebnissen ist auch das Fehlen von flüssigkristallinen Eigenschaften zu erklären, denn dazu wäre eine flache Struktur des Molekül notwendig.

Es muß an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen werden, daß bei diesen Berechnungen einige Näherungen gemacht wurden. So wird bei der MMX-Methode der gasförmige Idealzustand berechnet, während es sich bei dem Polykondensat natürlich um einen Feststoff handelt. Desweiteren wurde nur eine Struktureinheit und nicht der ganze Polymerstrang berechnet, der nach den GPC-Messungen im Zahlenmittel aus ca. 20 Struktureinheiten aufgebaut ist. Ebenfalls berücksichtigt diese Methode nicht die Einflüsse der anderen Polymerketten in der räumlichen Umgebung auf die betrachtete Struktureinheit. Weiterhin kann mit der MMX-Methode kein Einblick in die Sekundärstruktur der Kette gewonnen werden. Es läßt sich auch keine Aussage darüber machen, ob die Polykondensat-Kette in einer Helix, einem Knäuel oder mit anderen Ketten in einem Kristall erstarrt ist.

Durch Röntgenexperimente wäre es möglich, weitere Erkenntnisse über die Struktur der Polykondensate zu gewinnen.

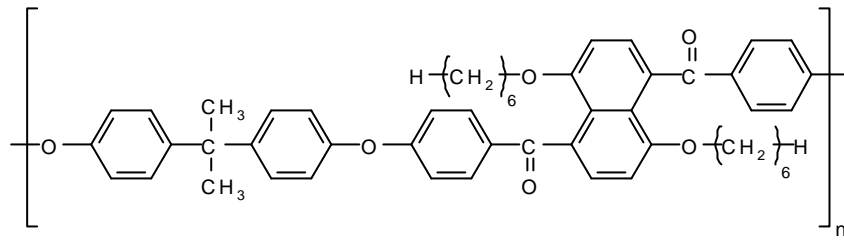
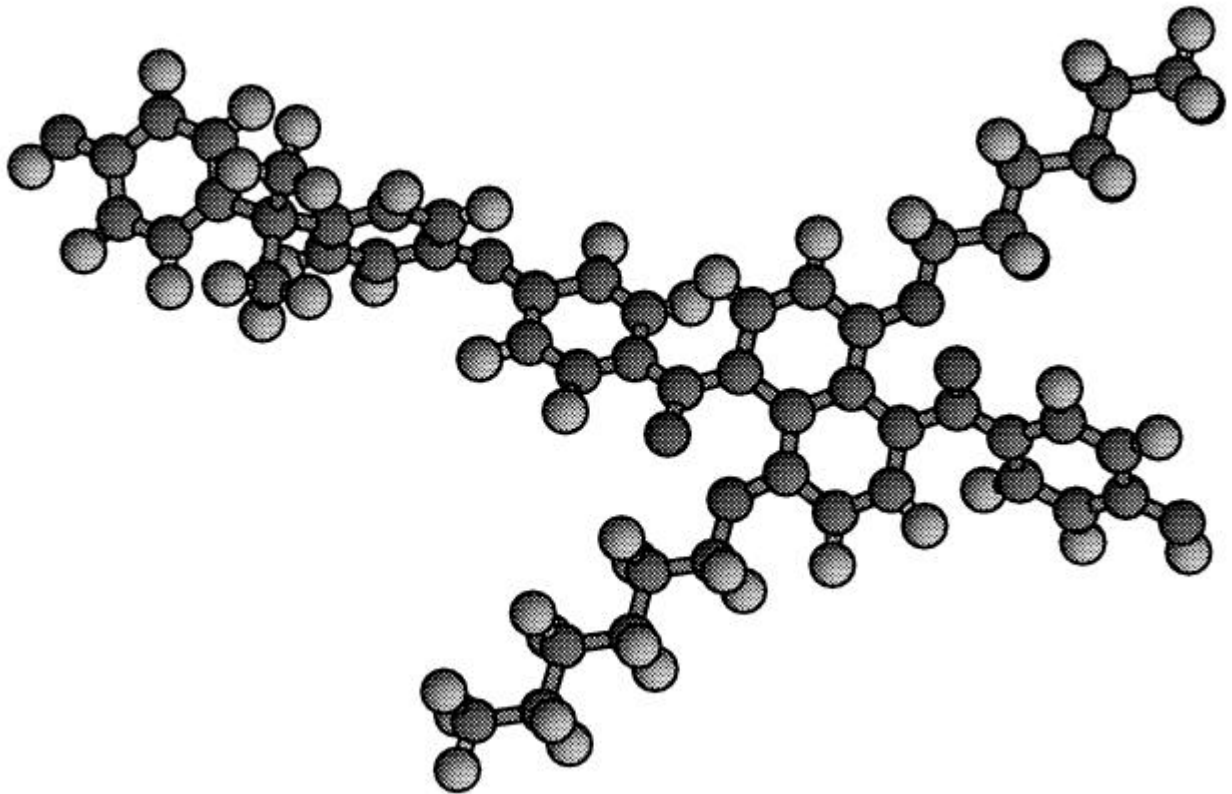
**32b**

Abb. 10: Visualisierung einer durch MMX-Berechnung energieminierten Konformation von **32b**

3 Modifizierung des Polyaryletheretherketonketons PEEKK (4)

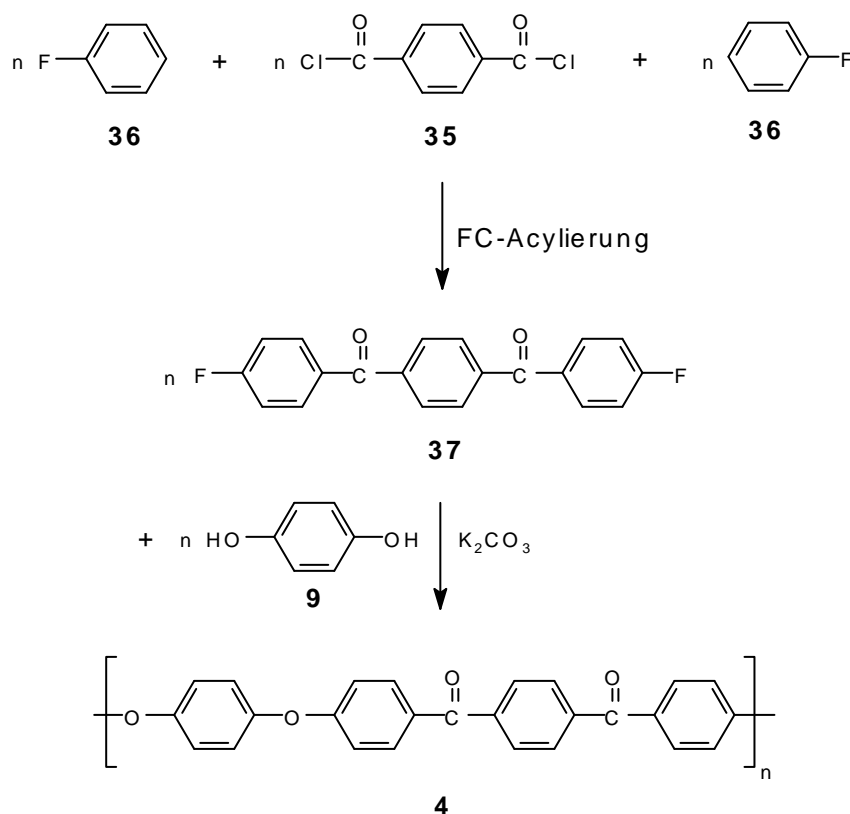
3.1 Allgemeines

Das Polyaryletheretherketonketon PEEKK (4) gehört zur Gruppe der Hochleistungspolymere, die sich durch ihre hohe Chemikalienresistenz und Thermostabilität auszeichnen¹⁻⁴). So ist das thermoplastische, teilkristalline Material für Gebrauchstemperaturen bis 260°C, kurzfristig bis 320°C, geeignet. Die Verarbeitungstemperatur im Spritzgußverfahren von 400°C wird gut verkraftet⁵⁹). Die Glasübergangstemperatur (T_g) von 4 liegt bei 160°C⁶⁰).

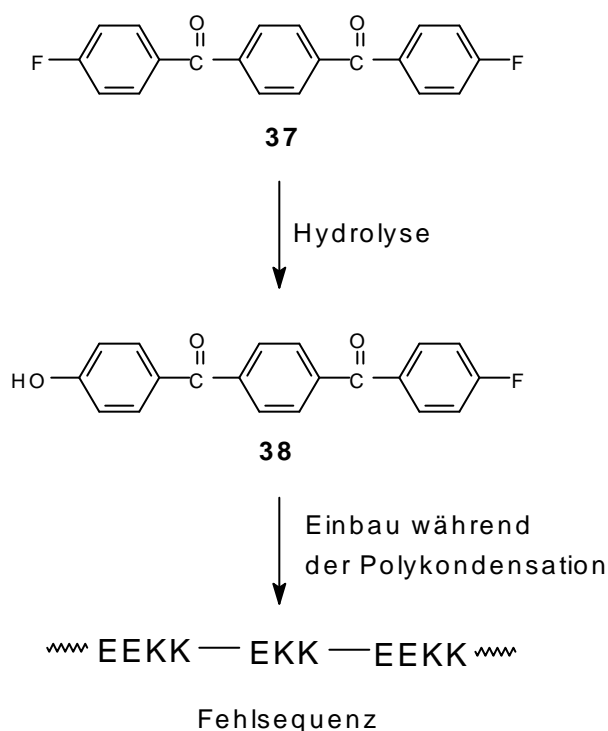
Die gute Chemikalienresistenz des PEEKKs (4) äußert sich zum einen in der Hydrolysebeständigkeit selbst bei hohen Temperaturen und zum anderen darin, daß es nur in wasserfreier Trifluormethansulfonsäure und in konz. Schwefelsäure sowie in heißem Diphenylsulfon, Sulfolan und cyclischen Harnstoffen löslich ist^{3,4,22,60}).

Diese Eigenschaften sind im wesentlichen auf die chemische Struktur, in der die Arylringe paraständig jeweils über 2 Sauerstoff- und 2 Carbonylbrücken miteinander verknüpft sind, zurückzuführen.

Die Synthese des PEEKKs (4) erfolgt durch die nucleophile aromatische Substitution des aus Terephthalsäuredichlorid (35) und Fluorbenzol (36) in einer FC-Acylierung hergestellten 1,4-Bis-(4'-fluorbenzoyl)-benzols (37) mit Hydrochinon (9) in Diphenylsulfon als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base.



Die für die Reaktionen und Untersuchungen der vorliegenden Arbeit verwendete Materialprobe besitzt eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 176°C . Durch Schmelzrheologie wurden mittlere Molmassen von $\overline{M}_n \sim 20\,000$ und $\overline{M}_w \sim 54\,000$ bei einer Uneinheitlichkeit ($(\overline{M}_w/\overline{M}_n)-1$) von ~ 1.7 ermittelt⁶¹. (Eine Struktureinheit besitzt dabei eine Masse von $M_{\text{mon}} = 392.4$.) Eine Besonderheit dieser Materialprobe liegt in der Anwesenheit von 10 - 11 % Fehlsequenzen, die durch die partielle Hydrolyse des 1,4-Bis-(4'-fluorbenzoyl)-benzols (**37**) zu 1-(4'-Hydroxybenzoyl)-4-(4''-fluorbenzoyl)-benzol (**38**) und dem anschließenden Einbau während der Polykondensation entstanden sind⁶¹. Dadurch befinden sich in der PEEKK-Hauptkette EKK-Fehlsequenzen, die bei den spektroskopischen Untersuchungen der daraus synthetisierten Produkte zusätzliche Signale oder eine Signalverbreiterung bewirken.



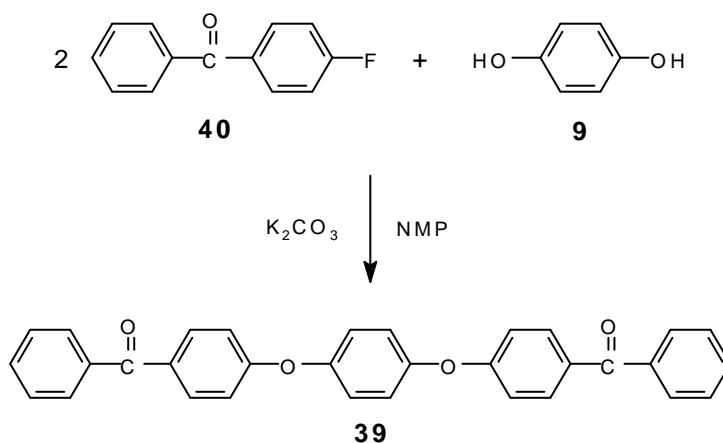
Die Sulfonierung der über Ethergruppen verbundenen Aromaten ist die einzige bisher bekannte Methode, PEEKKe chemisch zu modifizieren, ohne die Hauptkette abzubauen oder einen Teil der sp^2 -hybridisierten PEEKK-Kohlenstoffatome in eine andere Hybridisierungsform zu überführen. Dazu wurde das PEEKK mit 98 %iger Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure als Reagenz und Reaktionsmedium bei z. T. erhöhten Temperaturen umgesetzt^{21,22}. Auf diese ersten Vorarbeiten wurden die weiteren Reaktionen und Untersuchungen aufgebaut.

3.2 Niedermolekulare Modellverbindungen

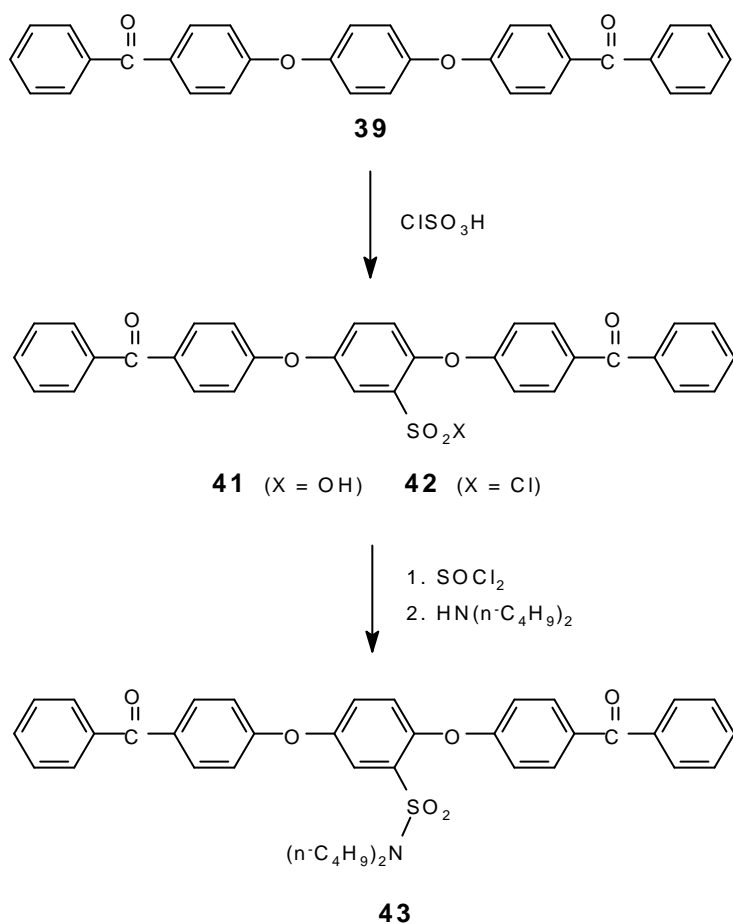
Um die Spektren der PEEKK-Derivate interpretieren zu können, wurden Modellverbindungen, die Ausschnitte aus dem PEEKK und den geplanten Derivaten darstellen, synthetisiert und charakterisiert. Da die Sulfonierungen an den etherverknüpften Aromaten stattfinden, bieten sich 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (**39**) und dessen Folgeprodukte als Modellmoleküle an. Größere Ausschnitte aus der PEEKK-Kette bringen schon wieder Nachteile wie schlechtere Löslichkeit mit sich.

3.2.1 Synthese der Modellverbindungen

Analog zur Synthesemethode von Kricheldorf und Delius¹⁹⁾ ergab der nucleophile Angriff von Hydrochinon (**9**) auf 4-Fluorbenzophenon (**40**) mit K_2CO_3 als Base in NMP bei 200°C die Modellverbindung 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (**39**) in 77 %iger Ausbeute. Die perlmuttartig schimmernden Kristallplättchen besitzen einen Schmelzpunkt von 198 - 199°C. Bereits 1987 beschrieben Ueda und Sato⁶²⁾ eine Synthesemethode für **39** durch FC-Acylierung von Hydrochinondiphenylether mit Benzoesäure in 99 %iger Ausbeute und einem Schmelzpunkt von 199.5 - 200.5°C.



Die Sulfonierung von **39** erfolgte in Chlorsulfonsäure bei einer Reaktionstemperatur von -10°C bis 50°C. Durch Ausfällen in Eiswasser wurde in nahezu 100 %iger Ausbeute ein farbloses Produkt mit einem Schmelzpunkt von 74 - 75°C. Das Massenspektrum zeigt, daß es sich um ein Gemisch aus 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure (**41**) und 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure-chlorid (**42**) handelt. Das Produktgemisch wurde nicht weiter getrennt, sondern mit Thionylchlorid unter Rückfluß vollständig zu **42** chloriert und mit überschüssigem Di-n-butylamin bei Raumtemperatur zu 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-(N,N-di-n-butyl)-sulfonamid (**43**) umgesetzt.



3.2.2 Charakterisierung der Modellverbindungen

3.2.2.1 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (**39**)

Wie oben erwähnt, weicht der Schmelzpunkt von 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (**39**) mit 198 - 199°C nur unerheblich von dem von Ueda und Sato⁶²⁾ gemessenen Wert ab. Im Massenspektrum sind neben dem erwarteten M^+ -Signal bei $m/z = 470$ die typischen Aufspaltungsfragmente zu sehen. Die C,H-Elementaranalyse entspricht den berechneten Werten. Im IR-Spektrum sind die charakteristischen Carbonyl- und Ether-Banden neben den aromatischen C-H-Schwingungen zweifelsfrei zu identifizieren und weichen nur unbedeutend von den Werten von Ueda und Sato⁶²⁾ ab (Tab. 12).

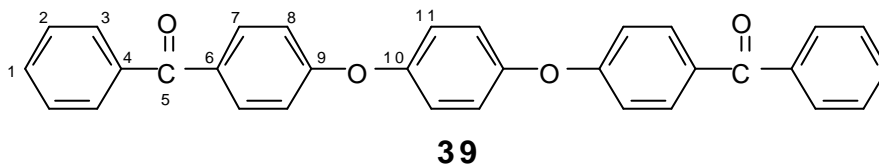
Tab. 12: Ausgewählte IR-Daten von **39**

IR (KBr) [cm^{-1}]		
	39	Lit. ⁶²⁾
C=O	1641	1640
C-O-C	1248	1240

NMR-Spektren können nur in deuteriertem 1,1,2,2-Tetrachlorethan aufgenommen werden, da **39** in allen sonst üblichen NMR-Lösungsmitteln bei Raumtemperatur unlöslich ist. Bei erhöhter Temperatur löst sich **39** zwar gut, es fällt aber beim Abkühlen schnell wieder kristallin aus. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die erwarteten Signale der aromatischen Protonen im Bereich von 7.05 bis 7.85 ppm abgebildet. Die Verschiebungen, Multipletts und Kopplungskonstanten der einzelnen Protonen entsprechen den nach Literaturdaten^{45,46)} berechneten Werten. Da in der Struktur von **39** mehrere Symmetrieelemente enthalten sind, werden nur 6 unterschiedliche Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum abgebildet (Tab. 13).

Tab. 13: ^1H -NMR-Daten von **39** im Vergleich mit berechneten Werten^{45,46)}

Protonen	39				Berechnete Werte	
	δ [ppm]	Multiplizität	3J [Hz]	4J [Hz]	δ [ppm]	Multiplizität
1	7.60	t	7.32		7.48	tt
2	7.49	t	7.31		7.39	td
3	7.77	dd	7.70	1.39	7.73	dd
7	7.84	d	8.71		7.68	d
8	7.08	d	8.71		7.10	d
11	7.16	s			6.92	s



Die Verschiebungen der Kohlenstoff-Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren entsprechen wiederum den nach Inkrementen^{46,47)} berechneten Werten. Im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum besitzen die Kopplungskonstanten die erwarteten Größenordnungen. Auch hier sind auf Grund der Symmetrieelemente nur 11 Kohlenstoffsignale dargestellt (Tab. 14).

Tab. 14: ^{13}C -NMR-Daten von **39** im Vergleich mit berechneten Werten^{46,47)}

Kohlenstoff-atom	39					Berechnete Werte	
	δ [ppm]	Multipl.	1J [Hz]	2J [Hz]	3J [Hz]	δ [ppm]	Multipl.
1	132.18	dt	161.34		7.65	132.2	dt
2	128.17	dd	163.03		7.46	128.2	dd
3	129.61	dt	162.62		7.07	130.1	dd
4	137.46	t			7.28	137.8	tt
5	195.30	q			3.71	195.2	q
6	131.62	t			7.28	130.9	tt
7	132.37	dd	162.58		7.38	130.4	ddd
8	116.79	dd	163.05		4.55	117.0	ddd
9	161.41	tt		3.11	9.81	159.8	tt
10	151.67	tt		3.00	5.95	149.2	tt
11	121.61	dt	163.30	1.56		117.6	ddd

3.2.2.2 Gemisch aus 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure (**41**) und 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure-chlorid (**42**)

Bei den farblosen Kristallen handelt es sich um ein Gemisch aus 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure (**41**) und 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure-chlorid (**42**), wie das Massenspektrum eindeutig beweist. Hier sind beide M^+ -Signale zweifelsfrei nebeneinander zu erkennen, bei $m/z = 550$ für die Sulfonsäure **41** und bei $m/z = 569$ und 570 für das Sulfonsäurechlorid **42**. Werden die Signalintensitäten betrachtet, so überwiegt das Säurechlorid **42** mit 13 % ($m/z = 570$) und 22 % ($m/z = 568$) ganz erheblich gegenüber der hydrolysierten Form **41** mit 6 % ($m/z = 550$) im Produktgemisch. Es kann also davon ausgegangen werden, daß bei der Sulfochlorierung das Sulfonsäurechlorid **42** entstanden ist, welches durch Hydrolyse bei der Aufarbeitung und unvollständige Chlorierung mit der Sulfonsäure **41** verunreinigt ist. Das Doppelsignal des Säurechlorides **42** wird durch die Isotopenverteilung von Chlor mit 34.97 (75.77 %) und 36.97 (24.23 %) hervorgerufen. Da Chlor im Massenspektrometer sehr schnell, ebenso wie die Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäurechlorid-Gruppe, abgespalten wird, ist dieser Effekt nur noch bei der Abspaltung einer Phenylgruppe ($m/z = 493$ und 491) zu erkennen. Neben diesen Signalen sind im Massenspektrum noch die Fragmente einer Reihe von Bruchstücken der Aromatenkette zu erkennen, wie dies auszugsweise in Tab. 15 dargestellt ist.

Tab. 15: Auszug aus dem Massenspektrum des Gemisches von **41** und **42**

Massensignal [m/z]	rel. Signalintensität [%]	Fragment
570 / 568	13 / 22	M ⁺ (42)
550	6	M ⁺ (41)
517	10	M ⁺ (42) -Cl -O
493 / 491	20 / 30	M ⁺ (42) -C ₆ H ₅
473	30	M ⁺ (41) -C ₆ H ₅
469	78	M ⁺ (42) -SO ₂ Cl; M ⁺ (41) -SO ₃ H
392	46	C ₆ H ₅ -CO-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₃ -O-C ₆ H ₄ -CO

Eine korrekte C,H-Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. Dies ist auf den Anteil an **41** und den hohen Aromatenanteil im Molekül sowie auf die Anwesenheit von Schwefel und Chlor zurückzuführen, die sich störend auf die Verbrennung und auf die Mengenbestimmung auswirkt. Für Kohlenstoff wurde ein Gehalt von 64.98 % (ber. 67.55 %) und für Wasserstoff von 3.67 % (ber. 3.72 %) ermittelt.

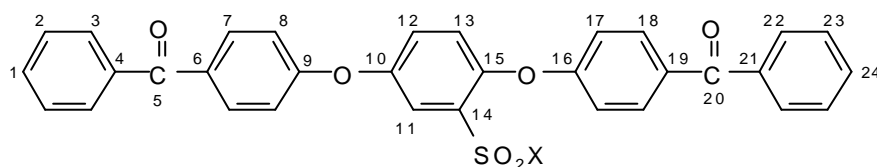
Das IR-Spektrum beinhaltet nur eine sehr schwache OH-Bande im Bereich von 3600 bis 3200 cm⁻¹. Dies bestätigt die Ergebnisse des Massenspektrums, daß nur ein geringer Teil des Produktgemisches aus der Sulfonsäurekomponente **41** besteht. Der Einbau der Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäurechlorid-Gruppe wird ganz eindeutig durch die asymmetrischen SO₂-Stretchschwingungen bei 1405, 1395 und 1367 cm⁻¹ sowie durch die symmetrische SO₂-Stretchschwingung bei 1160 cm⁻¹ bestätigt^{45,63,64}). Desweiteren enthält das IR-Spektrum noch die charakteristischen Banden der arom. CH-Valenzschwingungen bei 3055 und 3015 cm⁻¹ sowie die Keton-Bande bei 1644 cm⁻¹. Die C=C-Valenzschwingungen liegen bei 1585 und 1462 cm⁻¹, während die Ether-Banden bei 1268, 1250, 1215 und 1045 cm⁻¹ in Erscheinung treten.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind einige deutliche Unterschiede zu dem Spektrum der reinen Hauptketten-Modellverbindung **39** zu erkennen. Die zu beobachtende Signalverbreiterung ist auf den geringen Anteil der Sulfonsäurekomponente **41** in dem Produkt zurückzuführen. Die außen liegenden Protonen 1, 2, 3, 7, 18, 22, 23 und 24 haben sich in ihren Verschiebungen und Kopplungskonstanten kaum verändert, wohingegen bei den Protonen 8 und 17 schon deutliche Unterschiede zu **39** zu erkennen sind. Die Signale dieser beiden Protonen liegen schon nicht mehr genau aufeinander, sondern bei 7.20 und 7.23 ppm. Eine Zuordnung ist nicht mit letzter Sicherheit möglich. Es kann nicht geklärt werden, ob diese Verschiebungsdifferenzen durch die Stellung der Sulfonsäurechlorid-Gruppe am Nachbararomaten, durch H-Brückenbindungen zu den Sauerstoffatomen, durch Anisotropieeffekte der Sulfonsäurechlorid-Gruppe oder durch eine Kombination dieser Effekte hervorgerufen wird. Unter Berücksichtigung einer persönlichen Mitteilung von F. Osan⁶¹), die sich auf das sulfonierte PEEKK be-

zieht, erscheinen die Protonen 17 bei 7.20 ppm und die Protonen 8 etwas weiter tieffeldverschoben bei 7.23 ppm. Die Lage der Protonen 11, 12 und 13 wird natürlich stark durch die SO₂Cl-Gruppe beeinflusst (Tab. 16). Die Verschiebungen der einzelnen Protonen entspricht jeweils den nach Inkrementen^{45,46)} berechneten Werten.

Tab. 16: ¹H-NMR-Daten von **42** im Vergleich zu **39** und berechneten Werten^{45,46)};
 δ [ppm], ν [Hz]

Protonen	42				39				Ber. Werte
	δ	Multipl.	3J	4J	δ	Multipl.	3J	4J	δ
1 / 24	7.59	tt	7.02	1.04	7.60	t	7.32		7.48
2 / 23	7.48	t	7.32		7.49	t	7.31		7.39
3 / 22	7.78	d	6.84		7.77	dd	7.70	1.39	7.73
7 / 18	7.88	dd	8.68	3.62	7.84	d	8.71		7.68
8	7.23	d	7.95		7.08	d	8.71		7.10
17	7.20	d	8.77						7.10
11	7.76	d		5.33	7.16	s			7.56
12	7.42	dd	9.33	3.22					7.28
13	7.10	d	8.72						7.18



41 (X = OH) **42** (X = Cl)

Durch den Einbau der Sulfonsäurechlorid-Gruppe haben sich die Verschiebungen der Kohlenstoffkerne im ¹³C-NMR-Spektrum gegenüber Verbindung **39** erwartungsgemäß zum Teil stark verändert. Auffällig ist, daß mit Ausnahme der Keton-Kohlenstoffkerne C-5 und C-19 bei 195.0 ppm, jeder Kohlenstoffkern ein eigenes Signal ergibt. Dabei sind die einzelnen Kohlenstoffe in den Paaren C-1/C-24, C-2/C-23, C-3/C-22 und C-4/C-21 der außen liegenden Aromaten allerdings nicht eindeutig aufzuschlüsseln. Die Kohlenstoffkerne C-6 - C-19 sind dagegen den anderen Signalen zweifelsfrei zuzuordnen. Wiederum entsprechen die einzelnen Verschiebungen den nach Inkrementen^{46,47)} berechneten Werten. Nur die Lagen der Kohlenstoffkerne C-11 - C-15 weichen um bis zu 4.1 ppm von theoretisch zu erwarteten Werten ab. Die Lage ausgewählter Kohlenstoffe ist in Tab. 17 dargestellt.

Tab. 17: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten von **42** im Vergleich mit berechneten Werten^{46,47)}

Kohlenstoff- atome	42					Ber. Werte	
	δ [ppm]	Multipl.	1J [Hz]	2J [Hz]	3J [Hz]	δ [ppm]	Multipl.
8	118.46	dd	163.79	4.44		117.	ddd
9	158.91	tt		3.38	10.13	159.8	tt
10	151.21	dt		4.18	10.14	151.2	dt
11	119.98	dd	169.86		5.31	115.9	ddd
12	127.87	dd	165.68		5.74	124.4	ddd
13	122.26	d	167.24			118.8	ddd
14	135.47	dd		2.14	7.51	133.2	dd
15	149.90	ddd		2.69	10.09 / 7.55	147.5	ddd
16	159.64	tt		3.24	9.98	159.8	tt
17	117.63	dd	163.16	4.52		117.0	ddd

3.2.2.3 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-(N,N-di-n-butyl)-sulfonamid (**43**)

Der Schmelzpunkt des Sulfonamides **43** liegt bei 75 - 76°C. Die C,H,N-Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein.

Im Massenspektrum ist das M^+ -Signal bei $m/z = 661$ mit einer rel. Intensität von 1.2 % nur schwach zu erkennen. Ein Abbau der Sulfonamid-Seitenkette ist deutlich zu identifizieren, ebenso wie der Abbau der ether- und keton-verknüpften Aromatenkette. Die weiteren Fragmentensignale lassen sich ebenfalls eindeutig den Molekülbruchstücken zuordnen, wie an ausgewählten Beispielen in Tab. 18 zu sehen ist.

Tab. 18: Ausgewählte MS-Signale von **43**

m / z	rel. Signalintensität [%]	Fragmente
661	1.2	M^+
616	54.9	$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_9$
533	13.4	$\text{M}^+ - \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$
469	3.7	$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$
392	8.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$
288	4.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_3\text{-O}^+$
194	15.9	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-SO-NC}_4\text{H}_9^+$
181	8.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_4^+$

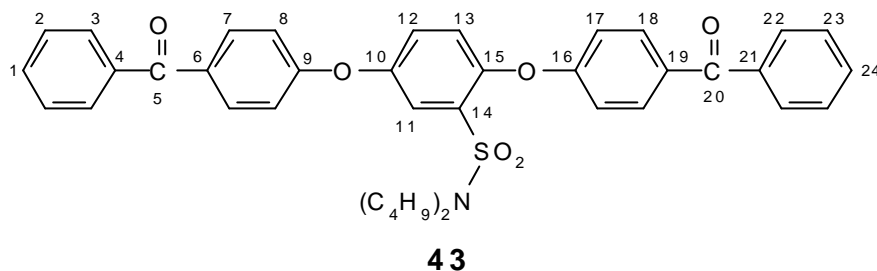
Im IR-Spektrum von **43** sind aliphatischen CH-Valenzschwingungen bei 2961, 2935 und 2879 cm^{-1} gegenüber dem Spektrum des Sulfonsäurechlorides **42** durch den Einbau des Di-n-butylamins dazugekommen, ebenso wie die aliph. CH-Deformschwingungen bei 1473, 1449, 1417 und 1402 cm^{-1} . Ansonsten ist das IR-Spektrum nahezu deckungsgleich mit dem der Vorstufe **42**. Markant sind noch die Banden der C=O-Schwingung bei 1648 cm^{-1} , der C=C-Valenzschwingung bei 1598 cm^{-1} und der C-O-C-Valenzschwingung bei 1225 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die erwarteten Signale der aliphatischen Butyl-Gruppen von 0.88 ppm (CH_3 , t) bis 3.28 ppm (N-CH_2 , t). Die aromatischen Protonen H1 - H3 und H22 - H24 der beiden äußeren Ringe resonieren im gleichen Bereich wie im Sulfonsäurechlorid **42**. Die Wirkung der veränderten Seitenkette ist dagegen bei einigen anderen Protonen deutlich festzustellen. Insbesondere das dem Sulfonamidrest para-ständige Proton H12 wird um 0.16 ppm auf 7.26 ppm hochfeldverschoben. Die ortho-Protonen der beiden Nachbararomaten H8 und H17 werden ebenfalls um 0.11 ppm auf 7.09 ppm hochfeldverschoben.

Tab. 19: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **43** im Vergleich mit **42** und berechneten Werten^{45,46}; δ [ppm], ν [Hz]

Protonen	43				42				Ber. Werte
	δ	Multipl.	3J	4J	δ	Multipl.	3J	4J	δ
7 / 18	7.83	dd	8.78	4.49	7.88	dd	8.68	3.62	7.68
8 / 17	7.09	d	9.00		7.23 (8)	d	7.95		7.10
					7.20 (17)	d	8.77		
11	7.80	s			7.76	d		5.33	7.58
12	7.26	dd	8.83	2.95	7.42	dd	9.33	3.22	7.28
13	7.06	d	7.97		7.10	d	8.72		7.18

Ähnliche Effekte sind auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **43** anzutreffen. Die Signale der äußeren Kohlenstoffkerne sind nahezu unverändert. Bei den Kohlenstoffkernen C-8 bis C-17 sind dagegen deutliche Verschiebungsdifferenzen durch die veränderte Seitenkette gegenüber **42** zu erkennen. Die Lage der Signale hat sich um bis zu 2.5 ppm zum hohen (C-11) oder zum tiefen Feld (C-12) verschoben. Zusätzlich sind noch die erwarteten Signale der Butyl-Kohlenstoffkerne zwischen 13.55 ppm (CH_3 , qtm) und 47.49 ppm (N-CH_2 , ttm) im Spektrum abgebildet.

Tab. 20: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten von **43** im Vergleich mit **42**

Kohlenstoffkerne	43						42	
	δ [ppm]	Multipl.	1J [Hz]	2J [Hz]	3J [Hz]	4J [Hz]	δ [ppm]	Multipl.
8	117.53	dd	163.13	4.54			118.46	dd
9	160.13	tt		3.31	10.03		158.91	tt
10	151.36	dt		3.95	10.07		151.21	dt
11	122.37	dd	167.83		5.15		119.98	dd
12	125.15	dd	166.21		6.10		127.87	dd
13	122.46	d	164.97				122.26	d
14	134.40	ddd		2.77	6.57	1.24	135.47	dd
15	148.95	ddd		3.11	9.83 / 8.18		149.90	ddd
16	160.57	tt		3.14	9.93		159.64	tt
17	117.11	dd	162.89	4.58			117.63	dd

Eine energieminierte Molekülgeometrie von **43** ist mit der MMX-Kraftfeldmethode⁵⁵⁾ berechnet worden. Das Ergebnis in Abb. 11 zeigt, daß die Aromatenkette nahezu linear gestreckt sein kann. Dabei betragen die Valenzwinkel zwischen den einzelnen Aromaten über die Ketonbrücken ca. 120° und über die Etherbrücke ca. 130° . Darüber hinaus sind die aromatischen Ringe auch gegeneinander verdreht. Die Dihedralwinkel betragen über die Ketonbrücken etwa 40° und über die Etherbrücken etwa 55° . Deutlich sind die n-Butylgruppen zu sehen, die sich nahezu rechtwinklig von der Aromatenreihe wegstrecken.

Ein Vergleich der Geometrie von **43**, die nach semiempirischen Methoden berechnet wurde, ist noch nicht realisiert. Auch wurde bislang keine Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen von **43** durchgeführt.

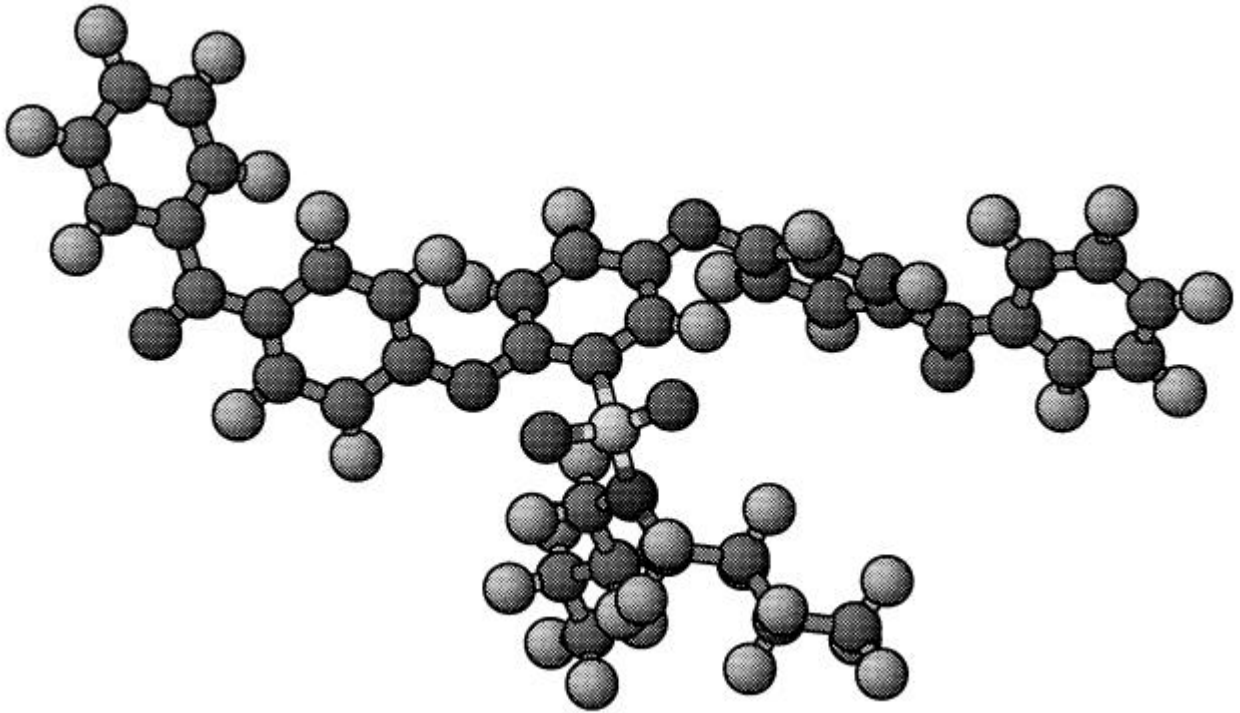
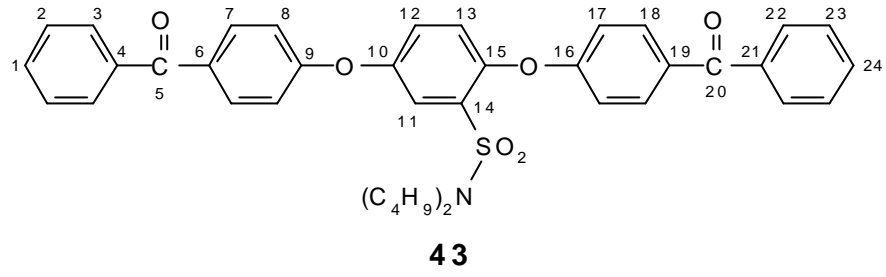


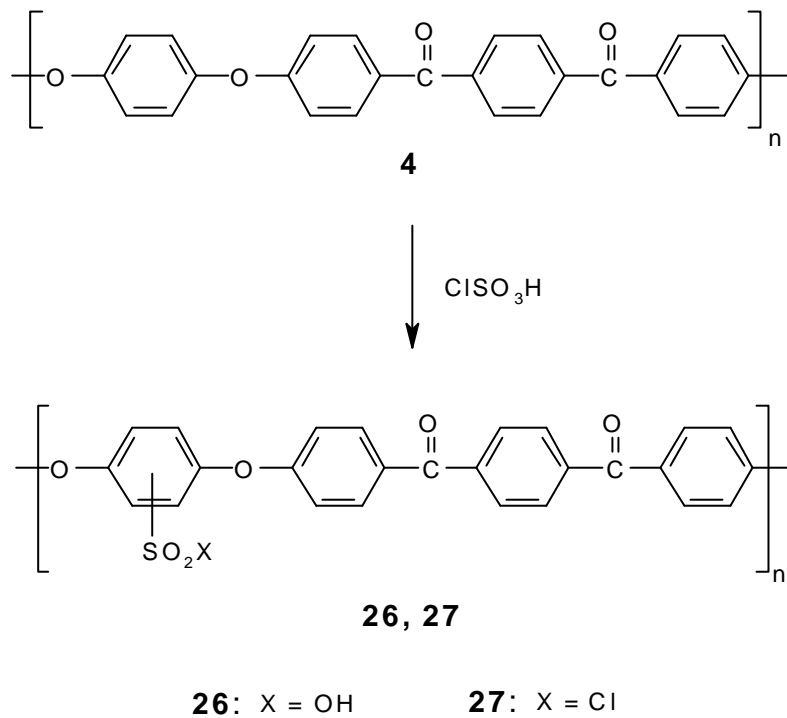
Abb. 11: Darstellung der durch MMX-Berechnung energieminierten Struktur von **43**

3.3 Sulfonierung des Polyaryletheretherketonketons (**4**)

3.3.1 Sulfonierung von **4** mit Chlorsulfonsäure

3.3.1.1 Synthese des sulfonierten PEEKKs (**26**)

Das Polyaryletheretherketonketon (**4**) wurde in Chlorsulfonsäure gelöst und bei Raumtemperatur zur Polyaryletheretherketonketonsulfonsäure (**26**) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung lag das Polymer **26** in 100%iger Ausbeute in Form von hellbeigen, voluminösen Flocken vor. Aufgrund des Überschusses an Chlorsulfonsäure ist davon auszugehen, daß einige der Sulfonsäuregruppen zum PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) chloriert worden sind (vgl. Kap. 3.2.2.2, Seite 34).



3.3.1.2 Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften des sulfonierten PEEKKs (**26**)

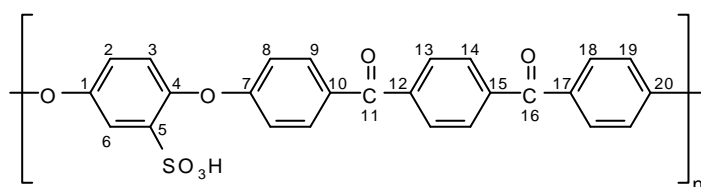
Während das PEEKK (**4**) nur in wasserfreier Trifluormethansulfonsäure, konz. Schwefelsäure, einigen hochsiedenden aromatischen oder heterocyclischen Verbindungen bei Temp. oberhalb 240°C löslich ist, löst sich das sulfonierte PEEKK (**26**) in DMSO, NMP, DMF schon bei RT und in heißem Cyclohexanon. In Diglyme und THF sowie den halogenierten Lösungsmitteln Methylenchlorid, Chloroform und 1,1,2,2-Tetrachlorethan ist **26** ebenso unlöslich wie in den polaren Medien Wasser, Aceton, Methanol, Ethanol oder z. B.

25%iger Kalilauge. Der Anteil an SO_3H -Gruppen reicht offenbar nicht aus, um hier eine Löslichkeit zu erzielen.

Die C,H,S-Elementaranalyse von **26** deutet auf eine nahezu vollständige Sulfonierung von **4** hin. Aus dem Schwefel-Wert läßt sich ein Sulfonierungsgrad von 97.5 % berechnen. Dieser etwas zu niedrige Wert könnte auf Fehlstellen in der PEEKK-Hauptkette (siehe Kap. 3.1) oder auf unsulfonierte Hydrochinon-Einheiten zurückzuführen sein. Allerdings liegt der Schwefel-Wert noch innerhalb der Fehlergrenzen der elementaranalytischen Meßmethode.

Der Einbau der Sulfonsäuregruppe läßt sich im IR-Spektrum durch die breite OH-Schwingung von 3700 bis 3200 cm^{-1} ebenso wie die asymm. SO_2 -Stretchschwingung bei 1402 und 1375 cm^{-1} und die symm. SO_2 -Stretchschwingung bei 1168 cm^{-1} belegen.

Mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich die erwartete Sulfonierung der PEEKK-Kette an der Hydrochinon-Einheit beweisen. Die Protonen der sulfonierten Hydrochinon-Einheit resonieren im berechneten Bereich^{45,46}) (Tab. 21). Der Sulfonierungsgrad von **26** läßt sich allerdings nicht mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermitteln. Die Signale der Protonen unsubstituierter Hydrochinon-Einheiten sind, wie mit Hilfe der Modellverbindung **39** ermittelt, bei 7.16 ppm zu erwarten. Dort liegen aber auch die Dubletts der Protonen H2, H3 und H19 von **26**. Auffällig ist hier wiederum, wie schon in der Modellverbindung **42**, daß die chemische Verschiebung der Protonen H8 und H19 je nachdem, ob die Sulfonsäure-Gruppe in ortho- oder in meta-Position zur verbindenden Etherbrücke steht, unterschiedliche Werte besitzen. Die Signale der übrigen Protonen werden davon nicht beeinflußt.



26

Tab. 21: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **26** im Vergleich mit der Modellverbindung **42** und berechneten Werten^{45,46}); δ [ppm], ν [Hz]

Protonen	26			42	Ber. Werte
	δ	Multipl.	3J	δ	δ
2	7.27	d	9.74	7.42	7.28
3	7.14	d	9.28	7.10	7.18
6	7.53	s		7.76	7.56
8	7.05	d	8.15	7.20	7.10
19	7.19	d	8.52	7.23	7.10

Im Breitband- ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum deuten einige Signale darauf hin, daß **26** eine relativ komplizierte Polymerstruktur besitzt.

Das Signal bei 119.01 ppm weist auf eine unsulfonierte Hydrochinon-Einheit hin, die Signale der Kohlenstoffkerne C-2 und C-3 werden nach Inkrementenberechnung bei 118 ppm und analog den Signalen der Modellverbindung **39** bei ca. 122 ppm erwartet. Für diese Hydrochinon-Einheit sollten auch die Signale der Kerne C-1 und C-4 im Spektrum bei ca. 150 ppm erscheinen (Literatur^{46,47}): 149.2 ppm; Modellverbindung **39**: 151.67 ppm). In diesem Bereich des Spektrums ist das gesuchte Signal neben den dort erwarteten Signalen der sulfonierten Hydrochinon-Einheiten aber nicht zu finden. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß das Signal bei 119.01 ppm durch eine EKK-Fehlstelle in der EEKK-Kette erzeugt wird. Der Fehlstellen-Kohlenstoffkern C-8 wird nach Literatur^{46,47}) bei 117.0 und nach der Modellverbindung bei 116.79 ppm erwartet.

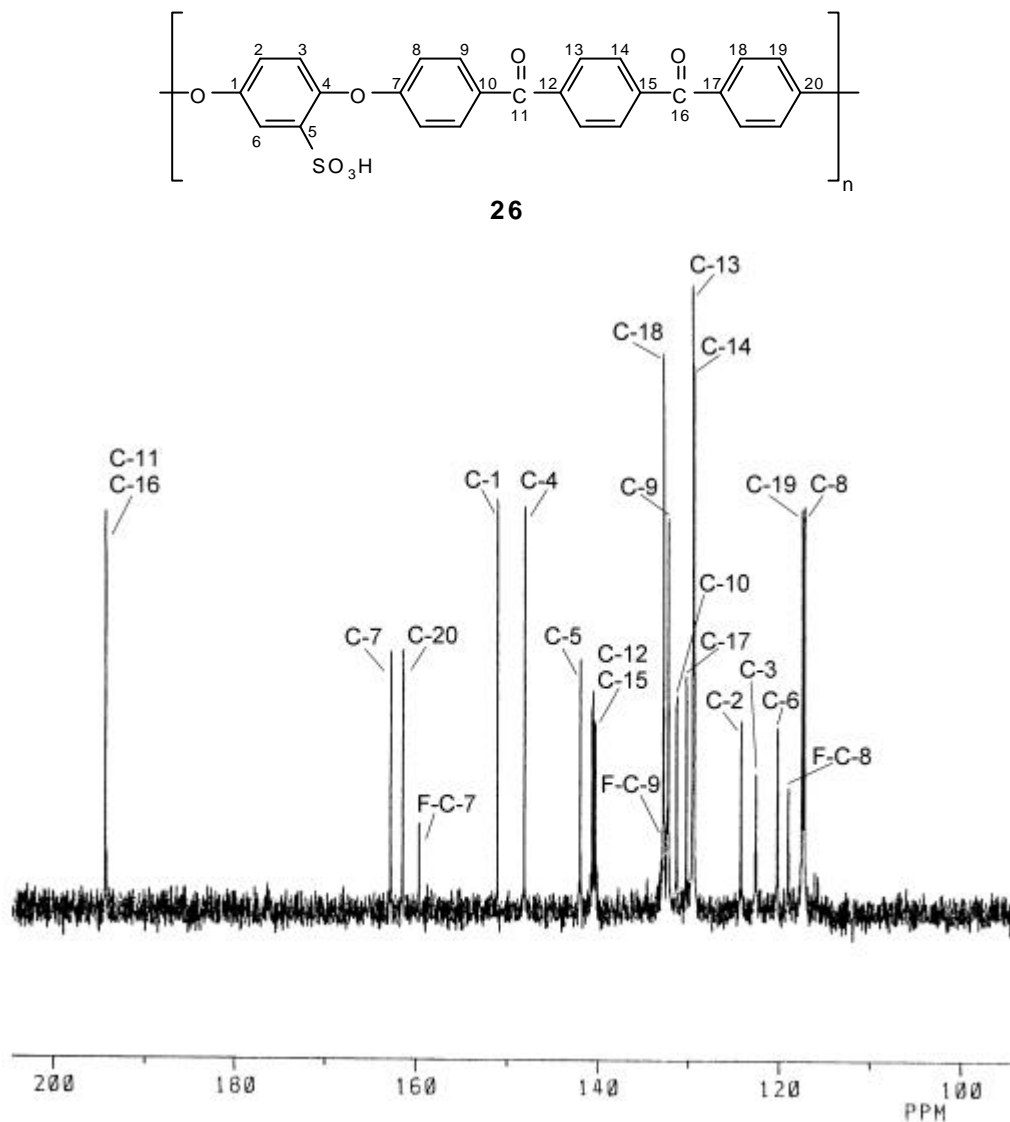
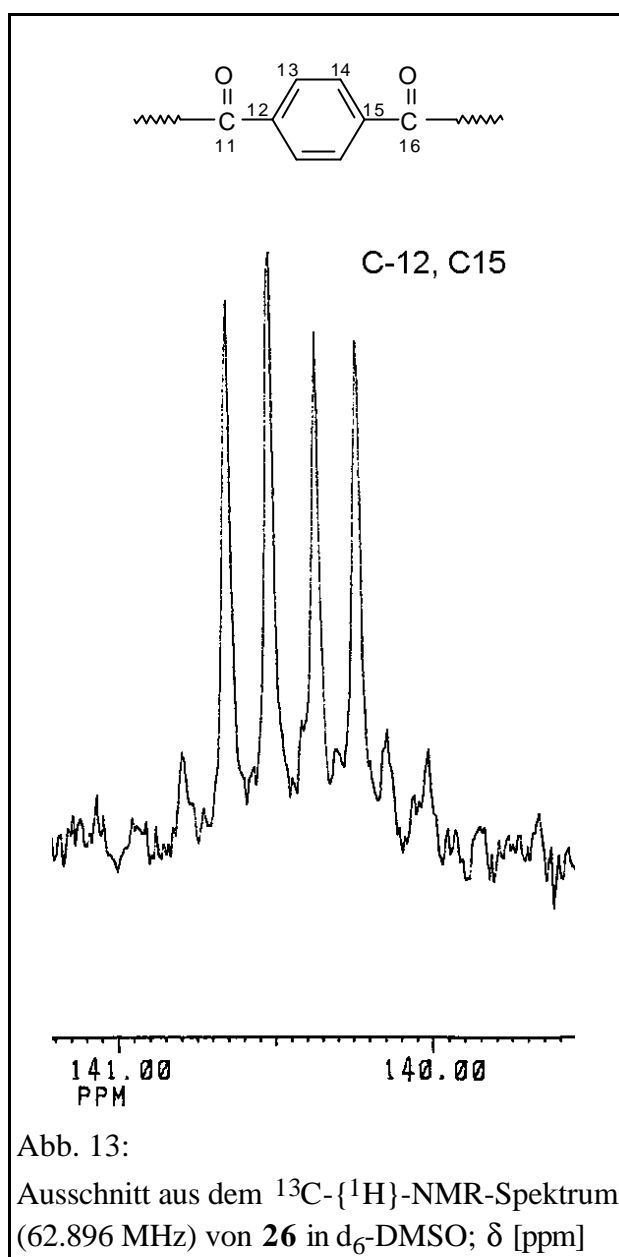


Abb. 12: Ausschnitt aus dem ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (62.896 MHz) von **26** in d_6 -DMSO; δ [ppm]

Diese Fehlstellen der Hauptkette werden durch das Signal bei 159.67 ppm bestätigt, welches sich problemlos dem dazugehörigen Kern C-7 zuordnen läßt (Lit.^{46,47}): 159.8 ppm, Modellverb.: 161.41 ppm). Die Fehlstellen-Kerne C-9 und C-10 sind im Spektrum ebenfalls zu erkennen, C-9 resoniert bei 132.34 ppm (Lit.: 130.4 ppm, Modellverb.: 132.37 ppm) und C-10 ist als Signalverbreiterung im Signalfuß bei 131.30 ppm (Lit.: 130.9 ppm, Modellverb.: 131.62 ppm) abgebildet.

Als weiteres müssen die vier fast gleich großen Signale von 140.24 bis 140.65 ppm untersucht werden, die zwischen 8.23 und 9.25 Hz auseinander liegen. Theoretisch werden hier nur zwei gleich hohe Signale für C-12 und C-15 erwartet (Lit.^{46,47}): 141.5 ppm, Modell-verb. **42**: 137.19 und 137.30 ppm).

Nach bisheriger Betrachtung unterscheiden sich die beiden Kerne C-12 und C-15 nur durch die Stellung der Sulfonsäuregruppe am übernächsten Aromaten. Dabei wird davon ausgegangen, daß alle SO₃H-Gruppen in eine Richtung zeigen, so daß diese am jeweils übernächsten Aromaten z.B. in ortho-Position zu C-12 und in meta-Position zu C-15 stehen. Da aber die Sulfonierung statisch verteilt an jedem unsubstituierten Kohlenstoffatom der Hydrochinon-Einheit stattfinden kann, ergeben sich insgesamt 4 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten für je zwei Sulfonsäuregruppen zueinander (Abb. 14). Daraus lassen sich für die Kohlenstoffkerne C-12 und C-15 insgesamt vier unterschiedliche Umgebungen herleiten, was die vier gleich großen Signale im ¹³C-NMR-Spektrum erklärt. Die kleinen Signale neben den vier Hauptsignalen werden durch die EKK-Fehlstellen in der Kette oder die vereinzelt Sulfonsäurechloridgruppen erzeugt.



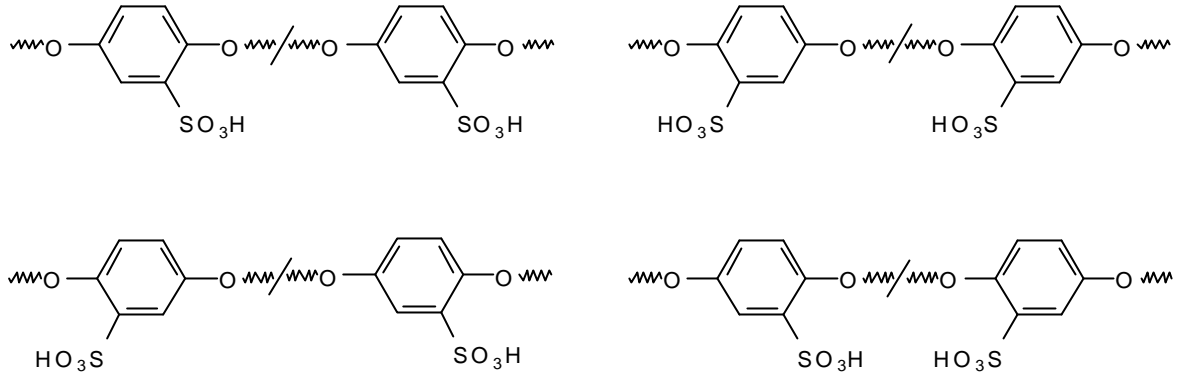
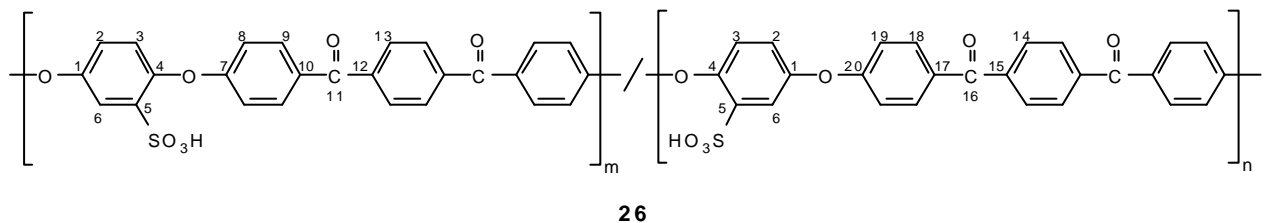


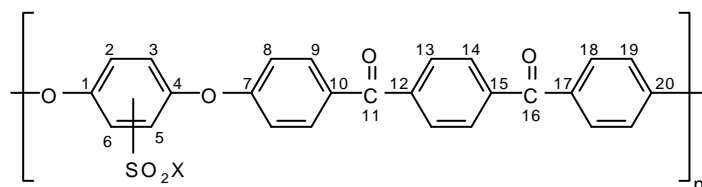
Abb. 14: Anordnungsmöglichkeiten der Sulfonsäuregruppen in **26**

Diese Struktureigenschaft der Polymerkette bewirkt weiterhin, daß auch die Kohlenstoffkerne C-10 und C-17 jeweils als Dubletts vorliegen, die Verschiebungsdifferenzen betragen hier allerdings nur 1.22 Hz. Diese geringere Differenz ist mit der räumlichen Nähe zu einer SO_3H -Gruppe zu erklären, so daß sich die Position der zweiten SO_3H -Gruppe nur noch gering auf die chemische Verschiebung auswirkt.

Aufgrund der beschriebenen spektroskopischen Befunde muß die Struktur des sulfonierten PEEKKs **26** neu festgelegt werden:



Vereinfacht werden das sulfonierte PEEKK und die daraus synthetisierten Derivate wie folgt abgebildet:



Die weiteren Signale im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen, mit Ausnahme von C-5, im Bereich der erwarteten Verschiebungen. Diese Abweichung ist auf die Ungenauigkeiten der Inkrementenberechnung bei Mehrfachsubstitution eines Aromaten zurückzuführen. Einige ausgewählte Daten sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tab. 22: Ausgewählte ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **26** im Vergleich mit berechneten Werten^{46,47)} und der Modellverbindung **42**; δ [ppm]

Kohlenstoffkern	26	berechnet ^{46,47)}	Modellverb. 42
C-1	151.01	150.0	151.21
C-2	124.18	120.9	127.87
C-3	122.58	118.4	122.26
C-4	148.06	146.5	149.9
C-5	141.95	132.1	135.47
C-6	120.21	114.9	119.98
C-7/C-20	162.78 / 161.47	159.8	159.64 / 158.91
C-12/C-15	140.24 / 140.37 140.52 / 140.65	141.5	137.19 / 137.30

Abschließend muß festgestellt werden, daß sich aus dem ^{13}C -NMR-Spektren keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Gehalt der EKK-Fehlstellen in der PEEKK-Kette und auf den Sulfonierungsgrad machen lassen. Nur ca. 1 % aller Kohlenstoffkerne sind ^{13}C -Kerne und diese liegen statistisch verteilt in den Molekülen vor. Zur Ermittlung des Sulfonierungsgrades kann also auch weiterhin nur die Schwefel-Elementaranalyse herangezogen werden.

Interessant ist der Vergleich der UV-Spektren von **26** in den Lösungsmitteln DMSO und konz. Schwefelsäure. In DMSO sind bei 302 nm ($\lg \epsilon = 4.53$) und 269 nm ($\lg \epsilon = 4.43$) die langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der aromatischen C=O-Gruppen zu sehen. Die gleichen Übergänge ergeben in konz. Schwefelsäure Peaks bei 406 nm ($\lg \epsilon = 4.43$) und 294 nm ($\lg \epsilon = 3.98$). Diese bathochrome Verschiebung ist auf die hohe Polarität und die protonierende Wirkung der Schwefelsäure zurückzuführen.

Die inhärente Viskosität von **26** in DMSO bei 20°C mit einer Konzentration von 0.5 g/dl beträgt 1.79 dl/g.

An Luft beginnt gemäß Thermogravimetrie die Zersetzung von **26** bei 310°C. Bis 370°C werden 18 % Gewichtsverlust gemessen, während bei der weiteren Temperaturerhöhung auf 425°C nur noch 3 % Gewichtsverlust festzustellen sind. Der 18 %ige Gewichtsverlust deutet auf eine thermische Abspaltung der Sulfonsäuregruppe hin, die einen Gewichtsanteil von 17 % im sulfonierten PEEKK besitzt. Dafür spricht auch, daß nach dieser Abspaltung nur noch ein geringer weiterer Gewichtsverlust festzustellen ist.

Ein Schmelzpunkt oder Glasübergangstemperaturen konnten im DSC-Diagramm bis 250°C nicht festgestellt werden, das sulfonierte Produkt **26** ist im Gegensatz zu dem teilkristallinen PEEKK **4** ($T_g = 160^\circ\text{C}$) amorph.

3.3.1.3 Filmbildung, Herstellung und Untersuchung asymmetrischer Membranen aus dem sulfonierten PEEKK (**26**)

Polymer-Filme und -Folien finden in fast jedem Bereich der Technik Verwendung, von der einfachen Verpackungsfolie⁶⁵⁾ bis zu Anwendungen bei der Meerwasserentsalzung^{26,27)}, in der Medizin z. B. bei der Elektrodialyse²⁸⁻³⁰⁾ und der Raumfahrt^{31,32)}. In diesem hochtechnischen Bereich finden gerade Polymere mit polaren Seitengruppen verstärkt Anwendung^{33,34,66-69)}.

Aufgrund der interessanten Eigenschaften des sulfonierten PEEKKs (**26**), wie hoher Thermostabilität, chemischer Beständigkeit bei gleichzeitiger Polarität durch die Sulfonsäure-Gruppen, waren Untersuchungen zur Filmbildungstendenz naheliegend. So ließ sich aus einer Lösung von **26** in DMF durch Verdunsten des Lösungsmittels ein klarer, bernsteinfarbener, biegsamer und mechanisch sehr stabiler Polymer-Film erhalten. So hergestellte Filme aus **26** wurden zusammen mit den Filmen einiger anderer PEEKK-Derivate hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Trennmembran in Brennstoffzellen untersucht (siehe Kap. 3.8).

Asymmetrisch strukturierte Membranen mit einer sehr dünnen durchlässigen Trennschicht und einer relativ dicken schaumartigen Stützschiicht, finden seit vielen Jahren Anwendung zur Stofftrennung^{24-30,70)}. Als Materialien werden überwiegend Cellulose-Derivate²⁸⁾ sowie aromatische Polyamide⁴⁾, Polyetherketone⁷¹⁾, Polyestercarbonate⁷²⁾ und sulfonierte Polysulfone⁶⁷⁾ herangezogen.

Da sich das sulfonierte PEEKK **26** problemlos zu homogenen symmetrischen Filmen gießen ließ, sollten nun seine Eigenschaften als asymmetrische Trennmembran untersucht werden. Dazu wurde eine kurzzeitig angetrocknete Lösung von **26** in DMF auf einer Glasplatte schräg in Wasser getaucht. Dabei löste sich das restliche DMF in Wasser und das unlösliche PEEKK **26** wurde als optisch trübe Membran erhalten.

Die morphologisch unterschiedlichen Strukturen dieser asymmetrischen Membranen sind mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) untersucht worden (Abb. 15). Hier sind die beiden verschieden strukturierten Oberflächen deutlich zu erkennen. Die Gesamtstärke der Membran beträgt ca. 300 μm , während die aktive Trennschicht nur etwa 5 μm dick ist. Deutlich ist die verästelte Struktur der offenporigen Membranoberfläche zu erkennen. Die feinen Kanäle werden von der geschlossenen Seite ausgehend immer größer und breiter um in offenen Trichtern zu enden.

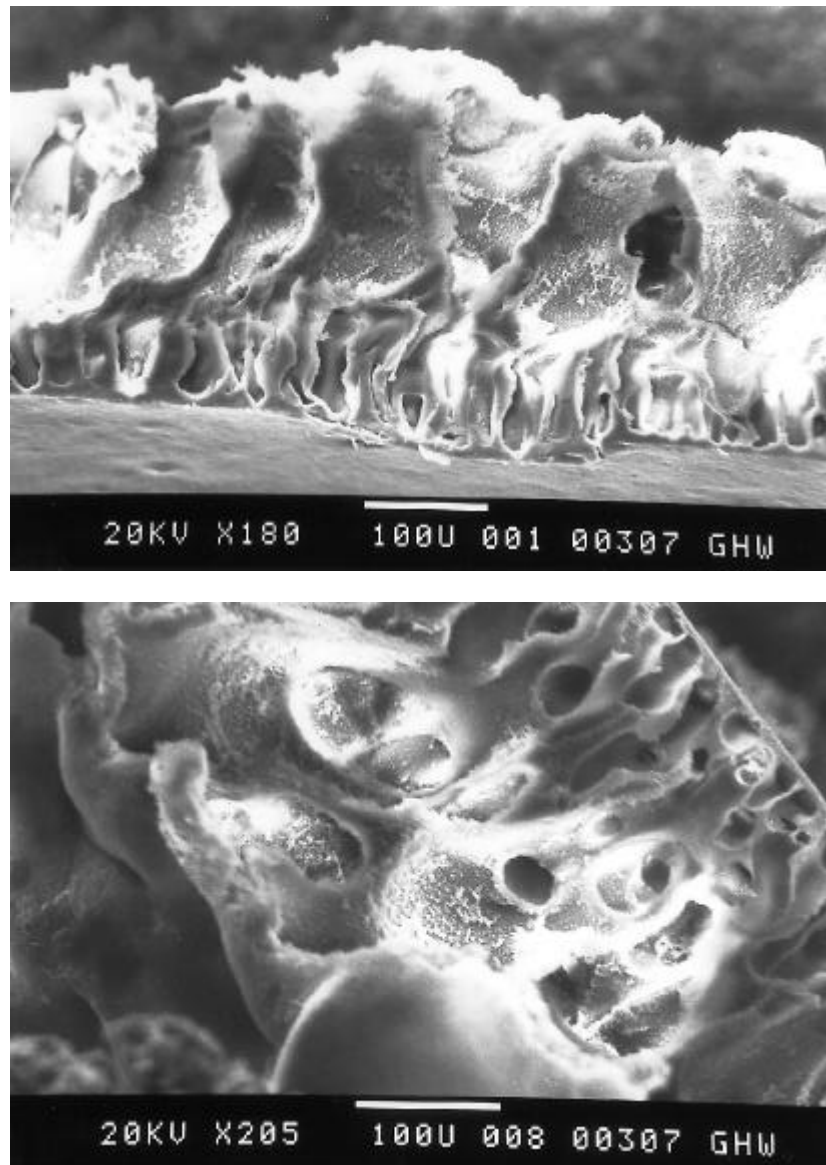


Abb. 15: REM-Aufnahmen der asymmetrischen Membran aus dem sulfonierten PEEKK (**26**)

Orientierende Versuche zur Trennung eines Wasser/Ethanol-Gemisches (mol 1:1) bei 60°C mit einer speziell entwickelten Apparatur⁷³⁾ haben gezeigt, daß die asymmetrische Membran aus **26** für diese Mischung eine Permselectivität besitzt. Durch die Membran wurde Wasser gegenüber Ethanol angereichert, wobei mittels GC ein Permselectivitätswert von $\alpha = 13.3$ ermittelt wurde.

Der Faktor α ist definiert als

$$\mathbf{a} = \frac{X_{\text{Ethanol}} / X_{\text{Wasser}}}{Y_{\text{Ethanol}} / Y_{\text{Wasser}}}$$

Dabei beziehen sich die X_i -Werte auf die eingesetzte Wasser/Ethanol-Mischung und die Y_i -Werte auf die Zusammensetzung des Permeates.

3.3.2 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Sulfonierung des Polyaryletheretherketonketons (**4**)

Die bisher beschriebenen Eigenschaften zeigen, daß durch die chemische Kombination des Hochleistungspolymers PEEKK mit polaren Sulfonsäure-Gruppen ein interessantes Produkt entstanden ist. Zudem ist das sulfonierte PEEKK **26** das Ausgangspolymer für die weiteren Synthesen und Untersuchungen. Es erschien deshalb sinnvoll, den Reaktionsverlauf der Sulfonierung mit den Sulfonierungsmitteln Chlorsulfonsäure und konz. Schwefelsäure bei unterschiedlichen Bedingungen zu untersuchen und die Abhängigkeit einiger Eigenschaften vom Sulfonierungsgrad der PEEKK-Hauptkette zu ermitteln. Dabei waren die Sulfonierungsbedingungen so zu wählen, daß kein gleichzeitiger Kettenabbau stattfindet.

3.3.2.1 Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure

3.3.2.1.1 Sulfonierung in Chlorsulfonsäure mit einem PEEKK-Gehalt von ca. 5 % zu **44**

Bei -14°C wurde das PEEKK (**4**) in Chlorsulfonsäure gelöst. Die Sulfonierung erfolgte 7 h bei konstant 24°C und ergab das Produkt **44** als hellbeige Flocken. Es wurden regelmäßig Proben entnommen und analog zu **44** aufgearbeitet, eine Probe erst nach 29 h Reaktionsdauer.

Die IR-Spektren von **44** und dem sulfonierten PEEKK **26** sind deckungsgleich.

Die elementaranalytischen Bestimmungen des Schwefelgehaltes zur Ermittlung des Sulfonierungsgrades ergaben, daß innerhalb der ersten Stunde bei tiefer Temperatur etwa 20 % der Hydrochinon-Einheiten des PEEKKs sulfoniert wurden. Nach dem Entfernen der Kühlung stieg der Sulfonierungsgrad stark an und erreichte nach 4 h Gesamtreaktionszeit, bezogen auf die Hydrochinon-Einheiten, knapp 90 %. Danach bleibt der Sulfonierungsgrad nahezu konstant, erst nach 29 h Reaktionszeit erreichte er ~ 95 % (Abb. 16).

Nach einer Chlor-Elementaranalyse des Hauptproduktes **44** liegen etwa 55 % der Sulfonsäure-Gruppen als Sulfonsäurechlorid vor. Diese, in der organischen Synthese lange bekannte⁷⁴⁾, Chlorierung der Sulfonsäure-Gruppen durch überschüssige Chlorsulfonsäure wurde hier nicht gezielt durchgeführt. Eine vollständige Chlorierung wäre nur unter drastischeren Reaktionsbedingungen erfolgt, dabei hätte die Gefahr eines Kettenabbaus bestanden²²⁾. Die während der Reaktion gezogenen Proben wurden keiner Chlor-Elementaranalyse unterzogen. Daraus folgende Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Elementaranalysen.

Die Löslichkeit von sulfoniertem PEEKK ist stark vom Sulfonierungsgrad abhängig, so sind nur die Proben ab einem Sulfonierungsgrad von ~ 75 % in DMF, DMSO und NMP bei Raumtemperatur löslich. Ab einem Anteil von ~ 60 % an sulfonierten Hydrochinon-Einheiten

müssen diese Lösungsmittel zum Sieden erhitzt werden. Geringer sulfonierte PEEKK-Derivate sind nur in konz. Schwefelsäure und z. B. heißem Diphenylsulfon löslich.

Die Bestimmung der inh. Viskositäten der einzelnen Proben in 95 %iger Schwefelsäure ergab, daß zu Beginn der Sulfonierung die inh. Viskosität von 0.91 dl/g (0 % sulfoniert) auf 0.77 dl/g (19.7 % sulfoniert) abnahm und dann in etwa konstant blieb. In DMF stiegen die inh. Viskositäten mit der Reaktionsdauer und zunehmendem Sulfonierungsgrad von 1.42 dl/g (74.5 % sulfoniert) auf 1.54 dl/g (94.6 % sulfoniert) leicht an (Abb. 16, 17).

Dies zeigt deutlich (Abb. 16), daß während der Sulfonierung kein Abbau der PEEKK-Hauptkette stattfand, sonst hätten die Viskositätswerte der einzelnen Proben mit steigender Reaktionsdauer sinken müssen. Ob der Viskositätsabfall innerhalb der ersten Reaktionsstunde von 0.91 auf 0.77 dl/g durch einen Kettenabbau oder durch den Einbau der ersten SO_3H -Gruppen hervorgerufen wurde, konnte bisher nicht festgestellt werden.

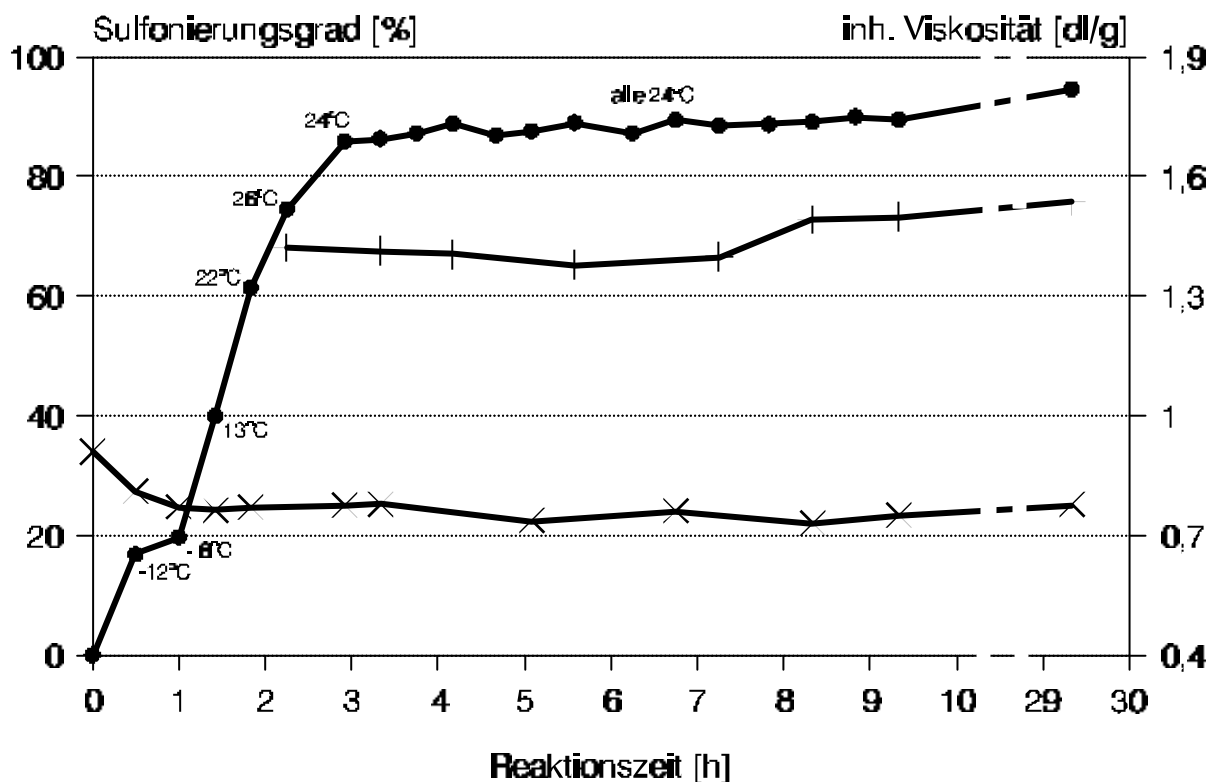


Abb. 16: Verlauf der PEEKK-Sulfonierung in Chlorsulfonsäure zu **44** (• Sulfonierungsgrad, × inh. Viskosität in konz. H_2SO_4 , + inh. Viskosität in DMF)

Die Auftragung der in 95 %iger Schwefelsäure gemessenen inh. Viskositäten zeigt einen nahezu linearen Verlauf im Bereich von 20 bis 90 % an sulfonierten Hydrochinon-Einheiten (Abb. 17). Dies verdeutlicht, daß sich mit Hilfe der Viskositätsbestimmung keine Aussage über den Sulfonierungsgrad der Proben machen läßt. Eine Reaktionskontrolle, zur Einstellung eines bestimmten Sulfonierungsgrades, ist also mit dieser Methode nicht durchzuführen.

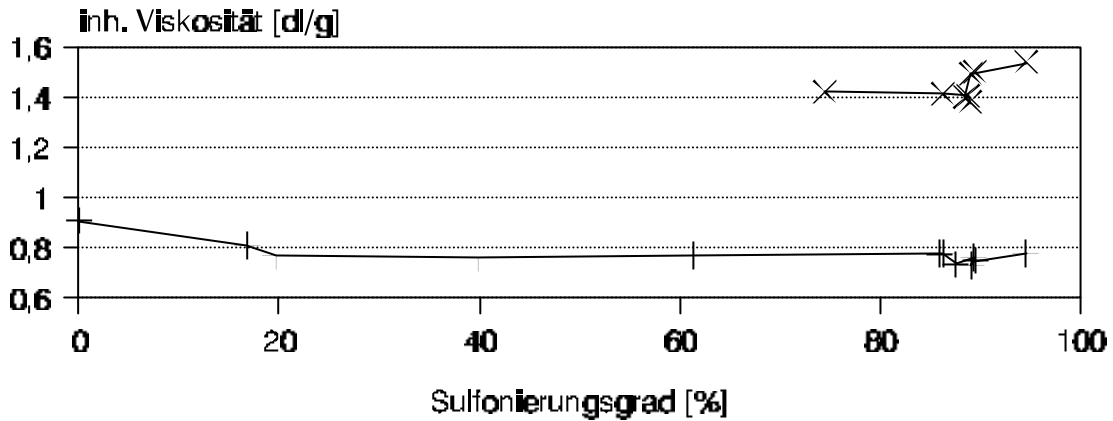


Abb. 17: Viskositätsverlauf der PEEKK-Sulfonierung zu **44** in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad in konz. H₂SO₄ (+) und in DMF (x)

Von Interesse war auch die Untersuchung des Viskositätsverhaltens von **44** bei unterschiedlichen Konzentrationen in DMF. Die Meßreihe mit Konzentrationen von 0.1 bis 0.8 g/dl ergab eine Abnahme der inh. Viskositäten von 3.26 auf 1.20 dl/g mit steigender Konzentration. Durch Zugabe von LiCl in einer Konzentration von 1.0 g/dl stieg die inh. Viskosität von 0.44 dl/g (0.2 g/dl) auf 0.92 dl/g (0.8 g/dl) an (Abb. 18).

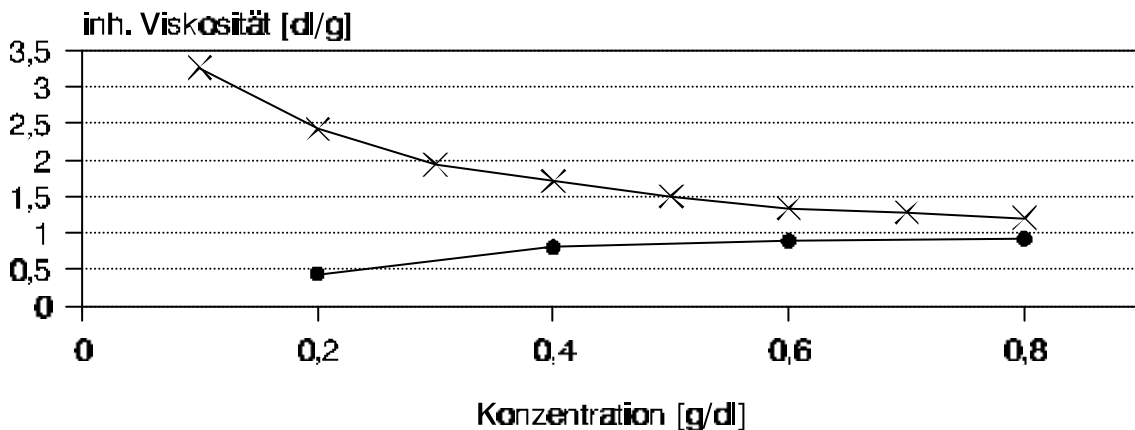


Abb. 18: Viskositäts-Verdünnungsreihe von **44** in DMF (x) und nach Zusatz von 1.0 g/dl LiCl (•) bei 20°C

Hier kam der Polyelektrolyt-Effekt des sulfonierten PEEKK zur Geltung. Nach dieser Vorstellung stoßen sich die negativen Ladungen der dissoziierten SO₃H-Gruppen gegenseitig ab und bewirken durch die Knäuelaufweitung eine Erhöhung der Viskosität. Der Effekt verstärkt sich mit dem Grad der Verdünnung^{75,76}. Durch Zugabe von 1.0 g/dl LiCl ließ sich der Polyelektrolyt-Effekt unterdrücken und die Viskosität stieg erwartungsgemäß mit der Konzentration an. Die Li⁺-Ionen neutralisierten die negativen Ladungen entlang der Polymerkette, so daß diese die Polymer-Knäuel nicht mehr aufweiten konnten. In Abb. 18 sind diese Zusammenhänge deutlich zu erkennen.

3.3.2.1.2 Sulfonierung in Chlorsulfonsäure mit einem PEEKK-Gehalt von ca. 11 % zu **45**

Das PEEKK (**4**) wurde bei -14°C in Chlorsulfonsäure gelöst und 4,5 h bei $20 - 25^{\circ}\text{C}$ zu **45** sulfoniert. Während der Reaktion wurden wiederum Proben entnommen.

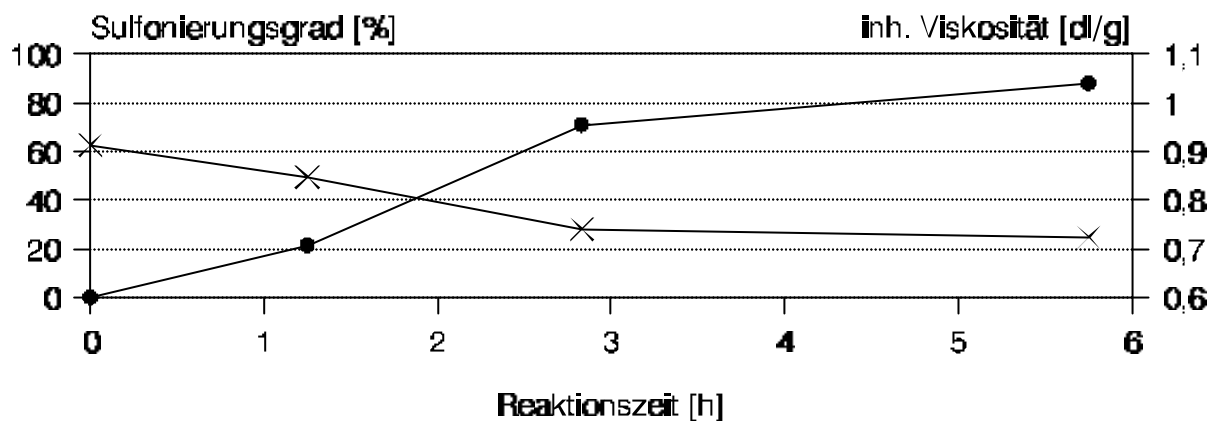


Abb. 19: Verlauf der PEEKK-Sulfonierung zu **45** in Chlorsulfonsäure (• Sulfonierungsgrad, × inh. Viskosität in konz. H_2SO_4)

Da sich während Reaktion und Aufarbeitung herausstellte, daß die zähflüssige, 10,7 %ige Lösung von PEEKK in Chlorsulfonsäure zu konzentriert war, wurden nur einige der entnommenen Proben weiter untersucht. Wie schon bei der vorhergehenden Umsetzung stieg die Sulfonierungsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Temperatur stark an. Allerdings war dieser Anstieg bedingt durch die höhere PEEKK-Konzentration nicht ganz so steil. Der Sulfonierungsgrad bei Beendigung der Reaktion nach 5,75 h war mit 88,1 % etwa gleich hoch wie bei der Sulfonierung zu **44** (Abb. 19). Die Auftragung der in 95 %iger H_2SO_4 gemessenen inh. Viskositäten zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei der Sulfonierung zu **44**.

Das Löslichkeitsverhalten der einzelnen Proben und des Produktes **45** entsprechen denen der Sulfonierung zu **44**.

Die IR-Spektren von **45** und dem sulfonierten PEEKK **26** sind deckungsgleich.

3.3.2.2 Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung mit 98 %iger Schwefelsäure

3.3.2.2.1 PEEKK-Sulfonierung mit 98 %iger Schwefelsäure bis 68°C zu **46**

Das PEEKK (**4**) wurde bei 45°C in 95 %iger Schwefelsäure gelöst. Die Zugabe von 17 %igem Oleum konzentrierte das Reaktionsmedium zu 98 %iger Schwefelsäure auf. Die Sulfonierung erfolgte innerhalb von 4,75 h bei 68°C und ergab das sulfonierte PEEKK (**46**) als bernsteinfarbenen Feststoff. Während der gesamten Reaktion wurden Proben entnommen.

Das IR-Spektrum von **46** ist deckungsgleich mit dem des in Chlorsulfonsäure sulfonierten PEEKKs **26**. Im ^1H -NMR- und im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46** sind die gleichen Signale abgebildet wie in denen von **26**. Wiederum lassen sich die unterschiedlichen Anordnungen der Sulfonsäuregruppen zueinander belegen (Kap. 3.3.12, Abb. 13, 14) und die Signale der EKK-Fehlstellen identifizieren. Anhand dieser spektroskopischen Ergebnisse läßt sich also eindeutig belegen, daß die Struktur des sulfonierten PEEKKs unabhängig davon ist, ob mit Chlorsulfonsäure oder mit 98 %iger Schwefelsäure sulfoniert wird.

Die Schwefel-Elementaranalysen ergaben, daß nach der Oleum-Zugabe die Hydrochinon-Einheiten der PEEKK-Kette sehr schnell sulfoniert wurden. Nach 3.5 h Gesamtreaktionszeit wurde ein Sulfonierungsgrad von ~90 % und nach 5.5 h von ~95 % erreicht (Abb. 20). Die inh. Viskositäten in 95 %iger Schwefelsäure nahmen von 0.92 dl/g (PEEKK **4**) auf 0.60 dl/g (94.8 % sulfoniert) ab. Die leicht erhöhte inh. Viskosität des Produktes **46** (Sulfonierungsgrad 96.0 %) von 0.73 dl/g ist auf leichte Aufarbeitungsunterschiede zurückzuführen. Eine nochmals umgefällte Probe des Produktes (*) besaß eine inh. Viskosität von 0.84 dl/g.

In DMF lagen die inh. Viskositäten zwischen 1.20 dl/g und 1.35 dl/g, das Produkt **46** besaß wieder eine höhere inh. Viskosität von 1.61 dl/g. Die umgefällte Probe (*) zeigte in DMF ebenfalls eine erhöhte inh. Viskosität von 1.71 dl/g (Abb. 20). Diese Viskositätszunahmen deuten auf eine gewisse Fraktionierung und Abtrennung kurzkettiger Bestandteile durch die Umfällung hin.

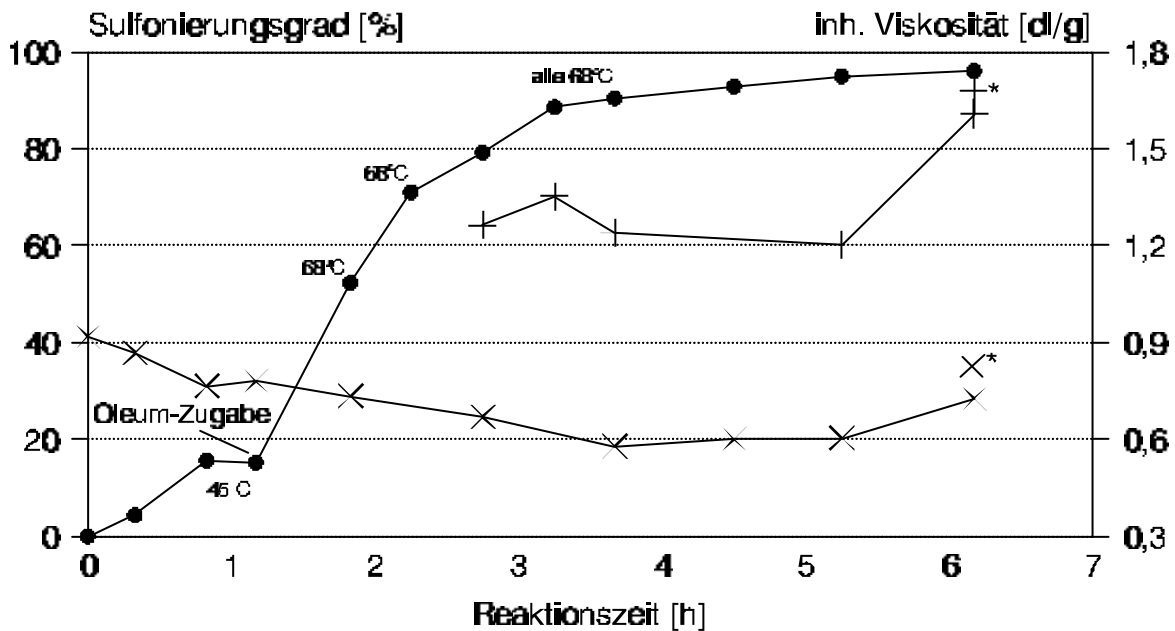


Abb. 20: Verlauf der Sulfonierung zu **46** in 98 %iger Schwefelsäure bis 68°C (• Sulfonierungsgrad, × inh. Viskosität in konz. H₂SO₄, + inh. Viskosität in DMF)

Bei der Untersuchung der Verdünnungsreihe von **46** sanken die inh. Viskositäten des zu 96 % sulfonierten Produktes (11) wiederum mit steigender Konzentration. Die Zugabe von 0.5 g/dl LiCl bewirkte wie bei **44** die erwartete Verringerung der inh. Viskositäten durch Unterdrückung des auf Seite 51 beschriebenen Polyelektrolyt-Effektes⁷⁵⁾ (Abb. 21).

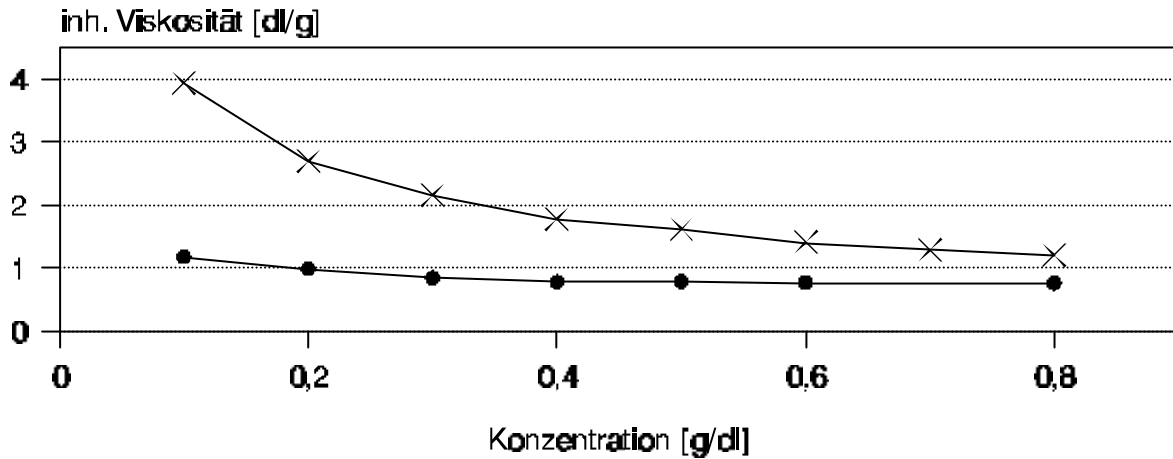


Abb. 21: Viskositäts-Verdünnungsreihe von **46** in DMF (×) und nach Zusatz von 0.5 g/dl LiCl (•) bei 25°C

Die thermische Zersetzung an Luft begann wiederum bei 320°C, der ca. 20 %ige Gewichtsverlust bis 380°C deutet wie schon bei **26** auf eine Abspaltung der SO₃H-Gruppen (18 % Gewichtsanteil) hin. Die weitere Zersetzung beginnt ab 480°C.

Im Gegensatz zu **26** ist aber im reproduzierbaren DSC-Diagramm von **46** im 1. Aufheizen eine Glasübergangstemperatur (T_g) bei 146.8°C deutlich zu erkennen, beim 2. Aufheizen erhöht sich dieser T_g -Wert auf 188.4°C. Die Abkühlkurve enthält keine Signale.

46 zeigte erwartungsgemäß in organischen Solventien das gleiche Löslichkeitsverhalten wie das sulfonierte PEEKK **26** (vgl. Kap. 3.3.1.2, Seite 41). Ein differenzierteres Bild ergab sich dagegen bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel. Im Gegensatz zu dem unlöslichen **26** war **46** in siedendem Wasser nach ca. 15 min zu einem Großteil gelöst, allerdings blieben selbst nach 1 h Sieden noch gelartige Teilchen ungelöst. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß im Gegensatz zu **46** in **26** ein Teil der SO₃H-Gruppen zu wasserunlöslichem Sulfonsäurechlorid umgesetzt wurden.

Aus einer wäßrigen Lösung von **46** ließ sich kein stabiler Polymerfilm herstellen.

3.3.2.2.2 PEEKK-Sulfonierung mit 98 %iger Schwefelsäure bis 95°C zu **47**

Das PEEKK (**4**) wurde bei 60°C in 95 %iger Schwefelsäure gelöst. Die Zugabe von Oleum konzentrierte das Reaktionsmedium zu 98 %ige Schwefelsäure auf. Die Sulfonierung erfolgte bei 95°C innerhalb von 3 h. Es wurden regelmäßig Proben gezogen.

Die Aufarbeitung der ab einer Reaktionszeit von 80 min gezogenen Proben bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Aus den Proben ab einer Reaktionszeit von 120 min ließ sich keine Substanz mehr isolieren. Das Zielprodukt **47** konnte ebenfalls nicht durch Eingießen in Eiswasser isoliert werden. Diese Wasserlöslichkeit des sulfonierten PEEKKs deutet auf eine Mehrfachsulfonierung der Hydrochinon-Einheiten bei diesen extremen Reaktionsbedingungen hin.

Die Schwefel-Elementaranalysen der untersuchbaren Proben ergaben, daß der Sulfonierungsgrad nach der Oleum-Zugabe innerhalb von 10 min von 15 % auf 89 % anstieg. Nach 80 min hatte er bereits 167 % erreicht. Die letzte untersuchbare Probe, nach 100 min gezogen, ist zu über 200 %, bezogen auf die Hydrochinon-Einheiten, sulfoniert (Abb. 22).

Die Viskositätsmessungen in 95 %iger Schwefelsäure ergaben eine Abnahme der inh. Viskosität von 0.91 dl/g (**4**) auf 0.66 dl/g (65 min, 108.7 % sulfoniert). Die Viskositäten der weitere Proben konnten wegen der geringen Substanzmengen nicht ermittelt werden. Da die Viskositätswerte in der gleichen Größenordnung liegen wie die der vorhergegangenen Sulfonierungen zu **44**, **45** und **46**, erscheint ein Abbau der Hauptkette im untersuchten Reaktionsbereich unwahrscheinlich (Abb. 22). Hierzu fanden keine weitere Untersuchungen statt.

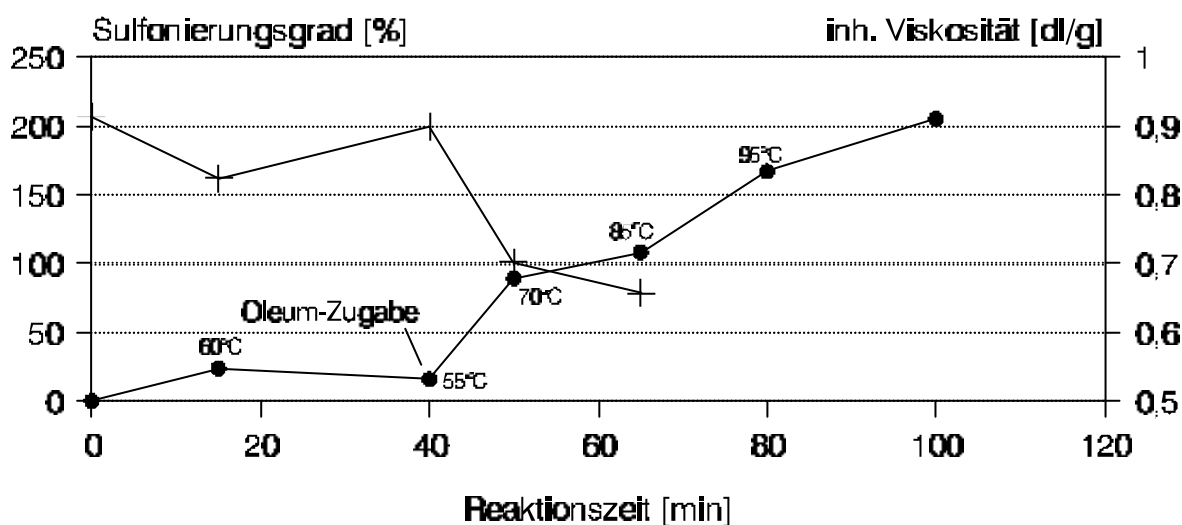


Abb. 22: Verlauf der Sulfonierung zu **47** in 98 %iger Schwefelsäure bis 95°C (• Sulfonierungsgrad, + inh. Viskosität in konz. H₂SO₄)

Ein IR-Spektrum von Probe 3 (50 min, 89.2 % sulfoniert) ist deckungsgleich mit den IR-Spektren der sulfonierten PEEKKe **26**, **44**, **45** und **46**. Da bei dieser Sulfonierung außer den innerhalb der ersten 100 min gezogenen Proben kein Produkt isoliert werden konnte, wurden keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt.

3.3.2.3 Ergebnisse der Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierungen

Das PEEKK (**4**) läßt sich sowohl in Chlorsulfonsäure als auch in 98 %iger Schwefelsäure bis zu einem Sulfonierungsgrad von 90 bis 95 % je Hydrochinon-Einheit sulfonieren. Dabei sollte die PEEKK-Konzentration aber nicht über 5.5 % in Chlorsulfonsäure liegen, da sonst die Reaktionslösung zu viskos wird. Die Temperatur darf bei Verwendung von 98 %iger Schwefelsäure 70°C nicht übersteigen, da der Sulfonierungsgrad bei diesen drastischen Reaktionsbedingungen ansonsten durch Mehrfachsulfonierung der Hydrochinon-Einheiten unkontrolliert weit über 100 % - bezogen auf Hydrochinon-Einheiten - ansteigt.

Bei fortschreitender Reaktionszeit und bei nur noch langsam steigenden Sulfonierungsgrad im Bereich von 85 - 95 % blieben die Viskositätswerte nahezu konstant. Dies deutet darauf hin, daß während der Sulfonierungsreaktionen kein nennenswerter Abbau der PEEKK-Hauptkette stattfand.

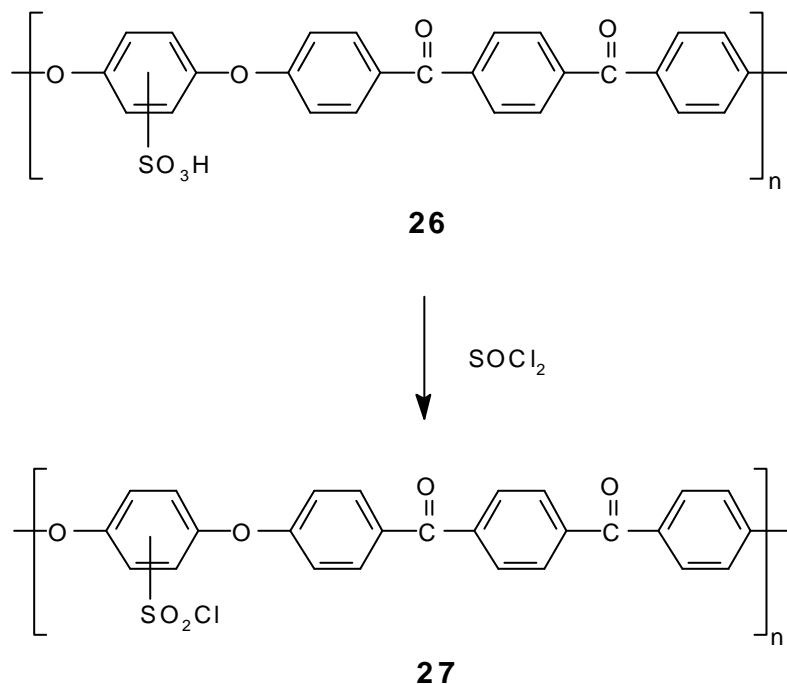
Chlorsulfonsäure steht auch bei niedrigen Temperaturen mit aromatischen Sulfonsäuren im Gleichgewicht⁷⁴). Daß sich diese bisher nur in der organischen Chemie festgestellte Eigenschaft problemlos auch auf polymere aromatische Sulfonsäuren übertragen läßt, wird durch die Tatsache belegt, daß ca. die Hälfte der Sulfonsäure-Gruppen des mit Chlorsulfonsäure sulfonierten PEEKKs (**44**) als Sulfonsäurechlorid vorliegt. Diese Erkenntnis ist für die mögliche Anwendung von sulfonierten PEEKKs von entscheidender Bedeutung. Sollen weitere Reaktionen über Sulfonsäurechlorid-Gruppen durchgeführt werden, ist die Sulfonierung mittels Chlorsulfonsäure eher von Vorteil. Wird dagegen ein definierter Gehalt an Sulfonsäure-Einheiten gefordert, z. B. für den Einsatz in Trenn- oder Ionenaustauschermembranen oder in Brennstoffzellen, so bietet sich die Sulfonierung mittels 98 %iger Schwefelsäure als ideale Methode an.

3.4 PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**)

Bei der Analyse der Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels 3.3.2 fällt auf, daß bei der Sulfonierung des PEEKKs (**4**) mittels Chlorsulfonsäure zumindest ein Teil der Sulfonsäure-Gruppen chloriert wird. Ein durch vollständige Umwandlung aller Sulfonsäuregruppen von **26** in Sulfonsäurechloride ergab das PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**), welches sich als Ausgangsverbindung für den Einbau von Seitenketten eignet. In der Literatur sind polymere Sulfonsäurechloride am Beispiel von teilsulfoniertem Polystyrol⁷⁷⁾ und sulfonierten Polysulfonmembranen⁷⁸⁾ beschrieben, wobei Thionylchlorid bzw. PCl_5 als Chlorierungsmittel Verwendung fanden.

3.4.1 Synthese von PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**)

Das sulfonierte PEEKK (**26**) wurde in siedendem Thionylchlorid zum PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) in 95 %iger Ausbeute umgesetzt.



3.4.2 Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**)

Die Löslichkeit von **27** hat sich erwartungsgemäß gegenüber der von **26** verbessert, da keine inter- oder intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei den Sulfonsäurechloriden mehr möglich sind. Demnach zeigte sich, daß **27** auch in halogenierten Solventien, wie z. B. CHCl_3 , CH_2Cl_2 oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, löslich ist. In Alkoholen, Alkanen, Aceton und Wasser ist **27** unlöslich. Im Gegensatz dazu ging das sulfonierte PEEKK **46** (ausschließlich SO_3H -Gruppen) in siedendem Wasser in Lösung.

Die C,H-Elementaranalyse von **27** entspricht den berechneten Werten.

Im IR-Spektrum ist erwartungsgemäß keine OH-Bande mehr zu erkennen und die aromatischen CH-Valenzschwingungen haben sich leicht zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber **26** hin verschoben. Ansonsten sind alle Banden in den entsprechenden Wellenzahlbereichen zu sehen. Da für die SO_2Cl -Gruppe keine charakteristische Bande bekannt ist, die sich aus den anderen Banden heraushebt, kann nur das Verschwinden der OH-Valenz zwischen 3700 und 3200 cm^{-1} als Beweis für die Chlorierung der SO_3H -Gruppe verwendet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **27** ähnelt dem von **26** sehr, jedoch sind die Signale am 3-fach substituierten Aromaten durch die Chlorierung der Sulfonsäuregruppen etwas verschoben worden. Das zur SO_2Cl -Gruppe paraständige Proton H2 ist um 0.14 ppm und das orthoständige Proton H6 um 0.13 ppm gegenüber **26** tieffeldverschoben, während das metaständige Proton H3 konstant bei 7.14 ppm resoniert (Tab. 23).

Tab. 23: Ausgewählte ^1H -NMR-Daten von **27** im Vergleich mit **26** und berechneten Werten^{45, 46}; δ [ppm]

Proton	27	26	Ber. Werte
H2	7.41	7.27	7.39
H3	7.14	7.14	6.96
H6	7.66	7.53	7.55

Die weiteren Protonensignale der PEEKK-Kette sind nur unerheblich gegenüber den Signalen von **26** verschoben.

Im UV-Spektrum von **27** in CHCl_3 sind die Signalmaxima bei 290 nm ($\log \epsilon = 4.51$) und 268 nm ($\log \epsilon = 3.87$) zu sehen.

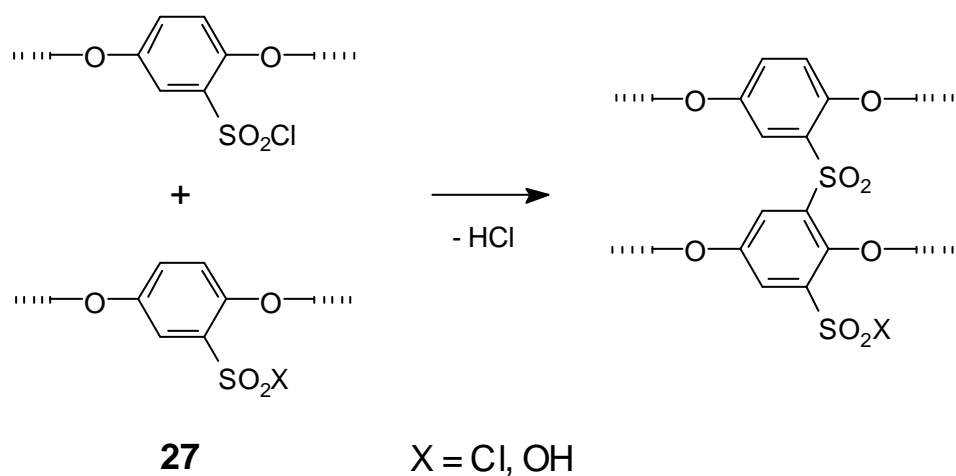
Die inhärente Viskosität von **27** in CHCl_3 bei 20°C mit einer Konzentration von 0.5 g/dl beträgt 0.53 dl/g und ist damit viel niedriger als die von **26** mit 1.79 dl/g in DMSO. Dies ist aber nicht auf einen Kettenabbau zurückzuführen, sondern auf das Fehlen der quasi vernetzend wirkenden Wasserstoffbrückenbindungen der SO_3H -Gruppen im sulfonierten PEEKK **26**.

An Luft begann die thermogravimetrisch gemessene Zersetzung bei 290°C, dabei war bis 323°C ein Gewichtsverlust von 14 % festzustellen. Im Bereich von 150 - 190°C fand allerdings schon ein Gewichtsverlust von 4.4 % statt, der sich auf eine teilweise Abspaltung von Chloratomen bzw. den teilweisen Ersatz von Chloratomen durch OH-Gruppen aus Luftfeuchtigkeit zurückführen läßt. Im DSC-Diagramm ist bis 250°C weder ein exothermes noch ein endothermes Signal zu sehen, was darauf hin deutet, daß **27** ebenso wie **26** amorph ist. Auch die optische Transparenz einer Folie aus **27** (s. 3.4.3) weist auf den postulierten amorphen Charakter des Materials hin. Zwischen 150 und 190°C kann kein Signal ausgemacht werden, welches den Gewichtsverlust gemäß der TG-Messung erklärt.

3.4.3 Folienpräparation

Aus einer Lösung von **27** in CHCl_3 ließ sich durch Eintrocknen auf einer planaren Glasplatte ein klarer, farbloser, biegsamer und mechanisch stabiler Polymerfilm herstellen. Nach etwa 4 Wochen Lagern an Luft trübte sich der Film langsam ein, dabei blieb er aber mechanisch stabil, biegsam und farblos. Dies deutet auf eine Bildung von Mikroporen durch Gasentstehung aufgrund langsamer Hydrolyse der SO_2Cl -Gruppen mit der Luftfeuchtigkeit zu SO_3H -Gruppen hin.

Zur Untersuchung, ob sich **27** entsprechend der abgebildeten Reaktion vernetzen läßt, wurde ein Stück des frisch hergestellten Filmes kurzzeitig auf ca. 200°C erhitzt. Dabei verformte sich die Folie zusammen, färbte sich beige und wurde spröde. Mittels Indikatorpapier konnte die HCl-Abspaltung während des Erhitzens nachgewiesen werden.



Das Lösungsverhalten der Folie hatte sich nach dem Abkühlen ebenfalls stark verändert. In CHCl_3 war sie nicht mehr löslich und in 200°C heißem DMSO quoll sie nur stark an. Diese Veränderung sowie die Versprödung deuten auf die Vernetzung von **27** über Sulfongruppen hin. Hätte dagegen nur eine Hydrolyse stattgefunden, sollte sich die Folie noch sehr gut in DMSO lösen lassen. Der elektrophile Angriff der SO_2Cl -Gruppe erfolgte bedingt durch den -I- und den -M-Effekt der SO_2X -Gruppe an der Hydrochinon-Einheit in meta-Position zu dieser Gruppe. Ein Angriff auf die anderen Aromaten in der PEEKK-Hauptkette ist wegen der stark deaktivierend wirkenden $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen eher unwahrscheinlich.

3.5 PEEKK-Sulfonamide mit Dialkyl-Seitenketten

Die Umsetzung von Sulfonsäurechloriden mit Aminen ist seit ca. 100 Jahren⁷⁹⁻⁸⁴⁾ bekannt und besitzt auch heute noch großes synthetisches Interesse⁸⁵⁻⁸⁸⁾. Das PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) wurde mit sekundären Aminen unter HCl-Abspaltung zu den PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamiden **48 - 55** umgesetzt. So konnten unter milden Bedingungen neue Polymere synthetisiert werden, deren chemisch und thermisch sehr stabile Hauptkette mit einer Vielzahl flexibel variierbarer Seitenketten modifizierbar ist. Abgesehen von einzelnen Untersuchungen^{21,22)} ist bisher über Polyetherketone mit Sulfonamid-Seitengruppen wenig bekannt.

Dagegen ist die Umsetzung polymerisierter Acrylsäurechloride mit diversen Aminen sehr ausführlich erforscht worden^{89,90)}. Oft werden aber erst monomere Acrylsäurechloride zu Amiden umgesetzt und anschließend radikalisch polymerisiert. Dieser Weg schränkt die Synthesemöglichkeiten erheblich ein, da der Polymerisationsgrad von Polyacrylsäureamiden u. a. von der Struktur der jeweiligen Seitenketten abhängig ist. Der Syntheseweg über das PEEKK-Sulfonsäurechlorid bietet dagegen den Vorteil, daß die Sulfonamidseitenketten variabel an definierte Polymerketten ankondensiert werden können.

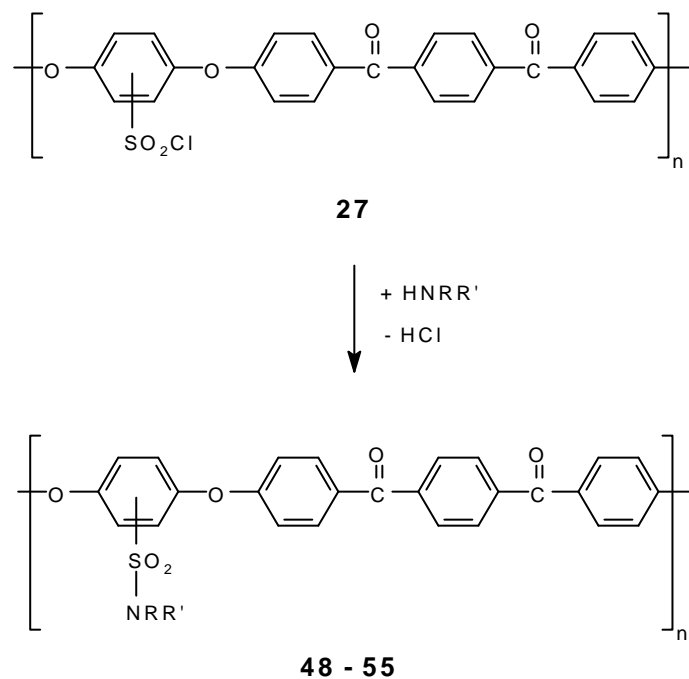
3.5.1 Synthese der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 55**

Das PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) wurde mit sekundären Aminen in Chloroform zu den PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamiden **48 - 55** umgesetzt. Ein großer Überschuß an Amin diente zur vollständigen Amidierung aller Säurechlorid-Funktionen und zum Neutralisieren der entstandenen HCl. Nach der Aufarbeitung ließen sich die PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 55** als grobe, hellgelbe Flocken in guter Ausbeute isolieren.

3.5.2 Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 55**

Sämtliche IR-Spektren der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 55** beinhalten die Banden der aliphatischen CH-Valenzschwingung im Bereich von 3000 - 2850 cm^{-1} , die bei dem PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) nicht vorhanden sind. Darüber hinaus haben sich die Banden der asymmetrischen SO_2 -Stretchschwingung in Vergleich zum PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) von 1405 und 1385 cm^{-1} auf 1390 - 1308 cm^{-1} (**48 - 55**) sowie die Banden der symmetrischen SO_2 -Stretchschwingung von 1175 cm^{-1} (**27**) auf 1157 - 1111 cm^{-1} (**48 - 55**) verschoben. Bei den Produkten mit den ringförmigen Substituenten Piperidylamid (**53**) und

Morpholinylamid (**54**) sind die Verschiebungen der SO_2 -Stretchschwingung insgesamt ausgeprägter als bei den offenkettigen Alkylamiden. Im Vergleich mit Literaturwerten^{63,64}) und den Ergebnissen der Modellverbindung **43** beweisen diese Signalverschiebungen die Amidierung der SO_2 -Gruppen. Da in den Spektren mit Ausnahme des PEEKK-N,N-Diethanol-sulfonamides (**55**) keine OH-Banden zwischen 3700 und 3200 cm^{-1} zu sehen sind, kann außerdem davon ausgegangen werden, daß während der Reaktion keine Hydrolyse zu SO_3H -Gruppen stattgefunden hatte.

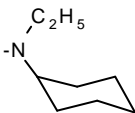
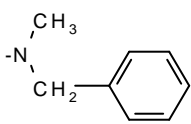
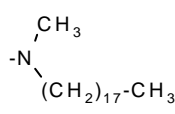
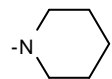
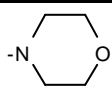


Nr.	48	49	50	51
-NRR'	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$		
Nr.	52	53	54	55
-NRR'				$-\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_2$

Die Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalysen entsprechen den berechneten Werten und deuten auf eine vollständige Amidierung der SO₂Cl-Gruppen hin.

In den ¹H-NMR-Spektren der sulfonamidhaltigen Polyetherketone erscheinen die erwarteten Signale der aromatischen Protonen zwischen 7.07 und 7.90 ppm. Die Signale der aliph. Protonen liegen je nach chemischer Struktur der Seitenketten zwischen 0.86 und 4.41 ppm. Durch die Auswertung der Integrale der ¹H-NMR-Spektren kann der Sulfonamid-Gehalt der einzelnen Polymerketten im Rahmen der Fehlergrenzen ermittelt werden. Dazu wird das theoretische Verhältnis zwischen aromatischen und aliphatischen Protonen berechnet und mit den gefundenen Protonenverhältnissen verglichen (Tab. 24).

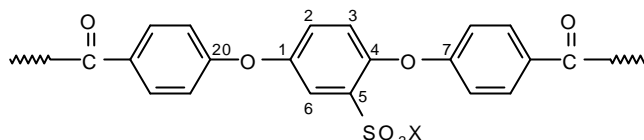
Tab. 24: Sulfonamid-Seitenkettenanteil im PEEKK gemäß der ¹H-NMR-Integralverhältnisse der aromatischen Protonen bezogen auf die der aliphatischen Protonen

Verb.	Amidrest	arom. H / aliph. H	berechnet	gefunden	Amidanteil
48	-N(C ₂ H ₅) ₂	15 / 10	1 / 0.667	1 / 0.600	90 %
49	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	15 / 18	1 / 1.200	1 / 1.085	90 %
50		15 / 16	1 / 1.067	1 / 0.956	90 %
51		21 / 5	1 / 0.238	1 / 0.216	91 %
52		15 / 40	1 / 2.667	1 / 2.470	93 %
53		15 / 10	1 / 0.667	1 / 0.626	94 %
54		15 / 8	1 / 0.533	1 / 0.512	96 %
55	-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	15 / 8	1 / 0.533	1 / 0.496	93 %
43	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	21 / 18	1 / 0.857	1 / 0.874	102 %

Durch diesen Integralvergleich wurde ein Sulfonamidanteil von 90 - 96 % (Ø = 92 %) bezogen auf die Hauptkette ermittelt. Dies entspricht der erwarteten Größenordnung, da aufgrund der EKK-Fehlstellen in der Hauptkette (Kap. 3.1) nur ein maximaler Sulfonierungsgrad von 92 % und damit auch nur ein Sulfamidierungsgrad in gleicher Größe erreicht werden

kann. Zum Vergleich wird das Protonen-Verhältnis der Modellverbindung **43** ermittelt, wobei das Ergebnis von 102 % durch die Fehlergrenzen der Intergralmessung bedingt ist.

Tab. 25: Ausgewählte ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Produkte **48** - **55** im Vergleich mit **26** und der Modellverbindung **43**



Verb.	SO ₂ -Rest	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-20
26	-OH	151.01	124.18	122.58	148.06	141.95	120.21	162.78	161.47
48	-N(C ₂ H ₅) ₂	151.39	125.26	122.75	148.84	134.75	122.31	160.80	160.64
49	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	151.40	125.25	122.80	148.76	134.67	122.41	160.97	160.65
50		151.31	125.30	122.77	148.89	134.66	22.30	160.71	160.69
51		151.58	125.53	122.85	149.00	135.56	122.57	160.79	160.55
52		151.52	125.34	122.94	148.83	133.28	122.92	160.86	160.86
53		151.70	125.40	123.40	148.78	132.77	122.47	160.80	160.80
54		151.78	125.76	123.32	148.96	132.26	122.47	160.65	160.60
55	-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	150.92	126.25	123.79	148.64	133.52	121.81	160.97	160.55
43	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	151.36	125.15	122.46	149.90	134.40	122.37	160.57	160.13

In den ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren liegen die Signale der einzelnen Kohlenstoffkerne, inkl. die der EKK-Fehlstellen, bei den gleichen Verschiebungswerten wie die der PEEKK-Sulfonsäure (**26**). Lediglich die Signale der Kerne C-2, C-5 und C-6 an der sulfonierten Hydrochinoneinheit sowie die der über die Etherbrücken mit dieser verbundenen Kerne C-7 und C-20 sind gegenüber **26** bedingt durch die veränderten Substituenten um einige ppm verschoben. Die Kerne C-1 und C-3 in meta-Position zu der jeweiligen SO₂-X-Gruppe resonieren ebenso wie C-4 bei nahezu identischen Verschiebungen wie in **26**. Allerdings ist hier bei **53** -

55 bedingt durch die Struktur der Amidreste eine etwas stärkere Verschiebung als bei **48** - **52** zu erkennen. Im Vergleich mit den Signalen der Modellverbindung **43** lassen sich mittels ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie die Strukturen von **48** - **55** bestätigen (Tab. 25). Darüber hinaus sind die Signale der Seitenkettenkerne im berechneten Bereich^{45,47}) abgebildet.

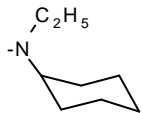
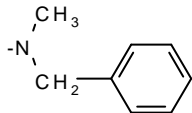
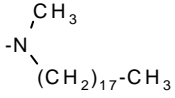
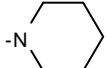
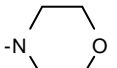
Die UV-Spektren der CHCl_3 -Lösungen zeigen Maxima durch den langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der aromatischen C=O-Gruppen bei 267 - 271 nm ($\log \epsilon = 4.21 - 4.73$) und bei 300 - 302 nm ($\log \epsilon = 4.28 - 4.82$) erwartungsgemäß ohne Einfluß durch die Seitenkettenmodifizierung.

Eine Abhängigkeit der inhärenten Viskositäten der Polymerlösungen in Chloroform ($c = 0.5$ g/dl) von der Struktur der Substituenten ist in Tab. 26 gut zu erkennen. Die inh. Viskositäten steigen abhängig von der Länge und der Raumerfüllung der Seitenketten von 0.40 dl/g (**53**; Piperidylsulfonamid) bis auf 0.96 dl/g (**52**; N-Methyl-N-n-octadecylsulfonamid) an. Der Viskositätswert von **55** (N,N-Diethanolsulfonamid) von 0.86 dl/g reiht sich in diese Ergebnisse ein. Wegen der schlechten CHCl_3 -Löslichkeit von **55** mußte aber in DMSO gemessen werden. Bedingt durch die Amid-Substituenten nimmt die Assoziatbildung der Produkte **48** - **55** gegenüber der PEEKK-Sulfonsäure (**26**) stark ab. Darüber hinaus besitzen sie nur einen geringeren Polyanionencharakter. Aus diesen Gründen sind die inh. Viskositäten von **48** - **55** um ein Vielfaches kleiner als die von **26** mit 1.79 dl/g in DMSO und besitzen die gleiche Größenordnung wie das PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) mit 0.53 dl/g.

Die Glastemperaturen (T_g) der Polymere mit offenkettigem Amidrest liegen zwischen 78.1°C (**52**) und 168.7°C (**50**) und damit unterhalb der Glas temperatur des unmodifizierten PEEKKs (**4**) mit 175.9°C. Durch den Einbau der Substituenten in die PEEKK-Hauptkette ist deren teilkristalline Struktur verändert bzw. aufgehoben worden und die damit verbundene bessere Beweglichkeit der Hauptketten senkt die Glas temperaturen teilweise erheblich. Dabei wird eine Abhängigkeit von der Struktur und der Anzahl der Seitenkettenatome erkennbar. So sinkt die Glas temperatur von **48** (Diethylsulfonamid) auf 168.7°C, von **49** (Di-n-butylsulfonamid) auf 137.6°C und von **52** (Methyl-n-octadecylsulfonamid) auf 78.1°C. Bei **50** (Cyclohexyl-ethylsulfonamid) mit $T_g = 166.0^\circ\text{C}$ und **51** (Benzyl-methylsulfonamid) mit $T_g = 158.8^\circ\text{C}$ ist die Glas temperaturabsenkung dagegen relativ gering. Die mit ringförmigen Aminen und mit Diethanolamin substituierten Polymere zeigen dagegen ebenso wie die Ausgangsverbindungen PEEKK-Sulfonsäure und PEEKK-Sulfonsäurechlorid keine Glasübergänge. Um eine Gesetzmäßigkeit abzuleiten, wäre die Synthese und Untersuchung einer Vielzahl weiterer PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide notwendig gewesen.

In Tab. 26 sind die Einflüsse der unterschiedlichen Seitenketten auf die thermischen Eigenschaften der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48** - **55** zusammengefaßt.

Tab. 26: Inhärente Viskosität ($c = 0.5 \text{ g/dl}$; 20°C) und thermische Eigenschaften ($\Delta T = 10^\circ/\text{min}$) der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48** - **55** im Vergleich mit **4**, **26** und **27** (k. S. = kein Signal)

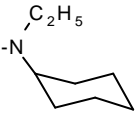
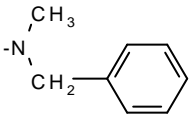
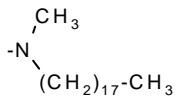

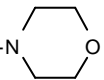
Verb.	SO ₂ -Rest	η_{inh} [dl/g]	LM	DSC [$^\circ\text{C}$] 2. Aufheiz.	Zersetzung ab [$^\circ\text{C}$]
4				T _g 175.9	325
26	-OH	1.79	DMSO	k. S.	310
27	-Cl	0.53	CHCl ₃	k. S.	290
48	-N(C ₂ H ₅) ₂	0.55	CHCl ₃	T _g 168.7	290
49	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	0.75	CHCl ₃	T _g 137.6	270
50		0.66	CHCl ₃	T _g 166.0	250
51		0.85	CHCl ₃	T _g 158.8	280
52		0.96	CHCl ₃	T _g 78.1	280
53		0.40	CHCl ₃	k. S.	280
54		0.76	CHCl ₃	k. S.	280
55	-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	0.86	DMSO	k. S.	250

Die thermische Stabilität der Produkte nimmt durch den Einbau der aliphatischen Amidreste erwartungsgemäß etwas ab. Während das rein aromatische PEEKK den Beginn des Kettenabbaus an Luft ab 325°C zeigt, zersetzt sich **26** ab 310°C und **27** ab 290°C . Die sulfonamidierten Polymere zersetzen sich bereits ab $250 - 290^\circ\text{C}$ (Tab. 26). Wie schon bei **26** (Kap. 3.3.1.2) festgestellt, wird bei der thermischen Zersetzung der Produkte als erstes die Seitenkette durch die Spaltung der C-S-Bindung abgebaut, während die PEEKK-Hauptkette bis min. 323°C erhalten bleibt.

Im Ergebnis bleibt festzuhalten, daß die Produkte **48** - **55** zwar die erwarteten niedrigeren Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen als ihre Ausgangsverbindungen **4** und **26** besitzen, aber trotz ihrer aliphatischen Seitenketten dennoch hervorragende thermische Ei-

genschaften aufweisen. Diese Eigenschaften lassen erwarten, daß die sulfamidierten PEEKKe **48 - 55** ebenso wie das reine PEEKK (**4**) thermoplastisch verarbeitet werden können.

Tab. 27: Löslichkeitsverhalten der sulfamidierten PEEKK **48 - 55** im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen **4**, **26** und **27**

Verb.	SO ₂ -Rest	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₆ H ₁₀ O	DMF	NMP	DMSO	THF	Diglyme
4		-	-	-	-	-	-	-	-
26	-OH	-	-	+	++	++	++	-	-
27	-Cl	++	++	++	++	++	++	++	-
48	-N(C ₂ H ₅) ₂	++	++	++	++	++	++	++	t
49	-N(n-C ₄ H ₉) ₂	++	++	++	++	++	+	++	++
50		++	++	++	++	++	++	++	-
51		++	++	++	++	++	++	++	-
52		+	+	+	++	++	-	++	++
53		++	++	++	++	++	+	++	-
54		++	++	++	++	++	++	-	-
55	-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	-	-	ht	++	++	++	++	-

++ = löslich

+ = heiß löslich

- = unlöslich

ht = heiß trübe, kalt unlöslich

t = trübe

Die Wirkung der jeweiligen Amidreste auf die Löslichkeit ist wiederum sehr deutlich zu erkennen (Tab. 27). Während das PEEKK (**4**), wie bereits beschrieben, nur in wenigen Solventien gelöst werden kann, ist das sulfonierte PEEKK (**26**) schon in DMF, NMP und DMSO löslich. Die neuen PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 55** sind dagegen sogar in Chloroform und teilweise auch in THF löslich. Dies läßt sich mit dem größeren Entropiegewinn^{20a)} beim Lösen im Vergleich zu **4** und **26** sowie mit der Affinität der Seitengruppen zu den Lösungsmitteln erklären. So können die nur gering polaren Amidfunktionen sehr gut Assoziat mit den ebenfalls schwach polaren Solventien bilden. In stärker polaren Medien wie

Alkoholen, Aceton, Essigester und Wasser aber auch in Toluol und Ether sind diese Produkte nicht aufzulösen. Hier überwiegt der inerte Charakter der PEEKK-Hauptkette Die Lösungsverhalten der einzelnen Produkte sind in Tab. 27 übersichtlich dargestellt.

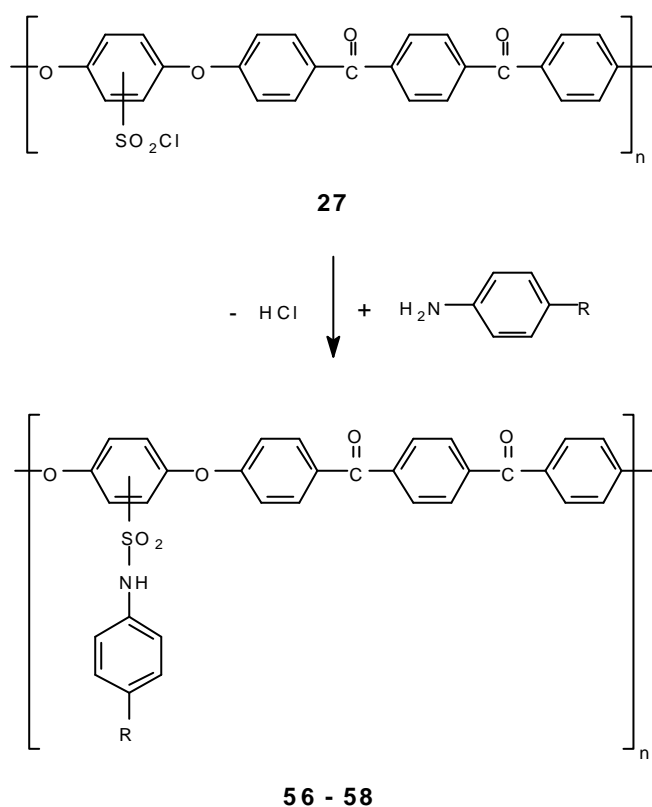
Bedingt durch die gute Chloroform- und DMF-Löslichkeit der Sulfonsäureamide lassen sich aus Lösungen von **48** - **55** klare, stabile Folien nach Verdunsten des Lösungsmittels erhalten. Im Gegensatz zu dem PEEKK (**4**) können nun aus verschiedenen Lösungen Folien, Membranen und außerdem durch Extrusion spezielle Formkörper hergestellt werden. Dies ermöglicht eine technische Nutzung der substituierten Polyetherketone, insbesondere wenn durch den gezielten Einbau reaktiver Gruppen in den Seitenketten das Löslichkeitsverhalten nachträglich wieder verändert werden kann (Kap. 3.7, 3.8).

3.6 PEEKK-Sulfonamide mit aromatischen Seitenketten

Ebenso wie mit sekundären Aminen ließ sich PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) auch mit primären aromatischen Aminen umsetzen. Die dabei entstandene Sulfonsäureamidgruppe ist gegenüber weiteren nucleophilen Angriffen durch SO_2Cl -Gruppen stark inaktiviert, so daß nicht mit einer Vernetzung durch Zweifachamidierung der Amine zu Disulfonimiden zu rechnen war. Darüber hinaus wurden die Amine im Überschuß eingesetzt, um entstehende HCl zu neutralisieren, und wirkten so ebenfalls einer potentiellen Disulfonimid-Bildung entgegen.

3.6.1 Synthese der PEEKK-N-Aryl-Sulfonamide **56 - 58**

Das PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) wurde mit stark überschüssigen primären Aminen in Chloroform bzw. in einem Chloroform/DMF-Gemisch zu den PEEKK-N-Aryl-sulfonamiden **56 - 58** umgesetzt, die sich als großvolumige Flocken isolieren ließen.



Nr.	56	57	58

3.6.2 Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften der PEEKK-N-Aryl-sulfonamide **56 - 58**

In den IR-Spektren der PEEKK-N-Aryl-sulfonamide **56 - 58** erscheinen als neue Banden im Vergleich mit der PEEKK-Sulfonsäure (**26**) bzw. dem PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) nur die NH-Valenzschwingungen zwischen 3370 und 3120 cm^{-1} . Darüber hinaus sind die SO_2 -Stretchschwingungen ebenso wie bei den PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamiden **48 - 55** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, die Banden der asymmetrischen Stretchschwingungen liegen im Bereich von 1397 - 1319 cm^{-1} und die der symmetrischen Stretchschwingungen im Bereich von 1162 - 1149 cm^{-1} . Weitere charakteristische Banden sind nicht zu erkennen, die Valenzschwingung der Azo-Gruppe in **57** bei 1575 cm^{-1} (Lit.⁴⁵) wird überdeckt von der starken aromatischen C=C-Valenzschwingung bei 1590 cm^{-1} . Die C=O-Schwingung der Amid-Gruppe in **58** bei ca. 1640 cm^{-1} ist in der Nachbarschaft der sehr intensiven aromatischen Ketonschwingung nicht zu identifizieren.

Die ^1H -NMR-Spektren beinhalten die Signale der PEEKK-Hauptkette als auch der arom. Protonen der Amidsubstituenten im charakteristischen Bereich zwischen 6.90 und 8.01 ppm. Darüber hinaus sind die Signale der Sulfonamid-Protonen im Bereich von 10.23 - 10.88 ppm abgebildet. Die Resonanzen der Carbamid-Protonen sind nicht zu erkennen, da sie bei 7.89 ppm mit den Protonen H13 und H14 ein Multiplett bilden. Im Spektrum von PEEKK-N-p-Anisidinyl-sulfonamid (**56**) ist bei 3.68 ppm das Singulett der Methoxygruppe charakteristisch.

Auch durch die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden die Strukturen der Produkte **56 - 58** bestätigt. Die Kohlenstoffkerne C-1 bis C-6 der substituierten Hydrochinoneinheit sind wie schon bei den Dialkylsulfonamiden **48 - 55** teilweise um mehrere ppm gegenüber den Signalen der PEEKK-Sulfonsäure (**26**) verschoben. Zusammen mit den Kohlenstoff-Resonanzen der Seitenketten dienen sie als Beweis für Amidierung der SO_2Cl -Gruppe. In den Spektren der Produkte **56** bzw. **58** sind weiterhin noch die Signale des Methoxy-Kohlenstoffkerns bei 55.18 ppm bzw. des Carbamid-Kohlenstoffkerns bei 167.23 ppm abgebildet.

Die UV-Spektren der Produkte beinhalten sämtlich die für die sulfonierten PEEKKe typischen Signale bei ca. 300 nm und bei ca. 270 nm ($\log \epsilon \approx 4.2$).

Besondere Beachtung verdient das UV-Spektrum von PEEKK-N-Azobenzol-4'-sulfonamid (**57**), denn hier ist darüber hinaus noch das charakteristische Signal des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der konjugierten Azo-Gruppe bei 412 nm mit $\log \epsilon = 3.57$ zu sehen. Diese chromophore Gruppe bewirkt auch die intensive Rotfärbung der Produktes. Dabei ist interessant, daß das mit der Azokomponente substituierte PEEKK während der Synthese und der Aufarbeitung orange gefärbt ist und erst durch den Einfluß von Tages- und Kunstlicht in ein intensives

Rot übergeht. Diese Farbänderung findet nur in der äußersten Produktschicht statt. Hier ist die photosensible Wirkung der Azo-Gruppe auch mit bloßem Auge sichtbar. Die Ursache dieser Farbänderung liegt im molekularen Bereich. Bei der Synthese in Lösung wird die energetisch günstigere trans-Form der Azo-Gruppe an die PEEKK-Hauptkette addiert. Unter Lichteinfluß findet ein trans-cis-Übergang statt, der sich in der beobachteten Farbänderung zu höheren Wellenlängen äußert (Abb. 23). Diese bei Azobenzolen schon lange bekannte Eigenschaft wurde an Kammpolymeren mit Azo-Komponenten in der Seitenkette ebenfalls bestätigt⁹¹⁾.

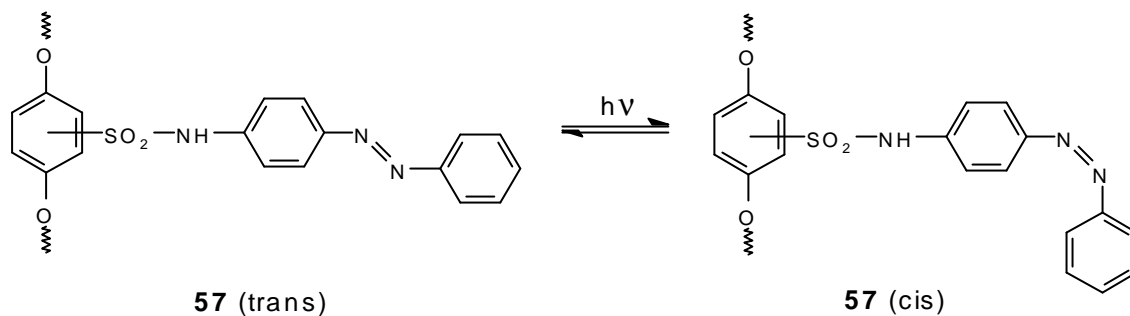


Abb. 23: Trans-cis-Übergang der Azogruppe in **57**

Die inhärenten Viskositäten der Polymerlösungen in DMF zeigten wie schon bei den Dialkylsulfonamiden **48 - 55** eine Abhängigkeit von der Struktur der Seitenketten. Die beiden Produkte **56** (4'-Methoxy-sulfonanilid) und **58** (4'-Carbamoyl-sulfonanilid) besitzen, bedingt durch ihre kurzen Seitenketten, Viskositätswerte von 0.75 dl/g bzw. 0.91 dl/g, während die im Vergleich dazu große und sperrige Azobenzol-Komponente eine Viskositätssteigerung auf 1.42 dl/g bewirkt. Da die Produkte nur einen geringen Polyelektrolytcharakter besitzen, sind die Viskositätswerte wiederum erheblich kleiner als die der PEEKK-Sulfonsäure **26** mit 1.79 dl/g in DMSO. Bedingt durch die Seitenkette werden die Lösungen aber auch deutlich viskoser als das PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) mit 0.53 dl/g.

Exemplarisch wurde die Verdünnungsreihe von PEEKK-N-(4'-Carbamoyl)-sulfonanilid (**58**) in DMF untersucht. Dabei ist deutlich zu erkennen (Abb. 24), daß die inh. Viskosität mit steigender Konzentration von 1.66 dl/g (0.1 g/dl) auf 0.91 dl/g (0.5 g/dl) abnahm. Dagegen nahmen die inh. Viskositäten der PEEKK-Sulfonsäure (**44**) im gleichen Konzentrationsbereich von 3.26 dl/g auf 1.50 dl/g ab, der Polyelektrolyteffekt ist bei **58** bedingt durch die chemische Struktur erheblich schwächer ausgeprägt als bei **44**.

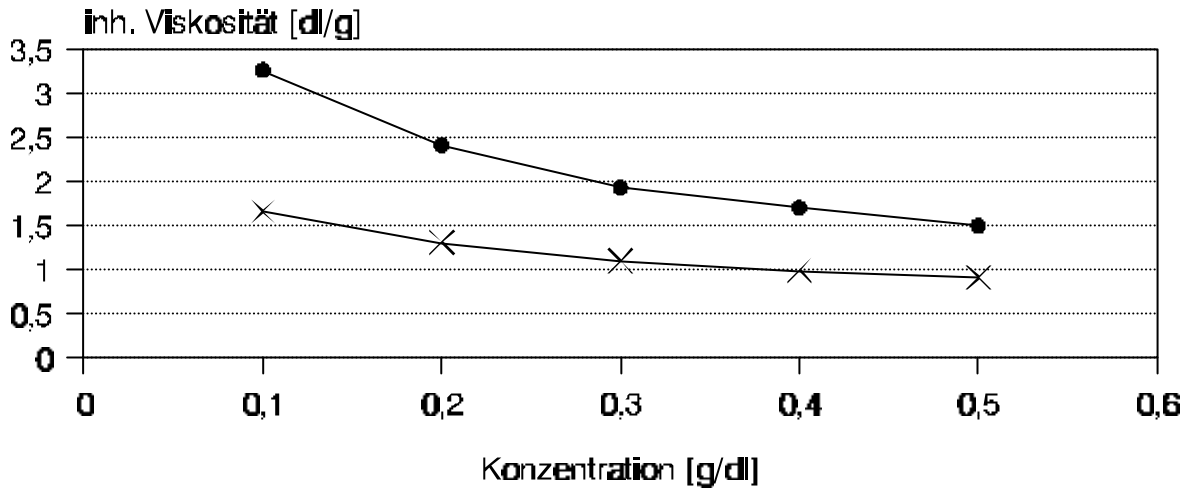
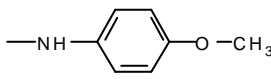
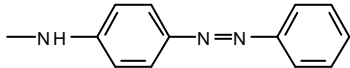
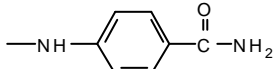


Abb. 24: Viskositätsverdünnungsreihe von **58** (×) im Vergleich zu **44** (●) in DMF bei 20°C

Den DSC-Diagrammen läßt sich entnehmen, daß **56** beim Aufheizen einen schwach ausgeprägten, reproduzierbaren Glasübergang (T_g) bei 180.7°C erfährt. In den DSC-Diagrammen der beiden Produkte **57** und **58** ist bis 250°C kein Signal zu erkennen (Tab. 28).

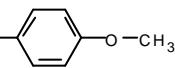
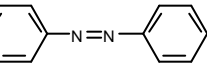
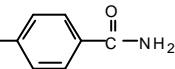
Tab. 28: Thermische Eigenschaften ($\Delta T = 10^\circ/\text{min}$) der Produkte **56 - 58** im Vergleich mit **4, 26** und **27**

	SO ₂ -Rest	DSC [°C]	Zers. ab [°C]
4		T_g 175.9	325
26	—OH		310
27	—Cl		290
56		T_g 180.7	310
57			310
58			305

Die Untersuchung der thermischen Stabilität der substituierten PEEKKe zeigte, daß die Zersetzung an Luft bei ca. 310°C begann, während bei tieferen Temperaturen kein signifikanter Gewichtsverlust festzustellen war. Damit sind die mit N-Arylsulfonamiden modifizierten PEEKKe **56 - 58** thermisch ebenso stabil wie die PEEKK-Sulfonsäure (**26**) (Tab. 28) und deutlich stabiler als die PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 55**, deren Zersetzung zwischen 250°C und 290°C beginnt (Tab. 26).

Einen gravierenden Unterschied der Löslichkeit zeigten die Produkte **56 - 58** im Vergleich zu den Dialkylsulfonamiden **48 - 55**. Die PEEKK-N-Aryl-sulfonamide **56 - 58** besitzen ein ähnlich schlechtes Lösungsverhalten wie die PEEKK-Sulfonsäure (**26**) und lösen sich erst in den höhersiedenden Solventien wie DMF, NMP und DMSO. In den halogenierten Lösungsmitteln CH_2Cl_2 und CHCl_3 sind sie ebenso unlöslich wie in polaren Medien wie Alkoholen, Aceton oder Essigester aber auch in Wasser, Toluol oder Ether. Lediglich **57** mit der flexibleren Azo-Komponente ist in Chloroform in der Siedehitze löslich (Tab. 29). Dieses veränderte Lösungsverhalten im Vergleich zu den Dialkylsulfonamiden **48 - 55** ist auf die sehr polare NH-Funktion in den PEEKK-N-Aryl-sulfonamiden **56 - 58** zurückzuführen.

Tab. 29: Löslichkeitsverhalten der PEEKK-N-Aryl-sulfonamide **56 - 58** im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen **4**, **26** und **27**

	SO ₂ -Rest	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₆ H ₁₀ O	DMF	DMSO	NMP	THF
4		-	-	-	-	-	-	-
26	—OH	-	-	+	++	++	++	-
27	—Cl	++	++	++	++	++	++	-
56	—NH— 	-	-	+	++	++	++	+
57	—NH— 	ht	+	++	++	++	++	+
58	—NH— 	-	-	+	++	++	++	ht

++ = löslich

+ = heiß löslich

- = unlöslich

ht = heiß trübe, kalt unlöslich

Folien aus den PEEKK-N-Aryl-sulfonamiden **56 - 58** wurden aus DMF-Lösungen durch Verdunsten des Lösungsmittels hergestellt. Die so erhaltenen Polymerfolien sind sämtlich klar, biegsam und mechanisch stabil. Die Folie des PEEKK-N-Azobenzol-4'-sulfonamides (**57**) ist zudem noch intensiv rot gefärbt.

3.7 PEEKK-Sulfonamide mit reaktiven Gruppen in den Seitenketten

Zur Herstellung vernetzter Membranen und Folien lag es nun nahe, PEEKK-Sulfonamide mit reaktiven Gruppen in den Seitenketten aufzubauen. Die Folien aus diesen PEEKK-Sulfonamiden sollten mit unterschiedlichen Methoden vernetzt werden, um deren chemische, thermische und mechanische Stabilität zu erhöhen. Als Vernetzungsmechanismen bieten sich radikalische Reaktionen, Cycloadditionen und die Verbrückung von reaktiven Gruppen der Hauptkette oder Seitenketten über bifunktionelle zugemischte Agenzien an.

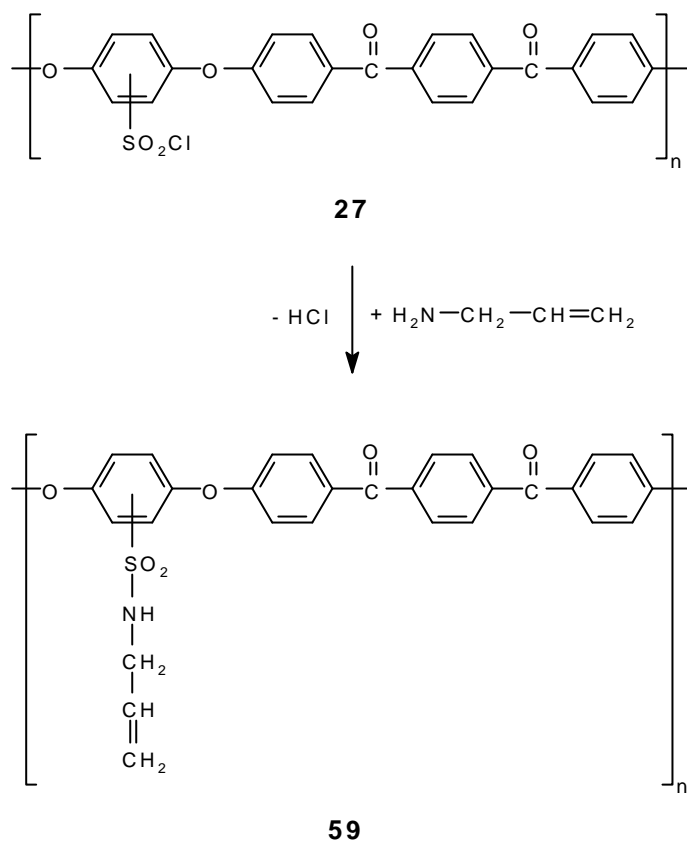
In der Technik sind Vernetzungsreaktionen z. B. bei der Vulkanisation von Kautschuk und bei Lacken und Beschichtungen schon lange üblich. Zunehmende Bedeutung gewinnen photochemische Vernetzungen, die u. a. bei Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Zahnfüllungen, gedruckten Schaltkreise für elektronische Ausrüstungen und bei polymeren Photoresists Anwendung finden⁹²).

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß in diesem Kapitel nicht nur definiert ablaufende Reaktionen untersucht wurden. Beim Erhitzen und insbesondere beim Bestrahlen olefinischer Systeme in Anwesenheit aromatischer Ketone finden bekanntermaßen nicht nur Reaktionen zwischen den Olefinen statt. So bilden sich photochemisch aus Olefinen und Benzophenon unter "intersystem crossing" auch Oxetane nach Paterno-Büchi⁹³). Erste Untersuchungen mit PEEKK-Sulfonamiden ergaben, daß bei Bestrahlung, unter Einbeziehung der Ketogruppe und in Anwesenheit anderer reaktiver Gruppen, weitere, bisher nicht näher identifizierte, Vernetzungsreaktionen stattfinden⁹⁴). Diese Reaktionen laufen alle parallel innerhalb der PEEKK-Sulfonamide ab. M. Ueda et. al. untersuchte die photochemische Vernetzung bei Polyarylethern mit 4-Isopropylbenzoylgruppen⁹⁵). Der Grad der Vernetzung ließ sich anhand des veränderten Lösungsverhaltens in verschiedenen Solventien grob ermitteln. Blindversuche ergaben, daß bei reiner PEEKK-Sulfonsäure (**26**) durch Bestrahlung oder Erhitzen unter gleichen Bedingungen keine Vernetzung erkennbar wird⁹⁴).

3.7.1 Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (**59**)

Für photochemisch oder thermisch initiierte radikalische Vernetzungsreaktionen bieten sich olefinische Systeme an. Insbesondere allylische Systeme sind schon vereinzelt auf ihre photochemische Vernetzung hin untersucht worden⁹⁶). Darüber hinaus ist auch das Poly(allylamin-Hydrochlorid) literaturbekannt⁹⁷). Die Synthese und Untersuchung von PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (**59**) lag also nahe.

PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) wurde mit Allylamin zu PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (**59**) in 89 %iger Ausbeute umgesetzt.



Das IR-Spektrum von **59** zeigt neben den Banden der PEEKK-Sulfonsäure-Hauptkette bei 3400 - 3180 cm⁻¹ die Valenzschwingung der NH-Gruppe und bei 2965 - 2840 cm⁻¹ die aliphatischen CH-Valenzschwingungen.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Besonderheit gegenüber den bisher untersuchten Produkten. Bedingt durch die Stickstoff-Inversion (Abb. 25) werden die Protonen des zur NH-Gruppe benachbarten Kohlenstoffs (NH-CH₂) als 2 einzelne Multipletts bei 3.68 und 4.05 ppm im erwarteten Spektrenbereich⁴⁵⁾ dargestellt. Diese Verschiebung ergibt sich aus den unterschiedlichen Stellungen der Protonen zu den Anisotropiekegeln der aromatischen Systeme in der Hauptkette sowie der SO₂- und der C=O-Gruppen.

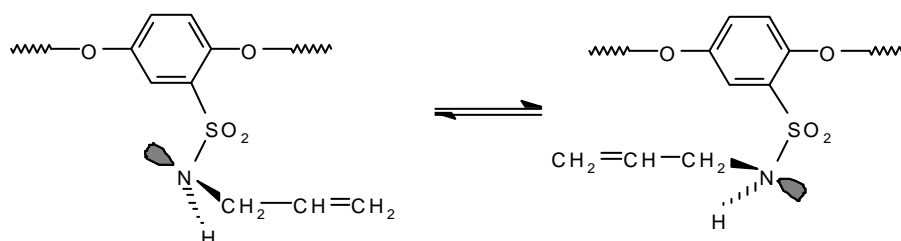


Abb. 25: Stickstoff-Inversion

Bei dem olefinischen Proton (NH-CH₂-CH=) zeigt sich dieser Effekt abgeschwächt mit 2 Dubletts bei 5.74 und 6.04 ppm. Die beiden endständigen Protonen resonieren je nach

ihrer Position zur CH₂-Gruppe bei 5.13 (cis) und 5.23 (trans) ppm als Multipletts. Das Signal des NH-Protons wird bedingt durch die Stickstoff-Inversion stark verbreitert und ist im Spektrum nicht zu erkennen. Die anderen Protonen-Signale der Hauptkette erscheinen bei den erwarteten Verschiebungswerten.

Das ¹³C-¹H-NMR-Spektrum weist keine Auffälligkeiten auf. Die Peaks der Allyl-Kohlenstoffkerne liegen mit 45.94 (-CH₂-), 115.29 (=CH₂) und 135.96 ppm (-CH=) ebenfalls im erwarteten Bereich⁴⁷).

Die thermogravimetrische Untersuchung an Luft zeigt eine Gewichtsabnahme von 16 % im Bereich von 260 - 360°C. Dies deutet auf einen Abbau der Seitenkette hin, wobei wahrscheinlich die S-N-Bindungen (NH-C₃H₅ = 13.3 %) und teilweise auch die C-S-Bindungen (SO₂-NH-C₃H₅ = 25.8 %) gespalten werden. Ab 450°C beginnt die vollständige Zersetzung. Im DSC-Diagramm ist keine Glasübergangstemperatur (T_g) zu erkennen. Allerdings weist **59** beim 2. Aufheizen bei 175°C ein stark exothermes Signal auf, welches auf eine thermisch initiierte Reaktion hin deutet.

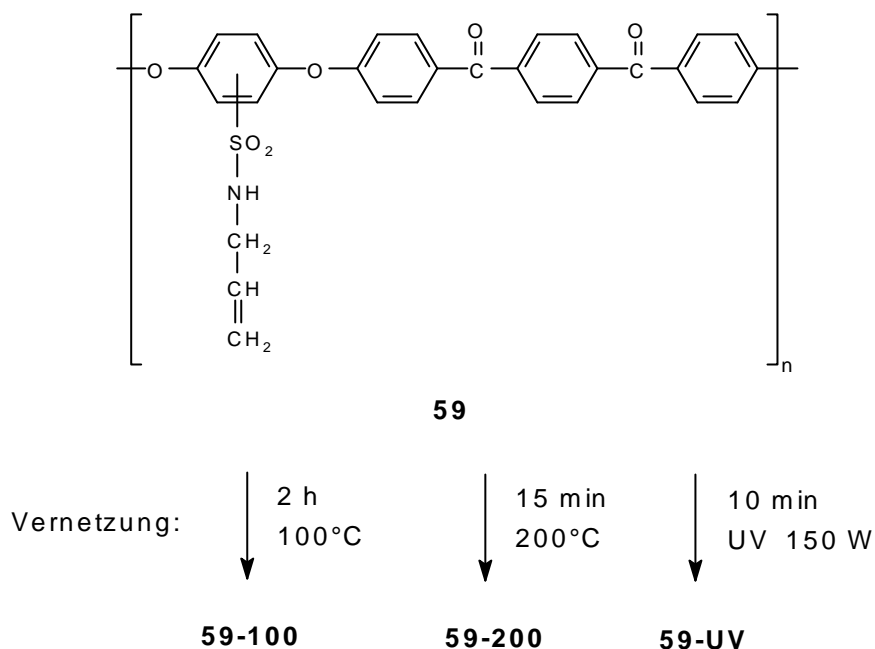
Die Löslichkeit von **59** in den für Polymere dieser Struktur üblichen Lösungsmitteln ist gut (Tab. 30), in DMF wurde eine inhärente Viskosität von 0.79 dl/g gemessen.

Durch Eintrocknen einer klaren, gelben Lösung von **59** in Chloroform ließ sich ein optisch klarer und mechanisch stabiler Polymerfilm herstellen. Zur Untersuchung der gewünschten Vernetzung wurde dieser Film in 4 gleich große Stücke geschnitten und wie folgt behandelt:

59-U blieb unbehandelt, **59-100** wurde 2 h auf 100°C und **59-200** 15 min auf 200°C erhitzt, während **59-UV** 10 min mit einer 150 Watt UV-Lampe bestrahlt wurde.

Die beiden thermisch behandelten Folienstücke verformten sich stark und wurden spröde, dabei wurde **59-200** während des Erhitzens auch deutlich dunkler und hatte sich stärker verformt als **59-100**. Das bestrahlte Folienstück **59-UV** hatte Form, Größe und Farbe beibehalten, es war weiterhin klar und nahezu genauso biegsam und mechanisch stabil wie das unbehandelte Folienstück **59-U**.

Um Rückschlüsse auf mögliche Vernetzungen zu ziehen, wurde das Löslichkeitsverhalten der 4 Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial **59** untersucht (Tab. 30). Während **59** in allen verwendeten Lösungsmitteln löslich war, besaß **59-U** schon ein abgeschwächtes Lösungsverhalten und war in Chloroform und THF nicht mehr löslich. Dies ist vermutlich auf Lichteinflüsse zurückzuführen. **59-UV** und **59-200** waren beide in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich und damit wohl sehr stark vernetzt. **59-100** war ebenfalls unlöslich, aber in heißem DMF, DMSO und NMP unter LiCl-Zusatz ging die Folienstruktur durch Quellung bzw. das Auflösen unvernetzter Anteile verloren.



Tab. 30: Löslichkeitsverhalten der unterschiedlich behandelten Folien aus PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (**59**)

	CHCl ₃	C ₂ H ₂ Cl ₄	THF	C ₆ H ₁₀ O	DMF	DMSO	NMP
59	++	++	+	+	+	+	+
59-U	--	--	-	ht	ht / ht	ht / +	+
59-100	--	-	--	ht	-- / -	- / ht	- / ht
59-200	--	--	--	--	-- / --	-- / --	-- / --
59-UV	--	--	--	--	-- / --	-- / --	-- / --

++ = gut löslich + = unter Erwärmen löslich -- = auch heiß keine Veränderung sichtbar
 ht = heiß löst sich die Struktur auf, es bleiben aber ungelöste Bestandteile
 - = heiß löst sich ein Teil, aber die Folienstruktur bleibt erhalten / = LiCl-Zusatz

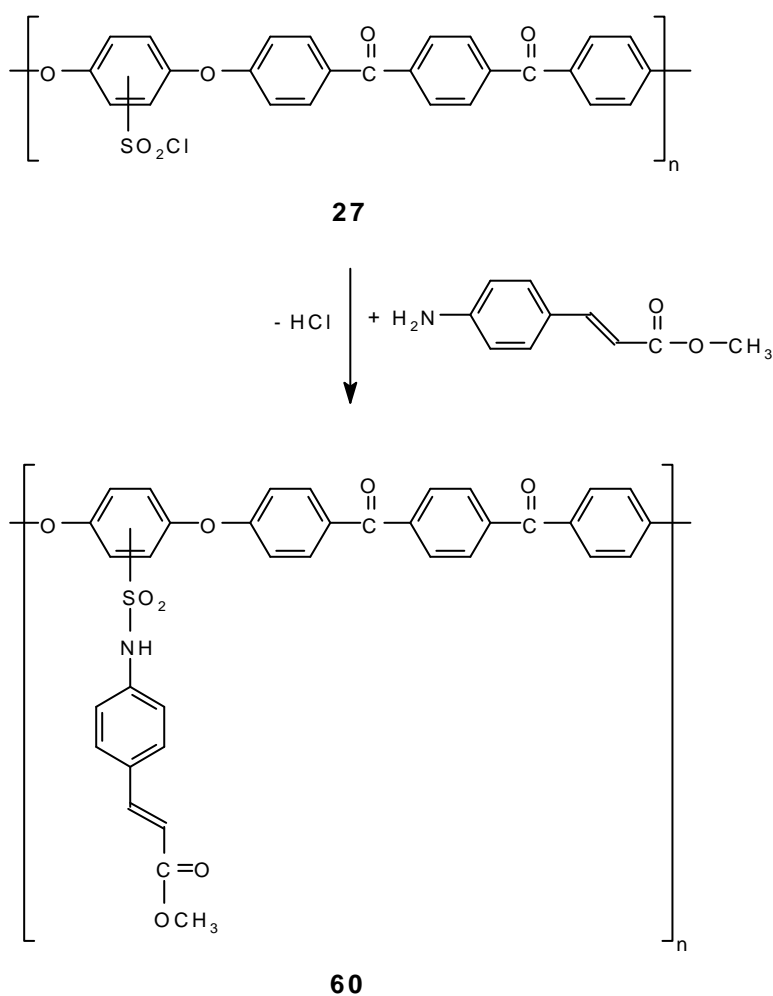
Als Nachweis, daß durch die UV-Bestrahlung eine Vernetzung und Veränderung der mechanischen Eigenschaften stattgefunden hat, wurde die Pendelhärte der beiden ca. 10µm dicken Folienstücke **59-U** und **59-UV** gemessen. Durch die Bestrahlung erhöhte sich die Pendelhärte von **59-U** mit 137.2 s auf 140.7 s bei **59-UV**. Dieser erhöhte Wert läßt sich auf die größere Festigkeit durch die Vernetzung der Folie zurückzuführen. Da die thermisch behandelten Folienstücke stark verformt waren, ließ sich mit ihnen keine Pendelhärten ermitteln.

Zusammenfassend kann demnach festgehalten werden, daß die Bestrahlung mit UV-Licht eine sehr gute Methode ist, um PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (**59**) zu vernetzen, da das bestrahlte Folienstück, im Gegensatz zu den thermisch behandelten Folienstücke, seine Form und mechanischen Eigenschaften beibehielt oder sogar verbesserte.

3.7.2 PEEKK-Sulfonamide mit Zimtsäuremethylester in der Seitenkette

Die Photoreaktivität von zimtsäurehaltigen Verbindungen^{98,99)} ist schon lange bekannt. Im Bereich der Makromolekularen Chemie wurden bisher allerdings meist nur einzelne mit Zimtsäurekomponenten modifizierte Vinylalkohole^{100,101)}, Vinylester¹⁰²⁾, Acrylsäureester¹⁰³⁻¹⁰⁵⁾, Polysiloxane¹⁰⁶⁾ oder Polyester¹⁰⁷⁾ synthetisiert und untersucht. Beispielsweise synthetisierten M. Hasegawa et al. Polymerketten durch photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen modifizierter Zimtsäuren¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾. Statistische Betrachtung zur Photochemie zimtsäurehaltiger Polymere veröffentlichten R. S. Davidson und C. Lowe¹¹¹⁾. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde der Aufbau und die Untersuchung von PEEKK-Sulfonamiden mit Zimtsäurekomponenten in der Seitenkette durchgeführt.

3.7.2.1 Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester (**60**)



PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) wurde mit überschüssigem 4-Aminozimtsäuremethylester umgesetzt. Der entstandene PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester (**60**) ließ sich in 44 %iger Ausbeute als intensiv gelbe, grobe Flocken isolieren.

Das IR-Spektrum von **60** zeigt zusätzlich zu den PEEKK-Sulfonsäure-Banden deutlich die erwartete NH-Valenzschwingung bei 3260 - 3160 cm^{-1} , die aliph. CH-Valenzschw. bei 2925 und 2830 cm^{-1} und die Ester-C=O-Bande bei 1701 cm^{-1} . Durch die Elementaranalyse wurde die Zusammensetzung des Produktes bestätigt.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind das Signal der Methylgruppe bei 3.66 ppm als Dublett und das des zur Carbonylgruppe benachbarten olefinischen Protons bei 6.53 ppm als Dublett vom Quartett gut zu identifizieren. Das andere olefinische Proton bildet mit aromatischen Protonen bei 7.86 ppm ein Multipllett. Weiterhin beinhaltet das ^1H -NMR-Spektrum nur die bekannten Signale der aromatischen Protonen und bei 10.88 ppm das Signulett des Amin-Protons.

Die Signale im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigen ebenfalls die angegebene Struktur von **60**⁴⁷⁾. Markant sind die Peaks bei 166.57 ppm des Ester-Kohlenstoffkerns und bei 51.61 ppm des Methyl-Kohlenstoffkerns.

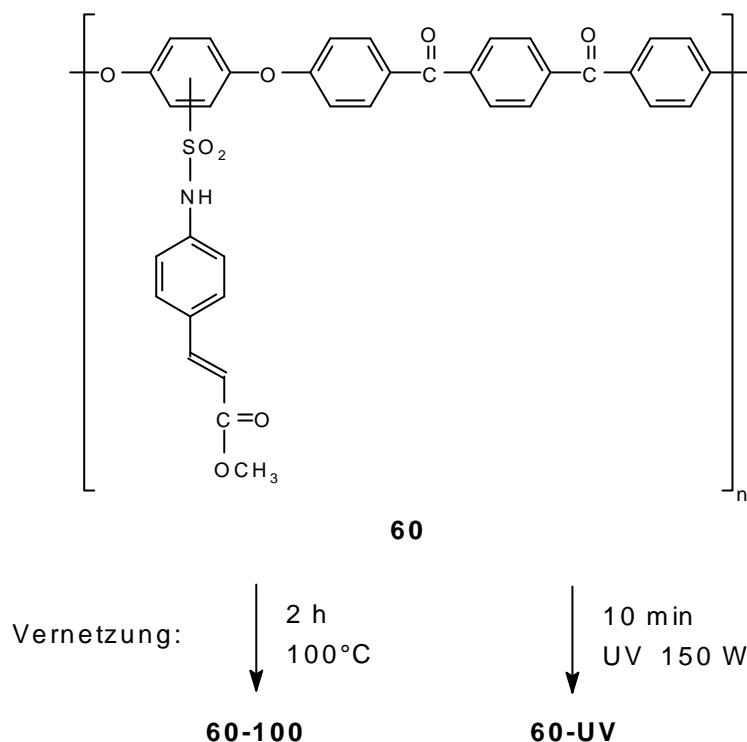
Die thermogravimetrische Untersuchung an Luft zeigte eine Gewichtsabnahme von 23 % im Bereich von 230 - 250°C. Diese Gewichtsabnahme deutet auf einen Abbau der Zimtsäure-Seitenkette unter Spaltung der C-N-Bindung hin, da die Zimtsäuremethylester-Gruppe 25.5 % des Gesamtgewichts von **60** ausmacht. Im DSC-Diagramm ist eine Glasübergangstemperatur bei 98.4°C zu erkennen. Beim weiteren Aufheizen wurde dagegen nur bei 275°C ein schwaches exothermes Signal sichtbar, welches auf den Seitenabbau zurück zu führen ist.

Die Löslichkeit von **60** in den für Polymere dieser Struktur üblichen Lösungsmitteln ist gut (Tab. 31), in DMF wurde eine inhärente Viskosität von 1.41 dl/g gemessen.

Eine Lösung von **60** in einem Gemisch aus Chloroform und DMF wurde bei ca. 40°C eingetrocknet. Der so erhaltene optisch klare und mechanisch stabile Film wurde in 3 Stücke geschnitten. Zur Untersuchung der Vernetzungsfähigkeit von **60** blieb ein Folienstück unbehandelt (**60-U**), die beiden anderen wurden wie folgt behandelt:

60-100 wurde 2 h auf 100°C erhitzt und **60-UV** 10 min mit einer 150 Watt UV-Lampe bestrahlt.

Das thermisch behandelte Folienstück **60-100** verformte sich etwas und war dunkler und leicht spröde geworden. Das bestrahlte Folienstück **60-UV** hatte Form, Größe und Farbe beibehalten und war weiterhin klar. Dabei war es genauso biegsam und mechanisch stabil wie die unbehandelte Folie **60-U**.



Aus dem Löslichkeitsverhalten der einzelnen Folienstücke (Tab. 31) ließen sich Schlüsse auf die Vernetzung ziehen. **60-U** war in CHCl₃ unlöslich, in C₂H₂Cl₄ aber in der Hitze löslich. In den anderen Lösungsmitteln ließ es sich lösen. **60-100** dagegen war nur in DMF, DMSO und NMP in der Hitze teilweise löslich, in Cyclohexanon und THF nur unter LiCl-Zusatz. Das bestrahlte Folienstück **60-UV** war im Gegensatz dazu in allen untersuchten Solventien total unlöslich.

Tab. 31: Löslichkeitsverhalten der unterschiedlich behandelten Folien aus PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester (**60**)

	CHCl ₃	C ₂ H ₂ Cl ₄	THF	C ₆ H ₁₀ O	DMF	DMSO	NMP
60	--	ht	+	++	++	++	++
60-U	--	ht	+	++	++	++	++
60-100	--	--	-- / ht	-- / ht	ht / ht	ht / ht	ht / h
60-UV	--	--	-- / --	-- / --	-- / --	-- / --	-- / --

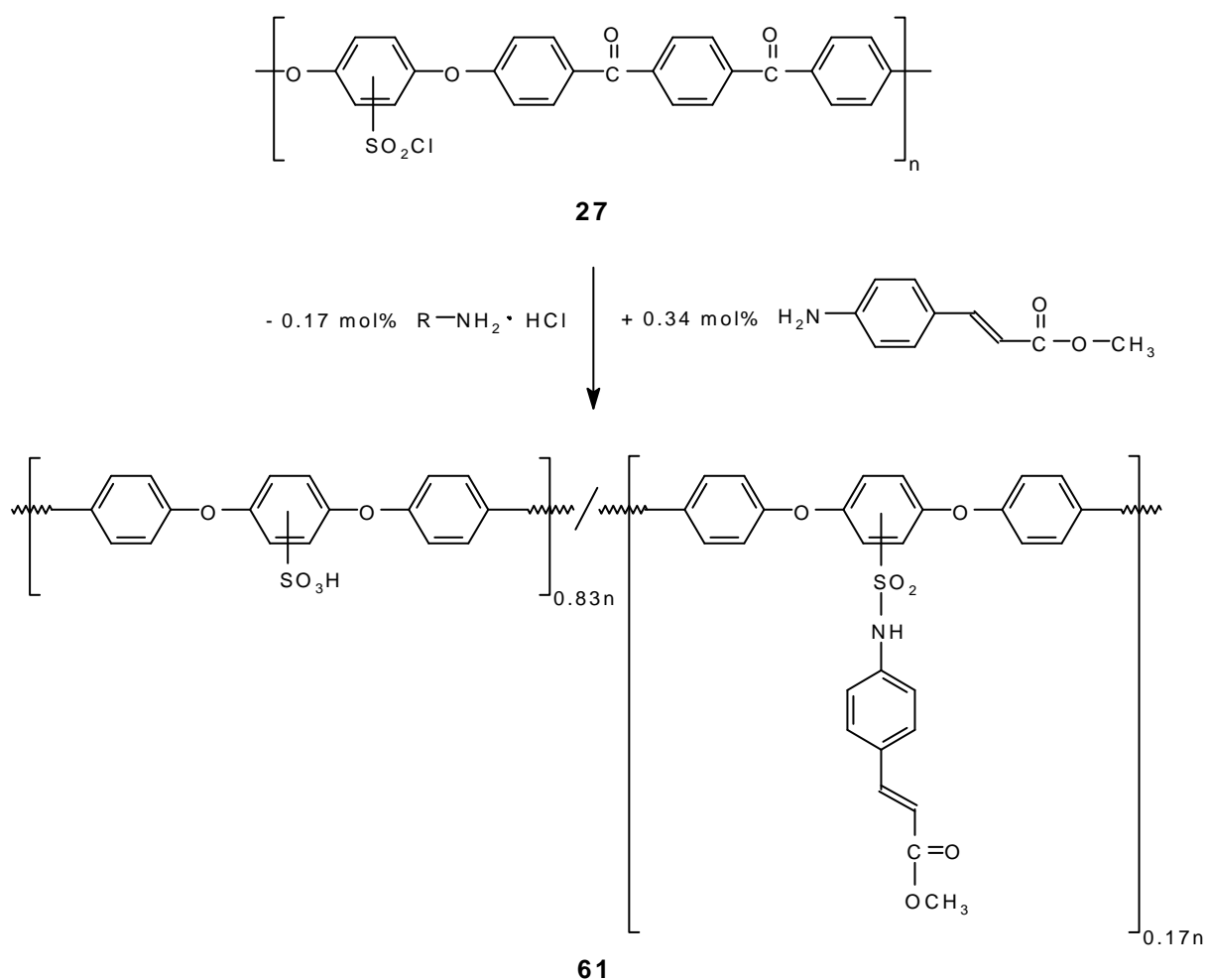
++ = gut löslich + = unter Erwärmen löslich -- = auch heiß keine Veränderung sichtbar
 ht = heiß löst sich die Struktur auf, es bleiben aber ungelöste Bestandteile
 - = heiß löst sich ein Teil, aber die Folienstruktur bleibt erhalten / = LiCl-Zusatz

Aus diesen Ergebnissen läßt sich deutlich erkennen, daß die Bestrahlung mit UV-Licht eine sehr gute Vernetzungsmethode für PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester darstellt. Dagegen haben sich durch einfaches Erhitzen die mechanischen Eigenschaften der Folie nur verschlechtert.

3.7.2.2 Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften des Cokondensates (**61**) aus PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester und PEEKK-Sulfonsäure

Die Synthese und Untersuchung von nur teilweise mit 4-Amino-zimtsäuremethylester substituierten Sulfonsäuregruppen war ebenfalls von Interesse. Hier besteht dann die Möglichkeit, die mechanischen und Lösungseigenschaften durch die Vernetzung der Makromoleküle zu verändern und gleichzeitig die chemischen Eigenschaften der Sulfonsäure-Gruppen weiterhin für Folgereaktionen oder als Protonenleiter in Brennstoffzellen nutzen zu können.

In Chloroform gelöstes PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) wurde mit überschüssigem 4-Aminozimtsäuremethylester umgesetzt. Da die Hälfte des Amins zum Abfangen der in der Reaktion freigesetzten HCl-Moleküle benötigt wurde, konnte maximal ein Amidierungsgrad von 17 % der Sulfonsäuregruppen erreicht werden. Das Cokondensat aus PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester und PEEKK-Sulfonsäure (**61**) ließ sich in 76 %iger Ausbeute als gelbe, grobe Flocken isolieren.



Die Signale im IR-Spektrum des Cokondensates **61** sind deckungsgleich mit denen des vollständig mit 4-Aminozimtsäuremethylester substituierten PEEKK-Sulfonamides **60**. Nur die aliph. CH-Valenzschwingungen bei 2910 und 2840 cm^{-1} und die Ester-Carbonylbande bei 1693 cm^{-1} sind von deutlich geringerer Intensität. Eine NH-Valenzschwingung konnte unter der sehr intensiven OH-Bande nicht identifiziert werden. Die Elementaranalyse eignete sich zur Bestimmung des Zimtsäuremethylestergehaltes nicht, da wegen der gerätebedingten Fehlergrenzen von ca. 0.3 % keine eindeutigen Werte für den Substitutionsgrad berechnet werden konnten.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die gleichen Protonensignale wie bei **60** zu erkennen, allerdings besitzen die Peaks der Zimtsäuremethylester-Protonen nur etwa 20 % der Intensität von **60**. Bei 3.74 ppm liegt das Dublett der CH_3 -Gruppe und bei 6.35 ppm das Dublett des zur Carbonylgruppe benachbarten olefinischen Protons. Das NH-Proton war nicht zu identifizieren, dafür aber bei 8.38 ppm das Singulett des Sulfonsäureprotons. Die restlichen Protonen resonieren erneut unter den Signalen der aromatischen PEEKK-Hauptkette.

Ein entsprechendes Bild zeigt auch das ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **61**, die Kohlenstoffkerne der Aminozimtsäuremethylester-Seitenkette liegen bei identischen Verschiebungen wie im Spektrum von **60** und jedoch mit etwa 20 % der dortigen Intensität.

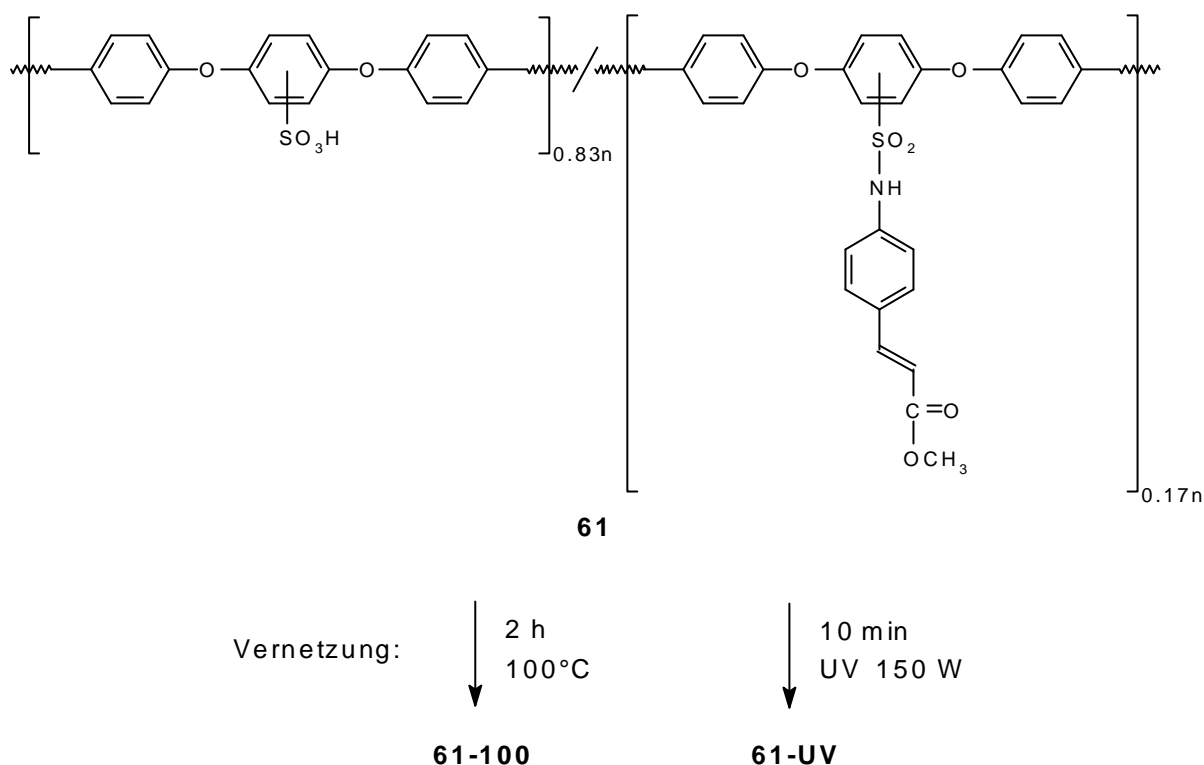
Die thermogravimetrische Untersuchung an Luft zeigte zwischen 200 und 230°C einen Gewichtsverlust von ca. 6 %, der auf den Abbau des Zimtsäuremethylesters (5 %) unter C-N-Bindungsspaltung zurückzuführen ist und im gleichen Temperaturbereich wie bei **60** lag. Von 300 bis 370°C wurde ein Gewichtsanteil von 14.6 % abgebaut. Wie schon bei der PEEKK-Sulfonsäure (**26**) wurden auch bei **61** die SO_3H - und die verbliebenen SO_2N -Gruppen (15.8 %) von der PEEKK-Hauptkette abgespalten. Ab 440°C begann die endgültige Zersetzung der Hauptkette. In den DSC-Diagrammen sind bis 200°C keinerlei Signale zu erkennen.

61 war aufgrund des hohen SO_3H -Gruppengehaltes, ähnlich wie **26**, nur in DMF, DMSO und NMP löslich (Tab. 32). Die inh. Viskosität in DMF lag mit 1.49 dl/g, wie durch den Polyanionencharakter erwartet, etwas höher als die von **60** mit 1.41 dl/g und niedriger als die von **26** mit 1.79 dl/g.

Aus DMF ließ sich durch Eintrocknen der Lösung bei 40°C ein optisch klarer und mechanisch stabiler Film erhalten. Der Film wurde in 3 gleich große Stücke zerschnitten und diese zur Untersuchung der Vernetzungsfähigkeit unterschiedlich behandelt:

61-U blieb unbehandelt, **61-100** wurde 2 h auf 100°C erhitzt und **61-UV** wurde 10 min mit einer 150 Watt UV-Lampe bestrahlt.

Das thermisch behandelte Folienstück **61-100** verformte sich etwas und war ein wenig dunkler und leicht spröde geworden. Das bestrahlte Folienstück **61-UV** hatte dagegen Form, Größe und Farbe beibehalten und war weiterhin klar. Dabei war es nahezu genauso biegsam und mechanisch stabil wie die unbehandelte Folie **61-U**.



Das unbehandelte Folienstück **61-U** besaß die gleichen Lösungseigenschaften wie das Ausgangsmaterial. **61-100** dagegen war nur noch in der Hitze teilweise in Cyclohexanon, DMF, DMSO und NMP löslich, unter LiCl-Zugabe löste es sich dann vollständig. **61-UV** war absolut unlöslich geworden, LiCl-Zusatz bewirkte lediglich ein teilweises Lösen in siedendem Cyclohexanon, DMF, DMSO und NMP (Tab. 32).

Das IR-Spektrum von **61-UV** ist deckungsgleich mit dem von **61**, auch bei den Signalintensitäten sind keine signifikanten Unterschiede sichtbar.

Tab. 32: Löslichkeitsverhalten der unterschiedlich behandelten Folien des Cokondensates (**61**) aus PEEKK-Sulfonsäure und PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidocinnamsäuremethylester

	CHCl ₃	C ₂ H ₂ Cl ₄	THF	C ₆ H ₁₀ O	DMF	DMSO	NMP
61	--	--	--	+	++	++	++
61-U	--	--	--	+	++	++	++
61-100	--	--	-- / ht	ht / +	ht / +	ht / +	ht / +
61-UV	--	--	-- / --	-- / ht	-- / ht	-- / ht	-- / ht

++ = gut löslich + = unter Erwärmen löslich -- = auch heiß keine Veränderung sichtbar

ht = heiß löst sich die Struktur auf, es bleiben aber ungelöste Bestandteile

- = heiß löst sich ein Teil, aber die Folienstruktur bleibt erhalten / = LiCl-Zusatz

Aus diesen Ergebnissen läßt sich erneut deutlich erkennen, daß die Bestrahlung mit UV-Licht eine gut geeignete Vernetzungsmethode für das teilweise mit Zimtsäuremethylester modifizierte PEEKK-Sulfonamid darstellt. Die Vernetzung in der erhitzten Folie ist nicht so hoch wie in der photochemisch behandelten, zudem verschlechterten sich bei **61-100** die mechanischen Eigenschaften stark. Es wurde allerdings nicht untersucht, durch welche Reaktionen die thermische Vernetzung stattfand.

Bei dem Vergleich mit den Ergebnissen von **60** wird sichtbar, daß auch ein stark verringerter Anteil an vernetzungsfähigen Gruppen ausreicht, um die mechanischen Eigenschaften des PEEKK-Sulfonamides **61** gezielt zu verändern. Es eröffnet sich also wie geplant die Möglichkeit, auch nach der Vernetzung die eingangs genannten chemischen Eigenschaften der SO₃H-Gruppen weiterhin nutzen zu können. Gleichzeitig belegt die etwas bessere Löslichkeit von **61-UV** gegenüber **60-UV**, daß der Grad der Vernetzung auch von dem Anteil an vernetzungsfähigen Gruppen entlang der PEEKK-Hauptkette abhängt.

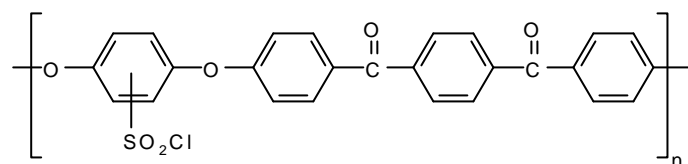
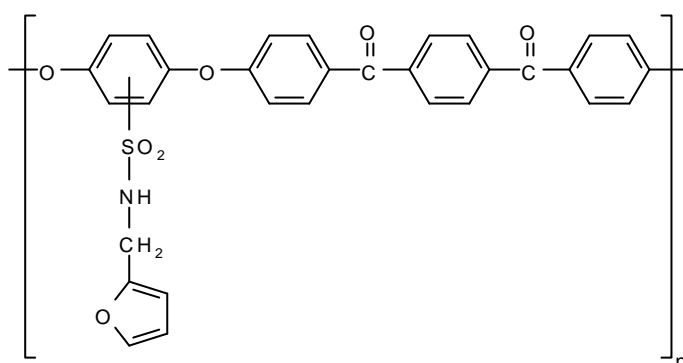
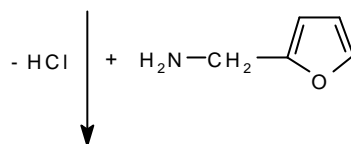
3.7.3 PEEKK-Sulfonamide mit 2-Methylfuran-Gruppen in der Seitenkette

Die Verwendung von Furankomponenten für gezielte Vernetzungsreaktionen in der Polymerchemie ist noch nicht sehr weit fortgeschritten. Lediglich als Härter für Epoxidharze¹¹²⁾ und in der Grundlagenforschung¹¹³⁾ wurden Furane bisher genutzt. Darüber hinaus ist die gezielte [4+2]-Cycloaddition mit einem monofunktionellen Dienophil an furanylhaltigen Acrylsystemen durchgeführt worden¹¹⁴⁾.

Daraus folgend lag der Aufbau eines PEEKKs mit einer Furankomponente in der Seitenkette und die Vernetzung durch Zugabe von bifunktionellen niedermolekularen Agenzien nach dem [4+2]-Cycloadditionsmechanismus nahe. Da die Furan-Einheiten aber auch untereinander reagieren können, war mit Nebenreaktionen und einem uneinheitlichen Produkt zu rechnen. Zur Bestätigung der in dieser Arbeit durchgeführten Vernetzungsreaktionen über den [4+2]-Cycloadditionsmechanismus wurden ebenfalls Umsetzungen der Furankomponenten mit monofunktionellen Dienophilen durchgeführt und die Produkte charakterisiert.

3.7.3.1 Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (**62**)

Die Umsetzung von PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) mit 2-Furfurylamin ergab das PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (**62**) in 88 %iger Ausbeute als blaßgelbe, grobe Flocken.

**27****62**

Im IR-Spektrum sind als charakteristische Banden nur eine aliph. Valenzschwingung bei 2925 cm^{-1} und die NH-Valenzschwingung bei $3400 - 3160\text{ cm}^{-1}$ abgebildet. Darüber hinaus enthält das Spektrum alle für die substituierten PEEKKe typischen Banden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beinhaltet bei 4.28 ppm ein Singulett der CH_2 -Gruppe und bei 6.26 , 6.38 und 7.28 ppm die Signale der furanoiden Protonen. Das Amidproton resoniert bei 8.47 ppm neben den üblichen aromatischen Signalen der PEEKK-Hauptkette.

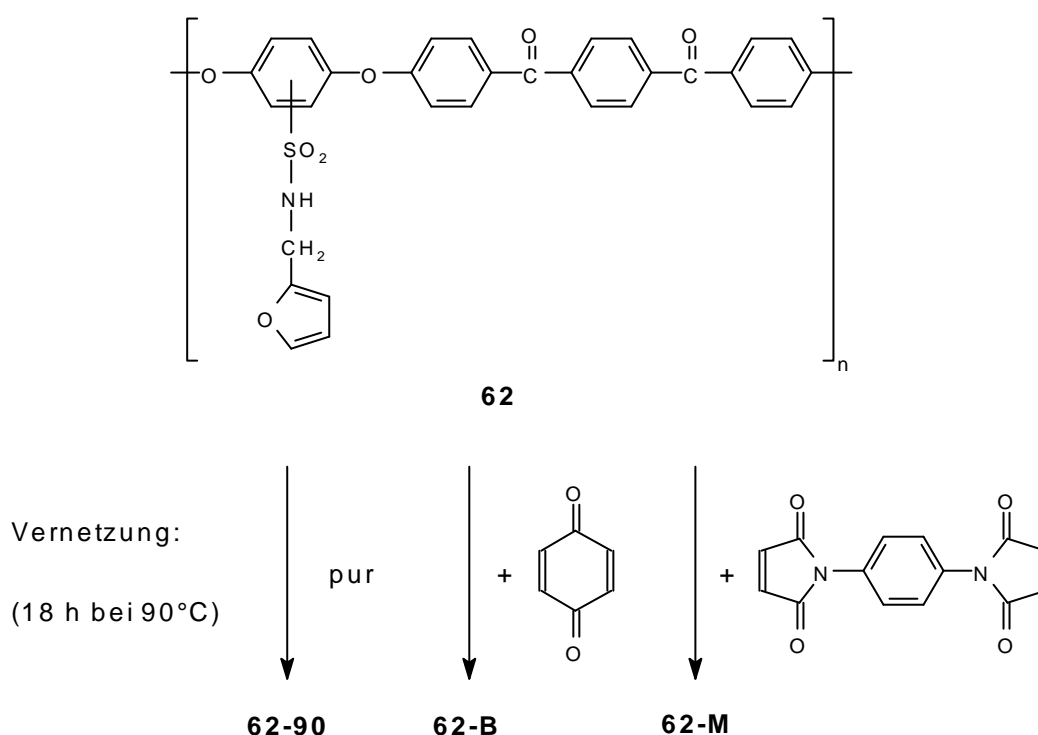
Die Peaks der Methylfuran-Kohlenstoffkerne sind im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben den PEEKK-Peaks deutlich zu identifizieren. Der CH_2 -Kohlenstoffkern resoniert bei 35.02 ppm und die furanoiden Kerne bei 108.03 , 110.40 , 142.52 und 159.58 ppm im erwarteten Bereich⁴⁷).

Bei der thermogravimetrischen Untersuchung an Luft war von $225 - 470^\circ\text{C}$ ein gleichmässiger Gewichtsverlust von 25% festzustellen. Dieser ist auf den langsamen und vollständigen Abbau der Seitenkette zurückzuführen, die Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran-Gruppe besitzt einen Gewichtsanteil von 29.0% . Ab 470°C zersetzte sich dann die PEEKK-Hauptkette vollständig. Im DSC-Diagramm ist beim 2. Aufheizen der Probe ein Glasübergangspunkt von 251.5°C sichtbar.

Die Löslichkeit von **62** war in verschiedenen polaren Lösungsmitteln jeweils wie die der N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 54** sehr gut (Tab. 33). In DMF betrug die inh. Viskosität 0.82 dl/g .

Zur Untersuchung der angestrebten Vernetzungsreaktionen wurden drei Lösungen von **62** in DMF hergestellt. In einer der klaren, gelben Lösung wurde Benzochinon (**62-B**) gelöst, in der zweiten N,N'-p-Phenylendimaleinimid (**62-M**). Ein 100 %iger Dienophil-Überschuß diente zum Unterdrücken von Furan-Furan-Nebenreaktionen. Da schon ein Anteil von 5 - 10 % an Zweifach-Cycloadditionen der bifunktionellen niedermolekularen Komponenten für eine Vernetzung der Polymerketten reichte, war trotz des Überschusses mit einer Veränderung der Eigenschaften zu rechnen. Die dritte Lösung bleibt ohne Zusätze (**62-90**).

Die drei Lösungen wurden 18 h auf 90°C erhitzt, dabei verdampfte das Lösungsmittel und man erhielt Polymerfilme, die nun auf ihre mechanischen und Lösungseigenschaften hin untersucht wurden.



Die Probe **62-90** war klar und hellgelb, biegsam und mechanisch stabil, die runde Form war erhalten geblieben. **62-B** hatte sich nach intensiv rotbraun verfärbt, stark verformt und war spröde geworden. **62-M** dagegen war nur leicht spröde geworden, sonst aber beige und klar, die runde Form war ebenfalls erhalten geblieben. Die Untersuchung der Lösungseigenschaften zeigte deutlich die Unterschiede bei der Vernetzung der einzelnen Reaktionsmischungen (Tab. 33).

Während **62** in allen Solventien von CHCl_3 bis NMP gut löslich war, war **62-90** in allen Lösungsmitteln auch unter Erhitzen und LiCl-Zusatz unlöslich, lediglich $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ wurde leicht beige gefärbt. **62-B** war in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, DMF, DMSO und NMP teilweise in der Hitze löslich. Ebenfalls vollkommen unlöslich in den verwendeten Solventien war **62-M**, nur die halogenierten Lösungsmittel wurden leicht beige gefärbt.

Tab. 33: Löslichkeitsverhalten der Folien aus PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (**62**)

	CHCl ₃	C ₂ H ₂ Cl ₄	THF	C ₆ H ₁₀ O	DMF	DMSO	NMP
62	++	++	++	++	++	++	++
62-90	--	-- IF	--	--	-- / --	-- / --	-- / --
62-B	--	ht	-- / ht	ht	ht / ht	ht / ht	ht / ht
62-M	-- IF	-- IF	--	-- IF	-- / --	-- / --	-- / --

++ = gut löslich + = unter Erwärmen löslich -- = auch heiß keine Veränderung sichtbar
 ht = heiß löst sich die Struktur auf und das Lösungsmittel verfärbt sich, es bleiben aber ungelöste Bestandteile
 - = heiß löst sich ein Teil, aber die Folienstruktur bleibt erhalten / = LiCl-Zusatz
 IF = das Lösungsmittel wird leicht gefärbt, die Folienstruktur bleibt aber erhalten

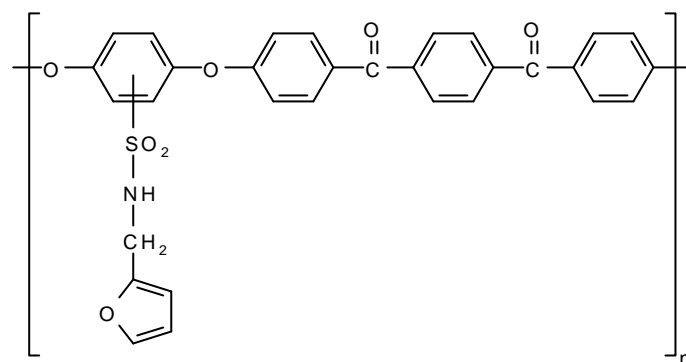
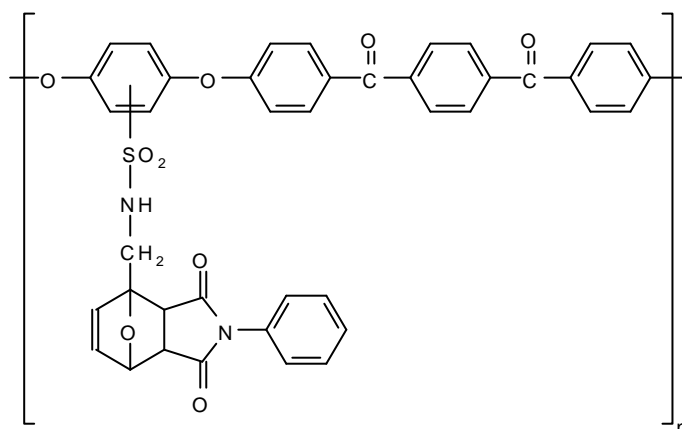
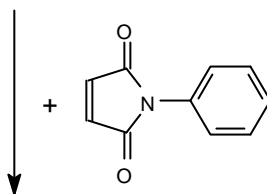
Die IR-Spektren von **62** und **62-90** zeigen nur schwache Unterschiede bei den einzelnen Signalintensitäten, die keine sichere Interpretation möglicher Vernetzungsreaktionen zulassen.

Aus diesen Ergebnissen kann man eindeutig erkennen, daß eine Vernetzung von **62** am besten durch einfaches Erhitzen ohne Zusätze erfolgt, hier reagierten wahrscheinlich die Furaneinheiten in nicht weiter untersuchter Weise untereinander. Diese Reaktion wird voraussichtlich ebenfalls bei den beiden anderen Vernetzungsversuchen stattgefunden haben. Günstig war auch die Zugabe der bifunktionellen Komponente N,N'-p-Phenylendimaleinimid, Benzochinon erwies sich dagegen als ungeeignet.

3.7.3.2 Synthese und Untersuchung von PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-(N'-phenyl)-dicarbonsäureimid-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5'-en (**63**)

PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (**62**) wurde mit überschüssigem N-Phenylmaleinimid umgesetzt, um eine Modellverbindung für untersuchten Vernetzungsreaktionen zu erhalten. Das PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-(N'-phenyl)-dicarbonsäureimid-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5'-en (**63**) ließ sich in 68 %iger Ausbeute als beige, grobe Flocken isolieren.

IR-spektroskopisch ließ sich das Cycloadditionsprodukt **63** sehr leicht charakterisieren. Die Banden von **62** werden ergänzt durch die Imid-C=O-Valenzschwingung bei 1707 cm⁻¹, die aliph. CH-Valenzschwingungen bei 2955 und 2870 cm⁻¹ sind erheblich ausgeprägter als in **62**.

**62****63**

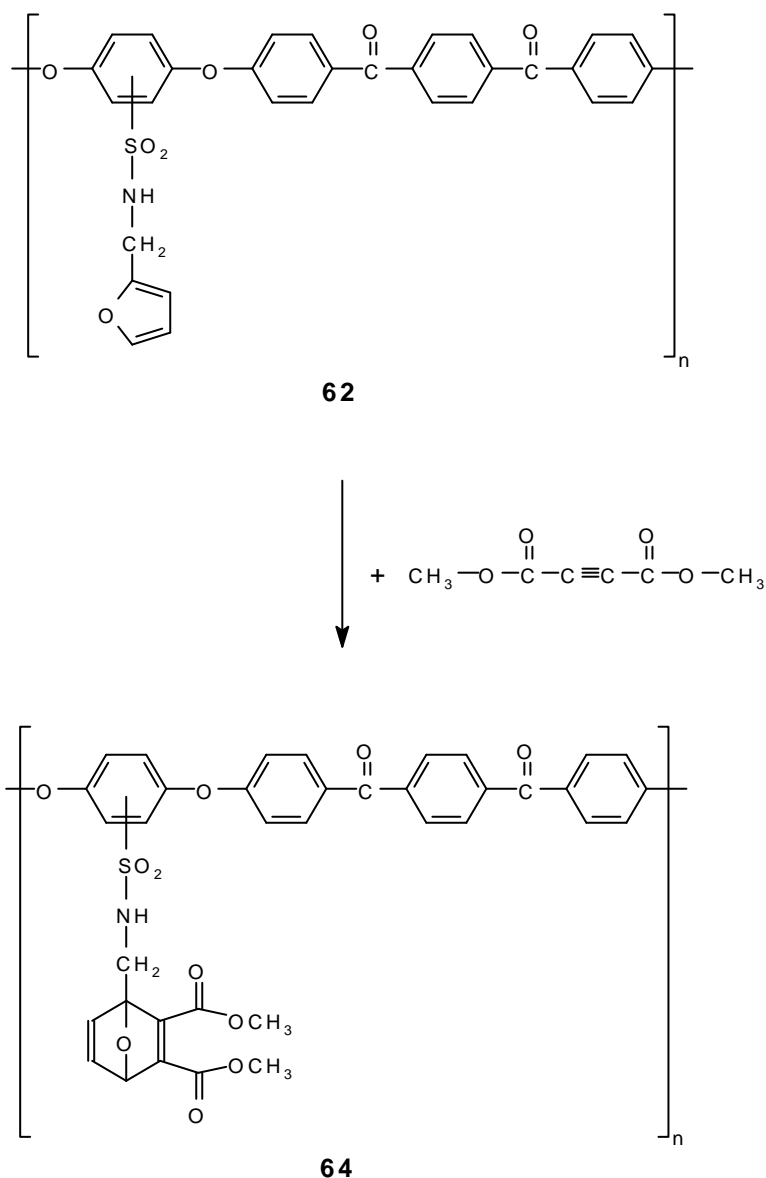
Die thermogravimetrische Analyse an Luft zeigte von 220 - 460°C einen gleichmäßigen Gewichtsverlust von 36 %, dies deutet auf eine Abspaltung der Seitenkette unter C-N- (35.1 %) oder S-N-Bindungsspaltung (37.1 %) hin. Ab 460°C zersetzte sich auch die Hauptkette. Im DSC-Diagramm war weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen ein Signal zu erkennen.

63 ist in DMF, DMSO und NMP gut löslich, in halogenierten Lösungsmitteln dagegen nicht. Die inhärente Viskosität in DMF betrug 0.77 dl/g.

Durch Eintrocknen einer DMF-Lösung von **63** bei 40°C wurde ein optisch klarer, mechanisch stabiler Film erhalten.

3.7.3.3 Synthese und Untersuchung von PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-dicarbonsäuredimethylester-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien (**64**)

Zur chemischen Modifizierung nach Diels-Alder wurde PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (**62**) mit überschüssigem Acetylendicarbonsäuredimethylester umgesetzt, wobei das PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amido-methyl-2',3'-dicarbonsäuredimethylester-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien (**64**) in 38 %iger Ausbeute als beiges, feinflockiges Produkt anfiel.



Im IR-Spektrum bestätigen die im Gegensatz zu **62** ausgeprägten aliph. CH-Valenzschwingungen bei 2980, 2937 und 2839 cm⁻¹ sowie die Ester-C=O-Valenzschwingung bei 1711 cm⁻¹ die Struktur von **64**. Darüber hinaus enthält das IR-Spektrum nur die Signale der Ausgangsverbindung **62**.

Die Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalyse stimmten mit den berechneten Werten überein und belegen so die erfolgte [4+2]-Cycloaddition.

Die TG-Messung an Luft zeigte einen gleichmäßigen Gewichtsverlust von 41 % im Bereich von 180 - 420°C, dies deutet auf einen Abbau der Seitenkette unter überwiegender Spaltung der C-S-Bindung (43.3 %) hin. Ab 420°C begann die Zersetzung der PEEKK-Hauptkette. In den DSC-Diagrammen ist weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen ein Signal auszumachen.

64 ist in DMF, DMSO und NMP gut löslich, in Cyclohexanon nur in der Hitze, in den chlorierten Lösungsmitteln ist **64** dagegen nicht löslich. Die in DMF bei 20°C gemessene inhärente Viskosität betrug 0.73 dl/g.

Durch Eintrocknen einer DMF-Lösung von **64** bei 40°C ließ sich ein mechanisch stabiler, optisch klarer Polymerfilm herstellen.

3.8 Untersuchungen zur Eignung von PEEKK-Sulfonsäure als Material für Kationenaustauschermembran in Brennstoffzellen

3.8.1 Stand der Forschung

Die Technologie der Brennstoffzelle hat aufgrund ihrer charakteristischen Merkmale im Rahmen der heutigen Umweltdiskussion insbesondere unter dem Aspekt der CO₂-Reduktion verstärkt an Aktualität gewonnen. Da die Brennstoffzelle ca. 80 % der eingesetzten Energie ohne schädliche Abgase in Strom verwandelt, wird ihre Entwicklung für den Einsatz in den bedeutendsten Abgas-Emittenten, dem Automobil und dem Kraftwerksbereich, mittlerweile über den Labormaßstab hinaus, vorangetrieben. So werden bereits mit Brennstoffzellen ausgerüstete Kleinbusse betreiben^{115,116)} und Blockheizkraftwerke mit der gleichen Technik getestet¹¹⁷⁾. Mit dem Linienbus-Prototypen "Nebus" und dem "Necar" bereitet sich Daimler-Chrysler¹¹⁸⁾ auf die Serienproduktion vor. Allerdings wird der Brennstoffzellenantrieb im Automobilbereich aufgrund des hohen Energieaufwandes zur Herstellung von Wasserstoff und Methanol bisher vom Umweltbundesamt kritisch betrachtet¹¹⁹⁾. Bisher kamen Brennstoffzellen als Energielieferanten allerdings nur in kapitalintensiven Bereichen wie der Weltraumerforschung (z.B. Apollo, Sojus)³²⁾ oder der Militärtechnik (U-Boot) zum Einsatz.

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist schon lange bekannt. Ersten Arbeiten von W. J. Ritter (1801) und W. Grove (1839)³¹⁾ über die Wasserelektrolyse und die elektrochemische Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff folgten weitere Experimente. In den Patenten von C. Westphal (1880)^{120a)} und P. Scharf (1888)^{120b)} sind die heute noch verwendeten Grundprinzipien des Aufbaus von Brennstoffzellen bereits beschrieben. In der Zeit bis zum 2. Weltkrieg beschäftigten sich insbesondere E. Baur und J. Tobler¹²¹⁾, W. Schottky¹²²⁾, O. K. Davtyan¹²³⁾ sowie A. Schmid¹²⁴⁾ mit dieser Technologie und entwickelten entscheidende Verbesserungen. Ab 1950 vollbrachten F. T. Bacon und K. Kordes^{125,126)} in den USA sowie E. Justi, W. Scheibe und A. Winsel¹²⁷⁾ in Europa große Fortschritte, während gleichzeitig auch die Industrie (z. B. AEG, Bosch, Hoechst, Siemens, DaimlerChrysler, BMW, MAN, VW, RWE und Varta) verstärkt in diese zukunftssträchtige Technologie einstieg³¹⁾.

3.8.2 Funktionsprinzip der Brennstoffzelle

Die Stromerzeugung erfolgt in Brennstoffzellen ebenso wie in anderen galvanischen Elementen durch Energie-Direktumwandlung von chemischer Energie, die hier durch die Umkehrung der Wasser-Elektrolyse in elektrische Energie umgewandelt wird. Bei dieser "kalten" Verbrennung verläuft der Elektronenübergang von Wasserstoff auf Sauerstoff weitgehend reversibel an zwei getrennten Orten: An der negativen Elektrode (Anode) geben Wasserstoffmoleküle unter Bildung von positiven Wasserstoffionen im umgebenden Elektrolyten Wasser Elektronen ab, an der Kathode bilden Sauerstoffmoleküle unter Aufnahme von Elek-

tronen negativ geladene Sauerstoffionen. An beiden Elektroden bilden sich Helmholtzsche Doppelschichten aus, deren Spannungen den Prozeß der Ionenbildung zunehmend hemmen und schließlich beenden. Verbindet man Anode und Kathode über einen elektrischen Verbraucher, so läuft die Oxidationsreaktion in dem Maße ab, wie Strom vom Verbraucher gefordert wird. Die Wasserstoffionen wandern durch den Elektrolyten und vereinigen sich auf der Sauerstoffseite unter Schließung des Stromkreises zu Wasser. Der größte Teil der bei der "heißen" Verbrennung im Ofen zwangsläufig entstehenden Reaktionswärme wird bei dieser "kalten" Verbrennung als Energie für den Verbraucher nutzbar^{31, 32}). In Abbildung 26¹²⁸) ist die Energiegewinnung in einer Brennstoffzelle schematisch dargestellt.

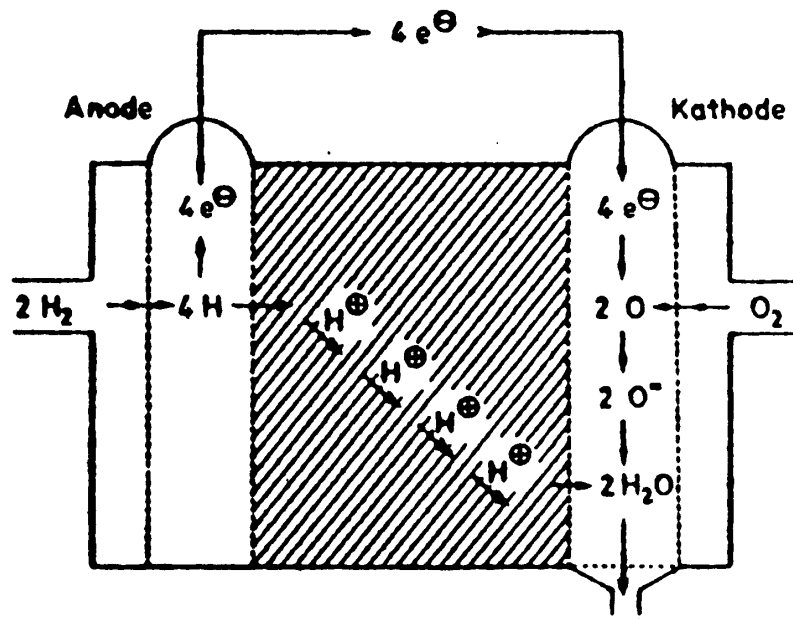


Abb. 26: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle

Als Brennstoff können außer Wasserstoff noch andere Stoffe verwendet werden. Je nach Anwendungsbereich und Bauart der Brennstoffzelle werden noch Hydrazin, Methanol, Glykol, Methan, Ammoniak aber auch Kohlenmonoxid und reiner Kohlenstoff als Brennstoff eingesetzt. Als Oxidationsmittel dient meist reiner Sauerstoff oder Luft, evtl. noch Wasserstoffperoxid.

Eines der technischen Probleme besteht nun darin, eine semipermeable Wand einzusetzen, die Brennstoff und Oxidationsmittel voneinander getrennt hält, um eine direkte Reaktion der beiden Komponenten zu vermeiden, aber gleichzeitig die Brennstoff-Ionen den Sauerstoffionen zuführt und den Strom ableitet. Heute wird dafür eine protonenleitende Polymermembran verwendet. Diese Ionenaustauschermembran wird so in die H_2/O_2 -Brennstoffzelle eingebaut, daß sie den Anoden- und den Kathodenraum gasdicht voneinander trennt. Der Katalysator muß dicht auf die Membran gebracht werden. Ein poröses Verteilungssystem, über welches auch die Stromableitung erfolgt, muß zur Herstellung eines guten elektrischen Kontaktes fest an die Katalysatorschicht gedrückt werden. Bei der Brennstoffzelle erfolgt die Be-

feuchtung des Systems über die "Wasserstoffseite". Auf der "Sauerstoffseite" wird das Prozeßwasser abgeführt. Um die Poren des Stromverteilersystems dabei für das Sauerstoffgas freizuhalten, ist die poröse Schicht auf dieser Seite hydrophob¹²⁹⁾. Eine solche H_2/O_2 -Brennstoffzelle wird bei einer Temperatur von etwa $80^\circ C$ betrieben. Abb. 27¹²⁸⁾ verdeutlicht den Aufbau einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit einer Kationenaustauschermembran als Elektrolyt.

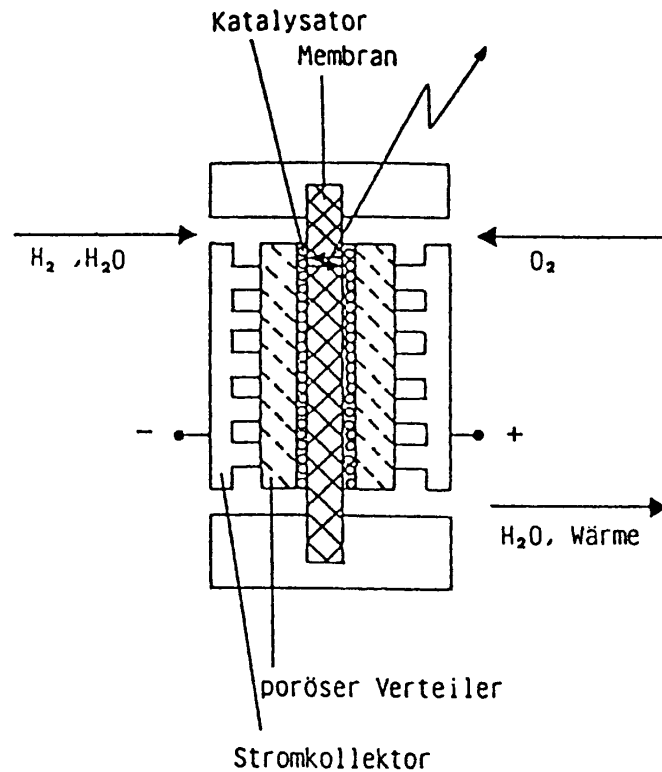


Abb. 27: Aufbau einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit einer Kationenaustauschermembran als Elektrolyt

3.8.3 Kationenaustauschermembran

Da die Kationenaustauschermembran mehrere Funktionen (Separator, Elektrolyt und evtl. Katalysatorträger) erfüllt, muß sie folgenden Anforderungen genügen:

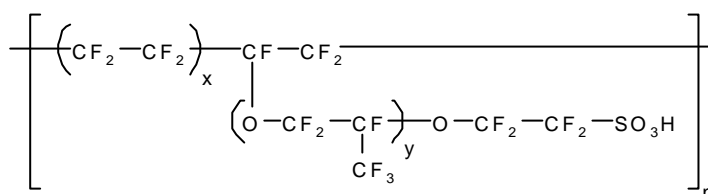
- Korrosionsbeständigkeit
- niedriger spezifischer Flächenwiderstand
- Gasdichtheit.

Diese Eigenschaften werden zur Zeit nur von dem käuflichen Material Nafion[®] 117 der Firma DuPont am besten erfüllt¹²⁹⁾. Eine von der Firma Dow entwickelte Membran zeigt vor allem beim spezifischen Flächenwiderstand noch niedrigere Werte, ist jedoch noch nicht kommerziell erhältlich. Bei Nafion[®] 117 handelt es sich um ein Teflon-Gerüst mit eingebau-

ten Sulfonsäure-Gruppen, über die die Ionenleitung erfolgt. Hydrophile hydratisierte Sulfonsäure-Gruppen tendieren zur Bildung von Micell-Strukturen mit Teflon-Gerüst und Ionenkanälen.

Der Hauptanwendungsbereich von Nafion® 117 Membranen ist in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, wo ihr Einsatz als Ionenaustauschermembran zu einer deutlich höheren Energieausbeute als bei herkömmlichen Materialien geführt hat, bei der Regeneration von Chromsäure und in anderen Elektrolysezellen, für die Gasreinigung und Dialysezwecke wird sie ebenso eingesetzt¹³⁰). Als Pulver findet Nafion® 117 in verschiedenen organischen Reaktionen als Katalysator Verwendung^{131, 132}).

Die chemische Struktur von Nafion® 117 besteht aus einer Teflon-Hauptkette mit perfluorierten Polyoxypropylen-Seitenketten, an deren Ende eine Sulfonsäuregruppe sitzt¹³⁰).



Nafion^R 117

3.8.4 Untersuchungen über die Eignung von PEEKK-Sulfonsäure und deren Derivate als Material für Kationenaustauschermembran in Brennstoffzellen

Vergleicht man die Strukturen der PEEKK-Sulfonsäure (**26**) und Nafion® 117, so sind die Parallelitäten deutlich zu erkennen. Die chemisch inerten Hauptketten sind mit Sulfonsäure-Gruppen modifiziert. Die Sulfonsäure-Gruppen von **26** müßten ebenso wie die in Nafion® 117 in der Lage sein, Protonen durch eine Membran hindurch zu leiten. Ob eine Membran aus **26** die nötige Gasdichtheit, Korrosionsbeständigkeit und einen entsprechend niedrigen Flächenwiderstand besitzt, zeigen die folgenden Untersuchungen.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und zum Herabsetzen der Löslichkeit bzw. Quellung in warmen Wasser wurden auch Membranen mit zimtsäuremethylesterhaltigen PEEKK-Komponenten (**60**, **61**) hergestellt und photochemisch vernetzt (vgl. 3.7.2).

3.8.4.1 Zur Herstellung der Membranen verwendete Substanzen

Es wurden 4 Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung aus den sulfonsäure- bzw. sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylesterhaltigen PEEKKen **26**, **60** und **61** in DMF her-

gestellt und auf 4 Glasplatten mit einer 200 μm -Rakel gleichmäßig verteilt. Nach dem Trocknen lösten sich in Wasser beige, klare, biegsame und mechanisch stabile Membranen ab. In Tab. 34 sind die einzelnen Membranen aufgeführt.

Aus den Membranen wurden runde Stücke mit einem Durchmesser von 3.8 cm für die weiteren Messungen und Untersuchungen ausgestanzt. Von **M3** und **M4**, die Zimtsäurekomponenten enthielten, wurden weitere Stücke ausgestanzt und zur Vernetzung 2 h mit einer 300 Watt-UV-Lampe bestrahlt. Alle Proben wurden 16 - 19 h in einer 0.5 molaren KCl-Lösung equilibriert, um sie für die weiteren Messungen mit den Ionen zu sättigen.

Zusätzliche Proben von **M3** und **M4** wurden 17 h bestrahlt, sie sind danach aber zu instabil und zerfallen, so daß sie nicht weiter untersucht werden können.

Tab. 34: Substanzen zur Herstellung der Membranen aus DMF-Lösungen

Membran	Substanz	verwendete Mengen	Konz. d. Lösung [g/l]
M1	26	0.5 g / 5 ml	100
M2	26	1.5 g / 5 ml	300
M3	61	0.2 g / 2 ml	100
M4	80 % 26 + 20 % 60	0.5 g / 5 ml	100

3.8.4.2 Stärke der Membran-Proben

Die Messung der Membran-Stärken ist nötig, da diese als Faktoren in die Gleichungen zur Berechnung der Membran-Kennzahlen eingehen. Mittels eines Elcometers 256 FN wurden folgende Membranstärken mit den Standardabweichungen ermittelt.

Tab. 35: Stärke der Membran-Proben

Membran	M1	M2	M3.1U	M3.2U	M3B	M4.1U	M4.2U	M4B	Nafion[®]
Stärke [μm]	8 \pm 2	27 \pm 3	7 \pm 2	8 \pm 2	4 \pm 1	3 \pm 1	3 \pm 1	4 \pm 1	150 - 200

U = unbestrahlt

B = bestrahlt

Die neuen PEEKK-Sulfonsäure-Membranen sollten mit einer Membran aus Nafion[®] 117 verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde bei sämtlichen Untersuchungen ein direkter Vergleich durchgeführt. Nafion[®] 117 ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und somit schwer verarbeitbar. Auf dem Markt ist es z. Zt. nur in einer Stärke von 150 - 200 μm erhältlich^{130, 133}).

3.8.4.3 Spez. Flächenwiderstand und spez. Widerstand der Membran-Proben

Der spez. Flächenwiderstand R_F wurde bei Raumtemperatur in einer Meßzelle mit zwei Elektroden aus Graphit/Polyvinylidenfluorid und einer Fläche von 8.04 cm^2 gemessen¹³⁴). R_F ergab sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtwiderstand von Elektrolyt und Membran R_{E+M} und dem Elektrolytwiderstand R_E nach folgender Gleichung:

$$R_F = (R_{E+M} - R_E) * F \quad \text{mit } F = \text{Membranfläche}$$

Auf einem Widerstandsmeßgerät wurden die Widerstände abgelesen. Aus dem spez. Flächenwiderstand R_F läßt sich nach der Gleichung für den el. Widerstand eines Drahtes der spez. Widerstand ρ der Membran berechnen.

$$R = \frac{\rho * l}{A} \Rightarrow \rho = \frac{R * A}{l} \quad \text{mit } R * A = R_F$$

R = Widerstand der Drahtes, hier der Membran

ρ = spez. Widerstand

l = Länge des Drahtes, hier Dicke der Membran

A = Drahtquerschnitt, hier Membranfläche

Aus diesen Gleichungen ergaben sich die in Tab. 36 aufgeführten spez. Flächenwiderstände und spez. Widerstände für die einzelnen Membran-Proben im Vergleich mit der Nafion® 117 Membran^{130, 133}).

Tab. 36: Spez. Flächenwiderstand (R_F) und spez. Widerstand (ρ) der Membran-Proben

Membran	M1	M2	M3.1U	M3.2U	M3B	M4.1U	M4.2U	M4B	Nafion [®]
R_F [$\Omega * \text{cm}^2$]	0.71	0.79	0.96	0.93	0.62	0.54	0.44	0.80	~ 1.5
ρ [$\Omega * \text{cm}$]	890	293	1371	1160	1560	1787	1467	2000	~ 100
Stärke [μm]	8±2	27±3	7±2	8±2	4±1	3±1	3±1	4±1	150 - 200

U = unbestrahlt

B = bestrahlt

Die ermittelten spez. Widerstände sind im Vergleich zu Nafion® 117 recht hoch, sie besitzen jedoch allein durch die Abweichungen in der Bestimmung der Membranstärke große Fehlerbreiten. Der Wert für die 27 μm starke Membran **M2** von 293 $\Omega * \text{cm}$ liegt schon recht nahe an dem Wert der 150 - 200 μm starken Nafion® 117 Membran von etwa 100 $\Omega * \text{cm}$ ^{130,133}). Bedingt durch bessere Verarbeitungsmöglichkeiten und evtl. dünnere Membranen als Nafion® 117 stellt sulfoniertes PEEKK unter Berücksichtigung des spez. Widerstandes durchaus eine Alternative dar.

3.8.4.4 Permselectivitäten der Membran-Proben

Werden in einer Meßzelle eine 0.5 n KCl-Lösung und eine 1 n KCl-Lösung durch eine Ionenaustauschermembran getrennt, so versuchen die Ionen der konzentrierteren Lösung in die weniger konzentrierte Lösung gelangen. Ist die Membran ideal permselectiv und ist ein Stromfluß ausgeschlossen, werden auf der hochkonzentrierten Seite die K^+ -Ionen versuchen, in die Membran einzudringen. Sie werden aber wegen des Ausschlusses an Cl^- -Ionen und wegen der Bedingungen der Elektroneutralität gebremst. Auf der niedrigkonzentrierten Seite werden die K^+ -Ionen versuchen, aus der Membran in den Elektrolyten zu wandern. Ein Aus-treten aus der Membran ist allerdings nur möglich, wenn auf der hochkonzentrierten Seite K^+ -Ionen eindringen, was aber ohne Stromfluß nicht erfolgt. Demzufolge bleiben der vorgegebene Konzentrationsgradient und die gemäß der Nernst-Gleichung entsprechende Potential-differenz E zeitlich konstant¹³⁴).

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \text{mit} \quad a_i = f_i \cdot c_i$$

In dem verwendeten Meßaufbau ergibt sich für eine ideal permselective Membran ein theoretisches Potential von

$$E_m = 16.0 \text{ mV.}$$

Mit diesem theoretischen Wert und den gemessenen Membranpotentialen E_m läßt sich die Permselectivität P nach der Gleichung

$$P = \frac{E_m}{E}$$

berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 37 zusammengefaßt.

Tab. 37: Membranpotentiale (E_m) und Permselectivitäten (P) der Membran-Proben

Membran	M1	M2	M3.1U	M3.2U	M3B	M4.1U	M4.2U	M4B	Nafion [®]
E_m [mV]	14.92	14.88	14.87	14.96	14.70	14.61	14.95	15.00	15.98
P [%]	93	93	93	94	92	91	93	94	99

U = unbestrahlt

B = bestrahlt

Die Permselectivitäten der Membran-Proben liegen alle über 90 % und befinden sich damit im Bereich anderer Kationenaustauschermembranen¹³³). Der Wert der Nafion[®] 117 Membran von 99 %^{130,133}) liegt nach der Aussage von R. Nolte¹³³) etwas zu hoch und konnte im Experiment nicht reproduziert werden.

3.8.4.5 Wasseraufnahmefähigkeit der Membran-Proben

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Membran-Proben wurde bei RT und bei 80°C gemessen. Dabei zeigt sich, daß die einzelnen Membranstücke zu dünn und zu instabil sind, um genaue Meßergebnisse zu erhalten. Zudem besaßen sie ein sehr geringes Eigengewicht (teilweise 13 - 35 µg), so daß die Ergebnisse auch durch die Wägungenauigkeiten stark streuen.

Aus diesen Gründen konnten nur halbquantitative Ergebnisse ermittelt werden. Insgesamt ließ sich feststellen, daß die Wasseraufnahme bei Raumtemperatur unter 50 % lag und bei 80°C ein Mehrfaches des Eigengewichtes betrug, ohne daß sich die Membran-Proben auflösten oder zerfielen. Die Wasseraufnahme der photovernetzten Proben war insbesondere bei der höheren Temperatur deutlich geringer als bei den unvernetzten Membran-Stücken.

Um nun aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, wurden neue Membran-Proben größerer Stärke mit den gleichen Substanzzusammensetzungen ebenfalls aus DMF-Lösungen hergestellt. Die zimtsäuremethylesterhaltigen Proben wurden teilweise 30 min mit einer 700 Watt Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt. Die durch die Bestrahlung induzierte Vernetzung war nicht ganz gleichmäßig über die gesamte Membranfläche verteilt, wie an der jeweiligen Farbänderung zu erkennen war. Diese Ungleichmäßigkeiten waren auch bei der anschließenden Quellung der Membranen in Wasser sichtbar.

Die einzelnen Membran-Proben wurden halbiert, trocken gewogen und anschließend entweder 20 h in Wasser bei RT oder 30 min in ca. 85°C warmem Wasser gequollen. Die Proben wurden den Wasserbädern entnommen, schnell trocken getupft und nach dem Wiegen im Trockenschrank bei 40°C getrocknet. In Tab. 38 sind die einzelnen Ergebnisse übersichtlich dargestellt.

Tab. 38: Wasseraufnahmefähigkeit der Membran-Proben

Membran	Gewicht [mg/cm ²]	20°C [mg]			85°C [mg]		
		trocken	naß	Δ [%]	trocken	naß	Δ [%]
M2	5.65	205	268	31	174	3480	1900
M3U	3.14	49	60	22	50	980	1860
M3B	3.14	48	56	17	42	220	424
M4U	5.30	100	122	22	67	924	1279
M4B	5.30	92	111	21	109	540	395

U = unbestrahlt

B = bestrahlt

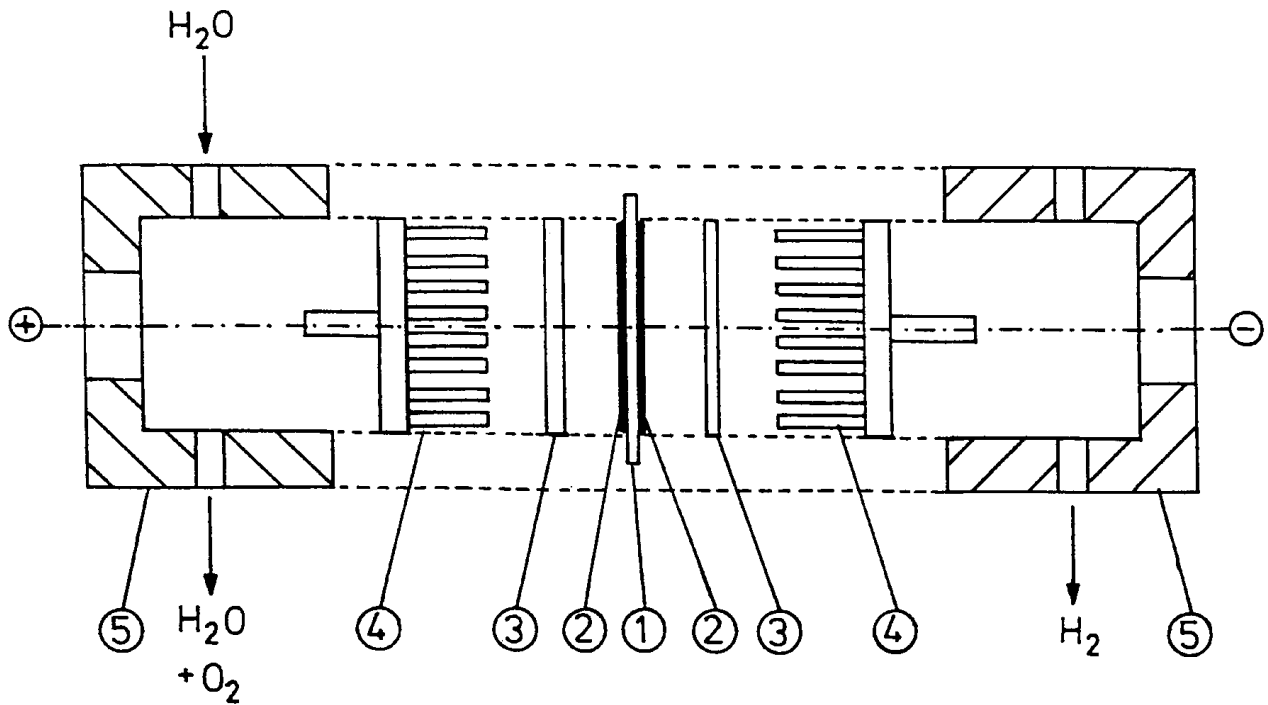
Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Wasseraufnahme der Membran-Proben von relativ niedrigen 17 - 31 % bei RT auf bis zu 1900 % des Eigengewichtes bei 85°C heißem

Wasser stark anstieg. Auffällig ist aber auch, daß die photovernetzten Proben deutlich weniger Wasser aufnehmen (bei RT ca. 20 %, bei 85 °C ca. 400 %) als die unvernetzten. Trotz der starken Wasseraufnahme, die natürlich auch mit einer entsprechenden Volumenzunahme verbunden war, haben die Membran-Proben ihre Form beibehalten und waren noch verhältnismäßig stabil. Nach dem Trocknen nahmen die bei RT gequollenen Folienstücke ihre ursprüngliche Form und Größe wieder an, während sich insbesondere die bei 85°C gequollenen unvernetzten Proben stark verformten.

Die Nafion[®] 117 Membranen nehmen bei RT ebenfalls etwa 20 % Wasser auf, allerdings steigt die Wasseraufnahme bei 80°C nur geringfügig an¹³³). Für die PEEKK-Sulfonsäure-Membranen ließe sich durch optimierte Synthese, Membranzusammensetzung und Photovernetzung die Wasseraufnahmefähigkeit und die damit verbundene Volumenzunahme und Instabilität mit Sicherheit sehr weit herabsetzen. Ob sich allerdings die Werte von Nafion[®] 117 erzielen lassen, kann nur durch weitere Untersuchungen ermittelt werden.

3.8.4.6 Beschichtung und Messung der Membran-Probe **M2** in einer Solid-Polymer-Electrolyte-Meßzelle (SPE[®])

Die 27 µm starke Membran-Probe **M2** aus sulfoniertem PEEKK wurde bei 130°C mit einem Druck von 2 kN/cm² beidseitig mit einem Platinkatalysator beschichtet. Nach dem Einbau in eine SPE[®]-Meßzelle (Solid-Polymer-Electrolyte), Abb. 28, mit 1 cm² Elektrodenoberfläche sollte eine Strom-Spannungs-Kurve aufgenommen werden und die Durchdringungsfähigkeit von Protonen sowie die Stabilität unter Stromfluß gemessen werden.



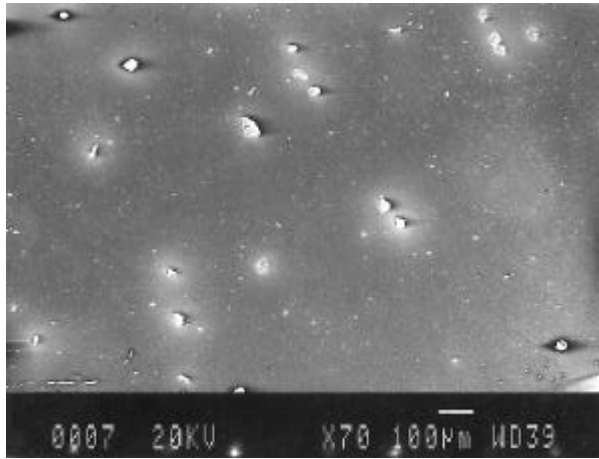
- | | |
|----------------------------|--------------------|
| 1 - Membran | 4 - Stromkollektor |
| 2 - Platinkatalysator | 5 - Gehäuse |
| 3 - Sinterkörper aus Titan | |

Abb. 28: Schematischer Aufbau einer SPE[®]-Meßzelle

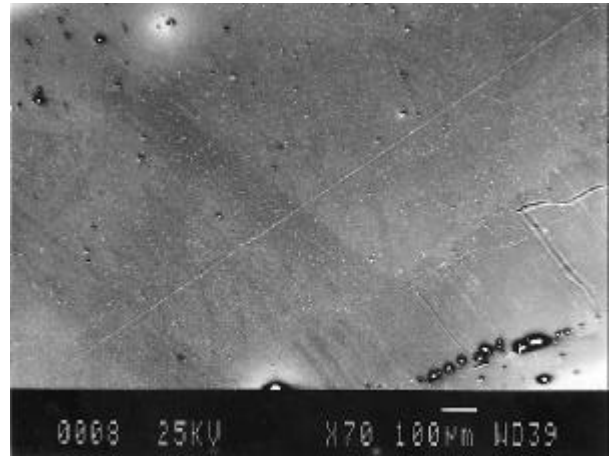
Die Untersuchungen konnten aber nicht durchgeführt werden, da der elektrische Widerstand der beschichteten Membran sehr gering war und beim Anlegen einer Spannung an die Meßzelle weit unterhalb der für die Wasser-Elektrolyse notwendigen Spannung bereits Strom floß. Diese Eigenschaft deutete auf einen Kurzschluß in der Membran hin und es wurde vermutet, daß sich bei der Beschichtung Platinpartikel durch die Membran gedrückt hatten. Um dies weiter zu untersuchen, wurden sowohl von der Membranoberfläche als auch von der Schnittfläche durch die beschichtete Membran REM-Aufnahmen angefertigt.

3.8.4.7 REM-Aufnahmen der Membran **M2**

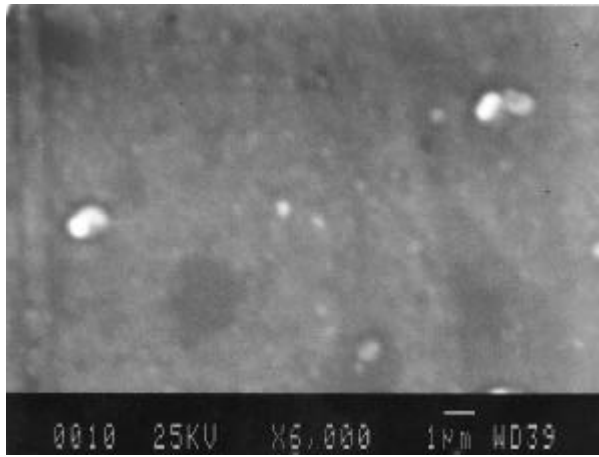
Die Oberflächenphotographien der 27 µm starken Membran-Probe **M2** zeigen im REM bei 70 - 6000-facher Vergrößerung mit bis zu 25 kV keinerlei Poren oder Risse (Abb. 29). Es sind nur oberflächliche Verunreinigungen und Kratzer zu sehen (a - c). Selbst eine durch das Rakeln hervorgerufene Rille scheint dicht zu sein (d).



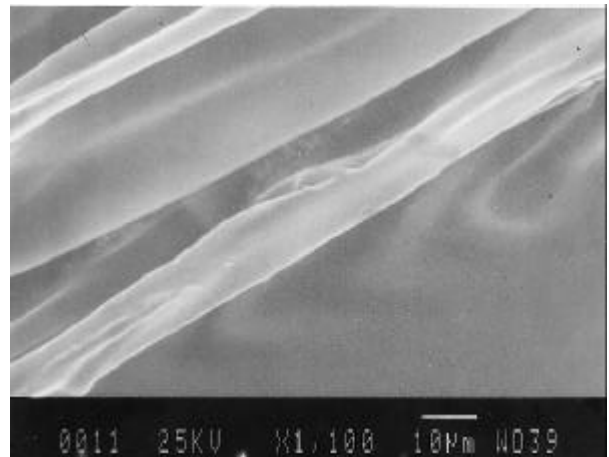
a



b



c



d

Abb. 29: REM-Aufnahmen der Membran-Oberfläche von **M2**

Die Untersuchung der Schnittfläche durch die beschichtete Membran zeigt ebenso wie die Auftragung der Platin-Verteilung keinerlei Eindringen des Platins in die Membran (Abb. 30). Die Membran **M2** hatte die Beschichtungsbedingungen an der betrachteten Schnittfläche offensichtlich unbeschadet überstanden.

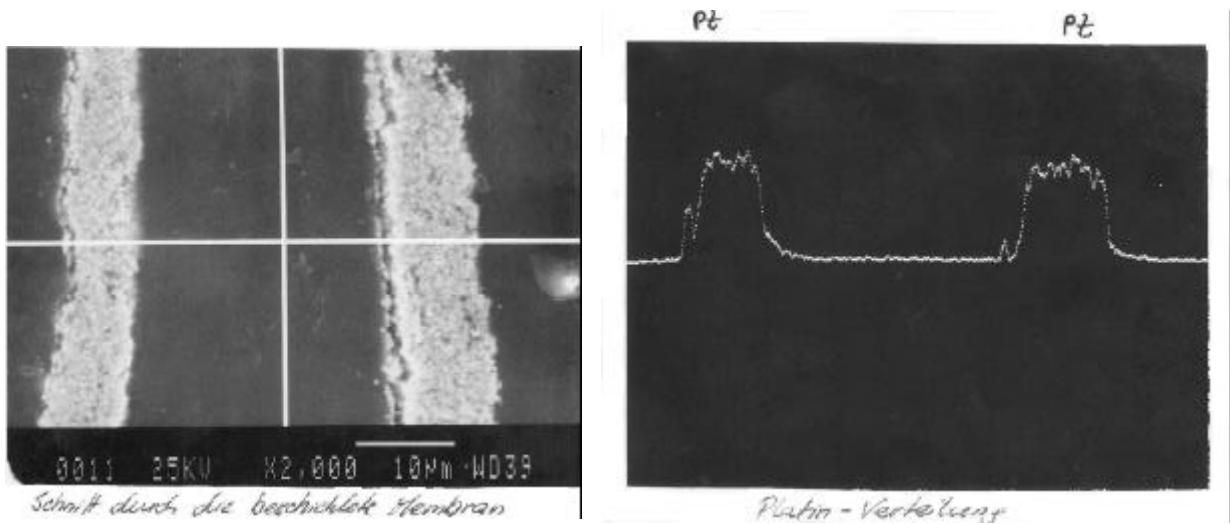


Abb. 30: REM-Aufnahme der Schnittfläche durch die beschichtete Membran **M2**

3.8.4.8 Untersuchung einer neuen PEEKK-Sulfonsäure-Membran in einer SPE[®]-Meßzelle

Aus einer DMF-Lösung wurde eine neue PEEKK-Sulfonsäure-Membran (**M5**) aus **26** hergestellt. Diese 65 µm starke Membran wurde wiederum mit einem Platinkatalysator beschichtet. Das speziell für Nafion[®] 117 Membranen entwickelte Heiß-Preß-Beschichtungsverfahren ließ sich problemlos auf **M5** übertragen. Der Katalysator bildete gut haftende und homogene Schichten. Die Membran-Elektroden-Einheit wurde nun in einer SPE[®]-Zelle mit 1 cm² Elektrodenoberfläche getestet.

Abb. 31 zeigt die Strom-Spannungs-Kurven der Membran **M5** (a) und einer Nafion[®] 117 Membran (b), die in einer Drei-Elektroden-Meßanordnung aufgenommen worden sind. Das Zellpotential von **M5** bei 80°C und 1 A/cm² lag bei 2.15 V. Der Vergleich beider Abbildungen zeigt, daß sowohl die Kurvenverläufe als auch die Potentiallagen beider Membranen praktisch identisch sind.

Die Temperaturbeständigkeit von **M5** wurde bis 80°C untersucht. In den durchgeführten Messungen zeigte die Membran auch bei 80°C stabiles Verhalten. Eine genauere Beurteilung der Beständigkeit von **M5** kann erst nach Lebensdauerversuchen im Elektrolysebetrieb unter Strombelastung erfolgen.

Der Ohmsche Widerstand der Membran-Elektroden-Einheit einschließlich der Stromkollektoren wurde durch Impedanzmessungen bestimmt. Dieser ergibt sich in der Nyquist-Auftragung als Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der Realteilachse bei hohen Frequenzen. Für **M5** betrug der Innenwiderstand im Elektrolysebetrieb bei 80°C 195 mΩ und lag damit im gleichen Bereich wie die mit Nafion[®] 117 gemessenen Werte¹³⁵).

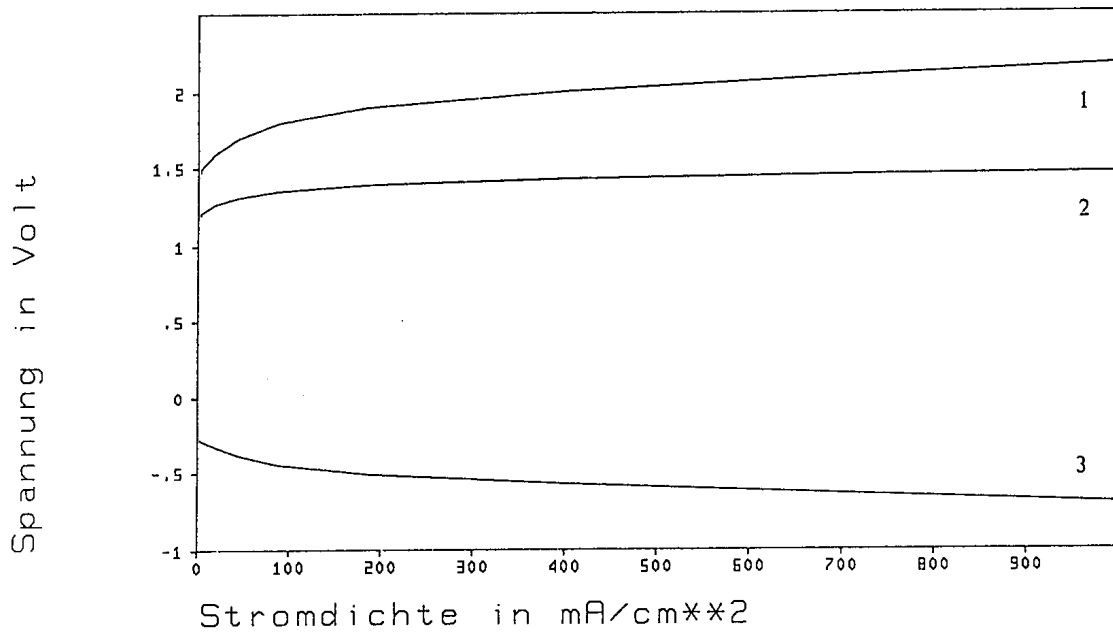
**a**

Abbildung 1 : Strom-Spannungs-Kurve der Testmembran bei 80° C **M5**
 Pt-Belegung = 5 mg / cm²
 1 : Zellspannung 2 : Sauerstoff-Entwicklung
 3 : Wasserstoff-Entwicklung

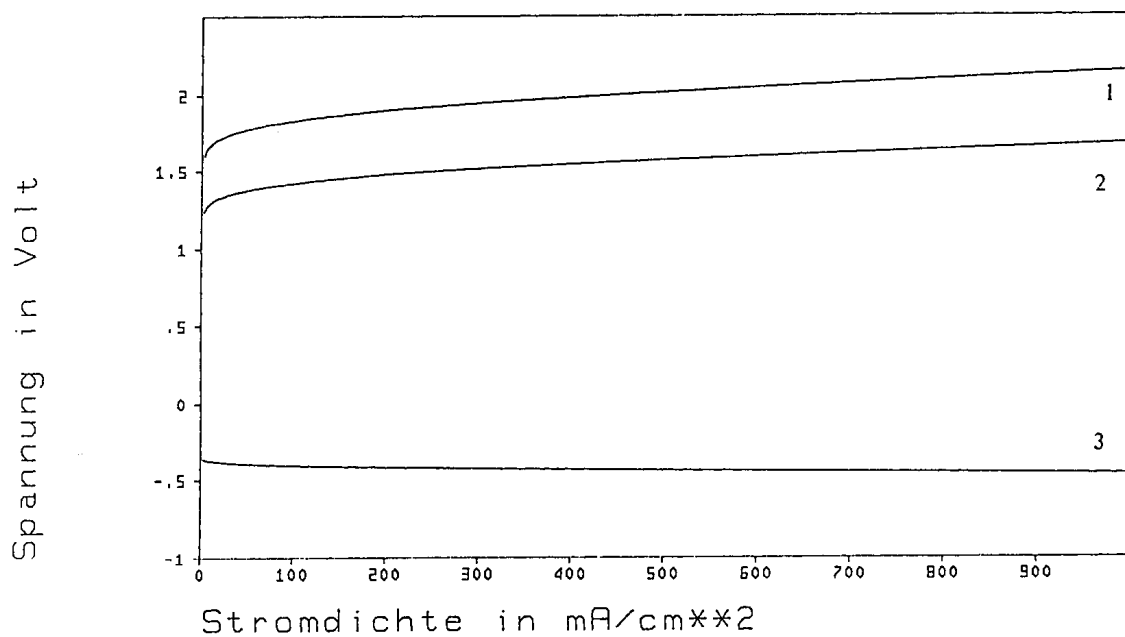
**b**

Abbildung 2: Strom-Spannungs-Kurve von Nafion 117 bei 80° C
 Pt-Belegung = 5 mg / cm²
 1 : Zellspannung 2 : Sauerstoff-Entwicklung
 3 : Wasserstoff-Entwicklung

Abb. 31: Strom-Spannungs-Kurven von **M5** (a) und einer Nafion® 117 Membran (b)

3.8.4.9 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Eignung von PEEKK-Sulfonsäure als Kationenaustauschermembran in Brennstoffzellen

Membranen aus PEEKK-Sulfonsäure wurden mit dem Ziel untersucht, ihre Tauglichkeit als Kationenaustauschermembranen in Brennstoffzellen zu ermitteln. Sie wurden mit den bisher verwendeten Membranen aus Nafion[®] 117, einem Teflon-Derivat mit SO₃H-Gruppen in den Seitenketten, verglichen, um diese möglicherweise zu ersetzen.

Dazu wurden mehrere Membranen aus PEEKK-Sulfonsäure (**26: M1, M2**) und aus zimtsäuremethylesterhaltigen PEEKK-Sulfonsäure-Komponenten (**60, 61: M3, M4**) hergestellt. Die Stärken dieser stabilen Membranen lagen zwischen 3 und 27 µm. Ein Teil der zimtsäuremethylesterhaltigen Membranen wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt.

Die Messungen der spez. Flächenwiderstände und der spez. Widerstände ergaben Werte für R_F von 0.44 - 0.96 Ω * cm² und ρ von 293 - 2000 Ω * cm. Die Werte für ρ unterlagen großen Fehlergrenzen, da die Membranstärken mit in die Berechnung eingehen und selber schon große Fehlergrenzen besaßen. Die Membran **M2** mit 27 µm hatte mit 293 Ω * cm den geringsten spez. Widerstand und lag damit schon recht nahe an dem Wert von Nafion[®] 117 mit etwa 100 Ω * cm bei einer Stärke von 150 - 200 µm.

Die Permselectivitäten der Membran-Proben von 91 - 94 % lagen im Bereich üblicher Ionenaustauschermembranen und nur etwas niedriger als die der Nafion[®] 117 Membran mit 99 %.

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Membranen hing stark von der Temperatur ab. Bei Raumtemperatur wurden maximal 31 % Wasser aufgenommen. Bei 85°C nahmen die unvernetzten Membranen das 13 - 19-fache ihres Eigengewichtes an Wasser auf, während die photovernetzten Proben nur etwa das 4-fache aufnahmen. Durch Verfahrensoptimierung lassen sich diese Werte voraussichtlich noch weiter senken, ohne die elektrischen Eigenschaften entscheidend zu beeinflussen. Nafion[®] 117 nimmt bei nur geringer Temperaturabhängigkeit 20 - 30 % Wasser auf.

Bei der 27 µm starken Membran **M2** konnten mittels REM keinerlei Fehler in der Oberfläche entdeckt werden. Beidseitig mit Platinkatalysator beschichtet und in eine SPE[®]-Meßzelle eingebaut zeigten sie aber einen zu hohen Stromfluß, der auf einen Kurzschluß hindeutete. REM-Aufnahmen der Schnittfläche zeigen allerdings kein Eindringen von Platinpartikeln in die Membran.

Eine 65 µm starke Membran **M5** aus PEEKK-Sulfonsäure (**26**) wurde erneut beidseitig mit Platinkatalysator beschichtet und bei 80°C in einer SPE[®]-Meßzelle untersucht, dabei zeigte sie nahezu identische Strom-Spannungs-Kurven wie die Nafion[®] 117 Membran. Ein Lebensdauerversuch wurde bisher nicht durchgeführt.

Insgesamt zeigen diese Befunde, die inzwischen auch von industrieller Seite aufgegriffen wurden¹³⁶), daß die elektrischen, mechanischen und verarbeitungstechnischen Eigen-

schaften von PEEKK-Sulfonsäure-Membranen die Voraussetzungen für einen vielversprechenden Einsatz als Ionenaustauschermembranen im Bereich der Brennstoffzelle, Elektrolyse und Elektrodialyse bieten. Das Problem der Wasseraufnahme bei höheren Temperaturen scheint durch den Einbau photovernetzbarer Komponenten lösbar zu sein. Dabei bietet die PEEKK-Sulfonsäure den Vorteil, daß sich eine Vielzahl unterschiedlichster Derivate gezielt und technisch problemlos herstellen läßt. Diese lassen sich aus Lösungen zu den gewünschten Membranen verarbeiten, welche den jeweiligen technischen Anforderungen gerecht werden. Ein Ersatz von Nafion[®] 117, das bedingt durch seine Unlöslichkeit nur schwer zu verarbeiten oder zu modifizieren ist, durch PEEKK-Sulfonsäure-Produkte ist infolgedessen grundsätzlich möglich.

Experimenteller Teil

4 Allgemeine Hinweise

IR-Spektren:	Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer 1410 und 1420.
UV-Spektren:	Shimadzu UV-160-A, gemessen wurde gegen das angegebene Lösungsmittel.
¹ H-NMR-Spektren:	Geräte Varian EM 360 (60 MHz), Varian EM 390 (90 MHz) und Bruker AC 250 (250 MHz), Tetramethylsilan oder das angegebene Lösungsmittel dienten als interner Standard.
¹³ C-NMR-Spektren:	Bruker AC 250 (62.896 MHz), als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittel, wobei sich die δ -Werte auf $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm beziehen.
Massenspektren:	Varian MAT 311 A mit 70 eV und MAT 312.
Schmelzpunkte:	Büchi 510 und Metallblock Gallenkamp MFB-595, Aufheizrate 1°C/min, unkorrigiert.
Dünnschichtchromatographie (DC):	Analytisch mit 20 × 20 Fertigplatten der Fa. Merck.
Thermogravimetrie (TG):	Mettler TG 50 Thermobalance an Luft, Aufheizrate 10°C/min.
Differential-Scanning-Calorimetry (DSC):	Mettler DSC 20 Standard Cell an Luft, Aufheizrate 10°C/min.
Viskosimetrie:	Ostwald Viskosimeter mit dem jeweils angegebenen Kapillardurchmesser von 0.3 bis 0.6 im angegebenen Lösungsmittel bei 20°C oder 25°C, Einpunktmessungen mit einer Konzentration von 0.5 g/dl, Verdünnungsreihen mit den angegebenen Konzentrationen.

Die Elementaranalysen wurden an der BUGH Wuppertal (Perkin-Elmer 240 B) oder von dem mikroanalytischen Laboratorium D. Beller in Göttingen durchgeführt. Alle Monomeren wurden dreimal umkristallisiert, die Polykondensate dreimal umgefällt und im HV bei bis zu 90°C getrocknet.

Die Molmassenbestimmungen der Naphthalin-Polyetherketone wurden an der TH Merseburg am Institut für Makromolekulare Chemie vom Arbeitskreis Dr. G. Müller mit einer modular zusammengestellten GPC-Apparatur der Fa. Dr. H. Knauer GmbH durchgeführt. Als stationäre Phase dienten Hibar® Fertigsäulen RT 250-7 LiChrogel® PS der Fa. Merck (PS 40k, 4k, 40); Ausschlußgrenzen: 10² - 10⁷ g/mol, bezogen auf Polystyrol in THF. Die mobile Phase war THF mit einer Fließgeschwindigkeit von 0.75 ml/min bei einer Temperatur von

26°C ± 0.01 K. Als Detektionseinheit diente das Viskotek Modell 200, zur Datenaufnahme und -auswertung wurde die "unical GPC-software" der Fa. Viskotek eingesetzt. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mit eng verteilten Polystyrolstandards im Molmassenbereich 6×10^2 bis 2×10^6 g/mol mit dem calibration file: Narrow Standards Calibration.

Am Freiburger Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (FhG ISE) wurden die Flächenwiderstände und die Permeationsmessungen an dort entwickelten und gebauten Meßgeräten bestimmt. Die verwendete SPE-Meßzelle ist ebenfalls eine Entwicklung des FhG ISE. Die Bestimmung der Foliendicke erfolgte mit einem Elcometer 256 FN. Für die REM-Aufnahmen wurde ein WD 39 verwendet.

Die Permselectivitäts-Messung einer asymmetrischen Membran aus sulfoniertem PEEKK erfolgte mit einem Wasser/Ethanol-Gemisch (mol. 1:1) mit einer an der BUGH Wuppertal entwickelten und gebauten Apparatur⁷³). Die Zusammensetzungen von Ausgangsgemisch und Permeat wurden mittels eines MBM Gaschromatographen "WLD 80-10" (Kolonne: Porapak Q, Länge: 80 cm, Kolonnentemperatur: 80°C, Trägergas: He, Durchfluß: 30 ml/min) und mit einem Hewlett-Packard HP 3390A Integrator bestimmt.

Die REM-Aufnahmen wurden an BUGH Wuppertal im Fachbereich Elektrotechnik aufgenommen.

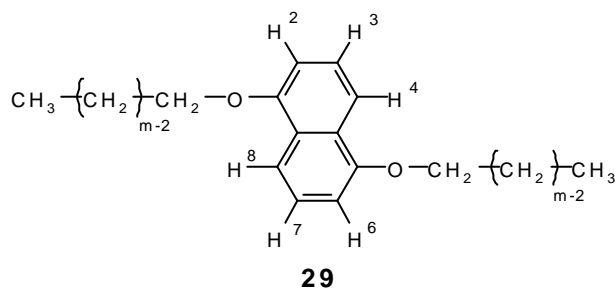
Die photochemischen Reaktionen wurden mit einer Quecksilbermitteldrucklampe der Fa. Hanau, Modell TQ 150 (150 W), durchgeführt.

Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Literaturmethoden¹³⁷⁻¹³⁹). Nicht durch ein Literaturzitat gekennzeichnete Verbindungen waren entweder im Fachhandel erhältlich oder bereits im Arbeitskreis vorhanden.

5 Darstellung der naphthalinhaltigen Polyaryletherketone **31-33a-d**

5.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,5-Di-n-alkoxynaphthaline (**29a-d**)

6.21 g (0.27 mol) elementares Natrium wurden in 125 ml abs. Ethanol unter Rühren unter einer Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde eine Suspension aus 20.0 g (0.125 mol) 1,5-Dihydroxynaphthalin (**28**) in 50 ml abs. Ethanol zugegeben. Nach der Zugabe von 2.0 g (0.36 mol) Kaliumhydroxid, 0.1 g (0.6 mmol) Kaliumjodid und 0.27 mol des jeweiligen 1-n-Alkylbromides wurde die gut gerührte Reaktionsmischung 8 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert und in den heißen Rückstand gab man unter Rühren 150 ml einer 5 %igen Natriumhydroxid-Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Reaktionsmischung filtriert und der Filterkuchen mit 100 ml Wasser gewaschen. Das Waschwasser und das Filtrat wurden zusammen gegeben und zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Nach der Zugabe des Filterkuchens wurde der feste Rückstand fünfmal aus Ethanol/Hexan (1:1) unter Zugabe von Aktivkohle und Kieselgel umkristallisiert. Die Produkte **29a-d** wurden im Exsikkator getrocknet.



5.1.1 1,5-Di-n-propoxynaphthalin (**29a**)

Blaßgelbe feine Quarder mit einem Schmp. von 113 - 114°C in 52 %iger Ausbeute.

IR (KBr): 3060 cm^{-1} (arom. CH-Valenzschw.), 2940, 2865 (aliph. CH-Valenzschw.), 1580, 1495 (arom. C=C-Valenzschw.), 1410, 1370 (aliph. CH-Deformschw.), 1255 (C-O-C-Valenzschw.), 755, 671 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1203, 1169, 1060, 1020, 891.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 1.18 (t, 3J = 7.42 Hz; 2 CH_3), 1.98 (tq, 3J = 6.67 Hz, 3J = 7.25 Hz; 2 CH_2), 4.12 (t, 3J = 6.41 Hz; 2 O- CH_2), 6.86 (d, 3J = 7.63 Hz; 2 H, H2, H6), 7.40 (dd, 3J = 7.69 Hz, 3J = 8.27 Hz; 2 H, H3, H7), 7.93 (d, 3J = 8.21 Hz; 2 H, H4, H8).

MS: m/z (%) = 244 (69, M^+), 202 (21, $M^+ - C_3H_7$), 173 (5, 202 - C_2H_5), 160 (100, $C_{10}H_8O_2^+$), 131 (24, $C_9H_7-O^+$), 115 (7, $C_9H_7^+$), 103 (5), 43 (7, $C_3H_7^+$).

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.35)	Ber.	C 78.65	H 8.25
	Gef.	C 78.90	H 8.33

5.1.2 1,5-Di-n-hexoxynaphthalin (**29b**)

Perlmuttartig schimmernde Kristallplättchen mit einem Schmp. von 96 - 97°C in 20 %iger Ausbeute.

IR (KBr): 3055 cm^{-1} , 3025 (arom. CH-Valenzschw.), 2940, 2922, 2858 (aliph. CH-Valenzschw.), 1590, 1508 (arom. C=C-Valenzschw.), 1471, 1414, 1386 (aliph. CH-Deformschw.), 1265 (C-O-C-Valenzschw.), 773, 733 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1210, 1171, 1079, 1062, 1042, 892, 623.

1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): δ = 0.90 (m; 2 CH_3), 1.40, 1.77 (m; 8 CH_2), 6.75 (d, 3J = 8.0 Hz; 2 H, H2, H6), 4.03 (t, 3J = 6.60 Hz; 2 O- CH_2), 7.33 (dd, 3J = 7.0 Hz, 3J = 8.4 Hz; 2 H, H3, H7), 7.67 (d, 3J = 9.0 Hz; 2 H, H4, H8).

MS: m/z (%) = 328 (66, M^+), 243 (22, $M^+ - C_6H_{13}$), 227 (4, $M^+ - O-C_6H_{13}$), 160 (100, $C_{10}H_8O_2^+$), 144 (19, 160 - O), 131 (5, $C_9H_7-O^+$), 115 (3, $C_9H_7^+$), 43 (12, $C_3H_7^+$).

$C_{22}H_{32}O_2$ (328.48)	Ber.	C 80.44	H 9.82
	Gef.	C 80.70	H 9.88

5.1.3 1,5-Di-n-decoxynaphthalin (**29c**)

Blaßgelbe feine Quarder mit einem Schmp. von 91 - 93°C in 18 %iger Ausbeute.

IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 3035 (arom. CH-Valenzschw.), 2960, 2925, 2855 (aliph. CH-Valenzschw.), 1593, 1510 (arom. C=C-Valenzschw.), 1470, 1418, 1390 (aliph. CH-Deformschw.), 1269 (C-O-C-Valenzschw.), 777, 729 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1211, 1173, 1080, 1060, 1040, 896, 627.

1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): δ = 0.87 (m; 2 CH_3), 1.28, 1.87 (m; 16 CH_2), 4.08 (m; 2 O- CH_2), 6.79 (d, 3J = 7.0 Hz; 2 H, H2, H6), 7.32 (dd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 8.2 Hz; 2 H, H3, H7), 7.83 (d, 3J = 8.0 Hz; 2 H, H4, H8).

MS: m/z (%) = 440 (79, M^+), 412 (4, $M^+ - C_2H_4$), 383 (4, $M^+ - C_4H_9$), 299 (18, $M^+ - C_{10}H_{21}$), 173 (5, 299 - C_9H_{19}), 160 (100, $C_{10}H_8O_2^+$), 131 (7, $C_9H_7-O^+$), 83 (5, $C_6H_{11}^+$), 71 (5, $C_5H_{11}^+$), 69 (5, $C_5H_9^+$), 57 (12, $C_4H_9^+$), 55 (9, $C_4H_7^+$).

$C_{30}H_{48}O_2$ (440.71)	Ber.	C 81.76	H 10.98
	Gef.	C 82.05	H 11.00

5.1.4 1,5-Di-n-hexadecoxynaphthalin (**29d**)

Blaßgelbe feine Würfel mit einem Schmp. von 86 - 88°C in 41 %iger Ausbeute.

IR (KBr): 3040 cm^{-1} , 3015 (arom. CH-Valenzschw.), 2935, 2905, 2835 (aliph. CH-Valenzschw.), 1582, 1500 (arom. C=C-Valenzschw.), 1459, 1407, 1377 (aliph. CH-Deformschw.), 1256 (C-O-C-Valenzschw.), 767, 715 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1201, 1162, 1069, 1050, 885, 617.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 0.95$ (t, $^3J = 5.0$ Hz; 2 CH_3), 1.33, 1.77 (m; 28 CH_2), 4.13 (t, $^3J = 6.0$ Hz; 2 O- CH_2), 6.85 (d, $^3J = 7.6$ Hz; 2 H, H2, H6), 7.38 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz; 2 H, H3, H7), 7.88 (d, $^3J = 8.4$ Hz; 2 H, H4, H8).

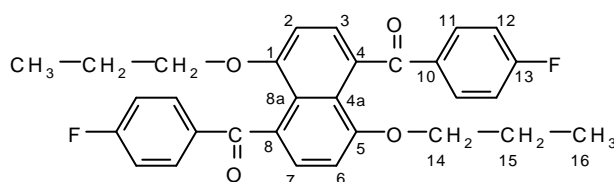
MS: m/z (%) = 609 (64, M^+), 384 (15, $\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$), 173 (26, $384 - \text{C}_{15}\text{H}_{31}$), 160 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2^+$), 97 (8, $\text{C}_7\text{H}_{13}^+$), 86 (8, $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$), 84 (10, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$), 72 (13, $\text{C}_5\text{H}_{12}^+$), 70 (13, $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$), 57 (26, C_4H_9^+), 55 (15, C_4H_7^+), 43 (26, C_3H_7^+).

$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_2$ (609.71)	Ber.	C 82.83	H 11.92
	Gef.	C 83.03	H 11.69

5.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 1,5-Di-n-alkoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthaline (**30a-d**)

20 mmol eines 1,5-Di-n-alkoxynaphthalines **29a-d** und 6.67 g (50 mmol) Aluminiumtrichlorid wurden in 70 ml abs. 1,1,2-Tetrachlorethan unter einer Stickstoff-Atmosphäre auf 0 - 5°C gekühlt. Nach 15 min wurde eine Lösung von 5.40 g (45 mmol) p-Fluorbenzoylchlorid innerhalb von 20 min unter Rühren in die gelbe Suspension getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 20°C gerührt und anschließend in 250 ml Eiswasser gegossen. Nun gab man solange konz. Salzsäure zu, bis alle ausgefallenen Substanzen gelöst waren. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml einer 2N Natriumhydroxid-Lösung und zweimal mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die organische Phase filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand wurde aus Ethanol oder Acetonitril unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert. Die Produkte **30a-d** wurden im Exsikkator getrocknet.

5.2.1 1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30a**)



30a

Blaßgrüne feine Rhomben mit einem Schmp. von 192 - 193°C in 86 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 180°C, 190°C; 2. Aufheizen: Rekrist. 107°C, Schmp. 190°C; 3. Aufheizen: Rekrist. 106°C, Schmp. 190°C.

TG: Verdampfen ab ~300°C, 100 % bis 375°C.

IR (KBr): 3095 cm⁻¹, 3060 (arom. CH-Valenzschw.), 2958, 2928, 2901, 2869 (aliph. CH-Valenzschw.), 1662 (C=O-Valenzschw.), 1590, 1510, 1497 (arom. C=C-Valenzschw.), 1463, 1448, 1403, 1376 (aliph. CH-Deformschw.), 1230 (C-O-C-Valenzschw.), 1150 (CF-Valenzschw.), 854, 818, 773 (arom. CH-Deformschw.), 717 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1311, 1280, 1051, 973, 611.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) 318 nm (4.20), 250.5 nm (4.57).

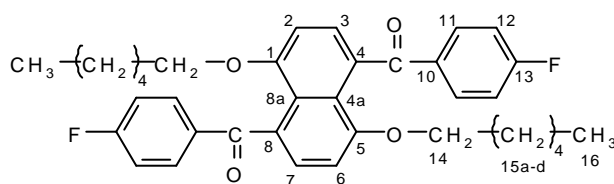
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.76 (t, ³J = 7.39 Hz; 2 CH₃), 1.34 (qm, ³J = 7.06 Hz; 2 CH₂), 3.79 (m; 2 O-CH₂), 6.83, 7.37 (AA'BB', J_{AB} = 8.00 Hz; 4 H, H2, H3, H6, H7), 7.04, 7.77 (d AA'BB', J_{AB} = 8.51 Hz, ³J_{HF} = 8.54 Hz; 8 H, H11, H12).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.896 MHz): $\delta = 10.27$ (qtt, $^1J_{\text{CH}} = 125.90$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 4.08$ Hz; 2 C, C-16), 21.34 (tm, $^1J_{\text{CH}} = 127.39$ Hz; 2 C, C-15), 70.66 (tqm, $^1J_{\text{CH}} = 143.71$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 5.36$ Hz; 2 C, C-14), 105.73 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.61$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 1.50$ Hz; 2 C, C-2, C-6), 115.05 (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 164.69$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 21.87$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 4.03$ Hz; 4 C, C-12), 123.86 (dd, $^3J_{\text{CH}} = 8.39$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 5.55$ Hz; 2 C, C-4a, C-8a), 126.01 (d, $^1J_{\text{CH}} = 160.60$ Hz; 2 C, C-3, C-7), 128.56 (d, $^3J_{\text{CH}} = 6.93$ Hz; 2 C, C-4, C-8), 131.71 (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 163.22$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 9.20$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 7.54$ Hz; 4 C, C-11), 134.87 (dt, $^3J_{\text{CH}} = 7.18$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.77$ Hz; 2 C, C-10), 154.75 (dd, $^3J_{\text{CH}} = 8.80$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 2.01$ Hz; 2 C, C-1, C-5), 165.17 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 254.01$ Hz; 2 C, C-13), 196.05 (m; 2 C, C-9).

MS: m/z (%) = 488 (100, M^+), 446 (14, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 429 (6, $\text{M}^+ - \text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$), 404 (18, $\text{M}^+ - 2 \text{C}_3\text{H}_6$), 387 (47, 404 - OH), 309 (24, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{F}^+$), 291 (16, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4^+$), 213 (31, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_4^+$), 212 (19, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_4^+$), 123 (75, $\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{F}^+$), 95 (29, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}^+$), 43 (24, C_3H_7^+).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{O}_4$ (488.53)	Ber.	C 73.76	H 5.36
	Gef.	C 73.54	H 5.45

5.2.2 1,5-Di-*n*-hexoxy-4,8-bis-(*p*-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30b**)



30b

Blaßgrüne grobe Kristalle mit einem Schmp. von 134 - 135°C in 52 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 134°C; 2. Aufheizen: Rekrist. 80°C, Schmp. 133°C; 3. Aufheizen: Rekrist. 82°C, Schmp. 133°C, 4. Aufheizen: Rekrist. 87°C, Schmp. 133°C.

TG: Verdampfen ab ~300°C, 100 % bis 385°C.

IR (KBr): 3115 cm^{-1} , 3080 (arom. CH-Valenzschw.), 2943, 2863 (aliph. CH-Valenzschw.), 1671 (C=O-Valenzschw.), 1598, 1583, 1516, 1502 (arom. C=C-Valenzschw.), 1468, 1456, 1408, 1380 (aliph. CH-Deformschw.), 1241 (C-O-C-Valenzschw.), 1148 (CF-Valenzschw.), 853, 824, 779 (arom. CH-Deformschw.), 736 (CH_2 -Rocking), weitere intensive Banden bei 1311, 1281, 1071, 1051, 1012, 978, 888, 623.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) 318.5 nm (4.13), 250.5 nm (4.49).

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.80$ Hz; 2 CH_3), 1.18 (m; 8 CH_2), 3.85 (m; 2 O- CH_2), 6.84, 7.27 (AA'BB', $J_{\text{AB}} = 8.01$ Hz; 4 H, H2, H3, H6, H7), 7.06, 7.78 (d AA'BB', $J_{\text{AB}} = 8.51$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 8.49$ Hz; 8 H, H11, H12).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.896 MHz): δ = 13.78 (qm, $^1J_{\text{CH}}$ = 124.20 Hz; 2 C, C-16), 22.25 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 125.76 Hz; 2 C, C-15d), 25.40 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 123.06 Hz; 2 C, C-15c), 27.94 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 124.36 Hz; 2 C, C-15b), 31.29 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 125.82 Hz; 2 C, C-15a), 69.08 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 143.61 Hz; 2 C, C-14), 105.68 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 161.22 Hz, $^2J_{\text{CH}}$ = 1.53 Hz; 2 C, C-2, C-6), 114.99 (ddd, $^1J_{\text{CH}}$ = 164.73 Hz, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.85 Hz, $^3J_{\text{CH}}$ = 4.01 Hz; 4 C, C-12), 123.82 (dd, $^3J_{\text{CH}}$ = 8.23 Hz, $^3J_{\text{CH}}$ = 5.51 Hz; 2 C, C-4a, C-8a), 125.96 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 160.49 Hz; 2 C, C-3, C-7), 128.50 (d, $^3J_{\text{CH}}$ = 6.89 Hz; 2 C, C-4, C-8), 131.69 (ddd, $^1J_{\text{CH}}$ = 162.52 Hz, $^3J_{\text{CF}}$ = 9.17 Hz, $^3J_{\text{CH}}$ = 7.60 Hz; 4 C, C-11), 134.82 (dt, $^3J_{\text{CH}}$ = 6.98 Hz, $^4J_{\text{CF}}$ = 2.84 Hz; 2 C, C-10), 154.74 (dd, $^3J_{\text{CH}}$ = 8.85 Hz, $^2J_{\text{CH}}$ = 2.01 Hz; 2 C, C-1, C-5), 165.14 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 254.07 Hz; 2 C, C-13), 195.97 (m; 2 C, C-9).

MS: m/z (%) = 572 (75, M^+), 446 (14, M^+ - C_6H_{12}), 387 (39, M^+ - $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), 309 (19, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{F}^+$), 291 (12, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4^+$), 213 (21, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_4^+$), 212 (17, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_4^+$), 123 (64, $\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{F}^+$), 95 (15, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}^+$), 55 (15, C_4H_7^+), 43 (100, C_3H_7^+).

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_2\text{O}_4$ (572.27)	Ber.	C 75.49	H 6.69
	Gef.	C 75.55	H 6.75

5.2.3 1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30c**)

Blaßgrüne feine Rhomben mit einem Schmp. von 98 - 99°C in 41 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 99°C; 2. Aufheizen: Rekrist. 48°C, Schmp. 98°C; 3. Aufheizen: Rekrist. 50°C, Schmp. 98°C, 4. Aufheizen: Rekrist. 45°C, Schmp. 98°C.

TG: Verdampfen ab ~300°C, 100 % bis 390°C.

IR (KBr): 3100 cm^{-1} , 3060 (arom. CH-Valenzschw.), 2915, 2817 (aliph. CH-Valenzschw.), 1661 (C=O-Valenzschw.), 1588, 1508, 1492 (arom. C=C-Valenzschw.), 1455, 1399, 1373 (aliph. CH-Deformschw.), 1239 (C-O-C-Valenzschw.), 1141 (CF-Valenzschw.), 848, 833, 772 (arom. CH-Deformschw.), 711 (CH_2 -Rocking), weitere intensive Banden bei 1308, 1062, 971, 614.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) 320 nm (4.13), 250 nm (4.51).

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.89 (t, 3J = 6.57 Hz; 2 CH_3), 1.26 (m; 16 CH_2), 3.84 (m; 2 O- CH_2), 6.83, 7.27 (AA'BB', J_{AB} = 8.01 Hz; 4 H, H2, H3, H6, H7), 7.05, 7.78 (d AA'BB', J_{AB} = 8.51 Hz, $^3J_{\text{HF}}$ = 8.49 Hz; 8 H, H11, H12).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62.896 MHz): δ = 13.95 (2 C, C-16), 22.53, 25.81, 28.06, 29.16, 29.21, 29.32, 29.41, 31.73 (16 C, alle Alkyl- CH_2), 69.16 (2 C, C-14), 105.75 (2 C, C-2, C-6), 115.07 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.83 Hz; 4 C, C-12), 123.90 (2 C, C-4a, C-8a), 126.02 (2 C, C-3, C-7), 128.59 (2 C, C-4, C-8), 131.78 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 9.17 Hz; 4 C, C-11), 134.87 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 2.68 Hz; 2 C, C-10), 154.82 (2 C, C-1, C-5), 165.21 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 254.16 Hz; 2 C, C-13), 196.06 (2 C, C-9).

MS: m/z (%) = 684 (100, M⁺), 545 (9, M⁺ - C₁₀H₁₉), 544 (20, M⁺ - C₁₀H₂₀), 406 (44, M⁺ - 2 C₁₀H₁₉), 387 (41, M⁺ - OC₁₀H₂₁ - C₁₀H₂₁), 309 (19, C₁₈H₁₉O₄F⁺), 291 (12, C₁₈H₁₀O₄⁺), 213 (17, C₁₂H₅O₄⁺), 212 (17, C₁₂H₄O₄⁺), 123 (56, O=C-C₆H₅-F⁺), 95 (6, C₆H₄-F⁺), 71 (9, C₅H₁₁⁺), 69 (12, C₅H₉⁺), 57 (43, C₄H₉⁺), 55 (30, C₄H₇⁺), 43 (100, C₃H₇⁺).

C ₄₄ H ₅₄ F ₂ O ₄ (684.40)	Ber.	C 77.15	H 7.95
	Gef.	C 77.20	H 8.00

5.2.4 1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30d**)

Blaßtürkise wachsartige Kristalle mit Schmelzpunkten von 60 - 61°C und 71 - 72°C in 57 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 63°C, 65°C, 72°C; 2. Aufheizen: Rekrist. 31°C, Schmp. 61°C, 71°C, Kristall-Kristall-Übergang 65°C; 3. Aufheizen: Rekrist. 35°C, Schmp. 61°C, 72°C, Kristall-Kristall-Übergang 65°C; 4. Aufheizen: Rekrist. 34°C, Schmp. 61°C, 72°C, Kristall-Kristall-Übergang 65°C; 1. Abkühlen: Rekrist. 26°C; 2. Abkühlen: Rekrist. 26°C.

TG: Verdampfen ab ~320°C, 100 % bis 385°C.

IR (KBr): 3070 cm⁻¹ (arom. CH-Valenzschw.), 2920, 2848 (aliph. CH-Valenzschw.), 1670 (C=O-Valenzschw.), 1594, 1517, 1501 (arom. C=C-Valenzschw.), 1468, 1408, 1382 (aliph. CH-Deformschw.), 1238 (C-O-C-Valenzschw.), 1150 (CF-Valenzschw.), 853, 821, 778 (arom. CH-Deformschw.), 723 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1318, 1283, 1050, 973, 622.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) 318.5 nm (4.02), 250.5 nm (4.39).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.88 (t, ³J = 7.39 Hz; 2 CH₃), 1.28 (m; 28 CH₂), 3.86 (m; 2 O-CH₂), 6.84, 7.28 (AA'BB', J_{AB} = 8.02 Hz; 4 H, H₂, H₃, H₆, H₇), 7.06, 7.79 (d AA'BB', J_{AB} = 8.50 Hz, ³J_{HF} = 8.47 Hz; 8 H, H₁₁, H₁₂).

¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): δ = 10.89 (2 C, C-16), 22.47, 25.75, 27.99, 29.14, 29.47, 29.40, 29.44, 29.46, 29.49, 31.70 (28 C, alle Alkyl-CH₂), 69.09 (2 C, C-14), 105.66 (2 C, C-2, C-6), 114.99 (d, ²J_{CF} = 21.80 Hz; 4 C, C-12), 123.83 (2 C, C-4a, C-8a), 125.94 (2 C, C-3, C-7), 128.52 (2 C, C-4, C-8), 131.70 (d, ³J_{CF} = 9.15 Hz; 4 C, C-11), 134.84 (2 C, C-10), 154.75 (2 C, C-1, C-5), 165.15 (d, ¹J_{CF} = 254.15 Hz; 2 C, C-13), 196.02 (2 C, C-9).

MS: m/z (%) = 853 (42, M⁺), 629 (7, M⁺ - C₁₆H₃₂), 429 (6, M⁺ - O-C₃H₇), 404 (18, M⁺ - 2 C₁₆H₃₃), 387 (35, 404 - OH), 309 (17, C₁₈H₁₉O₄F⁺), 291 (8, C₁₈H₁₀O₄⁺), 213 (11, C₁₂H₅O₄⁺), 212 (15, C₁₂H₄O₄⁺), 124 (6, C₁₀H₄⁺), 123 (82, O=C-C₆H₅-F⁺), 97 (6, C₇H₁₃⁺), 85 (11, C₆H₁₃⁺), 83 (10, C₆H₁₁⁺), 71 (25, C₅H₁₁⁺), 69 (20, C₅H₉⁺), 57 (68, C₄H₉⁺), 55 (33, C₄H₇⁺), 43 (100, C₃H₇⁺).

C ₅₆ H ₇₈ F ₂ O ₄ (853.23)	Ber.	C 78.83	H 9.21
	Gef.	C 78.77	H 9.28

5.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Polyaryletherketone mit Naphthalin-Einheiten in der Hauptkette und n-Alkoxy-Seitenketten **31-33a-d**

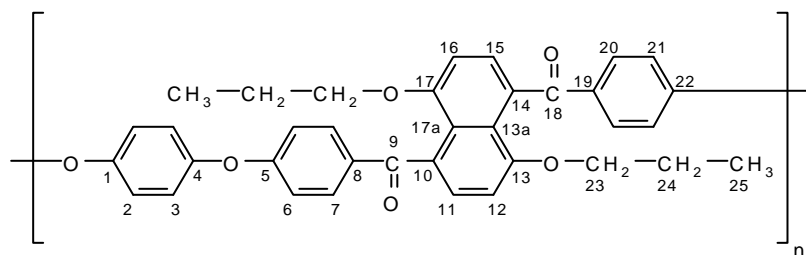
Eine Mischung aus äquimolaren Mengen einer der Difluorkomponenten **30a-d**, eines der Bisphenole und Kaliumcarbonat im Überschuß wurde in abs. NMP 3 h bei ca. 200°C unter Rückfluß unter einer Stickstoff-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Die exakten Mengen sind in der nachfolgenden Tab. 39 aufgeführt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Reaktionsmischungen in 100 ml Methanol eingerührt, um die Polyaryletherketone auszufällen. Die festen Produkte wurden noch zweimal aus CHCl_3 /Methanol umgefällt. Die Trocknung der Polyaryletherketone erfolgte innerhalb von 24 h bei 50 - 60°C im Exsikkator.

Tab. 39: Mengenangaben für die Synthese der Polyaryletherketone **31-33a-d**

	Difluorkomponente 30	Bisphenol	K_2CO_3	NMP
a (m = 3)	1.50 g (3.07 mmol)	3.07 mmol	0.60 g (4.30 mmol)	15 ml
b (m = 6)	1.15 g (2.00 mmol)	2.00 mmol	0.48 g (3.50 mmol)	8 ml
c (m = 10)	1.03 g (1.50 mmol)	1.50 mmol	0.40 g (2.90 mmol)	7 ml
d (m = 16)	2.00 g (2.34 mmol)	2.34 mmol	0.48 g (3.50 mmol)	10 ml

5.3.1 Polyaryletherketone mit Hydrochinon als Bisphenolkomponente

5.3.1.1 Polyaryletherketon **31a** aus 1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30a**) und Hydrochinon



31a

Blaß gelbgrünes Pulver in 85 %iger Ausbeute.

DSC: kein Signal bis 300°C, das Produkt **31a** ist amorph.

TG: ab 320°C Gewichtsverlust von 28.6 %, ab 420°C weitere Zersetzung, bei 470°C 100 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh}} = 0.31$ dl/g.

IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 3040 (arom. CH-Valenzschw.), 2960 2930, 2873 (aliph. CH-Valenzschw.), 1666 (C=O-Valenzschw.), 1593, 1510 (arom. C=C-Valenzschw.), 1487, 1410, 1382 (aliph. CH-Deformschw.), 1222 (C-O-C-Valenzschw.), 893, 863, 849, 821 (arom. CH-Deformschw.), 709 (CH_2 -Rocking), weitere intensive Banden bei 1315, 1280, 1187, 1159, 1068, 1011, 978, 780, 622.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) 280 nm (4.51), 235.5 nm (3.89).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.79 (t, 3J = 7.08 Hz; 2 CH_3), 1.40 (q, 3J = 6.78 Hz; 2 CH_2), 3.82 (m; 2 O- CH_2), 6.84, 7.28 (AA'BB', J_{AB} = 7.85 Hz; 4 H, H11, H12, H15, H16), 6.96, 7.75 (AA'BB', J_{AB} = 7.34 Hz; 8 H, H6, H7, H20, H21), 7.07 (s; 4 H, H2, H3).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62.896 MHz): δ = 10.32 (2 C, C-25), 21.36 (2 C, C-24), 70.60 (2 C, C-23), 105.61 (2 C, C-12, C-16), 116.72 (4 C, C-6, C-21), 121.20 (4 C, C-2, C-3), 123.87 (2 C, C-10, C-14), 125.80 (2 C, C-11, C-15), 128.82 (2 C, C-13a, C-17a), 131.49 (4 C, C-7, C-20), 133.38 (2 C, C-8, C-19), 151.84 (2 C, C-1, C-4), 154.69 (2 C, C-13, C-17), 161.14 (2 C, C-5, C-22), 196.42 (2 C, C-9, C-18).

$(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_6)_n$	(558.63) _n	Ber.	C 77.40	H 5.36
		Gef.	C 77.32	H 5.45

5.3.1.2 Polyaryletherketon **31b** aus 1,5-Di-n-hexoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30b**) und Hydrochinon

Grünbeige Flocken in 76 %iger Ausbeute.

DSC: kein Signal bis 250°C, das Produkt **31b** ist amorph.

TG: ab 320°C Gewichtsverlust von 35.4 %, ab 430°C weitere Zersetzung, bei 450°C 100 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): η_{inh} = 0.47 dl/g.

IR (KBr): 3050 cm^{-1} , 3030 (arom. CH-Valenzschw.), 2940 2915, 2850 (aliph. CH-Valenzschw.), 1662 (C=O-Valenzschw.), 1590, 1509 (arom. C=C-Valenzschw.), 1485, 1462, 1408, 1375 (aliph. CH-Deformschw.), 1220 (C-O-C-Valenzschw.), 861, 844, 816 (arom. CH-Deformschw.), 704 (CH_2 -Rocking), weitere intensive Banden bei 1311, 1278, 1183, 1165, 1050, 1008, 974, 774, 621.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) 282.5 nm (4.44), 235 nm (4.43).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.88 (t, 3J = 7.08 Hz; 2 CH_3), 1.19 (m; 8 CH_2), 3.87 (m; 2 O- CH_2), 6.83, 7.27 (AA'BB', J_{AB} = 7.98 Hz; 4 H, H11, H12, H15, H16), 6.96, 7.75 (AA'BB', J_{AB} = 7.42 Hz; 8 H, H6, H7, H20, H21), 7.07 (s; 4 H, H2, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.896 MHz): δ = 13.94 (qm, $^1J_{\text{CH}}$ = 124.17 Hz; 2 C, C-28), 22.36 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 125.23 Hz; 2 C, C-27), 25.52 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 123.33 Hz; 2 C, C-26), 28.07 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 125.19 Hz; 2 C, C-25), 31.43 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 123.18 Hz; 2 C, C-24), 69.13 (tm, $^1J_{\text{CH}}$ = 144.01 Hz; 2 C, C-23), 105.69 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 160.41 Hz, $^2J_{\text{CH}}$ = 6.33 Hz; 2 C, C-12, C-16), 116.68 (dd,

$^1J_{\text{CH}} = 162.59$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 3.48$ Hz; 4 C, C-6, C-21), 121.33 (d, $^1J_{\text{CH}} = 163.06$ Hz; 4 C, C-2, C-3), 123.96 (dd, $^2J_{\text{CH}} = 5.96$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 7.39$ Hz; 2 C, C-10, C-14), 125.87 (d, $^1J_{\text{CH}} = 160.48$ Hz; 2 C, C-11, C-15), 128.89 (d, $^3J_{\text{CH}} = 6.65$ Hz; 2 C, C-13a, C-17a), 131.59 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 162.14$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 6.56$ Hz; 4 C, C-7, C-20), 133.42 (t, $^3J_{\text{CH}} = 7.04$ Hz; 2 C, C-8, C-19), 151.87 (tt, $^2J_{\text{CH}} = 2.79$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 13.16$ Hz; 2 C, C-1, C-4), 154.80 (d, $^3J_{\text{CH}} = 7.87$ Hz; 2 C, C-13, C-17), 161.24 (tt, $^2J_{\text{CH}} = 3.04$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 9.90$ Hz; 2 C, C-5, C-22), 196.45 (m; 2 C, C-9, C-18).

$(\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6)_n$ (642.79) _n	Ber.	C	78.48	H	6.59
	Gef.	C	77.98	H	6.51

5.3.1.3 Polyaryletherketon **31c** aus 1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30c**) und Hydrochinon

Beige-grüne Flocken in 72 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 82°C; 2. Aufheizen: kein Signal.

TG: ab 330°C gleichmäßige Zersetzung, bei 440°C 44 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh}} = 0.26$ dl/g.

IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 3035 (arom. CH-Valenzschw.), 2915, 2845 (aliph. CH-Valenzschw.), 1663 (C=O-Valenzschw.), 1592, 1511 (arom. C=C-Valenzschw.), 1488, 1463, 1409, 1377 (aliph. CH-Deformschw.), 1220 (C-O-C-Valenzschw.), 863, 845, 819 (arom. CH-Deformschw.), 706 (CH_2 -Rocking), weitere intensive Banden bei 1313, 1279, 1187, 1156, 1050, 1010, 975, 776, 622.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) 282.5 nm (4.59), 236 nm (4.55).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 6.51$ Hz; 2 CH_3), 1.26 (m; 16 CH_2), 3.86 (m; 2 O- CH_2), 6.83, 7.27 (AA'BB', $J_{\text{AB}} = 7.90$ Hz; 4 H, H11, H12, H15, H16), 6.95, 7.75 (AA'BB', $J_{\text{AB}} = 7.63$ Hz; 8 H, H6, H7, H20, H21), 7.07 (s; 4 H, H2, H3).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 62.896 MHz): $\delta = 14.00$ (2 C, CH_3), 22.56, 25.88, 28.15, 29.20, 29.30, 29.39, 29.48, 31.77 (16 C, aliph. CH_2), 69.17 (2 C, O- CH_2), 105.72 (2 C, C-12, C-16), 116.76 (4 C, C-6, C-21), 121.29 (4 C, C-2, C-3), 124.00 (2 C, C-10, C-14), 125.89 (2 C, C-11, C-15), 128.94 (2 C, C-13a, C-17a), 131.62 (4 C, C-7, C-20), 133.48 (2 C, C-8, C-19), 151.92 (2 C, C-1, C-4), 154.84 (2 C, C-13, C-17), 161.22 (2 C, C-5, C-22), 196.46 (2 C, C-9, C-18).

$(\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{O}_6)_n$ (755.01) _n	Ber.	C	79.54	H	7.74
	Gef.	C	78.71	H	7.65

5.3.1.4 Polyaryletherketon **31d** aus 1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30d**) und Hydrochinon

Dunkel grünbraune Flocken in 77 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 58°C; 2. Aufheizen: kein Signal.

TG: ab 340°C Gewichtsverlust von 62 %, ab 470°C weitere Zersetzung.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh} = 0.57$ dl/g.

IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3040 (arom. CH-Valenzschw.), 2918, 2845 (aliph. CH-Valenzschw.), 1663 (C=O-Valenzschw.), 1593, 1513 (arom. C=C-Valenzschw.), 1489, 1465, 1410, 1380 (aliph. CH-Deformschw.), 1224 (C-O-C-Valenzschw.), 866, 849, 820 (arom. CH-Deformschw.), 721 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1316, 1280, 1189, 1159, 1100, 1052, 1011, 979, 779, 627.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ϵ) 283.5 nm (4.50), 232.5 nm (3.97).

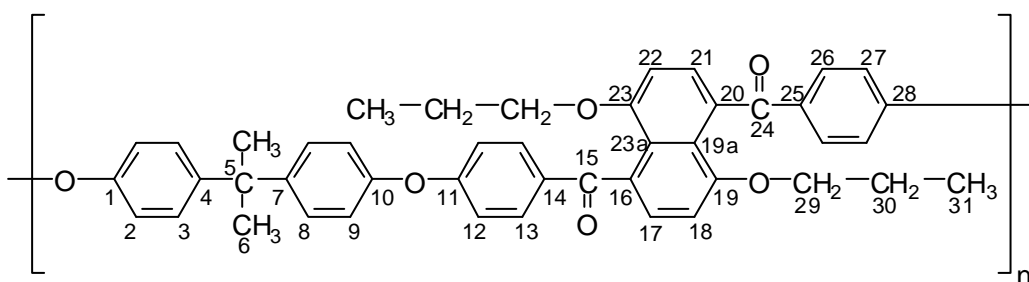
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 0.79$ (t, ³J = 6.64 Hz; 2 CH₃), 1.40 (m; 28 CH₂), 3.78 (m; 2 O-CH₂), 6.75, 7.19 (AA'BB', J_{AB} = 7.18 Hz; 4 H, H11, H12, H15, H16), 6.88, 7.69 (AA'BB', J_{AB} = 8.69 Hz; 8 H, H6, H7, H20, H21), 6.99 (s; 4 H, H2, H3).

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): $\delta = 13.90$ (2 C, CH₃), 22.46, 25.78, 28.05, 29.13, 29.20, 29.30, 29.43, 29.48, 31.69 (28 C, aliph. CH₂), 69.07 (2 C, O-CH₂), 105.61 (2 C, C-12, C-16), 116.66 (4 C, C-6, C-21), 121.19 (4 C, C-2, C-3), 123.90 (2 C, C-10, C-14), 125.79 (2 C, C-11, C-15), 128.84 (2 C, C-13a, C-17a), 131.52 (4 C, C-7, C-20), 133.37 (2 C, C-8, C-19), 151.82 (2 C, C-1, C-4), 154.74 (2 C, C-13, C-17), 161.12 (2 C, C-5, C-22), 196.38 (2 C, C-9, C-18).

(C ₆₂ H ₈₂ O ₆) _n (923.33) _n	Ber.	C 80.65	H 8.95
	Gef.	C 80.49	H 8.67

5.3.2 Polyaryletherketone mit Bisphenol-A als Bisphenolkomponente

5.3.2.1 Polyaryletherketon **32a** aus 1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30a**) und Bisphenol-A



32a

Blaß grünes feines Pulver in 86 %iger Ausbeute.

DSC: kein Signal bis 200°C, das Produkt **32a** ist amorph.

TG: ab 340°C Zersetzung.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh} = 0.42$ dl/g.

IR (KBr): 3035 cm⁻¹, 3018 (arom. CH-Valenzschw.), 2942, 2915, 2858 (aliph. CH-Valenzschw.), 1656 (C=O-Valenzschw.), 1579, 1502 (arom. C=C-Valenzschw.), 1484, 1400, 1374 (aliph. CH-Deformschw.), 1225 (C-O-C-Valenzschw.), 867, 830 (arom. CH-Deformschw.), 703 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1307, 1272, 1150, 1093, 1059, 1004, 969, 770, 612.

UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\log \epsilon)$ 278 nm (4.57), 253 nm (Schulter, 4.36), 234.5 nm (3.97).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 0.79$ (t, ³J = 6.80 Hz; 2 CH₃), 1.40 (q, ³J = 6.73 Hz; 2 CH₂), 1.70 (s; 2 CH₃), 3.82 (m; 2 O-CH₂), 6.84, 7.24 (AA'BB', J_{AB} = 8.43 Hz; 4 H, H17, H18, H21, H22), 6.95, 7.28 (AA'BB', J_{AB} = 8.13 Hz; 8 H, H2, H3, H8, H9), 6.95, 7.74 (AA'BB', J_{AB} = 7.74 Hz; 8 H, H12, H13, H26, H27).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): $\delta = 10.41$ (qtm, ¹J_{CH} = 124.08 Hz, ²J_{CH} = 3.73 Hz; 2 C, C-31), 21.43 (tm, ¹J_{CH} = 128.69 Hz; 2 C, C-30), 30.86 (qm, ¹J_{CH} = 128.78 Hz; 2 C, C-6), 42.18 (m; 1 C, C-5), 70.65 (tm, ¹J_{CH} = 143.27 Hz; 2 C, C-29), 105.68 (d, ¹J_{CH} = 160.25 Hz; 2 C, C-18, C-22), 116.89 (dd, ¹J_{CH} = 150.62 Hz, ²J_{CH} = 4.40 Hz; 4 C, C-12, C-27), 119.27 (dd, ¹J_{CH} = 149.60 Hz, ²J_{CH} = 4.57 Hz; 4 C, C-2, C-9), 123.94 (dd, ²J_{CH} = 6.35 Hz, ³J_{CH} = 7.57 Hz; 2 C, C-16, C-20), 125.87 (d, ¹J_{CH} = 160.41 Hz; 2 C, C-17, C-21), 128.12 (dd, ¹J_{CH} = 159.15 Hz, ³J_{CH} = 7.34 Hz; 4 C, C-3, C-8), 128.95 (d, ³J_{CH} = 6.52 Hz; 2 C, C-19a, C-23a), 131.48 (dd, ¹J_{CH} = 162.00 Hz, ³J_{CH} = 7.06 Hz; 4 C, C-13, C-26), 133.24 (m; 2 C, C-14, C-25), 146.48 (m; 2 C, C-4, C-7), 153.36 (tt, ²J_{CH} = 3.64 Hz, ³J_{CH} = 9.89 Hz; 2 C, C-1, C-10), 154.76 (d, ³J_{CH} = 7.37 Hz; 2 C, C-19, C-23), 161.29 (t, ³J_{CH} = 9.64 Hz; 2 C, C-11, C-28), 196.59 (m; 2 C, C-15, C-24).

(C ₄₅ H ₄₀ O ₆) _n (676.81) _n	Ber.	C 79.86	H 5.96
	Gef.	C 79.71	H 5.84

5.3.2.2 Polyaryletherketon **32b** aus 1,5-Di-n-hexoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30b**) und Bisphenol-A

Hellbeige Flocken in 89 %iger Ausbeute.

DSC: kein Signal bis 225°C, das Produkt **32b** ist amorph.

TG: ab 320°C Zersetzung.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh} = 0.34$ dl/g.

IR (KBr): 3050 cm⁻¹, 3025 (arom. CH-Valenzschw.), 2940, 2918, 2855 (aliph. CH-Valenzschw.), 1660 (C=O-Valenzschw.), 1583, 1508 (arom. C=C-Valenzschw.), 1490, 1460, 1404, 1376 (aliph. CH-Deformschw.), 1230 (C-O-C-Valenzschw.), 871, 835 (arom. CH-

Deformschw.), 705 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1310, 1155, 1050, 1010, 974, 774, 619.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) 280 nm (4.61), 236 nm (4.59).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.86 (s; 2 CH₃), 1.18 (m; 8 CH₂), 1.69 (s; 2 CH₃), 3.83 (m; 2 O-CH₂), 6.84, 7.21 (AA'BB', J_{AB} = 7.54 Hz; 4 H, H17, H18, H21, H22), 6.94 (m; 8 H, H2, H9, H12, H27), 7.25 (m; 4 H, H3, H8), 7.73 (m; 4 H, H13, H26).

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): δ = 13.97 (2 C, C-31), 22.38, 25.53, 28.06, 31.45 (8 C, aliph. CH₂), 30.86 (2 C, C-6), 42.18 (1 C, C-5), 69.10 (2 C, C-29), 105.65 (2 C, C-18, C-22), 116.78 (4 C, C-12, C-27), 119.33 (4 C, C-2, C-9), 123.92 (2 C, C-16, C-20), 125.85 (2 C, C-17, C-21), 128.12 (4 C, C-3, C-8), 128.91 (2 C, C-19a, C-23a), 131.51 (4 C, C-13, C-26), 133.17 (2 C, C-14, C-25), 146.51 (2 C, C-4, C-7), 153.28 (2 C, C-1, C-10), 154.77 (2 C, C-19, C-23), 161.33 (2 C, C-11, C-28), 196.6 (2 C, C-15, C-24).

(C ₅₁ H ₅₂ O ₆) _n (760.97) _n	Ber.	C	80.50	H	6.89
	Gef.	C	79.52	H	7.04

5.3.2.3 Polyaryletherketon **32c** aus 1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30c**) und Bisphenol-A

Beige feine Flocken in 79 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 85°C; 2. Aufheizen: Schmp. 83°C.

TG: ab 320°C gleichmäßige Zersetzung, bei 470°C 64 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): η_{inh} = 0.40 dl/g.

IR (KBr): 3070 cm⁻¹, 3050 (arom. CH-Valenzschw.), 2938, 2863 (aliph. CH-Valenzschw.), 1673 (C=O-Valenzschw.), 1595, 1520, 1502 (arom. C=C-Valenzschw.), 1472, 1418, 1387 (aliph. CH-Deformschw.), 1243 (C-O-C-Valenzschw.), 883, 853, 828 (arom. CH-Deformschw.), 722 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1321, 1290, 1167, 1109, 1088, 1060, 102, 985, 786, 631.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) 280 nm (4.49), 237.5 nm (4.45).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.87 (t, ³J = 6.75 Hz; 2 CH₃), 1.26 (m; 16 CH₂), 1.69 (s; 2 CH₃), 3.85 (m; 2 O-CH₂), 6.83, 7.24 (AA'BB', J_{AB} = 8.22 Hz; 4 H, H17, H18, H21, H22), 6.93, 7.27 (AA'BB', J_{AB} = 6.56 Hz; 8 H, H2, H3, H8, H9), 6.98, 7.73 (AA'BB', J_{AB} = 7.37 Hz; 8 H, H12, H13, H26, H27).

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): δ = 14.01 (2 C, C-31), 22.57, 25.88, 28.13, 29.21, 29.31, 29.40, 29.50, 31.78 (16 C, aliph. CH₂), 30.89 (2 C, C-6), 42.21 (1 C, C-5), 69.14 (2 C, C-29), 105.70 (2 C, C-18, C-22), 116.86 (4 C, C-12, C-27), 119.30 (4 C, C-2, C-9), 123.99 (2 C, C-16, C-20), 125.88 (2 C, C-17, C-21), 128.14 (4 C, C-3, C-8), 128.99 (2 C, C-19a, C-23a), 131.54 (4 C, C-13, C-26), 133.26 (2 C, C-14, C-25), 146.49 (2 C, C-4, C-7),

153.38 (2 C, C-1, C-10), 154.82 (2 C, C-19, C-23), 161.31 (2 C, C-11, C-28), 196.5 (2 C, C-15, C-24).

$(C_{59}H_{68}O_6)_n$	(873.19) _n	Ber.	C	81.16	H	7.85
		Gef.	C	80.51	H	7.74

5.3.2.4 Polyaryletherketon **32d** aus 1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30d**) und Bisphenol-A

Beige grüne Flocken in 83 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 53°C; 2. Aufheizen: kein Signal.

TG: ab 340°C gleichmäßige Zersetzung, bei 420°C 36 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh} = 0.42$ dl/g.

IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3030 (arom. CH-Valenzschw.), 2920, 2845 (aliph. CH-Valenzschw.), 1665 (C=O-Valenzschw.), 1588, 1511 (arom. C=C-Valenzschw.), 1495, 1465, 1415, 1380 (aliph. CH-Deformschw.), 1235 (C-O-C-Valenzschw.), 876, 845, 819 (arom. CH-Deformschw.), 721 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1315, 1282, 1159, 1102, 1079, 1055, 1014, 977, 779, 625.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ϵ) 277 nm (4.67), 253 nm (Schulter, 4.47), 235 nm (4.03).

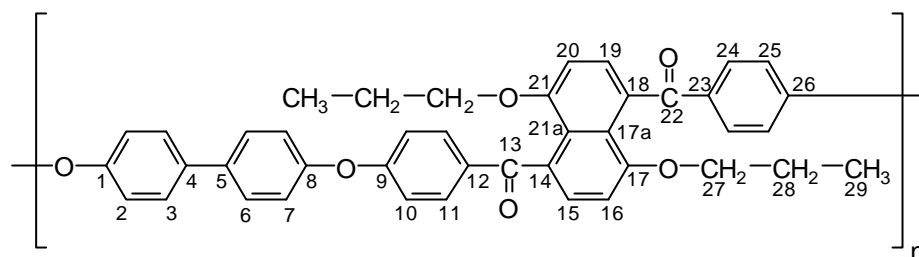
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 0.88$ (t, ³J = 6.32 Hz; 2 CH₃), 1.27 (m; 28 CH₂), 1.71 (s; 2 CH₃), 3.89 (m; 2 O-CH₂), 6.84, 7.25 (AA'BB', J_{AB} = 8.22 Hz; 4 H, H17, H18, H21, H22), 6.94, 7.28 (AA'BB', J_{AB} = 5.30 Hz; 8 H, H2, H3, H8, H9), 6.97, 7.74 (AA'BB', J_{AB} = 7.76 Hz; 8 H, H12, H13, H26, H27).

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): $\delta = 13.91$ (2 C, C-31), 22.47, 25.79, 28.04, 29.14, 29.23, 29.32, 29.44, 29.50, 31.70 (28 C, aliph.CH₂), 30.80 (2 C, C-6), 42.11 (1 C, C-5), 69.04 (2 C, C-29), 105.60 (2 C, C-18, C-22), 116.77 (4 C, C-12, C-27), 119.20 (4 C, C-2, C-9), 123.88 (2 C, C-16, C-20), 125.77 (2 C, C-17, C-21), 128.03 (4 C, C-3, C-8), 128.88 (2 C, C-19a, C-23a), 131.44 (4 C, C-13, C-26), 133.14 (2 C, C-14, C-25), 146.38 (2 C, C-4, C-7), 153.28 (2 C, C-1, C-10), 154.72 (2 C, C-19, C-23), 161.21 (2 C, C-11, C-28), 196.43 (2 C, C-15, C-24).

$(C_{71}H_{92}O_6)_n$	(1041.51) _n	Ber.	C	81.88	H	8.90
		Gef.	C	81.14	H	8.92

5.3.3 Polyaryletherketone mit Bisphenol-A als Bisphenolkomponente

5.3.3.1 Polyaryletherketon **33a** aus 1,5-Di-n-propoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30a**) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl



33a

Blaß grünbeiges Pulver in 85 %iger Ausbeute.

DSC: kein Signal bis 200°C, das Produkt **33a** ist amorph.

TG: ab 320°C Zersetzung, bei 420°C 29 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh} = 0.46$ dl/g.

IR (KBr): 3041 cm⁻¹, 3018 (arom. CH-Valenzschw.), 2941, 2915, 2858 (aliph. CH-Valenzschw.), 1655 (C=O-Valenzschw.), 1580, 1502 (arom. C=C-Valenzschw.), 1476, 1401, 1372 (aliph. CH-Deformschw.), 1225 (C-O-C-Valenzschw.), 883, 861, 814 (arom. CH-Deformschw.), 698 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1307, 1270, 1151, 1095, 1058, 998, 968, 760, 611.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ϵ) 286.5 nm (4.76), 253 nm (Schulter, 4.57), 235 nm (4.11).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 0.81$ (t, ³J = 7.32 Hz; 2 CH₃), 1.41 (q, ³J = 6.93 Hz; 2 CH₂), 3.84 (m; 2 O-CH₂), 6.85, 7.29 (AA'BB', J_{AB} = 8.02 Hz; 4 H, H15, H16, H19, H20), 7.00, 7.77 (AA'BB', J_{AB} = 8.11 Hz; 8 H, H10, H11, H24, H25), 7.11, 7.57 (AA'BB', J_{AB} = 8.50 Hz; 8 H, H2, H3, H6, H7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): $\delta = 10.42$ (qtm, ¹J_{CH} = 125.84 Hz, ²J_{CH} = 4.18 Hz; 2 C, C-29), 21.45 (tqm, ¹J_{CH} = 125.58 Hz, ²J_{CH} = 3.17 Hz; 2 C, C-28), 70.68 (tqm, ¹J_{CH} = 143.21 Hz, ²J_{CH} = 5.55 Hz; 2 C, C-27), 105.71 (d, ¹J_{CH} = 160.95 Hz; 2 C, C-16, C-20), 117.16 (dd, ¹J_{CH} = 162.84 Hz, ²J_{CH} = 4.15 Hz; 4 C, C-10, C-25), 120.02 (dd, ¹J_{CH} = 161.01 Hz, ²J_{CH} = 4.34 Hz; 4 C, C-2, C-7), 123.95 (dd, ²J_{CH} = 6.31 Hz, ³J_{CH} = 7.85 Hz; 2 C, C-14, C-18), 125.90 (d, ¹J_{CH} = 160.20 Hz; 2 C, C-15, C-19), 128.33 (dd, ¹J_{CH} = 158.75 Hz, ³J_{CH} = 7.26 Hz; 4 C, C-3, C-6), 128.91 (d, ³J_{CH} = 6.78 Hz; 2 C, C-17a, C-21a), 131.55 (dd, ¹J_{CH} = 162.02 Hz, ³J_{CH} = 6.82 Hz; 4 C, C-11, C-24), 133.51 (t, ³J_{CH} = 6.93 Hz; 2 C, C-12, C-23), 136.39 (tt, ²J_{CH} = 3.75 Hz, ³J_{CH} = 7.54 Hz; 2 C, C-4, C-5), 154.78 (dd, ²J_{CH} = 6.03 Hz, ³J_{CH} = 8.33 Hz; 2 C, C-17, C-18), 155.11 (tt, ²J_{CH} = 6.38 Hz, ³J_{CH} = 9.89 Hz; 2 C, C-1, C-8), 161.03 (t, ³J_{CH} = 9.84 Hz; 2 C, C-9, C-26), 196.59 (m; 2 C, C-13, C-22).

(C ₄₂ H ₃₄ O ₆) _n (634.73) _n	Ber.	C 79.48	H 5.40
	Gef.	C 79.20	H 5.53

5.3.3.2 Polyaryletherketon **33b** aus 1,5-Di-n-hexoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30b**) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl

Beige Flocken in 90 %iger Ausbeute.

DSC: kein Signal bis 275°C, das Produkt **33b** ist amorph.

TG: ab 320°C Zersetzung, bis 420°C 29 % Gewichtsverlust, ab 450°C weitere Zersetzung.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh} = 0.59$ dl/g.

IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3033 (arom. CH-Valenzschw.), 2945, 2913, 2860 (aliph. CH-Valenzschw.), 1663 (C=O-Valenzschw.), 1589, 1512 (arom. C=C-Valenzschw.), 1485, 1412, 1380 (aliph. CH-Deformschw.), 1230 (C-O-C-Valenzschw.), 870, 824 (arom. CH-Deformschw.), 707 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1315, 1160, 1102, 1055, 1006, 977, 775, 622.

UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\log \epsilon)$ 287 nm (4.57), 236 nm (4.47).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 0.90$ (t, ³J = 6.77 Hz; 2 CH₃), 1.22 (m; 8 CH₂), 3.87 (m; 2 O-CH₂), 6.84, 7.29 (AA'BB', J_{AB} = 8.03 Hz; 4 H, H15, H16, H19, H20), 7.00, 7.77 (AA'BB', J_{AB} = 8.10 Hz; 8 H, H10, H11, H24, H25), 7.12, 7.57 (AA'BB', J_{AB} = 8.53 Hz; 8 H, H2, H3, H6, H7).

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): $\delta = 13.97$ (2 C, C-29), 23.39, 25.55, 28.11, 31.47 (8 C, aliph. CH₂), 69.17 (2 C, C-27), 105.73 (2 C, C-16, C-20), 117.05 (4 C, C-10, C-25), 120.12 (4 C, C-2, C-7), 124.00 (2 C, C-14, C-18), 125.92 (2 C, C-15, C-19), 128.35 (4 C, C-3, C-6), 128.95 (2 C, C-17a, C-21a), 131.60 (4 C, C-11, C-24), 133.50 (2 C, C-12, C-23), 136.47 (2 C, C-4, C-5), 154.84 (2 C, C-17, C-18), 155.05 (2 C, C-1, C-8), 161.10 (2 C, C-9, C-26), 196.48 (2 C, C-13, C-22).

(C ₄₈ H ₄₆ O ₆) _n (718.89) _n	Ber.	C 80.20	H 6.45
	Gef.	C 79.80	H 6.64

5.3.3.3 Polyaryletherketon **33c** aus 1,5-Di-n-decoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30c**) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl

Grüngelbe Flocken in 95 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 99°C; 2. Aufheizen: kein Signal.

TG: ab 320°C Zersetzung, bei 440°C 44 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh} = 0.38$ dl/g.

IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3035 (arom. CH-Valenzschw.), 2920, 2845 (aliph. CH-Valenzschw.), 1667 (C=O-Valenzschw.), 1590, 1513 (arom. C=C-Valenzschw.), 1488, 1412, 1379 (aliph. CH-Deformschw.), 1232 (C-O-C-Valenzschw.), 872, 829 (arom. CH-Deform-

schw.), 705 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1317, 1280, 1160, 1102, 1052, 1007, 978, 778, 622.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) 286 nm (4.68), 236 nm (4.57).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.87 (s; 2 CH₃), 1.27 (m; 16 CH₂), 3.87 (m; 2 O-CH₂), 6.85, 7.29 (AA'BB', J_{AB} = 7.95 Hz; 4 H, H15, H16, H19, H20), 7.00, 7.76 (AA'BB', J_{AB} = 8.28 Hz; 8 H, H10, H11, H24, H25), 7.13, 7.57 (AA'BB', J_{AB} = 8.38 Hz; 8 H, H2, H3, H6, H7).

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): δ = 14.00 (2 C, C-29), 22.57, 25.90, 28.17, 29.24, 29.34, 29.43, 29.53, 31.80 (16 C, aliph. CH₂), 69.18 (2 C, C-27), 105.74 (2 C, C-16, C-20), 117.11 (4 C, C-10, C-25), 120.07 (4 C, C-2, C-7), 124.01 (2 C, C-14, C-18), 125.92 (2 C, C-15, C-19), 128.35 (4 C, C-3, C-6), 128.97 (2 C, C-17a, C-21a), 131.67 (4 C, C-11, C-24), 133.53 (2 C, C-12, C-23), 136.45 (2 C, C-4, C-5), 154.86 (2 C, C-17, C-18), 155.10 (2 C, C-1, C-8), 161.06 (2 C, C-9, C-26), 196.51 (2 C, C-13, C-22).

(C ₅₆ H ₆₂ O ₆) _n (831.11) _n	Ber.	C	80.93	H	7.52
	Gef.	C	80.16	H	7.56

5.3.3.4 Polyaryletherketon **33d** aus 1,5-Di-n-hexadecoxy-4,8-bis-(p-fluorbenzoyl)-naphthalin (**30d**) und 4,4'-Dihydroxybiphenyl

Graubeige Flocken in 84 %iger Ausbeute.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 55°C; 2. Aufheizen: kein Signal .

TG: ab 320°C Zersetzung, bei 420°C 36% Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): η_{inh} = 0.33 dl/g.

IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3035 (arom. CH-Valenzschw.), 2960, 2847 (aliph. CH-Valenzschw.), 1665 (C=O-Valenzschw.), 1589, 1513 (arom. C=C-Valenzschw.), 1488, 1465, 1412, 1379 (aliph. CH-Deformschw.), 1231 (C-O-C-Valenzschw.), 872, 836 (arom. CH-Deformschw.), 722 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1317, 1281, 1160, 1102, 1053, 1008, 978, 777, 622.

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (log ϵ) 288.5 nm (4.74), 253 nm (Schulter, 4.55), 241 nm (4.05).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.87 (t, ³J = 6.45 Hz; 2 CH₃), 1.25 (m; 28 CH₂), 3.87 (m; 2 O-CH₂), 6.85, 7.29 (AA'BB', J_{AB} = 7.92 Hz; 4 H, H15, H16, H19, H20), 7.00, 7.77 (AA'BB', J_{AB} = 7.67 Hz; 8 H, H10, H11, H24, H25), 7.12, 7.57 (AA'BB', J_{AB} = 8.23 Hz; 8 H, H2, H3, H6, H7).

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): δ = 13.99 (2 C, C-29), 22.57, 25.91, 28.18, 29.23, 29.34, 29.43, 29.53, 29.59, 31.79 (28 C, aliph. CH₂), 69.20 (2 C, C-27), 105.75 (2 C, C-16, C-20), 117.13 (4 C, C-10, C-25), 120.05 (4 C, C-2, C-7), 124.03 (2 C, C-14, C-18), 125.92 (2 C, C-15, C-19), 128.33 (4 C, C-3, C-6), 128.98 (2 C, C-17a, C-21a), 131.62 (4 C,

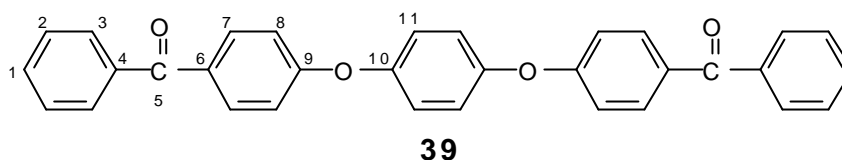
C-11, C-24), 133.55 (2 C, C-12, C-23), 136.44 (2 C, C-4, C-5), 154.87 (2 C, C-17, C-18),
155.12 (2 C, C-1, C-8), 161.06 (2 C, C-9, C-26), 196.44 (2 C, C-13, C-22).

$(C_{68}H_{86}O_6)_n$	$(999.43)_n$	Ber.	C	81.72	H	8.67
		Gef.	C	81.76	H	8.49

6 Darstellung der Modellverbindungen und der Derivate des Polyaryletheretherketonketons (**4**)

6.1 Synthese der Modellverbindungen

6.1.1 Synthese von 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (**39**)



20.02 g (100 mmol) 4-Fluorbenzophenon (**40**) und 13.82 g (100 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 90 ml abs. NMP vorgelegt und unter Rühren unter einer Stickstoff-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 30 min wurde eine Lösung von 5.00 g (50 mmol) Hydrochinon in 40 ml abs. NMP in die grünliche Reaktionslösung getropft. Nach 3 h Sieden wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch in 1 l Eiswasser gegossen und stehengelassen. Nach 16 h saugte man den ausgefallenen Niederschlag ab und wusch mit Wasser und Ethanol nach. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton wurde **39** erhalten.

Ausbeute: 18.20 g (77 %) perlmuttartig schimmernde Kristallplättchen.

Schmp: 198 - 199°C.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 192°C; 2. Aufheizen: Schmp. 192°C; 1. Abkühlen: Rekrist. 141°C; 2. Abkühlen: Rekrist. 141°C.

TG: Zersetzung ab 290°C.

R_f: 0.56 in Toluol/Essigester 9:1.

IR (KBr): 3101 cm⁻¹, 3058 (arom. CH-Valenzschw.), 1641 (C=O-Valenzschw.), 1599, 1502 (arom. C=C-Valenzschw.), 1248, 1072, 1027, 1012, 1001 (C-O-C-Valenzschw.), 853, 840, 799, 767, 732, 697, 675 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1447, 1325, 1314, 1290, 1194, 1167, 1149, 1112, 1101, 942, 936, 870, 632.

UV (CHCl₃): λ_{max}(log ε) 287 nm (4.51), 255 nm (4.38), 230 nm (3.86).

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 250 MHz): δ = 7.08 (d, ³J = 8.71 Hz; 4 H, H8), 7.16 (s; 4 H, H11), 7.49 (t, ³J = 7.31 Hz; 4 H, H2), 7.60 (t, ³J = 7.32 Hz; 2 H, H1), 7.77 (dd, ³J = 7.70 Hz, ⁴J = 1.39 Hz; 4 H, H3), 7.84 (d, ³J = 8.71 Hz; 4 H, H7).

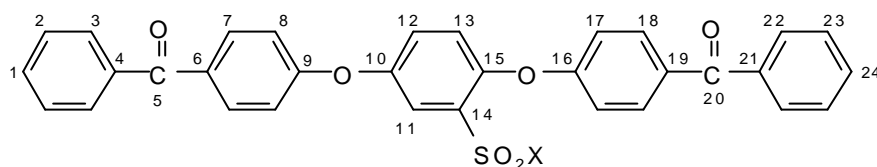
¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 62.896 MHz): δ = 116.79 (dd, ¹J_{CH} = 163.05 Hz, ³J_{CH} = 4.55 Hz; 4 C, C-8), 121.61 (dt, ¹J_{CH} = 163.30 Hz, ²J_{CH} = 1.56 Hz; 4 C, C-11), 128.17 (dd, ¹J_{CH} = 163.03 Hz, ³J_{CH} = 7.46 Hz; 4 C, C-2), 129.61 (dt, ¹J_{CH} = 162.62 Hz, ³J_{CH} = 7.07 Hz; 4 C, C-3), 131.62 (t, ³J_{CH} = 7.28 Hz; 2 C, C-6), 132.18 (dt, ¹J_{CH} = 161.34 Hz, ³J_{CH} = 7.65 Hz; 2 C, C-1), 132.37 (dd, ¹J_{CH} = 162.58 Hz, ³J_{CH} = 7.38 Hz; 4 C, C-7), 137.46 (t, ³J_{CH} = 7.28 Hz; 2

C, C-4), 151.67 (tt, $^2J_{\text{CH}} = 3.00$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 5.95$ Hz; 2 C, C-10), 161.41 (tt, $^2J_{\text{CH}} = 3.11$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 9.81$ Hz; 2 C, C-9), 195.30 (q, $^3J_{\text{CH}} = 3.71$ Hz; 2 C, C-5).

MS: m/z (%) = 470 (100, M⁺), 393 (80, M⁺ - C₆H₅), 365 (5, M⁺ - C₆H₅-C=O), 288 (8, M⁺ - C₁₃H₁₀O), 213 (5, C₁₃H₉O₃⁺), 196 (3, C₁₃H₈O₂⁺), 181 (8, C₁₃H₉O⁺), 168 (17, C₁₂H₈O⁺), 152 (8, C₁₂H₈⁺), 106 (85, C₇H₆O⁺), 77 (48, C₆H₅⁺), 51 (5, C₄H₃⁺).

C ₃₂ H ₂₂ O ₄	(470.53)	Ber.	C 81.69	H 4.71
		Gef	C 81.42	H 4.66

6.1.2 Synthese des Gemisches aus 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäure (**41**) und 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-sulfonsäurechlorid (**42**)



41 (X = OH) **42** (X = Cl)

4.71 g (10 mmol) **39** wurden unter Stickstoff in 40 ml Chloroform suspendiert, mit einem Eis/Salz-Gemisch auf -10°C abgekühlt und innerhalb von 30 min mit 15 ml Chlorsulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 30 min bei -10°C, 3 h bei Raumtemperatur und 1 h bei ca. 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung langsam auf 300 ml Eis gegossen. Die entstandene Suspension wurde mit 200 ml Chloroform versetzt und mittels NaHCO₃ schwach basisch gestellt. Die trübe organische Phase wurde dreimal mit je 50 ml Wasser extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das ölige Produkt wurde in 300 ml Toluol und 50 ml Chloroform erneut gelöst und mit verd. Salzsäure angesäuert. Wiederum wurde die org. Phase zweimal mit je 50 ml Wasser extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der ölige Rückstand wurde nochmals in 50 ml Chloroform aufgenommen und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Dabei bildete sich im Kolben ein harziger Schaum, der nach 3-tägigem Stehen fest wurde. In nahezu 100 %iger Ausbeute wurde ein Produktgemisch aus überwiegend **42** und etwas **41** erhalten.

Ausbeute: 5.50 g (99 %) beiger Feststoff.

Schmp: 74 - 75°C (Sintern bei 65 - 66°C).

IR (Film): 3600 cm⁻¹ bis 3200 (OH-Valenzschw.), 3055, 3015 (arom. CH-Valenzschw.), 1644 (C=O-Valenzschw.), 1585, 1490, 1462 (arom. C=C-Valenzschw.), 1405, 1395, 1367 (asymm. SO₂-Stretschschw.), 1268, 1250, 1215 (C-O-C-Valenzschw.), 1160 (symm.

SO₂-Stretchschw.), 1045 (C-O-C-Valenzschw.), 861, 840, 787, 748, 693 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1438, 1309, 1297, 1139, 1067, 1005, 992, 930, 917, 629.

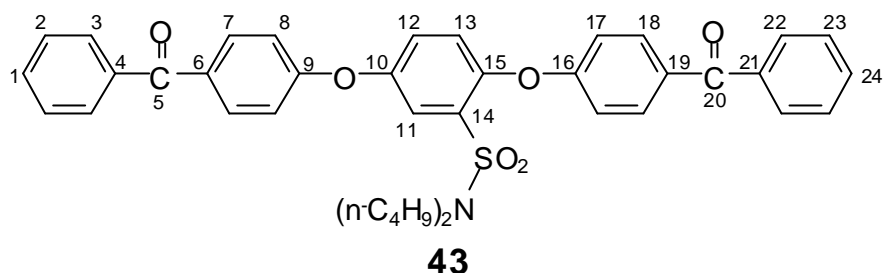
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.10 (d, ³J = 8.72 Hz; 1 H, H13), 7.20 (d, ³J = 8.77 Hz; 2 H, H17) 7.23 (d, ³J = 7.95 Hz; 2 H, H8), 7.42 (dd, ³J = 9.33 Hz, ⁴J = 3.22 Hz; 1 H, H12), 7.48 (t, ³J = 7.32 Hz; 4 H, H2, H23), 7.59 (tt, ³J = 7.02 Hz, ⁴J = 1.04 Hz; 2 H, H1, H24), 7.76 (d, ⁴J = 5.33 Hz; 1 H, H11), 7.78 (d, ³J = 6.84 Hz; 4 H, H3, H22), 7.84 (dd, ³J = 8.68 Hz, ⁴J = 3.62 Hz; 4 H, H7, H18).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): δ = 117.63 (dd, ¹J_{CH} = 163.16 Hz, ²J_{CH} = 4.52 Hz; 2 C, C-17), 118.46 (dd, ¹J_{CH} = 163.79 Hz, ²J_{CH} = 4.44 Hz; 2 C, C-8), 119.98 (dd, ¹J_{CH} = 169.86 Hz, ³J_{CH} = 5.31 Hz; 1 C, C-11), 122.26 (d, ¹J_{CH} = 167.24 Hz; 1 C, C-13), 127.87 (dd, ¹J_{CH} = 165.68 Hz, ³J_{CH} = 5.74 Hz; 1 C, C-12), 128.16 (dd, ¹J_{CH} = 163.58 Hz, ³J_{CH} = 7.09 Hz; 2 C, C-23), 128.19 (dd, ¹J_{CH} = 163.58 Hz, ³J_{CH} = 7.09 Hz; 2 C, C-2), 129.64 (ddd, ¹J_{CH} = 164.18 Hz, ³J_{CH} = 7.07 Hz, ³J_{CH} = 6.48 Hz; 2 C, C-3), 129.67 (ddd, ¹J_{CH} = 164.18 Hz, ³J_{CH} = 7.07 Hz, ³J_{CH} = 6.48 Hz; 2 C, C-22), 132.25 (dd, ¹J_{CH} = 161.52 Hz, ³J_{CH} = 7.00 Hz; 1 C, C-24), 132.34 (dd, ¹J_{CH} = 161.44 Hz, ³J_{CH} = 6.64 Hz; 1 C, C-1), 132.39 (dd, ¹J_{CH} = 163.25 Hz, ³J_{CH} = 7.49 Hz; 2 C, C-18), 132.51 (dd, ¹J_{CH} = 163.42 Hz, ³J_{CH} = 7.54 Hz; 2 C, C-7), 133.24 (t, ³J_{CH} = 7.22 Hz; 1 C, C-6), 133.88 (t, ³J_{CH} = 7.84 Hz; 1 C, C-19), 135.47 (dd, ²J_{CH} = 2.14 Hz, ³J_{CH} = 7.51 Hz; 1 C, C-14), 137.19 (t, ³J_{CH} = 7.18 Hz; 1 C, C-21), 137.30 (t, ³J_{CH} = 7.26 Hz; 1 C, C-4), 149.90 (ddd, ²J_{CH} = 2.69 Hz, ³J_{CH} = 7.55 Hz, ³J_{CH} = 10.09 Hz; 1 C, C-15), 151.21 (dt, ²J_{CH} = 4.18 Hz, ³J_{CH} = 10.14 Hz; 1 C, C-10), 158.91 (tt, ²J_{CH} = 3.38 Hz, ³J_{CH} = 10.13 Hz; 1 C, C-9), 159.64 (tt, ²J_{CH} = 3.24 Hz, ³J_{CH} = 9.98 Hz; 1 C, C-16), 195.00 (q, ³J_{CH} = 3.51 Hz; 2 C, C-5, C-20).

MS: m/z (%) = 570 (13, M⁺(**42**)), 568 (22, M⁺(**42**)), 550 (6, M⁺(**41**)), 517 (10, M⁺(**42**) - ClO), 505 (36), 499 (36, M⁺(**42**) - ClO₂), 493 (20, M⁺(**42**) - C₆H₅), 491 (30, M⁺(**42**) - C₆H₅), 473 (30, M⁺(**41**) - C₆H₅), 469 (78, M⁺(**42**) - SO₂Cl, M⁺(**41**) - SO₃H), 428 (36), 392 (46, M⁺(**42**) - C₆H₅ - SO₂Cl; M⁺(**41**) - C₆H₅ - SO₃H), 391 (36), 288 (15, C₆H₅-CO-C₆H₄-O-C₆H₃-O-⁺), 286 (12), 259 (7, C₆H₄-O-C₆H₃-O-C₆H₄⁺), 231 (10), 202 (13), 196 (8, C₁₃H₈O₂⁺), 181 (8, C₆H₅-CO-C₆H₄⁺), 168 (17, C₁₂H₈O⁺), 152 (10), 144 (11), 139 (15), 105 (100, C₆H₅-CO⁺), 77 (87, C₆H₅⁺).

41:	C ₃₂ H ₂₂ O ₇ S	(550,58)	Ber.	C 69.81	H 4.03
42:	C ₃₂ H ₂₁ O ₆ SCl	(569.03)	Ber.	C 67.55	H 3.72
			Gef	C 65.28	H 3.99

6.1.3 Synthese von 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-(N,N-di-n-butyl)-sulfonamid (**43**)



1.00 g (1.76 mmol) des Gemisches aus **41** und **42** wurden mit 10 ml Thionylchlorid und 5 Tropfen abs. DMF 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 15 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert, der Rückstand zweimal mit 10 ml abs. Dichlorethan versetzt und jeweils wieder zur Trockene eingengt. Der Kolbeninhalt wurde unter Stickstoff in 10 ml abs. Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit 3.0 ml (2.30 g, 17.8 mmol) Di-n-butylamin versetzt. Nach 3-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 40 ml Chloroform versetzt, dreimal mit je 100 ml Wasser extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer erhielt man ein braunes Öl, welches einer zweimaligen Säulentrennung mit den Laufmitteln Hexan/Essigester 9:1 und Toluol/Essigester 9:1 unterzogen wurde. Durch Einengen der Fraktionen am Rotationsverdampfer mit dem R_F -Wert 0.50 (Toluol/Essigester 9:1) wurde ein schwach gelb gefärbtes Öl erhalten. Nach dem Aufnehmen in 2 ml Chloroform und der Zugabe von 100 ml Methanol kristallisierte **43** aus.

Ausbeute: 0.80 g (69 %) blaßgelbe feine lange Nadeln.

Schmp.: 75-76°C.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp. 76°C; 2. Aufheizen: kein Signal bis 275°C; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: keine Zersetzung bis 323°C (Gewichtsverlust 5.97 %).

R_f : 0.50 in Toluol/Essigester 9:1.

IR (KBr): 3067 cm^{-1} , 3040 (arom. CH-Valenzschw.), 2961, 2935, 2879 (aliph. CH-Valenzschw.), 1658 (C=O-Valenzschw.), 1598, 1502 (arom. C=C-Valenzschw.), 1473, 1449, 1417, 1402 (aliph. CH-Deformschw.), 1339, 1318 (asymm. S=O Stretschw.), 1279, 1256, 1225 (C-O-C-Valenzschw.), 1169, 1150 (sym. S=O Stretschw.), 1059, 1031 (C-O-C-Valenzschw.), 940, 926, 871 (SO_2 -N), 849, 740, 702 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1307, 1191, 799.

UV (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 286 nm (4.48), 255 nm (4.39), 229 nm (3.91).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.88 (t, 3J = 7.27 Hz; 6 H, CH_3), 1.28 (sext, 3J = 7.34 Hz; 4 H, CH_2 - CH_3), 1.52 (quint, 3J = 7.53 Hz; 4 H, N- CH_2 - CH_2), 3.28 (t, 3J = 7.60 Hz;

4 H, N-CH₂), 7.06 (d, ³J = 7.97 Hz; 1 H, H13), 7.09 (d, ³J = 9.00 Hz; 4 H, H8, H17), 7.26 (dd, ³J = 8.83 Hz, ⁴J = 2.95 Hz; 1 H, H12), 7.48 (t, ³J = 7.45 Hz; 4 H, H2, H23), 7.58 (tt, ³J = 7.31 Hz, ⁴J = 1.71 Hz; 2 H, H1, H24), 7.78 (dt, ³J = 6.58 Hz, ⁴J = 1.51 Hz; 4 H, H3, H22), 7.80 (s; 1 H, H11), 7.83 (dd, ³J = 8.78 Hz, ⁴J = 4.49 Hz; 4 H, H7, H18).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.896 MHz): δ = 13.55 (qtm, ¹J_{CH} = 124.78 Hz, ²J_{CH} = 3.83 Hz; 2 C, CH₃), 19.75 (tm, ¹J_{CH} = 123.74 Hz; 2 C, CH₂-CH₃), 30.54 (tm, ¹J_{CH} = 129.16 Hz; N-CH₂-CH₂), 47.49 (ttm, ¹J_{CH} = 137.87 Hz, ²J_{CH} = 3.95 Hz; 2 C, N-CH₂), 117.11 (dd, ¹J_{CH} = 162.89 Hz, ²J_{CH} = 4.58 Hz; 2 C, C-17), 117.53 (dd, ¹J_{CH} = 163.13 Hz, ²J_{CH} = 4.54 Hz; 2 C, C-8), 122.37 (dd, ¹J_{CH} = 167.83 Hz, ³J_{CH} = 5.15 Hz; 1 C, C-11), 122.46 (d, ¹J_{CH} = 164.97 Hz; 1 C, C-13), 125.15 (dd, ¹J_{CH} = 166.21 Hz, ³J_{CH} = 6.10 Hz; 1 C, C-12), 128.14 (dd, ¹J_{CH} = 163.18 Hz, ³J_{CH} = 7.30 Hz; 2 C, C-23), 128.15 (dd, ¹J_{CH} = 163.18 Hz, ³J_{CH} = 7.30 Hz; 2 C, C-2), 129.66 (dt, ¹J_{CH} = 163.33 Hz, ³J_{CH} = 6.61 Hz; 4 C, C-3, C-22), 132.15 (ddt, ¹J_{CH} = 160.40 Hz, ²J_{CH} = 1.11 Hz, ³J_{CH} = 7.50 Hz; 1 C, C-24), 132.19 (ddt, ¹J_{CH} = 160.30 Hz, ²J_{CH} = 1.11 Hz, ³J_{CH} = 7.85 Hz; 1 C, C-1), 132.42 (dd, ¹J_{CH} = 162.87 Hz, ³J_{CH} = 6.74 Hz; 2 C, C-18), 132.44 (dd, ¹J_{CH} = 161.51 Hz, ³J_{CH} = 7.72 Hz; 2 C, C-7), 132.61 (t, ³J_{CH} = 7.29 Hz; 1 C, C-6), 132.90 (t, ³J_{CH} = 7.24 Hz; 1 C, C-19), 134.40 (ddd, ²J_{CH} = 2.77 Hz, ³J_{CH} = 6.57 Hz, ⁴J_{CH} = 1.24 Hz; 1 C, C-14), 137.44 (td, ²J_{CH} = 0.97 Hz, ³J_{CH} = 7.21 Hz; 1 C, C-21), 137.51 (td, ²J_{CH} = 0.91 Hz, ³J_{CH} = 7.13 Hz; 1 C, C-4), 148.95 (ddd, ²J_{CH} = 3.11 Hz, ³J_{CH} = 8.18 Hz, ³J_{CH} = 9.83 Hz; 1 C, C-15), 151.36 (dt, ²J_{CH} = 3.95 Hz, ³J_{CH} = 10.07 Hz; 1 C, C-10), 160.13 (tt, ²J_{CH} = 3.31 Hz, ³J_{CH} = 10.03 Hz; 1 C, C-9), 160.57 (tt, ²J_{CH} = 3.14 Hz, ³J_{CH} = 9.93 Hz; 1 C, C-16), 195.10 (q, ³J_{CH} = 3.72 Hz; 2 C, C-20), 195.12 (q, ³J_{CH} = 3.72 Hz; 2 C, C-5).

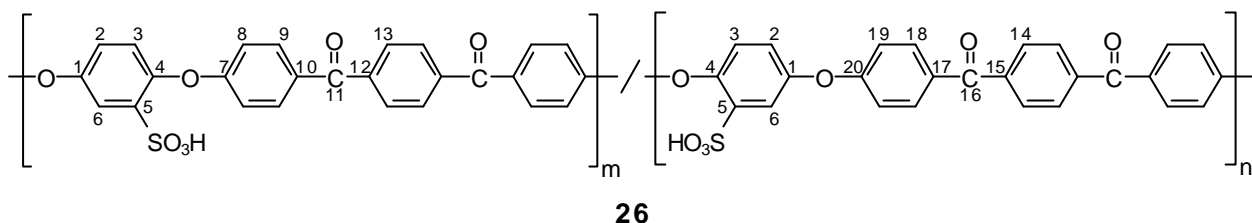
MS: m/z (%) = 661 (1.2, M⁺), 660 (4, M⁺ - 1 H), 659 (10, M⁺ - 2 H), 617 (24, M⁺ - C₃H₈), 616 (55, M⁺ - C₃H₉), 576 (2, M⁺ - C₆H₈), 574 (2, M⁺ - C₆H₉), 533 (13, M⁺ - N(C₄H₉)₂), 469 (4, M⁺ - SO₂-N(C₄H₉)₂), 392 (9, 469 - C₆H₅), 288 (5, C₆H₅-CO-C₆H₄-O-C₆H₃-O⁺), 210 (5, C₆H₃-SO₂-NC₄H₉⁺), 194 (16, C₆H₃-SO₂-NC₄H₉⁺), 181 (9, C₆H₅-CO-C₆H₄⁺), 168 (5, C₁₂H₈O⁺), 105 (89, C₆H₅-CO⁺), 77 (100, C₆H₅⁺), 57 (21, C₄H₉⁺), 42 (18, C₃H₆⁺; NC₂H₄⁺), 41 (21, C₃H₃⁺).

C ₄₀ H ₃₉ NO ₆ S	(661.25)	Ber.	C 72.59	H 5.94	N 2.12
		Gef	C 72.54	H 6.10	N 2.12

6.2 Sulfonierung des Polyaryletheretherketonketons Hostatec[®] (4)

6.2.1 PEEKK-Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure

6.2.1.1 Synthese der PEEKK-Sulfonsäure (26)



450 ml (788.85 g, 6.77 mol) Chlorsulfonsäure wurden in einem 11-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer vorgelegt und unter Stickstoff mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -14°C abgekühlt. Unter Rühren wurden 37.5 g (95.6 mmol) des PEEKKs (4) Hostatec[®] (Chargennummer **OP17**) zugegeben und der Trichter mit 50 ml (87.65 g, 0.75 mol) Chlorsulfonsäure nachgespült. Innerhalb von 1.5 h löste sich das PEEKK zu einer tiefroten, viskosen Lösung auf.

Nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 40 min in 10 l mit einem KPG-Rührer stark gerührtes Eiswasser eingegossen. Das entstehende HCl-Gas wurde problemlos durch den Abzug abgesaugt. Das ausgeflockte Produkt wurde abgenutscht und bis zur pH-Neutralität des Waschwassers mit Eiswasser gewaschen. Die hellbeigen Flocken wurden noch mit je 200 ml Ethanol und Ether nachgewaschen. Das sulfonierte PEEKK **26** wurde bei ca. 100°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 45.2 g (100 %) hellbeige, grobe Flocken.

DSC: kein Signal bis 250°C .

TG: ab 310°C Zersetzung, bis 370°C 18 % Gewichtsverlust, bis 425°C weitere 3 % Gewichtsverlust.

Viskosität (DMSO, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh.}} = 1.79$ dl/g.

IR (KBr): 3700 cm^{-1} bis 3200 (OH-Valenzschw.), 3070, 3045 (arom. CH-Valenzschw.), 1658 (C=O-Valenzschw.), 1597, 1495, 1472 (arom. C=C-Valenzschw.), 1402, 1375 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1255, 1220 (C-O-C-Valenzschw.), 1168 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1080, 1020 (C-O-C-Valenzschw.), 870, 842, 786, 752, 695 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1311, 1154, 928, 672, 622.

UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$ 302 nm (4.53), 269 nm (4.43).

UV (H_2SO_4): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$ 406 nm (4.43), 294 nm (3.98), 205 nm (4.41).

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 250 MHz): $\delta = 7.05$ (d, $^3J = 8.15$ Hz; 2 H, H8), 7.14 (d, $^3J = 9.28$ Hz; 1 H, H3), 7.19 (d, $^3J = 8.52$ Hz; 2 H, H19), 7.27 (d, $^3J = 9.74$ Hz; 1 H, H2), 7.53 (s; 1 H, H6), 7.82 (d, $^3J = 8.91$ Hz; 4 H, H9, H18), 7.87 (s; 4 H, H13, H14).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62,896 MHz): $\delta = 117.28$ (2 C, C-8), 117.51 (2 C, C-19), 119.01 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 120.21 (1 C, C-6), 122.58 (1 C, C-3), 124.18 (1 C, C-2), 129.40 (2 C, C-14), 129.51 (2 C, C-13), 130.23, 130.25 (1 C, C-17), 131.30, 131.32 (1 C, C-10), 132.21 (2 C, C-9), 132.34 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.73 (2 C, C-18), 140.14, 140.24, 140.37, 140.52, 140.65, 140.79 (2 C, C-12, C-15), 141.95 (1 C, C-5), 148.06 (1 C, C-4), 151.01 (1 C, C-1), 159.67 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 161.47 (1 C, C-20), 162.78 (1 C, C-7), 194.09, 194.11 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S})_n$	$(472.48)_n$	Ber.	C 66.10	H 3.41	S 6.79
			Gef.	C 65.83	H 3.55

6.2.1.2 Herstellung eines Polymerfilmes aus **26**

20 mg (0,042 mmol) **26** wurden unter Rühren in 5 ml DMF gelöst und durch einen Wattefilter in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 4.7 cm gegeben. Im Trockenschrank wurde die Lösung innerhalb von 7 h bei 50 - 60°C eingedampft. Nach dem Abkühlen gab man Wasser in die Petrischale, so daß sich der Polymer-Film problemlos vom Glas ablöste. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, bernsteinfarbener, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.15 mg/cm³ erhalten.

6.2.1.3 Herstellung einer asymmetrischen Membran aus **26**

0.5 g (1.06 mmol) **26** wurden in 5 ml DMF gelöst und die klare Lösung durch einen Wattefilter auf eine entfettete waagrecht liegende Glasplatte gegossen. Mit einem Glasstab wurde die Lösung soweit auseinander gestrichen, wie es die Oberflächenspannung zuließ, und 1 h bei etwa 18°C an Luft trocknen gelassen. Die Lösung war jetzt so viskos, daß sie beim Schräghalten der Glasplatte nicht mehr verlief.

Die Glasplatte tauchte man nun schräg (ca. 60°-Winkel) in Wasser, wo sich die Membran nach einigen Minuten ablöste. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde die Membran an Luft getrocknet. Dabei wellte sich die Membran an den Rändern.

Die Membran hat zwei verschiedene Oberflächen, eine ist bernsteinfarben und glatt, die andere weiß und fühlt sich samtartig an. Diese offenporige Oberfläche ist auf den REM-Aufnahmen im Kap. 3.3.1.3 (Abb. 15) sehr gut zu erkennen. Die Membran besitzt eine Gesamtdicke von ca. 300 µm, wobei die Dicke der glatten Oberfläche, welche die aktive Trennschicht bildet, etwa 5 µm beträgt.

Die Trennung eines Wasser/Ethanol-Gemisches (mol 1:1) zur Ermittlung der Permselektivität mittels einer an der BUGH Wuppertal entwickelten und gebauten Apparatur⁷³⁾ ergab, daß sich Wasser gegenüber Ethanol anreicherte. Dazu wurden 10 ml der äquimolaren Wasser/Ethanol-Mischung in der geschlossenen Apparatur auf die Membran ($\varnothing = 24$ mm) gegeben und 2 h bei 60°C einem Druck von 10 bar ausgesetzt. Auf der anderen Seite der Membran war ein Vakuum kleiner 2 mbar angelegt. Das durch die Membran diffundierende Wasser/Ethanol-Gasgemisch wurde in flüssigem Stickstoff bei -196°C in einer Kühlfalle eingefroren. Mittels analytischer GC wurde ein Permselektivitätswert der Membran von $\alpha = 13.3$ ermittelt.

6.2.2 Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure

6.2.2.1 5.4 % PEEKK in Chlorsulfonsäure zu **44**

230 ml Chlorsulfonsäure wurden unter Stickstoff in einem 1l-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -14°C abgekühlt. Innerhalb von 10 min wurden 25.0 g (63.7 mmol) PEEKK (**4**) der Charge **OP17** zugegeben und mit 20 ml Chlorsulfonsäure nachgespült. Nach 1 h hatte sich das PEEKK **OP17** unter starkem Rühren vollständig zu einer viskosen, tiefroten Lösung gelöst. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung erwärmte sich kurz auf 26°C, sie wurde dann weitere 7 h konstant auf 24°C gehalten.

Während dieser Zeit wurden regelmäßig Proben von 0.5 - 0.8 ml mit Pasteurpipetten aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in ca. 10 ml dest. Wasser ausgefällt. Die ausgefallenen hellbeigen Flocken wurden abgesaugt und bis zur pH-Neutralität mit Wasser gewaschen. Die Flocken wurden mit Ethanol nachgewaschen und im Hochvakuum bei ca. 100°C getrocknet.

Die Hauptmenge der Reaktionslösung wurde, mit Ausnahme von 15 ml, innerhalb von 25 min in 10 l mit einem KPG-Rührer stark gerührtes Eiswasser eingegossen. Das ausgeflockte Produkt wurde noch 1 h nachgerührt, durch ein Filtertuch abgenutscht und bis zur pH-Neutralität des Waschwassers mit Eiswasser gewaschen. Die hellbeigen Flocken wurden noch zweimal mit je 100 ml Ethanol und Ether nachgewaschen. Das sulfonierte PEEKK **44** wurde bei ca. 80°C im HV getrocknet. Es roch schwach nach HCl.

Nach insgesamt 29 h Reaktionszeit wurden die zurückgehaltenen 15 ml Reaktionslösung ebenso aufgearbeitet und das ausgeflockte Produkt getrocknet.

Ausbeute: (Hauptfraktion) 27.8 g (92 %) hellbeige Flocken.

IR (KBr): deckungsgleich mit dem IR-Spektrum von **26**.

$(C_{26}H_{16}O_7S)_n$	$(472.48)_n$	Ber.	S 6.79	Cl 0.00
$(C_{26}H_{15}O_6SCl)_n$	$(490.92)_n$	Ber.	S 6.52	Cl 7.22
		Gef.	S 6.08	Cl 3.97

Die Ergebnisse der Schwefel-Elementaranalysen der einzelnen Fraktionen dienen zur Bestimmung des Sulfonierungs-Verlaufs, sie sind Tab. 40 zusammen mit den jeweiligen Reaktionstemperaturen und den inh. Viskositäten in 95 %iger Schwefelsäure und in DMF aufgeführt. Der Sulfonierungsgrad des Hauptproduktes beträgt 89.5 %.

Tab. 40: Verlauf der PEEKK-Sulfonierung in Chlorsulfonsäure zu **44**

Proben- nr.	Zeit		Temp. [°C]	Sulfonierungs- grad [%]	inh. Visk. (25°C)	inh. Visk. (20°C)
	[h]	[min]			(H ₂ SO ₄ , 95 %) [dl/g]	(DMF) [dl/g]
0	0	0		0	0.909	
1	0.5	30	-12	16.8	0.810	
2	1.0	60	- 8	19.7	0.771	
3	1.42	85	13	39.9	0.763	
4	1.83	110	22	61.4	0.770	
5	2.25	135	26	74.5		1.421
6	2.92	175	24	85.9	0.776	
7	3.33	200	24	86.3	0.778	1.413
8	3.75	225	24	87.2		
9	4.17	250	24	88.8		1.405
10	4.67	280	24	86.9		
11	5.08	305	24	87.6	0.735	
12	5.58	335	24	89.0		1.379
13	6.25	375	24	87.2		
14	6.75	405	24	89.4	0.761	
15	7.25	435	24	88.5		1.399
16	7.83	470	24	88.7		
17	8.33	500	24	89.1	0.731	1.492
18	8.83	530	24	90.0		
19	9.33	560	24	89.5	0.750	1.498
20	29.33	1760		94.6	0.777	1.537

Aus der Chloranalyse ergab sich, daß etwa 55 % der Sulfonsäuregruppen in **44** als Sulfonsäurechlorid vorliegen.

In Tabelle 41 sind die inh. Viskositäten der Verdünnungsreihe der Hauptfraktion aufgeführt.

Tab. 41: Viskositäts-Verdünnungsreihe **44** in DMF bei 20°C

Konzentration [g/dl]	inh. Viskosität pur [dl/g]	inh. Viskosität + 1.0 g/dl LiCl [dl/g]
0.1	3.264	
0.2	2.418	0.437
0.3	1.933	
0.4	1.703	0.799
0.5	1.498	
0.6	1.329	0.885
0.7	1.279	
0.8	1.199	0.915

6.2.2.2 10.7 % PEEKK in Chlorsulfonsäure zu **45**

160 ml Chlorsulfonsäure wurden unter Stickstoff in einem 1l-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -14°C abgekühlt. Innerhalb von 15 min gab man 40.0 g (102 mmol) PEEKK (**4**) (Charge **OP17**) zu und spülte mit 30 ml Chlorsulfonsäure nach. Nach ca. 1 h ging das PEEKK in Lösung, die sehr zähflüssig war und sich kaum Rühren ließ. Beim Erwärmen auf 20°C wurde die tiefrote Reaktionslösung etwas besser rührbar. Sie wurde noch 4.5 h auf 25°C temperiert und dann innerhalb von 30 min vorsichtig in 7 l gut gerührtes Eiswasser eingegossen. Dabei bildeten sich "Schläuche und Tropfen", in denen noch Chlorsulfonsäure eingeschlossen war. Es wurde noch 1 h nachgerührt. Beim Absaugen durch ein Filtertuch wurde dieses Material zerdrückt und mit sehr viel Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Das hellbeige Produkt wurde noch mit je 200 ml Ethanol und Ether nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 80°C im Hochvakuum lag **45** als steife "Schläuche und Tropfen" vor, die nicht nach HCl-Gas rochen.

Während der Reaktion wurden wiederum regelmäßig Proben von 0.5 - 0.8 ml mit Pasteurpipetten aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in ca. 10 ml dest. Wasser ausgefällt. Die ausgefallten hellbeigen "Tropfen" und Flocken wurden abgesaugt und bis zur pH-Neutralität mit Wasser gewaschen. Die Flocken wurden mit Ethanol nachgewaschen und im Hochvakuum bei ca. 100°C getrocknet. Ein HCl-Geruch war nicht festzustellen.

Ausbeute: (Hauptfraktion) 44.7 g (93 %) hellbeige "Tropfen und Schläuche".

IR (KBr): deckungsgleich mit dem IR-Spektrum von **26**.

$(C_{26}H_{16}O_7S)_n$ $(472.48)_n$ Ber. S 6.79
 Gef. S 5.98

Aus der Schwefel-Elementaranalyse ergibt sich ein Sulfonierungsgrad von 88.1 %, in Tab. 42 sind die Sulfonierungsgrade und inh. Viskositäten der einzelnen Proben aufgelistet.

Tab. 42: Verlauf der PEEKK-Sulfonierung in Chlorsulfonsäure zu **45**

Proben-Nr.	Zeit		Temp. [°C]	Sulfonierungsgrad [%]	inh. Visk. (25°C) (95 %ige H ₂ SO ₄) [dl/g]
	[h]	[min]			
0	0	0		0	0.913
2	1.25	75	20	21.5	0.847
4	2.83	170	25	71.0	0.740
7	5.75	345	25	88.1	0.723

6.2.3 Reaktionsverlauf der PEEKK-Sulfonierung in 98 %iger Schwefelsäure

6.2.3.1 2.3 % PEEKK in 98 %iger Schwefelsäure bis 68°C zu **46**

In 500 ml auf 45°C vorgewärmte 95 %ige Schwefelsäure wurden unter Stickstoff 37.5 g (95.6 mmol) PEEKK (**4**) der Charge **OP17** gegeben und innerhalb von 70 min unter starkem Rühren gelöst. Nach der Zugabe von 400 ml 17 %igem Oleum stieg die Temperatur der tiefroten Reaktionslösung auf 55°C. Durch weiteres Erwärmen wurde die Temperatur 4.75 h konstant auf 68°C gehalten.

Während der gesamten Reaktion wurden regelmäßig Proben von 0.5 - 0.8 ml mit Pasteurpipetten aus der Reaktionsmischung entnommen und in ca. 10 ml dest. Wasser ausgefällt. Die ausgefällten hellbeigen Flocken wurden abgesaugt und bis zur pH-Neutralität mit Wasser gewaschen. Sie wurden mit Ethanol nachgewaschen und im Hochvakuum bei 80°C getrocknet.

Die Reaktionslösung wurde vorsichtig in 10 l gerührtes Eiswasser gegossen. Das in "Schläuchen und Tropfen" ausgefallene beige Produkt wurde noch eine Stunde nachgerührt und dann durch ein Fitertuch abgesaugt. Nach sechsmaligem Waschen mit Wasser, wobei die letzten dreimal ca. 10 % Ethanol zugesetzt wurden, ist das Waschwasser pH-neutral. Es wurde noch je einmal mit 150 ml Ethanol und Ether nachgewaschen. Dabei quoll das Produkt **46** auf und nahm "glasnudelartiges Aussehen" an. Die Trocknung erfolgte bei 80°C im HV.

Ausbeute: (Hauptfraktion) 41.0 g (91 %) bernsteinfarbener spröder Feststoff.

DSC: 1. Aufheizen: T_g 146.8°C; 2. Aufheizen: T_g 188.4°C; 1. Abkühlen: kein Signal;
2. DSC: 1. Aufheizen: T_g 144.2°C; 2. Aufheizen: T_g 184.9°C; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: ab 320°C Zersetzung, bis 380°C 20 % Gewichtsverlust, bis 480°C weitere 5 % Gewichtsverlust, dann schnell ansteigender Gewichtsverlust.

IR (KBr): (deckungsgleich mit dem IR-Spektrum von **26**) 3700 cm^{-1} bis 3200 (OH-Valenzschw.), 3075, 3045 (arom. CH-Valenzschw.), 1656 (C=O-Valenzschw.), 1595, 1493, 1472 (arom. C=C-Valenzschw.), 1402, 1377 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1259, 1220 (C-O-C-Valenzschw.), 1168 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1080, 1050, 1016 (C-O-C-Valenzschw.), 869, 841, 787, 751, 694 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1307, 1151, 924, 621.

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 250 MHz): δ = 7.05 (d, 3J = 8.12 Hz; 2 H, H8), 7.14 (d, 3J = 9.81 Hz; 1 H, H3), 7.19 (d, 3J = 8.52 Hz; 2 H, H19), 7.25 (d, 3J = 6.90 Hz; 1 H, H2), 7.54 (s; 1 H, H6), 7.80 (d, 3J = 8.91 Hz; 4 H, H9, H18), 7.86 (s; 4 H, H13, H14).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62,896 MHz): δ = 117.40 (2 C, C-8), 117.61 (2 C, C-19), 119.10 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 120.31 (1 C, C-6), 122.82 (1 C, C-3), 124.31 (1 C, C-2), 129.51 (2 C, C-14), 129.61 (2 C, C-13), 129.97, 130.37 (1 C, C-17), 131.03, 131.39 (1 C, C-10), 132.34 (2 C, C-9), 132.58 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.84 (2 C, C-18), 140.12, 140.24, 140.33, 140.46, 140.54, 140.60, 140.73, 140.79, 140.86 (2 C, C-12, C-15), 141.80 (1 C, C-5), 148.17 (1 C, C-4), 151.10 (1 C, C-1), 159.77 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 161.56 (1 C, C-20), 162.84 (1 C, C-7), 194.22, 194.25 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S})_n$	$(472.48)_n$	Ber.	S 6.79
		Gef.	S 6.52

Aus der Schwefel-Elementaranalyse ergibt sich ein Sulfonierungsgrad von 96.0 %, in Tab. 43 sind die Sulfonierungsgrade und inh. Viskositäten der einzelnen Fraktionen aufgelistet. Tab. 44 zeigt die Ergebnisse der Verdünnungsreihe der Hauptfraktion **46**.

In 15 ml siedendem dest. Wasser wurden 200 mg **46** zu einer bernsteinfarbenen, trüben Lösung, in der noch Gelteilchen deutlich sichtbar waren, gelöst. Nach dem Filtrieren durch ein Wattefilter in eine Petrischale (\varnothing = 9.5 cm) wurde die klare Lösung zum Verdunsten des Wassers bei 40°C stehen gelassen. Der durchsichtige, bernsteinfarbene Film ist sehr spröde und zerbricht leicht beim Biegen.

Tab. 43: Verlauf der Sulfonierung zu **46** in 98 %iger Schwefelsäure bis 68°C

Proben-Nr.	Zeit		Temp. [°C]	Sulfonierungsgrad [%]	inh. Visk. (25°C)	inh. Visk. (20°C)
	[h]	[min]			(H ₂ SO ₄ , 95%) [dl/g]	(DMF) [dl/g]
0	0	0		0	0.917	
1	0.33	20	45	4.4	0.867	
2	0.83	50	45	15.6	0.764	
3	1.17	70	45	15.2	0.780	
	1.25	75	45	alles gelöst	Oleum-Zugabe	
4	1.83	110	68	52.3	0.733	
5	2.25	135	68	71.0		
6	2.75	165	68	79.2	0.669	1.263
7	3.25	195	68	88.5		1.352
8	3.67	220	68	90.4	0.578	1.240
9	4.50	270	68	92.8	0.600	
10	5.25	315	68	94.9	0.603	1.202
46	6.17	370	68	96.0	0.725	1.608
46*					0.838	1.711

46* ist eine nochmals umgefällte Probe des Produktes **46**.

Tab. 44: Viskositäts-Verdünnungsreihe von **46** in DMF bei 25°C

Konzentration [g/dl]	inh. Viskosität pur [dl/g]	inh. Viskosität + 0.5 g/dl LiCl [dl/g]
0.1	3.927	1.174
0.2	2.694	0.982
0.3	2.150	0.838
0.4	1.765	0.776
0.5	1.608	0.783
0.6	1.403	0.767
0.7	1.282	
0.8	1.201	0.760

6.2.3.2 2.9 % PEEKK in 98 %iger Schwefelsäure bis 95°C zu **47**

In 100 ml auf 60°C erwärmte 95 %ige Schwefelsäure wurden unter Stickstoff 10,0 g PEEKK (**4**) der Charge **OP17** gegeben und innerhalb 40 min unter starkem Rühren gelöst. Nach der Zugabe von 80 ml 17 %igem Oleum wurde die Temperatur der tiefroten Reaktionslösung innerhalb von 40 min auf 95°C erhöht und 3 h konstant gehalten. Aus dem Reaktionskolben wurden regelmäßig Proben entnommen.

Die Reaktionslösung wurde vorsichtig in 5 l gerührtes Eis/Wasser gegossen. Das sehr fein ausgefallene Produkt ließ sich weder durch Rotband-Filterpapier noch durch eine Glasfritte 1D3 absaugen, sondern löste sich nach und nach in der eiskalten verd. Schwefelsäure. Diese wurde mit NaOH neutralisiert und mit Natriumacetat zu einer ca. 7 %igen Lösung versetzt, um das Produkt auszusalzen. Der mit der Zeit großvolumig ausgefallene Feststoff konnte nur mühsam mit einer Glasfritte 1D3 abgesaugt werden und erwies sich als Natriumacetat und Natriumsulfat, welches mit etwas Polymerprodukt vermischt war. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Die während der gesamten Reaktion regelmäßig mit Pasteurpipetten aus der Reaktionsmischung entnommenen Proben von 0.5 - 0.8 ml wurden in ca. 10 ml dest. Wasser ausgefällt. Bis zu einer Reaktionszeit von 80 min ließen sich die ausgefällten hellbeigen Flocken problemlos absaugen und bis zur pH-Neutralität mit Wasser waschen. Sie wurden mit Ethanol nachgewaschen und im Hochvakuum bei 80°C getrocknet. Die Aufarbeitung der Proben ab einer Reaktionszeit von 80 min machte dagegen erhebliche Schwierigkeiten, da sie im Waschwasser stark anquollen und sich langsam auflösten. Die Proben ab einer Reaktionszeit von 120 min ließen sich ebenso wie das Hauptprodukt überhaupt nicht mehr isolieren und untersuchen.

Zur Charakterisierung wurde lediglich ein IR-Spektrum der Probe 3 (50 min, 89.2 % sulfoniert) aufgenommen, welches deckungsgleich mit den IR-Spektren von **26**, **44**, **45** und **46** ist.

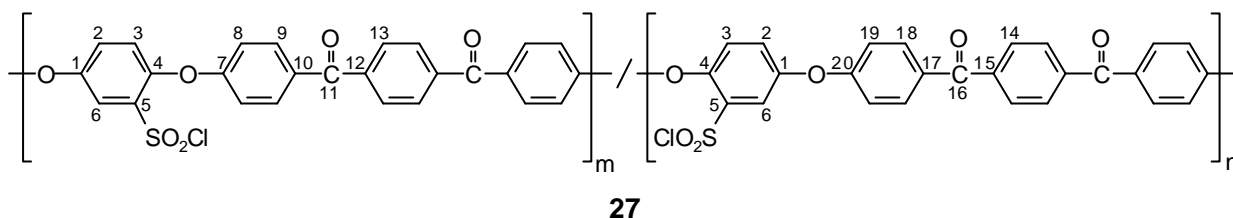
Die durch Schwefel-Elementaranalyse ermittelten Sulfonierungsgrade und die inh. Viskositäten der untersuchten Proben sind in Tab. 45 aufgelistet.

Tab. 45: Verlauf der Sulfonierung zu **47** in 98%iger Schwefelsäure bis 95°C

Proben-Nr.	Zeit		Temp. [°C]	Sulfonierungs-grad [%]	inh. Visk. (25°C) (H ₂ SO ₄ , 95%) [dl/g]
	[h]	[min]			
0	0	0		0	0.913
1	0.25	15	60	23.7	0.824
2	0.67	40	55	15.8	0.899
alles gelöst, Oleum-Zugabe					
3	0.83	50	70	89.2	0.702
4	1.08	65	85	108.7	0.657
5	1.33	80	95	166.8	nicht genug Substanz
6	1.67	100	95	> 200	- " -
7	2.00	120	95	konnte nicht aufgearbeitet werden	
8	2.50	150	95	-- " --	
9	3.25	195	95	-- " --	
10	3.67	220	95	-- " --	
11	4.50	270	95	-- " --	

6.3 PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**)

6.3.1 Synthese von PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**)



12.50 g (26.5 mmol) des sulfonierten PEEKKs (**26**) wurden in einem 2l-Dreihals-Rundkolben vorgelegt und 10 min mit Stickstoff gespült. Unter Rühren wurden 250 ml frisch destilliertes Thionylchlorid und 30 Tropfen DMF (wasserfrei) zugetropft. Dabei war eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Das Gemisch wurde 2 h unter sanftem Rückfluß gekocht, nochmals mit 150 ml Thionylchlorid versetzt und weitere 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Nach Zugabe von 400 ml Tetrachlorethan wurde am Wasserstrahlvakuum (Trockenflasche zwischengeschaltet) überschüssiges Thionylchlorid und Tetrachlorethan bis auf einen Rückstand von 200 - 250 ml abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurde die hellbeige, viskose Lösung in 2.5 l Diethylether eingerührt. Die farblosen Flocken wurden aus der milchigen Suspension abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Unter Stickstoff in einer Braunglasflasche kann **27** monatelang ohne sichtbare Veränderung oder Beeinflussung des Reaktionsverhaltens gelagert werden.

Ausbeute: 12.40 g (95 %) große, farblose Flocken.

DSC: kein Signal bis 250°C.

TG: von 150°C bis 190°C 4.4 % Gewichtsverlust, ab 290°C Zersetzung, bis 323°C 14 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 0.53$ dl/g.

IR (KBr): 3060, 3005 (arom. CH-Valenzschw.), 1659 (C=O-Valenzschw.), 1600, 1505, 1498, 1478 (arom. C=C-Valenzschw.), 1405, 1380 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1262, 1219 (C-O-C-Valenzschw.), 1175 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1055, 1020 (C-O-C-Valenzschw.), 873, 848, 761 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1310, 1158, 930, 675.

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 290 nm (4.51), 268 nm (3.87).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.04$ (d, ³J = 7.66 Hz; 2 H, H8), 7.14 (m; 3 H, H3, H19), 7.41 (dd, ²J = 19.73 Hz, ³J = 9.30 Hz; 1 H, H2), 7.66 (s; 1 H, H6), 7.80 (d, ³J = 8.91 Hz; 4 H, H9, H18), 7.90 (s; 4 H, H13, H14).

$(C_{26}H_{15}O_6SCl)_n$	$(490.92)_n$	Ber.	C 63.61	H 3.08
		Gef.	C 63.44	H 3.25

6.3.2 Herstellung eines Polymerfilmes aus **27**

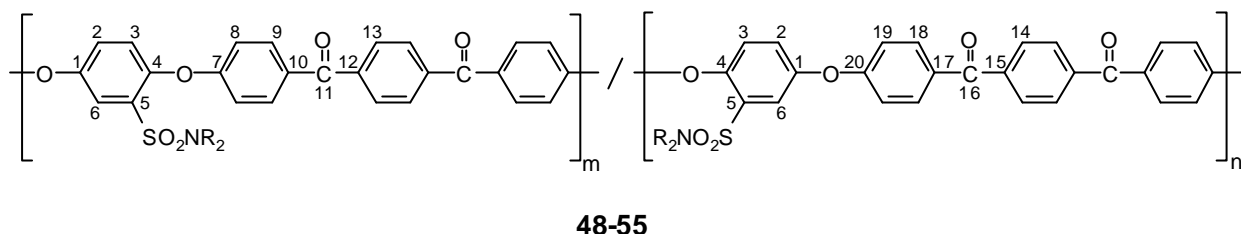
100 mg (0.204 mmol) **27** wurden unter Rühren in 10 ml $CHCl_3$ zu einer klaren farblosen Lösung gelöst und durch einen Wattefilter in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 5.6 cm gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 15 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm problemlos vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, farbloser, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 4.06 mg/cm^2 erhalten.

Nach etwa 4 Wochen Lagern an Luft trübte sich der Film langsam ein und wurde milchig, er blieb aber mechanisch stabil, biegsam und farblos.

Ca. ein Drittel des Filmes wurde direkt nach der Herstellung mit einer Schere ausgeschnitten und 5 min in einem Reagenzglas im Ölbad auf 200°C erhitzt, dabei zog sich der Film zusammen, warf Blasen und wurde beigefarben. Nach dem Abkühlen war er nicht mehr, wie das Ausgangsmaterial, in $CHCl_3$ löslich, selbst in 200°C heißem DMSO quoll er nur noch stark an.

6.4 PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide

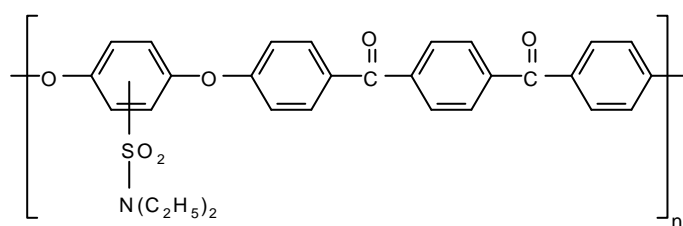
6.4.1 Allgemeine Synthese zur Herstellung der PEEKK-N,N-Dialkyl-sulfonamide **48 - 55**



1.50 (3.06 mmol) bis 1.60 g (3.26 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs (**27**) wurden unter einem Stickstoffstrom in 25 - 30 ml abs. Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 25 - 70 mmol des sekundären Amins zugetropft, flüssige Amine pur (es wurde mit 10 ml CHCl₃ nachgespült), feste Amine in 10 ml Chloroform gelöst. Nach ca. 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die Reaktionsgemische langsam in 750 ml Methanol eingegossen. Nach dem Absaugen wurden die flockigen Produkte in 600 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Die Produkte wurden bei ca. 80°C im Vakuum getrocknet.

Die Flocken nehmen meist ein sehr großes Volumen ein und laden sich teilweise statisch auf.

6.4.2 PEEKK-N,N-Diethyl-sulfonamid (**48**)



1.50 g (3.06 mmol) **27** in 25 ml CHCl₃ ergaben mit 6.0 ml (4.23 g, 57.8 mmol) Diethylamin das PEEKK-N,N-Diethyl-sulfonamid (**48**).

Ausbeute: 1.19 g (74 %) hellgelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: T_g 164.4°C; 2. Aufheizen: T_g 168.7°C; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 290°C, ab 290°C Zersetzung, bis 323°C 4.1 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl₃, 0.5 g/dl, 20°C): η_{inh.} = 0.55 dl/g.

IR (KBr): 3700 - 3200 (H₂O aus KBr), 3100, 3070, 3042 (arom. CH-Valenzschw.), 2980, 2940, 2880 (aliph. CH-Valenzschw.), 1655 (C=O-Valenzschw.), 1597, 1499 (arom. C=C-Valenzschw.), 1472 (CH-Deformschw.), 1400, 1350, 1322 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1252, 1221 (C-O-C-Valenzschw.), 1148 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1053, 1015 (C-O-C-Valenzschw.), 869, 840 (arom. CH-Deformschw.), 718 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1305, 1189, 1166, 975, 785, 751, 694, 630.

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) 301 nm (4.82), 267 nm (4.73), 227 nm (4.27).

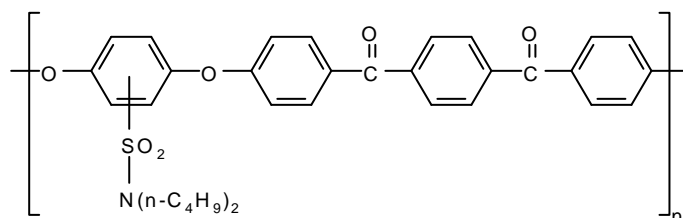
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.15 (s; 6 H, 2 CH₃), 3.37 (m; 4 H, 2 CH₂), 7.10 (m; 4 H, H2, H3, H8), 7.26 (m; 2 H, H19), 7.63 (s; 1 H, H6), 7.79 (s; 4 H, H9, H18), 7.87 (s; 4 H, H13, H14).

¹³C-¹H-NMR (d₆-DMSO, 62.896 MHz): δ = 14.22 (2 C, CH₃), 41.83 (2 C, N-CH₂), 117.33 (2 C, C-8), 117.67 (2 C, C-19), 118.66 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoziert: 4 C, C-2, C-3), 122.31 (1 C, C-6), 122.75 (1 C, C-3), 125.26 (1 C, C-2), 129.19 (2 C, C-14), 129.41 (2 C, C-13), 129.66, 129.97 (1 C, C-17), 132.00 (1 C, C-10), 132.11 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.24 (2 C, C-9), 132.54 (2 C, C-18), 134.75 (1 C, C-5), 140.49, 140.54, 140.58, 140.63 (2 C, C-12, C-15), 148.84 (1 C, C-4), 151.39 (1 C, C-1), 160.64 (1 C, C-20), 160.80 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.93 (1 C, C-7), 194.32, 194.35 (2 C, C-11, C-16).

(C ₃₀ H ₂₅ NO ₆ S) _n	(527.60) _n	Ber.	C 68.30	H 4.77	N 2.65
		Gef.	C 68.05	H 4.62	N 2.89

100 mg (0.190 mmol) **48** wurden unter Rühren in 10 ml CHCl₃ zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale (Ø = 5.6 cm) gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 15 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 4.06 mg/cm² erhalten.

6.4.3 PEEKK-N,N-Di-n-butyl-sulfonamid (**49**)



49

1.60 g (3.26 mmol) **27** in 25 ml CHCl₃ ergaben mit 8.0 ml (6.14 g, 47.5 mmol) Di-n-butylamin das PEEKK-N,N-Di-n-butyl-sulfonamid (**49**).

Ausbeute: 1.64 g (86 %) hellgelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: T_g 128.6°C; 2. Aufheizen: T_g 137.6°C; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 270°C, ab 270°C Zersetzung, bis 323°C 7.2 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh.}} = 0.75$ dl/g.

IR (KBr): 3500 - 3300 (H_2O aus KBr), 3058, 3021 (arom. CH-Valenzschw.), 2945, 2920, 2860 (aliph. CH-Valenzschw.), 1645 (C=O-Valenzschw.), 1584, 1482 (arom. C=C-Valenzschw.), 1460 (CH-Deformschw.), 1404, 1389, 1328 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1263, 1243, 1213 (C-O-C-Valenzschw.), 1157, 1141 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1046, 1015 (C-O-C-Valenzschw.), 859, 831 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1294, 1178, 916, 745, 687.

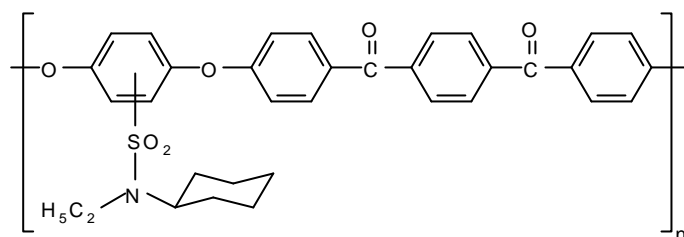
UV (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 301 nm (4.60), 268 nm (4.51), 229 nm (3.96).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 7.22$ Hz; 6 H, 2 CH_3), 1.27 (qt, $^3J = 7.28$ Hz, $^3J = 7.38$ Hz; 4 H, 2 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.51 (tt, $^3J = 7.17$ Hz, $^3J = 7.33$ Hz; 4 H, N($\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)₂), 3.37 (t, $^3J = 7.45$ Hz; 4 H, N(-CH_2)₂), 7.07 (m; 2 H, H8), 7.10 (m; 1 H, H3), 7.13 (d, $^3J = 3.88$ Hz; 1 H, H2), 7.26 (m; 2 H, H19), 7.31 (d, $^4J = 2.42$ Hz; 1 H, H6), 7.80 (d, $^3J = 2.51$ Hz; 4 H, H9, H18), 7.87 (s; 4 H, H13, H14).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): $\delta = 13.55$ (2 C, CH_3), 19.75 (2 C, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 30.52 (2 C, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 47.47 (2 C, N(-CH_2)₂), 117.29 (2 C, C-8), 117.57 (2 C, C-19), 118.65 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 122.41 (1 C, C-6), 122.80 (1 C, C-3), 125.25 (1 C, C-2), 129.39 (4 C, C-13, C-14), 129.49 (1 C, C-17), 131.99 (1 C, C-10), 132.18 (2 C, C-9), 132.55 (2 C, C-18), 132.68 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 134.67 (1 C, C-5), 140.51, 140.55, 140.58, 140.61 (2 C, C-12, C-15), 148.78 (1 C, C-4), 151.40 (1 C, C-1), 160.65 (1 C, C-20), 160.68 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.97 (1 C, C-7), 194.30 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NO}_6\text{S})_n$	$(583.71)_n$	Ber.	C 69.96	H 5.70	N 2.40
		Gef.	C 70.16	H 5.71	N 2.17

400 mg (0.685 mmol) **49** wurden unter Rühren in 10 ml CHCl_3 zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 9.5$ cm) gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 17 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 5.65 mg/cm² erhalten.

6.4.4 PEEKK-N-Cyclohexyl-N-ethyl-sulfonamid (**50**)**50**

1.60 g (3.26 mmol) **27** in 25 ml CHCl_3 ergaben mit 8.0 ml (6.80 g, 53.0 mmol) Cyclohexyl-ethylamin das PEEKK-N-Cyclohexyl-N-ethyl-sulfonamid (**50**).

Ausbeute: 1.64 g (86 %) hellgelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: T_g 170.4°C; 2. Aufheizen: T_g 166.0 °C; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 250°C, ab 250°C Zersetzung, bis 323°C 14.2 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh.}} = 0.66$ dl/g.

IR (KBr): 3060, 3008 (arom. CH-Valenzschw.), 2960, 2923, 2845 (aliph. CH-Valenzschw.), 1647 (C=O-Valenzschw.), 1587, 1491, 1485 (arom. C=C-Valenzschw.), 1461 (CH-Deformschw.), 1405, 1391, 1323 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1266, 1243, 1206 (C-O-C-Valenzschw.), 1157, 1142 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1047, 1004 (C-O-C-Valenzschw.), 860, 840 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1298, 1179, 918, 748, 660.

UV (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 302 nm (4.58), 268 nm (4.49), 231 nm (4.13).

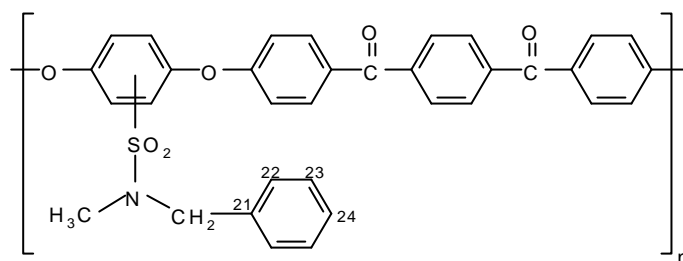
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1.08$ (t, $^3J = 11.41$ Hz; 2 H, N-CH(-CH $_2$ -CH $_2$ -)CH $_3$), 1.19 (q, $^3J = 6.96$ Hz; 3 H, N-CH $_2$ -CH $_3$), 1.44 (t, $^3J = 10.38$ Hz; 4 H, N-CH(-CH $_2$ -CH $_2$ -) $_2$ CH $_2$), 1.62 (t, $^3J = 10.70$ Hz; 4 H, N-CH(-CH $_2$ -CH $_2$ -) $_2$ CH $_2$), 3.33 (t, $^3J = 6.79$ Hz; 2 H, N-CH $_2$ -CH $_3$), 3.72 (t, $^3J = 11.30$ Hz; 1 H, N-CH), 7.07 (d, $^3J = 8.79$ Hz; 2 H, H8), 7.10 (m; 1 H, H3), 7.13 (d, $^3J = 3.94$ Hz; 1 H, H2), 7.26 (m; 2 H, H19), 7.29 (d, $^4J = 2.70$ Hz; 1 H, H6), 7.81 (d, $^3J = 2.69$ Hz; 4 H, H9, H18), 7.89 (s; 4 H, H13, H14).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): $\delta = 17.57$ (1 C, CH $_3$), 25.20 (1 C, N-CH(-CH $_2$ -CH $_2$ -) $_2$ CH $_2$), 26.03 (2 C, N-CH(-CH $_2$ -CH $_2$ -) $_2$ CH $_2$), 32.15 (1 C, N-CH(-CH $_2$ -CH $_2$ -) $_2$ CH $_2$), 38.58 (1 C, N-CH $_2$ -CH $_3$), 57.93 (1 C, N-CH(-CH $_2$ -CH $_2$ -) $_2$ CH $_2$), 117.25 (2 C, C-8), 117.70 (2 C, C-19), 118.65 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 122.30 (1 C, C-6), 122.77 (1 C, C-3), 125.30 (1 C, C-2), 129.42 (6 C, C-13, C-14, C-17), 131.94 (1 C, C-10), 132.24 (2 C, C-9), 132.57 (2 C, C-18), 132.59 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 135.66 (1 C, C-5), 140.53, 140.56, 140.60, 140.63 (2 C, C-12, C-15), 148.89 (2 C, C-4), 151.31 (1 C, C-1), 160.69 (1 C, C-20), 160.71 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 161.09 (1 C, C-7), 194.37 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{S})_n$	$(581.69)_n$	Ber.	C 70.20	H 5.37	N 2.41
		Gef.	C 69.98	H 5.71	N 2.48

100 mg (0.172 mmol) **50** wurden unter Rühren in 10 ml CHCl_3 zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 5.6$ cm) gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 13 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 4.06 mg/cm^2 erhalten.

6.4.5 PEEKK-N-Benzyl-N-methyl-sulfonamid (**51**)



51

1.60 g (3.26 mmol) **27** in 30 ml CHCl_3 ergaben mit 7.0 ml (6.58 g, 54.0 mmol) Benzyl-methylamin das PEEKK-N-Benzyl-N-methyl-sulfonamid (**51**).

Ausbeute: 1.58 g (84 %) blaßgelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: T_g 151.0°C; 2. Aufheizen: T_g 158.8 °C; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 280°C, ab 280°C Zersetzung, bis 343°C 16.3 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh.}} = 0.85 \text{ dl/g}$.

IR (KBr): 3051, 3008 (arom. CH-Valenzschw.), 2905, 2845 (aliph. CH-Valenzschw.), 1645 (C=O-Valenzschw.), 1586, 1487 (arom. C=C-Valenzschw.), 1462 (CH-Deformschw.), 1404, 1390, 1330 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1263, 1244, 1214 (C-O-C-Valenzschw.), 1156, 1145 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1047, 1004 (C-O-C-Valenzschw.), 860, 832 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1295, 1181, 1069, 980, 917, 746, 689, 656.

UV (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 301 nm (4.67), 268 nm (4.59), 228 nm (4.10).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 2.80$ (s; 3 H, N- CH_3), 4.41 (s; 2 H, N- CH_2), 7.09 (m; 2 H, H8), 7.12 (m; 1 H, H3), 7.14 (s; 1 H, H2), 7.26 (m; 2 H, H19), 7.31 (m; 5 H, H22, H23, H24), 7.34 (m; 1 H, H6), 7.83 (d, $^3J = 2.85 \text{ Hz}$; 4 H, H9, H18), 7.88 (s; 4 H, H13, H14).

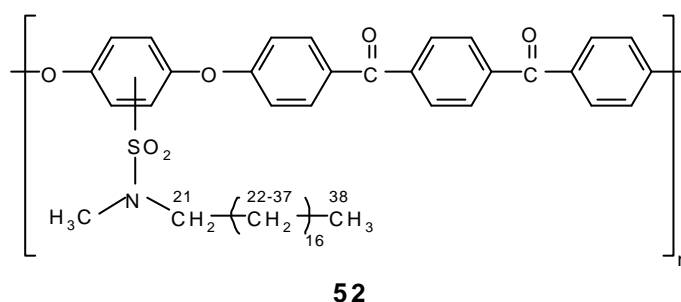
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): $\delta = 34.21$ (1 C, CH_3), 53.96 (1 C, CH_2), 117.43 (2 C, C-8), 117.70 (2 C, C-19), 118.65 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 122.57 (1 C, C-6), 122.85 (1 C, C-3), 125.53 (1 C, C-2), 127.83 (1 C, C-24), 128.11 (2 C, C-23), 128.54 (2 C, C-22), 129.41 (6 C, C-13, C-14), 129.80 (1 C, C-17), 132.08 (1 C, C-10), 132.35 (2 C, C-9), 132.52 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.57 (1 C, C-21), 132.61 (2 C, C-18), 135.56 (1 C, C-5), 140.44, 140.50, 140.56, 140.61 (2 C, C-12, C-15), 149.00 (1 C, C-

4), 151.58 (1 C, C-1), 160.55 (1 C, C-20), 160.58 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.79 (1 C, C-7), 194.29, 194.32 (2 C, C-11, C-16).

$(C_{34}H_{25}NO_6S)_n$	$(575.64)_n$	Ber.	C 70.94	H 4.38	N 2.43
		Gef.	C 70.65	H 4.24	N 2.45

100 mg (0.174 mmol) **51** wurden unter Rühren in 10 ml $CHCl_3$ zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 9.5$ cm) gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 15 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm² erhalten.

6.4.6 PEEKK-N-Methyl-N-octadecyl-sulfonamid (**52**)



1.60 g (3.26 mmol) **27** in 30 ml $CHCl_3$ ergaben mit 7.0 g (24.7 mmol) Methyl-octadecylamin das PEEKK-N-Methyl-N-octadecyl-sulfonamid (**52**).

Ausbeute: 1.36 g (56 %) blaßgelbe, grobe Flocken, die etwas zusammenbacken.

DSC: 1. Aufheizen: Schmp $89.9^\circ C$; 2. Aufheizen: T_g $78.1^\circ C$; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis $280^\circ C$, ab $280^\circ C$ Zersetzung, bis $323^\circ C$ 3.1 % Gewichtsverlust.

Viskosität ($CHCl_3$, 0.5 g/dl, $20^\circ C$): $\eta_{inh.} = 0.96$ dl/g.

IR (KBr): 3050, 3005 (arom. CH-Valenzschw.), 2908, 2835 (aliph. CH-Valenzschw.), 1647 (C=O-Valenzschw.), 1588, 1487 (arom. C=C-Valenzschw.), 1463 (CH-Deformschw.), 1404, 1391, 1330 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1264, 1243, 1214 (C-O-C-Valenzschw.), 1158, 1143 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1046, 1010 (C-O-C-Valenzschw.), 860, 832 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1296, 1180, 1070, 960, 914, 745, 683, 657.

UV ($CHCl_3$): λ_{max} (log ϵ) 300 nm (4.62), 268 nm (4.54), 231 nm (3.99).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 0.86$ (m; 3 H, CH_3), 1.23 (m; 28 H, 14 CH_2), 1.55 (m; 2 H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.90 (m; 2 H, N- CH_2 - CH_2), 3.19 (m; 2 H, N- CH_2), 7.08 (m; 2 H,

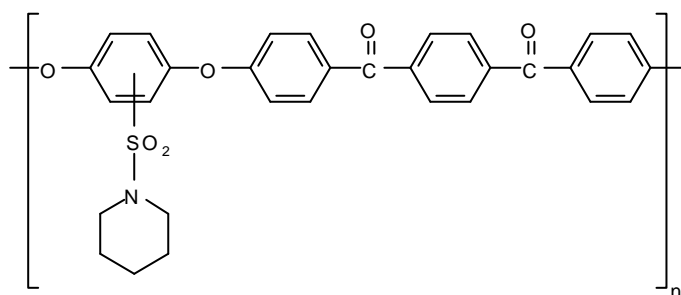
H8), 7.11 (m; 2 H, H2, H3), 7.27 (m; 3 H, H6, H19), 7.79 (m; 4 H, H9, H18), 7.88 (s; 4 H, H13, H14).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): δ = 13.99 (1 C, CH_3), 22.54 (1 C, C-37), 26.38 (1 C, C-36), 27.77 (1 C, C-35), 29.15 (1 C, C-34), 29.20 (1 C, C-33), 29.39 (1 C, C-32), 29.45 (1 C, C-31), 29.50 (3 C, C-28-30), 29.54 (4 C, C-24-27), 31.76 (1 C, C-23), 34.41 (1 C, C-22), 50.10 (1 C, N- CH_2), 117.39 (2 C, C-8), 117.58 (2 C, C-19), 118.67 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 122.92 (1 C, C-6), 122.94 (1 C, C-3), 125.34 (1 C, C-2), 129.44 (6 C, C-13, C-14, C-17), 132.05 (1 C, C-10), 132.18 (2 C, C-9), 132.42 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.57 (2 C, C-18), 133.28 (1 C, C-5), 140.51, 140.55, 140.62 (2 C, C-12, C-15), 148.83 (1 C, C-4), 151.52 (1 C, C-1), 160.73 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.86 (2 C, C-7, C-20), 194.35 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{NO}_6\text{S})_n$	(738.00) $_n$	Ber.	C 73.24	H 7.51	N 1.90
		Gef.	C 73.09	H 7.37	N 1.89

100 mg (0.136 mmol) **52** wurden unter Rühren in 10 ml CHCl_3 zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 9.5$ cm) gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 16 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm^2 erhalten.

6.4.7 PEEKK-N-Piperidyl-sulfonamid (**53**)



53

1.50 g (3.06 mmol) **27** in 25 ml CHCl_3 ergaben mit 6.0 ml (5.16 g, 60.6 mmol) Piperidin das PEEKK-N-Piperidyl-sulfonamid (**53**).

Ausbeute: 1.27 g (77 %) blaßgelbe, feine Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal; 2. Aufheizen: kein Signal; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 280°C , ab 280°C Zersetzung, bis 323°C 6.7 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh.}} = 0.40 \text{ dl/g}$.

IR (KBr): 3300 - 3200 (H₂O aus KBr), 3069, 3040 (arom. CH-Valenzschw.), 2940, 2860 (aliph. CH-Valenzschw.), 1655 (C=O-Valenzschw.), 1596, 1489 (arom. C=C-Valenzschw.), 1472 (CH-Deformschw.), 1401, 1360, 1309 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1255, 1228 (C-O-C-Valenzschw.), 1150, 1111 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1060, 1015 (C-O-C-Valenzschw.), 869, 840 (arom. CH-Deformschw.), 724 (CH₂-Rocking), weitere intensive Banden bei 1280, 1193, 1170, 1000, 925, 785, 752, 695, 630.

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) 301 nm (4.49), 267 nm (4.42), 228 nm (3.89).

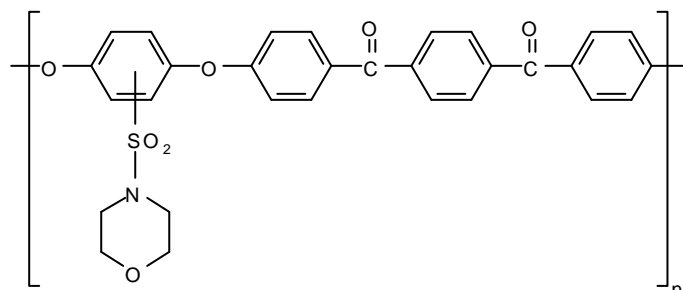
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.60 (m; 6 H, 3 CH₂), 3.27 (s; 4 H, N(-CH₂)₂), 7.08 (m; 1 H, H8), 7.10 (m; 1 H, H3), 7.16 (m; 1 H, H2), 7.28 (m; 2 H, H19), 7.63 (s; 1 H, H6), 7.79 (m; 4 H, H9, H18), 7.88 (s; 4 H, H13, H14).

¹³C-¹H-NMR (d₆-DMSO, 62.896 MHz): δ = 23.60 (1 C, N(-CH₂-CH₂)₂CH₂), 25.51 (1 C, N(-CH₂-CH₂)₂CH₂), 46.67 (1 C, N(-CH₂-CH₂)₂CH₂), 117.35 (2 C, C-8), 117.47 (2 C, C-19), 118.68 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 122.47 (1 C, C-6), 123.40 (1 C, C-3), 125.40 (1 C, C-2), 129.23 (2 C, C-14), 129.43 (2 C, C-13), 129.67 (1 C, C-17), 132.03 (1 C, C-10), 132.53 (2 C, C-9, Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.62 (2 C, C-18), 132.77 (1 C, C-5), 140.59 (2 C, C-12, C-15), 148.78 (1 C, C-4), 151.70 (1 C, C-1), 161.00 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.80 (2 C, C-7, C-20), 194.37 (2 C, C-11, C-16).

(C ₃₁ H ₂₅ NO ₆ S) _n	(539.61) _n	Ber.	C 69.00	H 4.67	N 2.60
		Gef.	C 68.73	H 4.82	N 2.55

100 mg (0.185 mmol) **53** wurden unter Rühren in 10 ml CHCl₃ zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale (Ø = 9.5 cm) gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 15 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm² erhalten.

6.4.8 PEEKK-N-Morpholinyl-sulfonamid (**54**)



1.60 g (3.26 mmol) **27** in 25 ml CHCl_3 ergaben mit 6.0 ml (6.00 g, 68.8 mmol) Morpholin das PEEKK-N-Morpholinyl-sulfonamid (**54**).

Ausbeute: 1.44 g (82 %) blaßgelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal; 2. Aufheizen: kein Signal; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 280°C, ab 280°C Zersetzung, bis 323°C 8.9 % Gewichtsverlust.

Viskosität (CHCl_3 , 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh.}} = 0.76$ dl/g.

IR (KBr): 3700 - 3200 (H_2O aus KBr), 3100, 3080, 3050 (arom. CH-Valenzschw.), 2975, 2935, 2905, 2865 (aliph. CH-Valenzschw.), 1655 (C=O-Valenzschw.), 1597, 1497 (arom. C=C-Valenzschw.), 1474 (CH-Deformschw.), 1402, 1349, 1308 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1260, 1225 (C-O-C-Valenzschw.), 1156, 1115 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1078, 1017 (C-O-C-Valenzschw.), 872, 849 (arom. CH-Deformschw.), 733 (CH_2 -Rocking), weitere intensive Banden bei 1193, 1170, 1000, 955, 925, 788, 754, 699, 632.

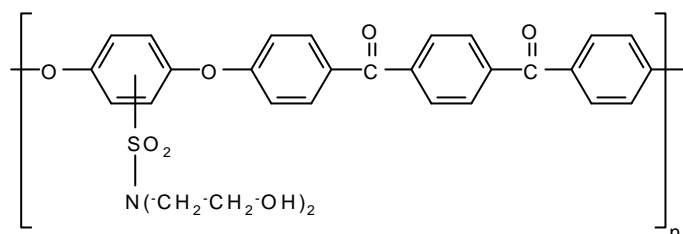
UV (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 301 nm (4.56), 269 nm (4.48), 227 nm (3.97).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 3.30$ (m; 4 H, N(- CH_2) $_2$), 3.72 (m; 4 H, O(- CH_2) $_2$), 7.09 (dd, $^3J = 8.58$ Hz, $^4J = 2.33$ Hz; 2 H, H8), 7.16 (d, $^3J = 8.84$ Hz; 1 H, H3), 7.28 (d, $^3J = 8.77$ Hz; 1 H, H2), 7.33 (dd, $^3J = 8.84$ Hz, $^4J = 2.77$ Hz; 2 H, H19), 7.73 (d, $^4J = 2.65$ Hz; 1 H, H6), 7.86 (m; 4 H, H9, H18), 7.90 (s; 4 H, H13, H14).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): $\delta = 45.82$ (1 C, N(- CH_2 - CH_2) $_2$ O), 66.37 (1 C, N(- CH_2 - CH_2) $_2$ O), 117.47 (2 C, C-8), 117.51 (2 C, C-19), 118.64 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 122.47 (1 C, C-6), 123.32 (1 C, C-3), 125.76 (1 C, C-2), 129.39 (3 C, C-13, C-14, C-17), 132.21 (1 C, C-10), 132.26 (1 C, C-5), 132.53 (2 C, C-9, Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.59 (2 C, C-18), 140.49, 140.53 (2 C, C-12, C-15), 148.96 (1 C, C-4), 151.78 (1 C, C-1), 169.95 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.60 (1 C, C-20), 160.65 (1 C, C-7), 194.20, 194.24 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_7\text{S})_n$	$(541.58)_n$	Ber.	C 66.53	H 4.28	N 2.59
		Gef.	C 66.51	H 4.22	N 2.28

100 mg (0.185 mmol) **54** wurden unter Rühren in 10 ml CHCl_3 zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 5.6$ cm) gegeben. Im Abzug wurde die Lösung innerhalb von 19 h bei Raumtemperatur eingetrocknet. Durch die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 4.06 mg/cm 2 erhalten.

6.4.9 PEEKK-N,N-Diethanol-sulfonamid (**55**)**55**

1.60 g (3.26 mmol) **27** in 30 ml CHCl_3 ergaben mit 6.0 ml (6.60 g, 63.0 mmol) Diethanolamin das PEEKK-N,N-Diethanol-sulfonamid (**55**).

Ausbeute: 1.71 g (94 %) blaßgelbe, grobe Flocken, die etwas zusammenbacken.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal; 2. Aufheizen: kein Signal; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 250°C, ab 250°C Zersetzung, bis 323°C 19.7 % Gewichtsverlust.

Viskosität (DMSO, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{\text{inh.}} = 0.86$ dl/g.

IR (KBr): 3700 - 3100 (OH-Valenzschw.), 3053, 3001 (arom. CH-Valenzschw.), 2975, 2927, 2872 (aliph. CH-Valenzschw.), 1645, 1638 (C=O-Valenzschw.), 1588, 1492, 1487 (arom. C=C-Valenzschw.), 1460 (CH-Deformschw.), 1407, 1393, 1325 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1265, 1245, 1213 (C-O-C-Valenzschw.), 1156, 1145 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1047, 1010 (C-O-C-Valenzschw.), 860, 835 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1299, 1181, 1105, 1070, 987, 946, 917, 745, 686, 657.

UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$ 301 nm (4.45), 271 nm (4.37), 249 nm (3.95).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 2.50$ (m; 4 H, $\text{N}(-\text{CH}_2)_2$), 3.36 (m; 4 H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 7.24 (m; 6 H, H2, H3, H8, H19), 7.52 (m; 1 H, H6), 7.64 (m; 4 H, H9, H18), 7.88 (s; 4 H, H13, H14).

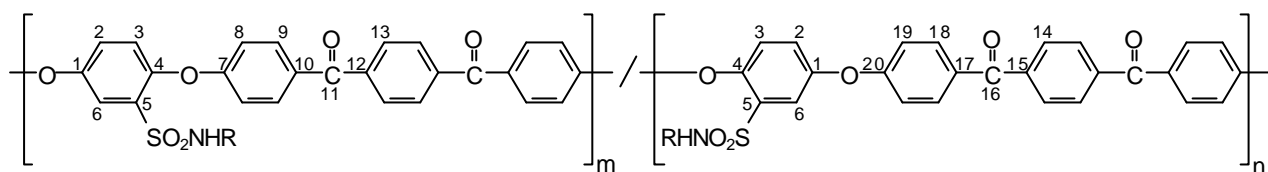
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): $\delta = 50.63$ (2 C, $\text{N}(-\text{CH}_2)_2$), 59.71 (2 C, CH_2-OH), 117.57 (2 C, C-8), 117.89 (2 C, C-19), 118.87 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 121.81 (1 C, C-6), 123.79 (1 C, C-3), 126.25 (1 C, C-2), 129.19 (2 C, C-14), 129.42 (2 C, C-13), 129.82 (2 C, C-17), 132.05 (1 C, C-10), 132.19 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.60 (2 C, C-9), 132.66 (2 C, C-18), 133.52 (1 C, C-5), 140.10, 140.15, 140.28 (2 C, C-12, C-15), 148.64 (1 C, C-4), 150.92 (1 C, C-1), 160.46 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.55 (1 C, C-20), 160.97 (1 C, C-7), 193.98, 194.36 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_8\text{S})_n$	$(559.60)_n$	Ber.	C 64.39	H 4.50	N 2.50
		Gef.	C 63.58	H 4.93	N 3.01

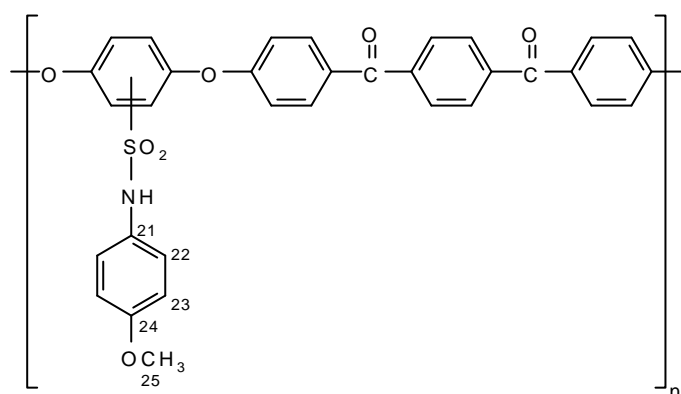
20 mg (0.036 mmol) **55** wurden unter Rühren in 5 ml DMF zu einer klaren, blaßgelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 4.7$ cm) gegeben. Im Trockenschrank bei 60°C wurde die Lösung innerhalb von 6 h eingetrocknet. Durch die Zu-

gabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, blaßgelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.15 mg/cm^2 erhalten.

6.5 PEEKK-N-Aryl-sulfonamide **56 - 58**

**56-58**

6.5.1 PEEKK-N-(4'-Methoxy)-sulfonanilid (**56**)

**56**

1.45 g (2.95 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs (**27**) wurden unter einem Stickstoffstrom in 30 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 2.00 g (16.24 mmol) p-Anisidin, in 5 ml Chloroform gelöst, innerhalb von 10 min zugetropft. Nach ca. 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung langsam in 750 ml Methanol eingerührt. Die abgesaugten beigen Flocken wurden erneut in 25 ml DMF gelöst und in 500 ml Methanol ausgefällt. Nach dem Absaugen wurden die feinen, fleischfarbenen Flocken in 600 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Das PEEKK-N-(4'-Methoxy)-sulfonanilid (**56**) wurde bei ca. 80°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.72 g (42 %) fleischfarbene, feine Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: T_g 180.6°C; 2. Aufheizen: T_g 180.7°C.

TG: kein Signal bis 230°C, von 230°C bis 270°C 5.1 % Gewichtsverlust, ab 310°C weitere Zersetzung.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 0.75$ dl/g.

IR (KBr): 3700 - 3370 (H₂O aus KBr), 3370 - 3120 (NH-Valenzschw.), 3055, 3023 (arom. CH-Valenzschw.), 2920, 2822 (aliph. CH-Valenzschw.), 1651 (C=O-Valenzschw.), 1590, 1501 (arom. C=C-Valenzschw.), 1469 (CH-Deformschw.), 1397, 1370, 1334 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1250, 1215 (C-O-C-Valenzschw.), 1152 (symm. SO₂-Stretchschw.),

1051, 1026, 1010 (C-O-C-Valenzschw.), 864, 834 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1300, 1156, 920, 782, 749, 690.

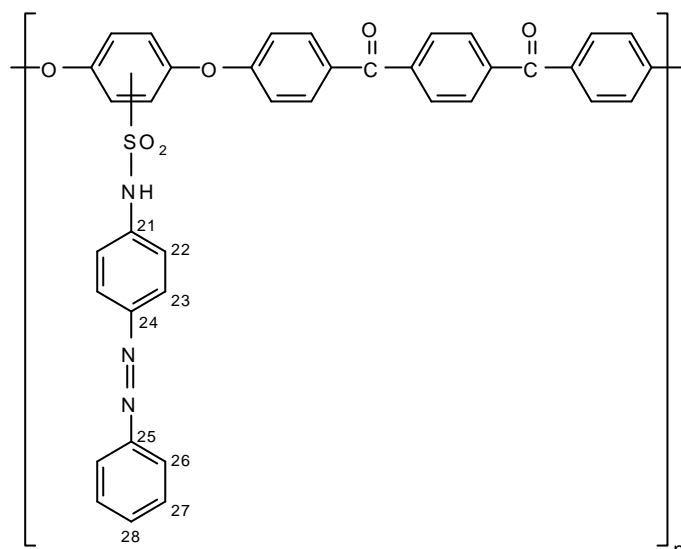
UV (THF): $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$ 296 nm (4.22), 260 nm (4.24).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 3.68 (s; 3 H, OCH_3), 6.90 (d, 3J = 8.47 Hz; 2 H, H23), 7.07 (d, 3J = 4.45 Hz; 1 H, H3), 7.10 (m; 2 H, H8), 7.12 (d, 3J = 5.23 Hz; 1 H, H2), 7.27 (d, 3J = 8.33 Hz; 2 H, H19), 7.37 (d, 3J = 7.65 Hz; 2 H, H22), 7.54 (d, 3J = 7.41 Hz; 2 H, H9), 7.60 (d, 4J = 2.74 Hz; 1 H, H6), 7.89 (s; 2 H, H18), 7.95 (s; 4 H, H13, H14), 10.23 (s; 1 H, NH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): δ = 55.18 (1 C, OCH_3), 114.39 (2 C, C-23), 117.27 (2 C, C-8), 117.46 (2 C, C-19), 118.37 (2 C, C-22), 118.99 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 123.71 (1 C, C-6), 124.57 (1 C, C-3), 129.40 (1 C, C-2), 129.51 (4 C, C-13, C-14), 129.65 (1 C, C-17), 131.56 (1 C, C-10), 131.76 (1 C, C-21), 132.20 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.37 (2 C, C-9), 132.65 (2 C, C-18), 132.73 (1 C, C-5), 140.09, 140.20, 140.33, 140.44 (2 C, C-12, C-15), 149.05 (1 C, C-4), 150.95 (1 C, C-1), 156.77 (1 C, C-24), 160.57 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.94 (1 C, C-20), 162.84 (1 C, C-7), 194.08, 194.13 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{NO}_7\text{S})_n$	$(577.61)_n$	Ber.	C 68.62	H 4.01	N 2.42
		Gef.	C 67.54	H 3.91	N 1.61

100 mg (0.173 mmol) **56** wurden unter Rühren in 10 ml DMF zu einer klaren, farblosen Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale (\varnothing = 7.0 cm) gegeben. Im Trockenschrank bei ca. 50°C wurde die Lösung innerhalb von 15 h eingetrocknet. Die Zugabe von Wasser in die abgekühlte Petrischale löste den Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, farbloser, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 2.60 mg/cm² erhalten.

6.5.2 PEEKK-N-Azobenzol-4'-sulfonamid (**57**)**57**

1.60 g (3.26 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs (**27**) wurden unter einem Stickstoffstrom in 30 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 2.60 g (13.18 mmol) 4-Aminoazobenzol, in 5 ml Chloroform gelöst, innerhalb von 10 min zugegeben. Nach ca. 15 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung langsam in 750 ml Methanol eingerührt. Die abgesaugten roten Flocken wurden erneut in 25 ml DMF gelöst und in 500 ml Methanol ausgefällt. Nach dem Absaugen wurden die feinen, orangen Flocken in 600 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Das PEEKK-N-Azobenzol-4'-sulfonamid (**57**) wurde bei ca. 85°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.08 g (51 %) orange, grobe Flocken, die sich bei Lichteinfluß außen tiefrot färben, das Innere bleibt orange, sie laden sich statisch auf.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal; 2. Aufheizen: kein Signal.

TG: von 210°C bis 240°C 7.6 % Gewichtsverlust, ab 310°C weitere Zersetzung, bis 390°C 21.75 % Gewichtsverlust.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 1.42$ dl/g.

IR (KBr): 3700 - 3260 (H₂O aus KBr), 3220 - 3120 (NH-Valenzschw.), 3053, 3029 (arom. CH-Valenzschw.), 1651 (C=O-Valenzschw.), 1590, 1489 (arom. C=C-Valenzschw.), 1468 (CH-Deformschw.), 1401, 1353, 1319 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1252, 1219 (C-O-C-Valenzschw.), 1162, 1149 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1073, 1049, 1011 (C-O-C-Valenzschw.), 864, 839 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 920, 782, 749, 689.

UV (DMF): λ_{max} (log ϵ) 412 (357), 302 nm (4.22), 270 nm (4.12).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.12$ (d, ³J = 8.27 Hz; 4 H, H2, H3), 7.20 (m; 2 H, H27), 7.25 (m; 2 H, H8), 7.28 (m; 2 H, H22), 7.33 (d, ³J = 10.55 Hz; 2 H, H19), 7.45 (d, ³J =

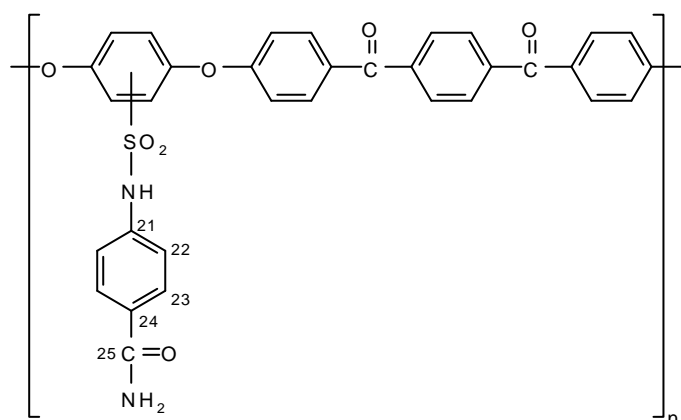
8.51 Hz; 2 H, H9), 7.62 (m; 1 H, H6), 7.64 (m; 1 H, H28), 7.91 (s; 2 H, H18), 7.95 (s; 6 H, H13, H14, H23), 8.01 (s; 2 H, H26).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): δ = 117.25 (2 C, C-8), 117.48 (2 C, C-19), 118.98 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 120.17 (2 C, C-22), 122.02 (2 C, C-26), 122.26 (1 C, C-6), 122.53 (2 C, C-23), 124.14 (1 C, C-3), 124.86 (2 C, C-27), 129.35 (1 C, C-2), 129.47 (2 C, C-14), 129.55 (2 C, C-13), 130.20 (1 C, C-17), 130.21 (1 C, C-28), 131.26 (1 C, C-10), 132.19 (2 C, C-9), 132.32 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.69 (3 C, C-5, C-18), 140.20, 140.34, 140.48, 140.61 (2 C, C-12, C-15), 141.93 (2 C, C-21, C-24), 149.04 (1 C, C-4), 150.97 (1 C, C-1), 151.30 (1 C, C-25), 159.64 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 161.43 (1 C, C-20), 162.75 (1 C, C-7), 194.06, 194.12 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6\text{S})_n$	$(651.69)_n$	Ber.	C 70.03	H 3.87	N 6.45
		Gef.	C 66.76	H 3.66	N 2.50

100 mg (0.153 mmol) **57** wurden unter Rühren in 5 ml CHCl_3 und 5 ml DMF zu einer klaren, tiefroten Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 7.0$ cm) gegeben. Im Trockenschrank bei ca. 50°C wurde die Lösung innerhalb von 17 h eingetrocknet. Die Zugabe von Wasser in die abgekühlte Petrischale löste den Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, intensiv rot gefärbter, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 2.60 mg/cm^2 erhalten.

6.5.3 PEEKK-N-(4'-Carbamoyl)-sulfonanilid (**58**)



58

1.52 g (3.10 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs **27** wurden unter einem Stickstoffstrom in 15 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 2.04 g (15.00 mmol) 4-Aminobenzamid, in 10 ml DMF gelöst, innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde sofort trübe und es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der im Laufe der Reaktionszeit zusammenklumpte. Nach ca. 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde

die Reaktionsmischung langsam in 200 ml Methanol eingerührt und kurz zum Sieden erhitzt. Das abgesaugte Rohprodukt wurde in 15 ml DMF gelöst und in 200 ml Methanol ausgefällt. Die Mischung wurde wiederum zum Sieden erhitzt, das beige Produkt heiß abgesaugt und nochmals in 100 ml Methanol/Aceton zum Sieden erhitzt, um überschüssiges 4-Aminobenzamid vollständig vom Produkt zu trennen. Nach dem Absaugen wurden die groben, beigen Flocken in 600 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Das PEEKK-N-(4'-Carbamoyl)-sulfonanilid (**58**) wurde bei ca. 70°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (86 %) beige, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal bis 250°C; 2. Aufheizen: kein Signal bis 250°C.

TG: von 305°C bis 385°C 21.0 % Gewichtsverlust, ab 455°C weitere Zersetzung, bis 521°C 63.9 % Gewichtsverlust.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 0.91$ dl/g.

IR (KBr): 3700 - 3200 (H₂O aus KBr), 3220 - 3120 (NH-Valenzschw.), 3053, 3029 (arom. CH-Valenzschw.), 1650 (C=O-Valenzschw.), 1590, 1489 (arom. C=C-Valenzschw.), 1468 (CH-Deformschw.), 1401, 1353, 1319 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1252, 1219 (C-O-C-Valenzschw.), 1162, 1149 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1073, 1049, 1011 (C-O-C-Valenzschw.), 864, 839 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 920, 782, 749, 689.

UV (DMF): λ_{max} (log ϵ) 298 nm (4.45).

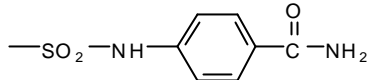
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.02$ (m; 1 H, H2), 7.14 (m; 2 H, H3, H8), 7.25 (d, ³J = 8.62; 3 H, H6, H19), 7.48 (d, ³J = 8.02 Hz; 2 H, H22), 7.69 (m; 2 H, H9), 7.77 (d, ³J = 8.01 Hz; 4 H, H18, H23), 7.89 (m; 6 H, H13, H14, CO-NH₂), 10.88 (s; 1 H, SO₂-NH).

¹³C-¹H-NMR (d₆-DMSO, 62.896 MHz): $\delta = 117.61$ (2 C, C-8), 117.62 (2 C, C-19), 118.19 (2 C, C-22), 118.47 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 121.57 (1 C, C-6), 121.60 (1 C, C-3), 126.92 (1 C, C-2), 128.74 (2 C, C-14), 129.11 (2 C, C-13), 129.29 (2 C, C-23), 129.42 (3 C, C-17, C-24), 131.73 (1 C, C-27), 131.94 (1 C, C-10), 132.01 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.06 (2 C, C-9), 132.25 (2 C, C-18), 132.61 (1 C, C-5), 140.07, 140.24 (2 C, C-12, C-15), 141.93 (2 C, C-21, C-24), 149.07 (1 C, C-4), 150.76 (2 C, C-1, C-21), 160.16 (1 C, C-20), 160.61 (1 C, C-7), 167.23 (1 C, C-25), 193.97, 194.01 (2 C, C-11, C-16).

(C ₃₃ H ₂₂ N ₂ O ₇ S) _n	(590.61) _n	Ber.	C 67.11	H 3.75	N 4.76
		Gef.	C 66.09	H 3.55	N 4.17

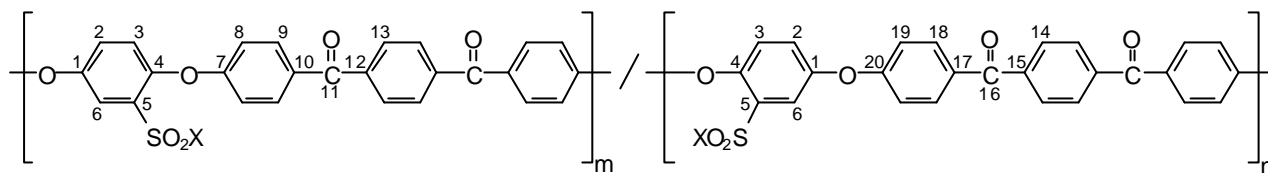
In Tab. 46 sind die Meßwerte der Viskositätsverdünnungsreihe von **58** im Vergleich zu **44** (PEEKK-Sulfonsäure) in DMF dargestellt, die grafische Auftragung ist in Abb. 24 in Kap. 3.6.2 abgebildet.

Tab. 46: Viskositätsverdünnungsreihe von **58** im Vergleich zu **44** in DMF bei 20°C; inhärente Viskosität in [dl/g]

	58	44
Konzentration [g/dl]	—SO ₃ H	
0.1	1.661	3.264
0.2	1.310	2.418
0.3	1.100	1.933
0.4	0.995	1.703
0.5	0.912	1.498

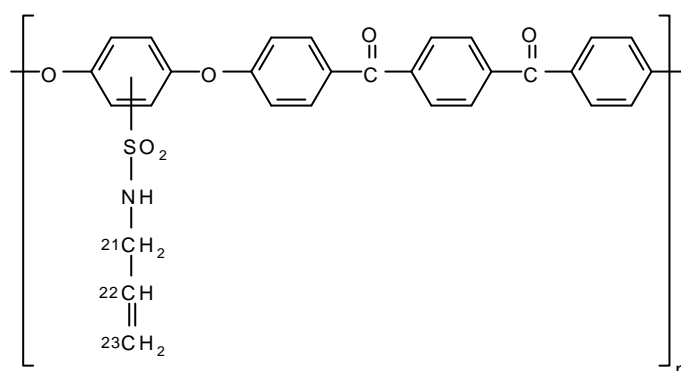
100 mg (0.169 mmol) **58** wurden unter Rühren in 10 ml DMF zu einer klaren, schwach beigen Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 5.6$ cm) gegeben. Im Trockenschrank bei ca. 50°C wurde die Lösung innerhalb von 17 h eingetrocknet. Die Zugabe von Wasser in die abgekühlte Petrischale löste den Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, beiger, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 4.06 mg/cm² erhalten.

6.6 PEEKK-Sulfonamide mit reaktiven Gruppen in den Seitenketten



59 - 64

6.6.1 PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (59)



59

1.52 g (3.10 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs (**27**) wurden unter einem Stickstoffstrom in 20 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 1.13 ml (0.86 g, 15.0 mmol) Allylamin, in 5 ml Chloroform gelöst, innerhalb von 10 min zugegeben. Nach 17 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbe Reaktionslösung langsam in 250 ml eisgekühlten Methanol eingegossen. Die abgesaugten gelben Flocken wurden erneut in 15 ml Chloroform gelöst und in 250 ml Methanol ausgefällt. Nach dem Absaugen wurden die gelben Flocken in 400 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Das PEEKK-N-Allyl-sulfonamid (**59**) wurde bei ca. 60°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.42 g (89 %) intensiv gelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: exotherm. Signal ab 148°C; 2. Aufheizen: exotherm. Signal ab 175°C.

TG: kein Signal bis 260°C, von 260°C bis 360°C 16.1 % Gewichtsverlust, ab 450°C weitere Zersetzung.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 0.79$ dl/g.

IR (KBr): 3650 cm^{-1} - 3400 (H_2O aus KBr), 3400 - 3180 (NH-Valenzschw.), 3060 (arom. CH-Valenzschw.), 2965, 2905, 2840 (aliph. CH-Valenzschw.), 1651, 1641 (C=O-Valenzschw.), 1590, 1495 (arom. C=C-Valenzschw.), 1463 (CH-Deformschw.), 1410, 1397,

1370, 1331 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1248, 1214 (C-O-C-Valenzschw.), 1150 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1052, 1009 (C-O-C-Valenzschw.), 923 (olefin. CH-Valenzschw.), 861, 834 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1299, 747, 690.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) 290 nm (6.36), 270 nm (4.36), 235 nm (4.25).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 3.68 (m; 2 H/2, NH-CH₂), 4.05 (dm, ³J = 19.19 Hz; 2 H/2, NH-CH₂), 5.13 (m; 1 H, CH=CH₂ cis), 5.23 (m; 1 H, CH=CH₂ trans), 5.74 (dm, ³J = 5.92 Hz; 1 H/2, -CH=), 6.04 (dm, ³J = 6.03 Hz; 1 H/2, -CH=), 7.07 (m; 4 H, H2, H3, H8), 7.16 (d, ³J = 8.58 Hz; 2 H, H19), 7.25 (m; 2 H, H9), 7.65 (m; 1 H, H6), 7.75 (m; 2 H, H18), 7.86 (m; 4 H, H13, H14).

¹³C-¹H-NMR (d₆-DMSO, 62.896 MHz): δ = 45.94 (1 C, C-21), 115.29 (1 C, C-23), 117.46 (2 C, C-8), 117.83 (2 C, C-19), 118.24 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 122.14 (1 C, C-6), 125.60 (1 C, C-3), 127.53 (1 C, C-2), 129.42 (2 C, C-13), 129.59 (2 C, C-14), 129.95 (1 C, C-17), 130.23 (1 C, C-10), 132.08 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.52 (2 C, C-9), 132.58 (1 C, C-5), 132.69 (2 C, C-18), 135.96 (1 C, C-22), 140.31, 140.38, 140.44, 140.53 (2 C, C-12, C-15), 149.08 (1 C, C-4), 151.47 (1 C, C-1), 160.13 (1 C, C-20), 160.42 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.76 (1 C, C-7), 194.30, 194.37 (2 C, C-11, C-16).

(C ₂₉ H ₂₁ NO ₆ S) _n	(511.56) _n	Ber.	C 68.09	H 4.14	N 2.74
		Gef.	C 69.18	H 4.68	N 2.70

100 mg (0.195 mmol) **59** wurden unter Rühren in 10 ml Chloroform zu einer klaren, gelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale (Ø = 9.5 cm) gegeben. Innerhalb von 48 h verdampfte das Lösungsmittel bei Raumtemperatur vollständig. Die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste den Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, gelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm² erhalten.

Der Polymerfilm wurde mit einer Schere in 4 gleich große Stücke zerschnitten. Jedes dieser Viertel wurde unterschiedlich zur Untersuchung der Vernetzungsreaktionen behandelt:

59-U blieb unbehandelt.

59-100 wurde 2 h auf 100°C erhitzt.

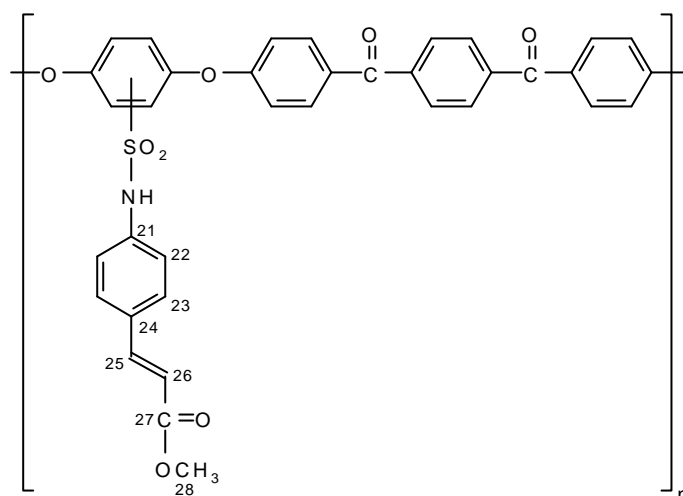
59-200 wurde 15 min auf 200°C erhitzt.

59-UV wurde 10 min mit einer 150 Watt UV-Lampe bestrahlt.

Die beiden thermisch behandelten Folienstücke schrumpelten zusammen, **59-200** wurde während des Erhitzens auch deutlich dunkler, beide Stücke wurden spröde. Die bestrahlte Folie **59-UV** hat Form, Größe und Farbe beibehalten und ist weiterhin klar und nahezu genauso biegsam und mechanisch stabil wie die unbehandelte Folie **59-U**. Das Löslichkeitsverhalten ist übersichtlich in Tab. 30 (Kap. 3.7.1) dargestellt.

Pendelhärte nach König (DIN 53157) bei der Herberts GmbH, Wuppertal:

59-U 137.2 s; **59-UV** 140.7 s (Schichtdicke der Folien ~10 µm).

6.6.2 PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester (**60**)**60**

2.00 g (4.07 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs (**27**) wurden unter einem Stickstoffstrom in 50 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 1.77 g (10.0 mmol) 4-Aminozimtsäuremethylester, in 20 ml Chloroform gelöst, innerhalb von 10 min in die klare blaßgelbe Lösung getropft. Nach 23 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbe Reaktionslösung auf ca. 30 ml eingengt und langsam in 650 ml eisgekühlten Methanol eingegossen. Die abgesaugten gelben Flocken wurden in 100 ml Methanol aufgekocht, nach dem Absaugen in 400 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Der PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester (**60**) wurde bei ca. 60°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.12 g (44 %) intensiv gelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: T_g bei 98.4°C; 2. Aufheizen: kleines exotherm. Signal bei 275°C; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 230°C, von 230°C bis 250°C 23.1 % Gewichtsverlust, ab 420°C weitere Zersetzung.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 1.41$ dl/g.

IR (KBr): 3680 cm^{-1} - 3300 (H_2O aus KBr), 3260 - 3160 (NH-Valenzschw.), 3045, 3020 (arom. CH-Valenzschw.), 2925, 2830 (aliph. CH-Valenzschw.), 1701 (Ester C=O-Valenzschw.), 1649 (Keton-C=O-Valenzschw.), 1587, 1488 (arom. C=C-Valenzschw.), 1465 (CH-Deformschw.), 1430, 1392, 1368 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1250, 1215 (C-O-C-Valenzschw.), 1160 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1071, 1045, 1010 (C-O-C-Valenzschw.), 918 (olefin. CH-Valenzschw.), 862, 833 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1298, 974, 779, 745, 688.

UV (DMF): λ_{max} (log ϵ) 366 nm (3.89, Schulter), 301 nm (4.56), 270 nm (4.41, Schulter).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 3.66 (d, 4J = 16.86 Hz; 3 H, CH_3), 6.53 (dq, 3J = 45.50 Hz, 4J = 16.13 Hz; 1 H, H26), 7.05 (m; 2 H, H2, H3), 7.15 (m; 4 H, H8, H19), 7.26 (m; 2 H, H23), 7.38 (d, 3J = 6.96 Hz; 2 H, H22), 7.48 (m; 2 H, H9), 7.54 (m; 2 H, H18), 7.66 (m; 1 H, H6), 7.86 (m; 5 H, H13, H14, H25), 10.88 (s; 1 H, NH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): δ = 51.61 (1 C, C-28), 117.25 (2 C, C-8), 117.47 (2 C, C-19), 118.46 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 118.63 (1 C, C-26), 118.98 (2 C, C-22), 122.53 (1 C, C-6), 123.44 (2 C, C-23), 124.14 (1 C, C-3), 124.15 (1 C, C-2), 129.48 (2 C, C-13), 129.69 (2 C, C-14), 130.21 (1 C, C-17), 131.26 (1 C, C-10), 131.94 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.16 (2 C, C-9), 132.68 (2 C, C-18), 133.33 (1 C, C-24), 134.34 (1 C, C-5), 139.48 (1 C, C-21), 140.20, 140.33, 140.46, 140.61 (2 C, C-12, C-15), 143.30 (1 C, C-25), 148.04 (1 C, C-4), 150.97 (1 C, C-1), 159.64 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.65 (1 C, C-20), 161.43 (1 C, C-7), 166.57 (1 C, C-27), 194.03 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{NO}_8\text{S})_n$	$(631.66)_n$	Ber.	C 68.45	H 3.99	N 2.22
		Gef.	C 68.09	H 4.20	N 2.26

100 mg (0.158 mmol) **60** wurden unter Rühren in 10 ml Chloroform und 5 ml DMF zu einer klaren, gelben Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale (\varnothing = 9.5 cm) gegeben. Innerhalb von 17 h verdampfte das Lösungsmittel im Trockenschrank bei ca. 40°C vollständig. Die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste den Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, gelber, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm² erhalten.

Der Polymerfilm wurde mit einer Schere in 3 gleich große Stücke zerschnitten. Jedes dieser Stücke wurde unterschiedlich zur Untersuchung der Vernetzungsreaktionen behandelt:

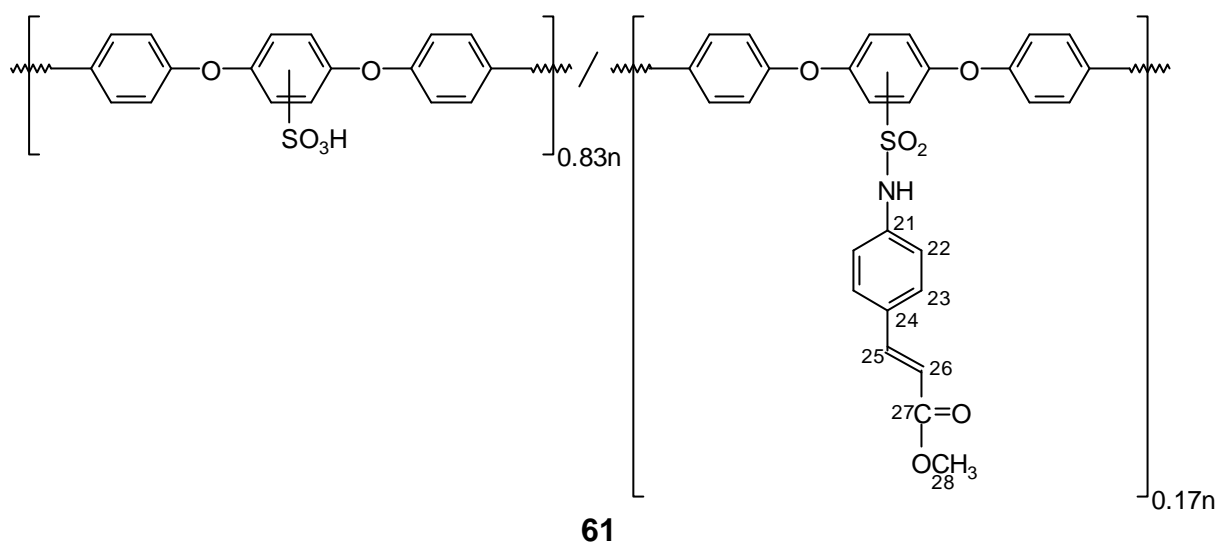
60-U blieb unbehandelt.

60-100 wurde 2 h auf 100°C erhitzt.

60-UV wurde 10 min mit einer 150 Watt UV-Lampe bestrahlt.

Das thermisch behandelte Folienstück **60-100** schrumpelte ein wenig zusammen, es wurde etwas dunkler und leicht spröde. Die bestrahlte Folie **60-UV** hat Form, Größe und Farbe beibehalten und ist weiterhin klar und nahezu genauso biegsam und mechanisch stabil wie die unbehandelte Folie **60-U**. Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchung sind ausführlich in Tab. 31 (Kap. 3.7.2.1) dargestellt.

6.6.3 Cokondensat (**61**) aus PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester und PEEKK-Sulfonsäure



2.00 g (4.07 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs (**27**) wurden unter einem Stickstoffstrom in 30 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 0.25 g (1.41 mmol) 4-Aminozimtsäuremethylester, in 15 ml Chloroform gelöst, innerhalb von 20 min in die klare blaßgelbe Lösung getropft. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die beige, trübe Reaktionsmischung mit 5 ml DMF und 5 ml verd. Natronlauge versetzt und 4h bei leichtem Erwärmen auf ca. 40°C gerührt. Die klare, gelbe Reaktionslösung wurde nun auf ca. 20 ml eingeeengt und langsam in ein Gemisch aus 750 ml Methanol und 50 ml Wasser eingegossen. Die dabei ausgefällten gelben Flocken wurden nach dem Absaugen in 100 ml Methanol/Wasser aufgekocht, nach dem Abkühlen abgesaugt und in 100 ml Methanol und in 400 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Das Cokondensat (**61**) aus PEEKK-Sulfonsäure-N-4'-amidozimtsäuremethylester und PEEKK-Sulfonsäure wurde bei ca. 90°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.55 g (76 %) gelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal; 2. Aufheizen: kein Signal; 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 200°C, von 200°C bis 230°C ca. 6 % Gewichtsverlust, von 300°C bis 370°C 14.6 % Gewichtsverlust, ab 440°C weitere Zersetzung.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 1.49$ dl/g.

IR (KBr): 3650 cm^{-1} - 3300 (OH-Valenzschw.), 3055, 3030 (arom. CH-Valenzschw.), 2910, 2840 (aliph. CH-Valenzschw.), 1693 (Ester-C=O-Valenzschw.), 1651, 1646 (Keton-C=O-Valenzschw.), 1580, 1490 (arom. C=C-Valenzschw.), 1469 (CH-Deformschw.), 1398, 1371 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1250, 1219 (C-O-C-Valenzschw.), 1162, 1149 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1076, 1050, 1012 (C-O-C-Valenzschw.), 921 (olefin. CH-Valenzschw.), 864, 840 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1302, 782, 749, 691.

UV (DMF): λ_{\max} (log ϵ) 366 nm (3.48, Schulter), 301 nm (4.52), 270 nm (4.38, Schulter).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 3.74 (d, 4J = 12.31 Hz; 0.6 H, CH_3), 6.35 (d, 3J = 16.08 Hz; 0.2 H, H26), 7.13 (d, 3J = 8.12 Hz; 2 H, H8), 7.23 (d, 3J = 11.24 Hz; 1 H, H3), 7.27 (d, 3J = 9.05 Hz; 2 H, H19), 7.30 (d, 3J = 7.69 Hz; 0.4 H, H23), 7.33 (d, 3J = 9.38 Hz; 1 H, H2), 7.37 (d, 3J = 8.28 Hz; 0.4 H, H22), 7.61 (d, 4J = 7.61 Hz; 1 H, H6), 7.89 (d, 3J = 8.64 Hz; 2 H, H9, H18), 7.95 (m; 4.2 H, H13, H14, H25), 8.38 (s; 0.8 H, OH).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO, 62.896 MHz): δ = 51.63 (0.2 C, C-27), 117.28 (2 C, C-8), 117.52 (2 C, C-19), 117.68 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8; unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 119.02 (0.4 C, C-22), 120.20 (1 C, C-6), 122.62 (1 C, C-3), 123.60 (2 C, C-23), 124.20 (1 C, C-2), 129.41 (2 C, C-14), 129.52 (2 C, C-13), 130.25 (1 C, C-17), 131.30 (1 C, C-10), 132.23 (2 C, C-9), 132.36 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 132.74 (2 C, C-18), 133.00 (0.2 C, C-24), 140.24, 140.37, 140.51, 140.65 (2 C, C-12, C-15), 141.95 (1 C, C-5), 148.06 (1 C, C-4), 151.01 (1 C, C-1), 159.67 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 161.49 (1 C, C-20), 162.79 (1 C, C-7), 166.75 (0.2 C, C-27), 194.10 (2 C, C-11, C-16).

$(\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{NO}_8\text{S})_{0.17n}-(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S})_{0.83n}$	Ber.	C 66.51	H 3.51	N 0.38
$(631.66)_{0.17n}-(472.48)_{0.83n}$	Gef.	C 67.97	H 3.58	N 0.40
4'-Amidozimtsäuremethylester-Gehalt	Gef.	0.80 %	0.29 %	0.18 %

100 mg (0.200 mmol) **61** wurden unter Rühren in 10 ml DMF zu einer klaren, beigen Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 9.5$ cm) gegeben. Innerhalb von 29 h verdampfte das Lösungsmittel im Trockenschrank bei ca. 40°C vollständig. Die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste den Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, beiger, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm² erhalten.

Der Polymerfilm wurde mit einer Schere in 3 gleich große Stücke zerschnitten. Jedes dieser Stücke wurde unterschiedlich zur Untersuchung der Vernetzungsreaktionen behandelt:

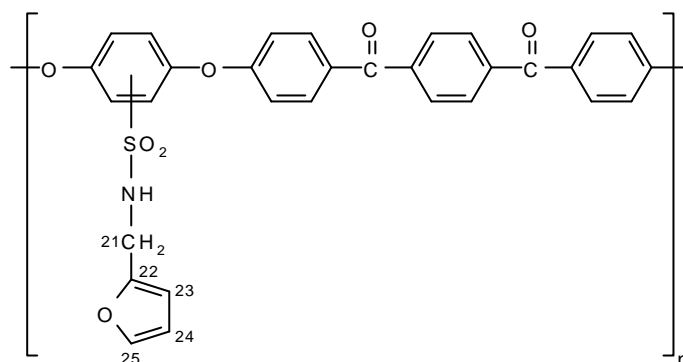
61-U blieb unbehandelt.

61-100 wurde 2 h auf 100°C erhitzt.

61-UV wurde 10 min mit einer 150 Watt UV-Lampe bestrahlt.

Das thermisch behandelte Folienstück **61-100** schrumpelte etwas zusammen, es wurde ein wenig dunkler und leicht spröde. Die bestrahlte Folie **61-UV** hat Form, Größe und Farbe beibehalten und ist weiterhin klar und nahezu genauso biegsam und mechanisch stabil wie die unbehandelte Folie **61-U**. Das Löslichkeitsverhalten der Folienstücke ist übersichtlich in Tab. 32 (Kap. 3.7.2.2) dargestellt.

Das IR-Spektrum von **61-UV** ist deckungsgleich mit dem von **61**.

6.6.4 PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (**62**)**62**

4.00 g (8.15 mmol) des sulfochlorierten PEEKKs (**27**) wurden unter einem Stickstoffstrom in 40 ml wasserfreiem Chloroform gelöst. Bei ca. 0°C wurden anschließend 2.21 ml (2.43 g, 25.0 mmol) 2-Furfurylamin, in 10 ml Chloroform gelöst, innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 10 ml DMSO in die trübe, beige Reaktionsmischung gegeben. Die nun klare Reaktionslösung wurde langsam in 250 ml Methanol eingegossen. Die abgesaugten hellgelben Flocken wurden in 150 ml Methanol aufgekocht und nach dem Abkühlen abgesaugt. Die gelben Flocken wurden in 400 ml Diethylether aufgeschlämmt und erneut abgesaugt. Das PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran (**62**) wurde bei ca. 60°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.95 g (88 %) blaßgelbe, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: exotherm. Signal bei 200.1°C; 2. Aufheizen: T_g bei 251.5°C, 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 225°C, von 225°C bis 470°C 25.3 % Gewichtsverlust, ab 470°C weitere Zersetzung.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 0.82$ dl/g.

IR (KBr): 3680 cm^{-1} - 3400 (H₂O aus KBr), 3400 - 3160 (NH-Valenzschw.), 3058 (arom. CH-Valenzschw.), 2925 (aliph. CH-Valenzschw.), 1662, 1644 (C=O-Valenzschw.), 1592, 1493 (arom. C=C-Valenzschw.), 1469 (CH-Deformschw.), 1399, 1330 (asymm. SO₂-Stretchschw.), 1249, 1217 (C-O-C-Valenzschw.), 1149 (symm. SO₂-Stretchschw.), 1066, 1009 (C-O-C-Valenzschw.), 921 (olefin. CH-Valenzschw.), 862, 835 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1302, 739, 689.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ϵ) 297 nm (4.21), 270 nm (4.14, Schulter).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 4.28$ (s; 2 H, NH-CH₂), 6.26 (s; 1 H, H₂₄), 6.38 (s; 1 H, H₂₃), 7.28 (d, ³J = 8.10 Hz; 6 H, H₂, H₃, H₈, H₁₉), 7.35 (m; 1 H, H₂₅), 7.50 (m; 2 H, H₉), 7.65 (m; 2 H, H₁₈), 7.82 (m; 1 H, H₆), 7.96 (m; 4 H, H₁₃, H₁₄), 8.47 (s; 1 H, NH).

¹³C-¹H-NMR (d₆-DMSO, 62.896 MHz): $\delta = 35.02$ (1 C, C-21), 108.03 (1 C, C-23), 110.40 (1 C, C-24), 117.56 (2 C, C-8), 118.16 (2 C, C-19), 118.90 (EKK-Fehlstelle: 2 C, C-8;

unsulfoniert: 4 C, C-2, C-3), 120.55 (1 C, C-6), 123.16 (1 C, C-3), 125.79 (1 C, C-2), 129.40 (4 C, C-13, C-14), 131.58 (1 C, C-17), 131.64 (1 C, C-10), 132.29 (2 C, C-9), 132.61 (1 C, C-18), 132.89 (Fehlstelle: 2 C, C-9), 134.18 (2 C, C-5), 140.12, 140.24 (2 C, C-12, C-15), 142.52 (1 C, C-25), 148.66 (1 C, C-4), 151.69 (1 C, C-1), 159.58 (1 C, C-22), 160.65 (1 C, C-20), 160.73 (Fehlstelle: 1 C, C-7), 160.83 (1 C, C-7), 193.95, 194.01 (2 C, C-11, C-16).

$(C_{31}H_{21}NO_7S)_n$	$(551.57)_n$	Ber.	C 67.51	H 3.84	N 2.54
		Gef.	C 69.80	H 4.00	N 2.81

Drei Lösungen mit jeweils 100 mg (0.181 mmol) **62** wurden unter Rühren in je 10 ml abs. DMF zu klaren, gelben Lösungen gelöst. Für **62-B** wurden noch 22 mg (0.204 mmol) Benzochinon und für **62-M** 54 mg (0.201 mmol) N,N'-p-Phenylendimaleinimid zugegeben und gelöst. Die drei Lösungen wurden durch Wattefilter in Petrischalen ($\varnothing = 4.5$ cm) gegeben. Innerhalb von 18 h wurden die Lösungen bei 90°C im Trockenschrank getrocknet. Mittels Wasserzugabe in die Petrischalen lösten sich die Polymerfilme vom Glas ab.

62-90 ist klar und hellgelb, biegsam und mechanisch stabil, die runde Form der Petrischale ist erhalten geblieben.

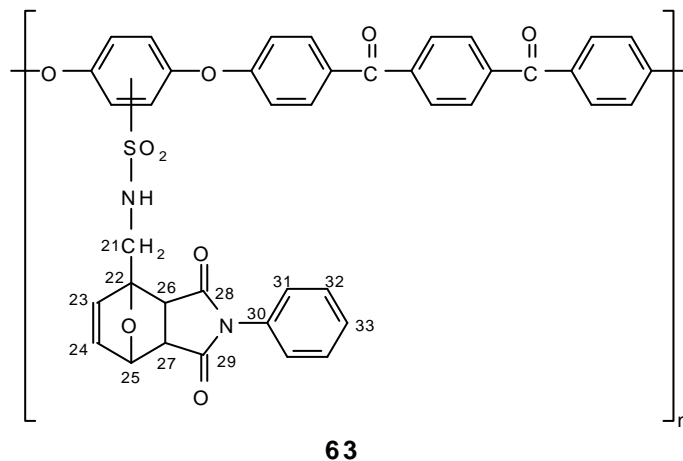
62-B ist stark zusammengeschrumpft, spröde und hat sich intensiv rot-braun verfärbt.

62-M ist beige und klar, aber etwas spröde, die runde Form der Petrischale ist erhalten geblieben.

In Tab. 33 (Kap. 3.7.3.1) sind die einzelnen Löslichkeiten der Folien **62-90**, **62-B** und **62-M** im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **62** übersichtlich dargestellt.

Das IR-Spektrum von **62-90** ist deckungsgleich mit dem von **62**, nur die Signalintensitäten weisen schwache Unterschiede auf.

6.6.4.1 PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-(N'-phenyl)-dicarbonsäureimid-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5'-en (**63**)



0.55 g (1.00 mmol) des PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfurans (**62**) wurden unter Stickstoff in 10 ml abs. DMSO gelöst. Innerhalb von 5 min wurden 0.38 g (2.2 mmol) N-Phenylmaleinimid, in 3 ml abs. DMSO gelöst, zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 17 h bei 80 - 120°C gerührt und anschließend für 10 min auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde sie in 100 ml Methanol eingegossen. Die abgesaugten beigen Flocken wurden in 70 ml Methanol aufgekocht und nach dem Abkühlen wiederum abgesaugt. Nach dem Aufschlämmen in 100 ml Diethylether wurde das PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-(N'-phenyl)-dicarbonsäureimid-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5'-en (**63**) bei ca. 60°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.49 g (68 %) beige, grobe Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal bis 200°C; 2. Aufheizen: kein Signal, 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 220°C, von 220°C bis 460°C 36.2 % Gewichtsverlust, ab 460°C weitere Zersetzung.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 0.77$ dl/g.

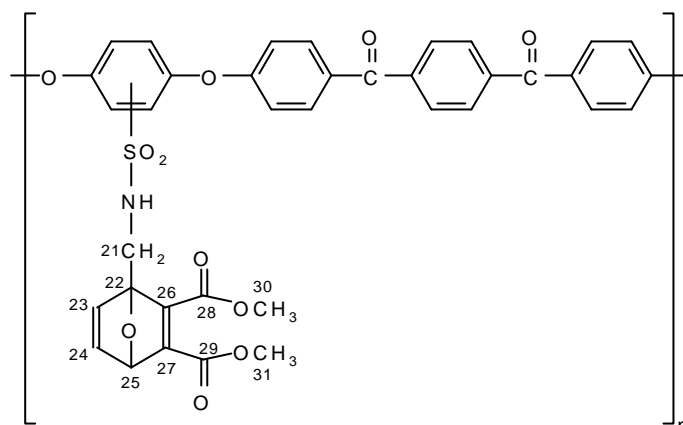
IR (KBr): 3700 cm^{-1} - 3430 (H_2O aus KBr), 3430 - 3200 (NH-Valenzschw.), 3098, 3060 (arom. CH-Valenzschw.), 2955, 2870 (aliph. CH-Valenzschw.), 1707 (Imid-C=O Valenzschw.), 1652, 1646 (C=O-Valenzschw.), 1589, 1490 (arom. C=C-Valenzschw.), 1473 (CH-Deformschw.), 1394, 1328 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1248, 1215 (C-O-C-Valenzschw.), 1149 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1051, 1008 (C-O-C-Valenzschw.), 920 (olefin. CH-Valenzschw.), 862, 837 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1300, 741, 690.

UV (DMF): λ_{max} (log ϵ) 300 nm (4.33), 269 nm (4.28), 230 nm (3.68).

$(\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_9\text{S})_n$	$(724.75)_n$	Ber.	C 67.95	H 3.89	N 3.87
		Gef.	C 64.73	H 4.12	N 3.01

100 mg (0.138 mmol) **63** wurden unter Rühren in 10 ml DMF zu einer klaren, beigen Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 9.5$ cm) gegeben. Innerhalb von 19 h verdampfte das Lösungsmittel im Trockenschrank bei ca. 40°C vollständig. Die Zugabe von Wasser in die Petrischale löste den Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, beiger, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm^2 erhalten.

6.6.4.2 PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-dicarbonsäuredimethylester-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien (**64**)



64

0.55 g (1.00 mmol) des PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfurans (**62**) wurden unter Stickstoff in einer Mischung aus 10 ml Tetrachlorethan, 10 ml abs. DMF und 2 ml abs. DMSO gelöst. Innerhalb von 1 min wurden 1.0 ml (0.85 g, 6.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde 19 h bei RT gerührt und anschließend unter Rühren für 25 h auf 80 - 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die jetzt braun-schwarze Reaktionsmischung in 100 ml Methanol eingegossen. Die trübe Suspension wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 20 ml eingengt und mit 30 ml DMF/DMSO versetzt. Die grüne Lösung wurde durch einen Wattefilter in 250 ml Methanol eingetropfelt. Die Mischung wurde kurz zum Sieden erhitzt und das Produkt nach dem Abkühlen abgesaugt. Nach dem Aufschlännen in 100 ml Diethylether wurde das PEEKK-Sulfonsäure-N-1'-amidomethyl-2',3'-dicarbonsäuredimethylester-7'-oxa-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien (**64**) bei ca. 70°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.26 g (38 %) beige, feine Flocken, die sich statisch aufladen.

DSC: 1. Aufheizen: kein Signal bis 180°C; 2. Aufheizen: kein Signal, 1. Abkühlen: kein Signal.

TG: kein Signal bis 180°C, von 180°C bis 420°C 41.1 % Gewichtsverlust, ab 420°C weitere Zersetzung.

Viskosität (DMF, 0.5 g/dl, 20°C): $\eta_{inh.} = 0.73$ dl/g.

IR (KBr): 3680 cm^{-1} - 3120 (H_2O aus KBr), 3400 - 3280 (NH-Valenzschw.), 3080, 3055, 3020 (arom. CH-Valenzschw.), 2980, 2937, 2839 (aliph. CH-Valenzschw.), 1711 (Ester-C=O Valenzschw.), 1648 (C=O-Valenzschw.), 1588, 1489 (arom. C=C-Valenzschw.), 1467 (CH-Deformschw.), 1409, 1394, 1330 (asymm. SO_2 -Stretchschw.), 1250, 1216 (C-O-C-Valenzschw.), 1147 (symm. SO_2 -Stretchschw.), 1050, 1009 (C-O-C-Valenzschw.), 919 (olefin. CH-Valenzschw.), 862, 834 (arom. CH-Deformschw.), weitere intensive Banden bei 1429, 1300, 780, 745, 689.

UV (DMF): $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$ 298 nm (4.37), 270 nm (4.30), 232 nm (3.58).

$(\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}\text{S})_n$	$(693.68)_n$	Ber.	C 64.07	H 3.92	N 2.02
		Gef.	C 64.35	H 3.96	N 2.32

100 mg (0.144 mmol) **64** wurden unter Rühren in 10 ml DMF zu einer klaren, beigen Lösung gelöst und durch ein Wattefilter in eine Petrischale ($\varnothing = 9.5$ cm) gegeben. Innerhalb von 19 h verdampfte das Lösungsmittel im Trockenschrank bei ca. 40°C vollständig. Durch Zugabe von Wasser in die Petrischale löste sich der Polymerfilm vom Glas ab. Nach dem Abtupfen mit einem Leinentuch wurde ein klarer, dünner, beiger, biegsamer und mechanisch stabiler Film mit einem Gewicht von 1.41 mg/cm² erhalten.

6.7 Membranen für die Brennstoffzellen-Untersuchung

Die folgenden Untersuchungen wurden während eines Forschungsaufenthaltes am Institut für Solare Energiesysteme der Fraunhofer Gesellschaft (FhG ISE) in Freiburg durchgeführt.

6.7.1 Herstellung der Membranen

Es wurden 4 Lösungen in DMF hergestellt und mit einer 200 μm -Rakel über je eine Glasplatte gezogen, um Membranen mit gleichmäßiger Stärke zu erhalten (Tab. 47). Innerhalb von 15 h verdampfte das Lösungsmittel und die Glasplatten wurden in Wasser gelegt. Hier lösten sich nach ca. 15 min die Membranen vom Glas ab. Die beigen, klaren, biegsamen und mechanisch stabilen Membranen wurden mit einem Leinentuch getrocknet.

Tab. 47: Substanzen zur Herstellung der Membranen aus DMF-Lösungen

Membran	Substanz	verwendete Mengen	Konz. d. Lösung [g/l]
M1	26	0.5 g / 5 ml	100
M2	26	1.5 g / 5 ml	300
M3	61	0.2 g / 2 ml	100
M4	80 % 26 + 20 % 60	0.5 g / 5 ml	100

Für die durchzuführenden Messungen wurden aus den Membranen runde Stücke mit einem Durchmesser von 3.8 cm ausgestanzt und 19 h in einer 0.5 molaren KCl-Lösung equilibriert. Aus den zimtsäuremethylesterhaltigen Membranen wurden weitere Stücke ausgestanzt und diese 2 h aus einem Abstand von ca. 5 cm mit einer 300 Watt UV-Lampe bestrahlt. Die bestrahlten Membranen sind weiterhin biegsam und mechanisch stabil. Danach wurden die bestrahlte Proben ebenfalls 16 h in einer 0.5 molaren KCl-Lösung equilibriert.

Weitere ausgestanzte Proben wurden 17 h unter gleichen Bedingungen bestrahlt, dabei aber soweit zerstört, daß sie beim Aufnehmen von der Unterlage zerfielen und nicht weiter untersucht werden konnten.

6.7.2 Messungen und Untersuchungen der Membran-Proben

6.7.2.1 Stärke der Membran-Proben

Zur Messung der Stärke der Membranen wurden diese aus dem Equilibrierbad entnommen, mit einem Leinentuch trockengetupft und auf die für die Messung vorgesehene Me-

tallplatte gelegt. Die Stärke der Membranen ermittelte man durch Aufdrücken einer Meßsonde des Elcometers, Modell 256 FN. Dieser Vorgang wurde etwa 40 mal statistisch über die gesamte Fläche verteilt wiederholt, wodurch sich die mittleren Membranstärken und die Standardabweichungen ermitteln ließen (Tab. 48).

Tab. 48: Stärke der Membran-Proben

Membran	M1	M2	M3.1U	M3.2U	M3B	M4.1U	M4.2U	M4B
Stärke [μm]	8 \pm 2	27 \pm 3	7 \pm 2	8 \pm 2	4 \pm 1	3 \pm 1	3 \pm 1	4 \pm 1

U = unbestrahlt

B = bestrahlt

6.7.2.2 Spez. Flächenwiderstand und spez. Widerstand der Membran-Proben

Zur Bestimmung des spez. Flächenwiderstandes der Membranproben wurden diese in eine am FhG ISE in Freiburg entwickelte Meßzelle mit zwei Elektroden aus Graphit/Polyvinylidenfluorid und einer Fläche von 8.04 cm² eingebaut. Der Elektrodenabstand betrug etwa 1 cm, die Messung erfolgte bei RT. Die Zelle wurde mit einer 0.5 n KCl-Lösung gefüllt und an die Elektroden ein Gleichstrom angelegt. Unter Berücksichtigung des vorher ohne Einbau einer Membran gemessenen Elektrolytwiderstandes ergaben sich nach den in Kap. 3.8.4.3 erläuterten Formeln folgende Meßergebnisse (Tab. 49).

Tab. 49: Spez. Flächenwiderstand (R_F) und spez. Widerstand (ρ) der Membran-Proben

Membran	M1	M2	M3.1U	M3.2U	M3B	M4.1U	M4.2U	M4B
R_F [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	0.71	0.79	0.96	0.93	0.62	0.54	0.44	0.80
ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	890	293	1371	1160	1560	1787	1467	2000
Stärke [μm]	8 \pm 2	27 \pm 3	7 \pm 2	8 \pm 2	4 \pm 1	3 \pm 1	3 \pm 1	4 \pm 1

U = unbestrahlt

B = bestrahlt

6.7.2.3 Permselectivitäten der Membran-Proben

In einer Meßzelle am FhG ISE wurden bei Raumtemperatur eine 0.5 n KCl-Lösung und eine 1 n KCl-Lösung durch die jeweils zu untersuchende Ionenaustauschermembran getrennt. Die Messung der Permselectivität erfolgte mittels eines Voltmeters und der Umrechnung der Meßwerte nach den in Kap. 3.8.4.4 erläuterten Formeln (Tab. 50).

Tab. 50: Membranpotentiale (E_m) und Permselectivitäten (P) der Membran-Proben

Membran	M1	M2	M3.1U	M3.2U	M3B	M4.1U	M4.2U	M4B
E_m [mV]	14.92	14.88	14.87	14.96	14.70	14.61	14.95	15.00
P [%]	93	93	93	94	92	91	93	94

6.7.2.4 Wasseraufnahmefähigkeit der Membranmaterialien

Da die am Freiburger FhG ISE hergestellten Membranen zu dünn und im gequollenen Zustand zu instabil waren, um dort reproduzierbare Ergebnisse zu ermitteln, wurden an der BUGH Wuppertal neue Membranproben größerer Stärke aus den gleichen Materialien aus DMF-Lösungen hergestellt. Die zimtsäurehaltigen Proben wurden teilweise 30 min mit einer 700 Watt Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt. An den ungleichmäßigen Farbveränderungen war zu erkennen, daß die Bestrahlung und Vernetzung ungleichmäßig erfolgt war. Dies war auch an der ungleichmäßigen Volumenzunahme beim Quellung festzustellen.

Die einzelnen Membran-Proben wurden halbiert, trocken gewogen und anschließend entweder 20 h in Wasser bei RT oder 30 min in ca. 85°C warmem Wasser gequollen. Die Proben wurden den Wasserbädern entnommen, schnell trocken getupft und nach dem Wiegen im Trockenschrank bei 40°C getrocknet. In Tab. 51 sind die einzelnen Ergebnisse dargestellt.

Tab. 51: Wasseraufnahmefähigkeit der Membran-Proben

Membran	Gewicht [mg / cm ²]	20°C [mg]			85°C [mg]		
		trocken	naß	Δ [%]	trocken	naß	Δ [%]
M2	5.65	205	268	31	174	3480	1900
M3U	3.14	49	60	22	50	980	1860
M3B	3.14	48	56	17	42	220	424
M4U	5.30	100	122	22	67	924	1279
M4B	5.30	92	111	21	109	540	395

U = unbestrahlt

B = bestrahlt

6.7.2.5 Herstellung einer neuen PEEKK-Sulfonsäure-Membran zur Untersuchung in einer SPE[®]-Meßzelle

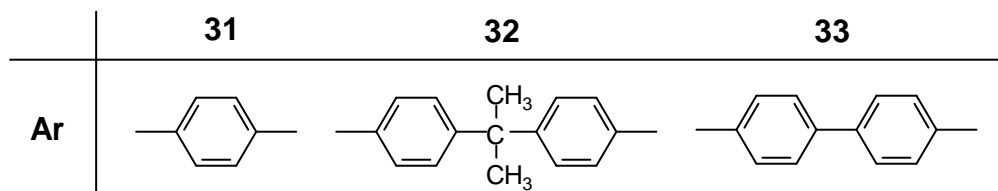
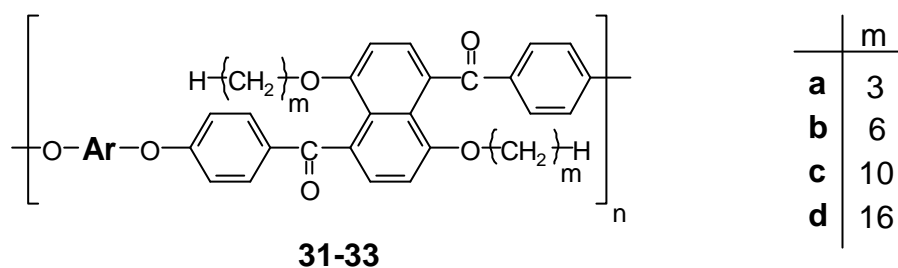
Eine DMF-Lösung von **26** mit der Konzentration 250 g Polymer je Liter Lösungsmittel wurde mit einer 350 μm -Rakel mit glatter Oberfläche bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1

mm/s auf einer Glasplatte trägerfrei gezogen. Nach 24 stündiger Trocknung bei Raumtemperatur ließ sich die Membran **M5** problemlos im Wasserbad ablösen. Die mittlere Dicke der bei Raumtemperatur in dest. Wasser equilibrierten Membran betrug 65 μm .

Die Ergebnisse der am FhG ISE durchgeführten Untersuchung in einer SPE[®]-Meßzelle sind in Kap. 3.8.4.8 dargestellt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese und die Eigenschaften neuer löslicher aromatischer Polyetherketone mit Naphthalineinheiten in der Hauptkette und aliphatischen Seitenketten beschrieben. 1,5-Dihydroxynaphthalin wurde in einer Williamson'schen Ethersynthese mit n-Alkylbromiden zu 1,5-Di-n-alkoxynaphthalinen umgesetzt. Die anschließende Friedel-Crafts-Acylierung mit 4-Fluorbenzoylchlorid führte zu den 1,5-Di-n-alkoxy-4,8-bis-(4'-fluorbenzoyl)-naphthalinen. Das Substitutionsmuster dieser Vorstufen wurde insbesondere durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Die nucleophile aromatische Polykondensation der Difluoride mit den äquimolaren Mengen der Bisphenole Hydrochinon, Bisphenol-A und 4,4'-Dihydroxybiphenyl führte zu den Polyaryletherketonen **31-33a-d**.



Interessant sind die unterschiedlichen Eigenschaften der Polyaryletherketone (PAEK) in Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge und von dem eingesetzten Bisphenol. Besonders markant ist diese Abhängigkeit bei der Betrachtung des Schmelzverhaltens der Produkte **31-33a-d**. Bei einer Seitenkettenlänge von 3 und 6 CH_2 -Einheiten sind die PAEKs amorph, während die Schmelzpunkte bei 10 CH_2 -Einheiten zwischen 82 und 99°C und bei 16 CH_2 -Gruppen in den Seitenketten zwischen 53 und 58°C liegen. Sämtliche Produkte sind bis zu den Zersetzungstemperaturen von 320 - 340°C stabil.

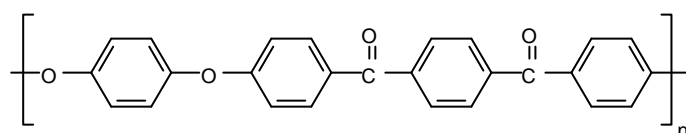
Die inh. Viskositäten der Polyaryletherketone erreichten Werte zwischen 0.27 und 0.69 dl/g. Alle PAEKs sind in halogenierten Lösungsmitteln sowie THF, DMF, DMSO, DMAc, Sulfolan und NMP gut löslich. Mit Ausnahme von **32a** ließen sich alle PAEKs aus Chloroform-Lösungen durch Verdampfen des Lösungsmittels zu beige-grünen, klaren, flexiblen und mechanisch stabilen Filmen verarbeiten.

Von einigen Polyaryletherketonen wurden an der MLU Halle Merseburg in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. G. Müller die Molekulargewichtsverteilungen bestimmt. Dabei erga-

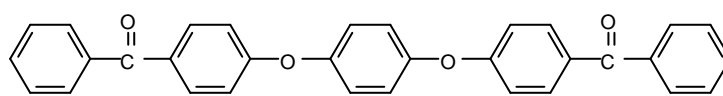
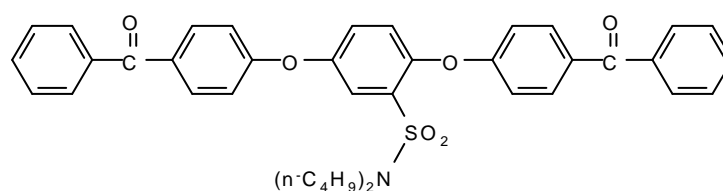
ben sich \overline{M}_n -Werte von 10 200 bis 18 800 und \overline{M}_w -Werte von 27 800 bis 65 400 bei Uneinheitlichkeiten ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)-1 von 1.44 - 3.26.

MMX-Kraftfeld-Berechnungen von **32b** verdeutlichen die räumliche Struktur der PAEKe. Die aromatischen Ringe der Hauptkette sind jeweils um ca. 60 - 70° gegeneinander verdreht, wobei die Carbonylsauerstoffatome in gegensätzlicher Richtung aus der Hauptkette herausragen. Die Hexoxyseitenketten haben sich erwartungsgemäß gestreckt und stehen in einem Winkel von ca. 40° von der Hauptkette ab.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Untersuchung von substituierten Polyaryletheretherketonen (PEEKK). Als Ausgangsmaterial diente das von der Hoechst AG entwickelte thermoplastische, teilkristalline PEEKK (**4**), das sich durch Gebrauchstemperaturen bis 320°C, eine Glasübergangstemperatur von 175.6°C und eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit auszeichnet. Löslich ist das PEEKK nur in wasserfreier Trifluormethansulfonsäure und konz. Schwefelsäure sowie in den Solventien Diphenylsulfon, Sulfolan und cyclischen Harnstoffen in der Siedehitze.

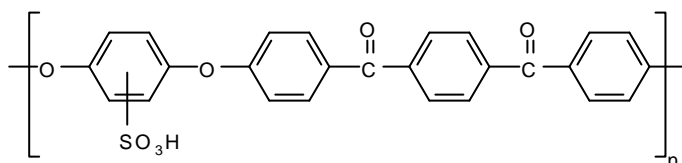
**4**

Um die Strukturen der Produkte zweifelsfrei spektroskopisch beweisen zu können, wurden die Modellverbindung 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol (**39**), die ein Bruchstück der PEEKK-Kette darstellt, sowie deren Substitutionsprodukt 1,4-Bis-(4'-benzoyl-phenoxy)-benzol-2-(N,N-di-n-butyl)-sulfonamid (**43**) synthetisiert und charakterisiert.

**39****43**

MMX-Kraftfeld-Berechnungen von **43** zeigen, daß die aromatischen Ringe gewinkelt und gegeneinander verdreht in der Molekülkette liegen und die n-Butylgruppen linear aus der Aromatenkette herausragen.

Eine der wenigen bisher bekannten Methoden, um PEEKK ohne gleichzeitigen Kettenabbau zu derivatisieren, ist die Sulfonierung der Hydrochinon-Einheit. Als Sulfonierungsmittel wurden Chlorsulfonsäure und konz. Schwefelsäure verwendet. Untersuchungen zum Reaktionsverlauf mit beiden Sulfonierungsmitteln zeigten, daß in Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur nach ca. 5 h eine 90 %ige Sulfonierung stattgefunden hatte, während in 98 %iger Schwefelsäure die Reaktionstemperatur nicht über 70°C ansteigen sollte. Bei höheren Temperaturen wurden die einzelnen EEKK-Einheiten mehrfach sulfoniert. Viskosimetrische Untersuchungen während der Reaktionen belegten, daß bei den Sulfonierungen kein Kettenabbau stattgefunden hatte.



26

Die ausschließliche Sulfonierung der Hydrochinon-Einheiten der PEEKK-Hauptkette ist spektroskopisch belegt, dabei zeigte sich, daß die SO₃H-Gruppen statistisch verteilt an allen möglichen Positionen der Hydrochinon-Einheiten eingebaut sind. Mittels Elementaranalyse wurde festgestellt, daß bei der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure etwa 55 % der SO₃H-Gruppen bereits zu SO₂Cl-Gruppen chloriert wurden. Das mit konz. Schwefelsäure sulfonierte PEEKK besitzt eine T_g bei 146.8°C, während die Chlorsulfonsäure-Produkte amorph sind. Im Bereich von 310 - 370°C wurden bei allen sulfonierten PEEKKen die SO₃H-Gruppen abgebaut, die weitere Zersetzung der Hauptkette begann ab ca. 470°C.

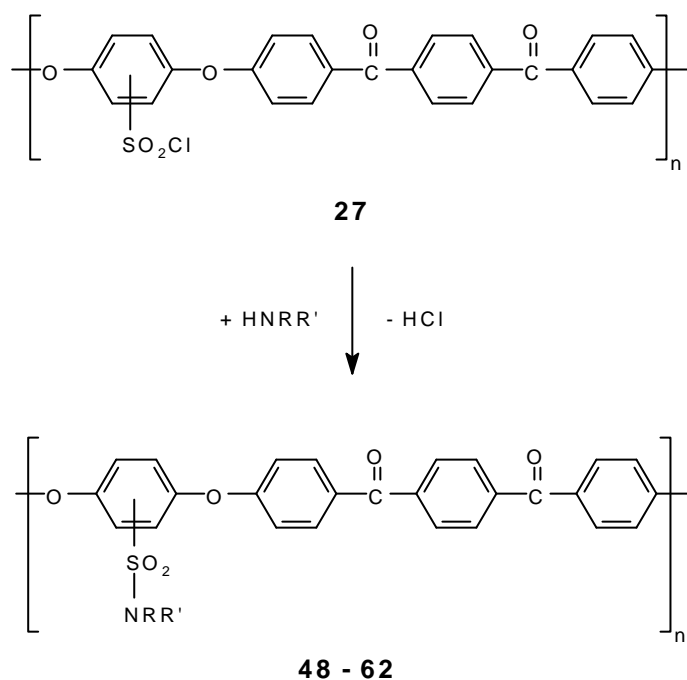
Im Gegensatz zu dem schwerlöslichen PEEKK ist **26** in DMF, DMSO, NMP und heißem Cyclohexanon gut löslich. In DMF besaßen die Produkte inh. Viskositäten von 1.50 bis 1.60 dl/g, in konz. Schwefelsäure von 0.70 bis 0.75 dl/g. Der Polyanionencharakter der Produkte ließ sich in den Viskositäts-Verdünnungsreihen mit und ohne LiCl-Zusatz nachweisen.

Aus **26** ließen sich sowohl symmetrische als auch asymmetrische Folien und Membranen herstellen, die flexibel und mechanisch stabil sind. Die asymmetrische Membran reicherte mit einem Permselektivitätswert von $\alpha = 13.3$ Wasser aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch an.

Durch Umsetzung von **26** mit Thionylchlorid ließ sich PEEKK-Sulfonsäurechlorid (**27**) als Vorstufe zu weiteren Derivaten erhalten. Das amorphe **27** ist zusätzlich zu den bisherigen Lösungsmitteln auch in halogenierten Solventien löslich, aus CHCl₃ ließ sich ein klarer,

flexibler und mechanisch stabiler Film herstellen. Die inh. Viskosität betrug 0.53 dl/g, die thermische Zersetzung an Luft begann bei 290°C.

Ausgehend von **27** ließen sich mit primären und sekundären, aliphatischen und aromatischen Aminen unter HCl-Abspaltung eine Vielzahl der entsprechenden PEEKK-Sulfonamide **48 - 62** darstellen.



Die PEEKK-Sulfonamide **48 - 62** sind in Abhängigkeit von der Struktur ihrer Seitenketten zum größten Teil ebenso gut löslich wie **27**, sie ließen sich sämtlich zu klaren, flexiblen und mechanisch stabilen Filmen verarbeiten. Daß sich die Eigenschaften der PEEKK-Sulfonamide durch die Wahl der Amine ganz gezielt beeinflussen ließen, wurde weiterhin bei der Betrachtung der DSC-Untersuchungen deutlich. Bedingt durch die unterschiedlichen Amidreste ist ein Teil der Produkte amorph, während insbesondere der Einbau längerer offenkettiger Di-n-alkylamine zu Glasübergangstemperaturen von 78 - 180°C geführt hat. Der thermische Abbau der Seitenketten begann zwischen 250 und 310°C, wobei die primären aromatischen Sulfonamide sich durch die höhere thermische Beständigkeit auszeichnen. Die inh. Viskositäten der PEEKK-Sulfonamide lagen zwischen 0.40 dl/g (Piperidyl-sulfonamid **53**) und 1.42 dl/g (4'-Phenylazo-sulfonanilid **57**) und waren direkt proportional zum Volumen der Seitenkette.

Von besonderem Interesse war die Untersuchung der PEEKK-Sulfonamide mit reaktiven Gruppen in der Seitenkette. Die Vernetzung der mit Allylamin und mit 4-Aminozimtsäuremethylester modifizierten PEEKK-Sulfonamid-Folien erfolgte thermisch und photochemisch induziert. Die Untersuchung der Löslichkeiten in den gängigen Solventien zeigte die

Überlegenheit der photochemisch induzierten Vernetzung gegenüber der thermischen ganz deutlich. Zudem hatten sich die thermisch behandelten Folien noch stark verformt.

PEEKK-Sulfonsäure-N-2'-amidomethylfuran-Folien wurden sowohl thermisch als auch chemisch durch Zusätze von Benzochinon bzw. N,N'-p-Phenylendimaleinimid vernetzt. Hier zeigte sich die thermische Vernetzung der chemischen überlegen. Daß [4+2]-Cycloadditionen überhaupt möglich waren, wurde durch Reaktionen der Furaneinheiten mit N-Phenylmaleinimid und mit Acetylendicarbonsäuredimethylester nachgewiesen.

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg wurde die PEEKK-Sulfonsäure (**26**) auf ihre Eignung als Material für die Kationenaustauschermembranen in Brennstoffzellen hin untersucht. Dabei stand **26** im direkten Vergleich mit den bisher verwendeten Nafion[®] 117 Membranen. Bei den Membran-Kenngrößen spez. Flächenwiderstand, spez. Widerstand und Permselectivität erreichte **26** nahezu die Werte von Nafion[®] 117, die Wasseraufnahmefähigkeit von **26** war allerdings wesentlich höher. Erste Versuche, dieses Problem durch den Einbau von 4-Aminozimtsäuremethylester und anschließende photochemische Vernetzung zu lösen, verliefen erfolgversprechend.

Der Einbau einer PEEKK-Sulfonsäure-Membran in eine SPE[®]-Meßzelle zeigte, daß sich mit **26** nahezu identische Strom-Spannungs-Kurven wie mit Nafion[®] 117 Membranen ermitteln ließen.

Diese Befunde zeigen, daß teilsubstituierten PEEKK-Sulfonsäure-Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet sind.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit verdeutlichen, daß gezielt synthetisierte naphthalinhaltige Polyaryletherketone, das sulfonierte PEEKK (**26**) und dessen Derivate durchaus interessante und technisch sinnvolle Möglichkeiten im Bereich der Hochleistungswerkstoffe bieten. Weitere umfangreiche Forschungen auf diesem Gebiet sind somit dringend erforderlich.

8 Literaturverzeichnis

- 1) H. Cherdron, F. Herold und A. Schneller, *Chemie in unserer Zeit* **23**, 181 (1989)
- 2) H. Münstedt und H. Zeiner, *Kunststoffe* **79**, 993 (1989)
- 3) A. Lücke, *Kunststoffe* **80**, 1154 (1990)
- 4) F. Herold und A. Schneller, *Adv. Mater.* **4**, 143 (1992)
- 5) A. Lücke, *Deutsches Industrieforum für Technologie, Fachtagung "Neue Werkstoffe"*, 7.-8.11.1991
- 6) T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose und P. A. Staniland, *Polymer* **22**, 1096 (1981)
- 7) M. J. Mullins und E. P. Woo, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C27**, 313 (1987)
- 8) P. M. Hergenrother, B. J. Jensen und S. J. Havens, *Polymer* **29**, 358 (1988)
- 9) B. J. Jensen und P. M. Hergenrother, *High Performance Polymers* **1**, 312 (1989)
- 10) H. R. Kricheldorf und U. Delius, *Makromol. Chem.* **190**, 1277 (1989)
- 11) B. K. Mandal und S. Maiti, *J. Polym. Mater.* **6**, 39 (1989)
- 12) W. Risse und D. Y. Sogah, *Macromolecules* **23**, 4029 (1990)
- 13) G. L. Tullos, P. E. Cassidy und A. K. St. Clair, *Macromolecules* **24**, 6059 (1991)
- 14) V. Jansons, *US Patent* 4 361 693 (**1982**)
- 15) M. Ueda und T. Kano, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5**, 833 (1985)
- 16) M. Ueda und F. Ichikawa, *Macromolecules* **23**, 926 (1990)
- 17) H. R. Kricheldorf und G. Bier, *Polymer* **25**, 1151 (1984)
- 18) V. Percec, J. H. Wang und S. Okita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **29**, 1789 (1991)
- 19) H. R. Kricheldorf und U. Delius, *Macromolecules* **22**, 517 (1989)
- 20) a) Persönliche Mitteilung Prof. Dr. H. Ritter, BUGH Wuppertal, **1994**
 b) M. Ballauff, *Angew. Chem.* **101**, 261 (1989)
 c) T. Endo, M. Ohno und T. Takata, *Macromolecules* **27**, 3447 (1994)
- 21) a) J. Lee und C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **22**, 295 (1984)
 b) M. A. Litter und C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **23**, 2205 (1985)
- 22) Internes Arbeitspapier der Hoechst AG, Frankfurt **1990**
- 23) N. L. Franchina und T. J. McCarthy, *Macromolecules* **24**, 3045 (1991)
- 24) Y. K. Lee, I. S. Sohn, E. J. Jeon und S. C. Kim, *Polym. J.* **23**, 427 (1991)
- 25) Y. Maeda, M. Tsuyumoto, H. Karahare und H. Tsugaya, *Polym. J.* **23**, 501 (1991)
- 26) Römpps Chemie Lexikon, Bd. 4, S. 2522, *Meerwasserentsalzung*, 8. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart **1985**
- 27) H. Wendt in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 3, S. 300, *Wasserentsalzung durch Elektrodialyse*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1975**
- 28) E. Staude in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 16, S. 530, *Membrantechnologie für die Dialyse*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1978**

- 29) W. Sommer und W. Wicke in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 24, S. 226, *Elektrodialyse*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1983**
- 30) Römpps Chemie Lexikon, Bd. 2, S. 1117, *Elektrodialyse*, 9. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart **1990**
- 31) a) A. Winsel in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 12, S. 113, *Galvanische Elemente, Brennstoffzellen*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1976**
b) E. Schmidt, *VDI-nachrichten* **49**, Nr. 41, 17 (1995)
c) *Standort Chemie* **1**, Nr. 15, 13 (1994)
d) *umwelt & technik* **1994**, Nr.8, 6
e) *change, Das Umweltmagazin von Hoechst* **1996**, 28
f) K. Schmitz, *VDI-nachrichten* **51**, Nr. 25, 19 (1997)
g) M. Grotelüschen, *VDI-nachrichten* **51**, Nr. 36, 4 (1997)
h) *VDI-nachrichten* **52**, Nr. 10, 17 (1998)
i) *VDI-nachrichten* **53**, Nr. 13, 15 (1999)
j) H. v. Wedel, *VDI-nachrichten* **53**, Nr. 15, 18 (1999)
- 32) H. Gutbier, "Brennstoffzellen", *Bild der Wissenschaften* **11**, 76 (1974)
- 33) W. Pusch und A. Walch, *Angew. Chem.* **94**, 670 (1982)
- 34) W. G. Grot, US-Pat. 3 775 438 und 3 775 439 (**1972**) beide DuPont; DBP 1 153 740 (**1959**) und 1 240 516 (**1963**)
- 35) W. Waehamad und J. E. McGrath, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc.* **30**, 252 (1989)
- 36) J. Roovers, J. D. Cooney und P. M. Toporowsky, *Macromolecules* **23**, 1611 (1990)
- 37) A. Jonas und R. Legas, *Polymer* **32**, 2691 (1991)
- 38) R. Singh und A. S. Hay, *Macromolecules* **24**, 2637 (1991)
- 39) J. M. DeSimone, S. Stompel, E. T. Samulski, Y. Q. Wang und A. B. Brennan, *Macromolecules* **25**, 2546 (1992)
- 40) V. R. Durvasula, F. A. Stuber und D. Bhattacharjee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **27**, 661 (1989)
- 41) A. Zweig, J. E. Lancaster und M. T. Neglia, *Tetrahedron* **23**, 2577 (1967)
- 42) Krollpfeiffer, *Liebigs Ann. Chem.* **430**, 198 (1923)
- 43) J. Grundy, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1145
- 44) A. M. Gorelik, A. V. Reznichenko, N. A. Andronovam und E. A. Luk`yanets, *J. Org. Chem. USSR* **19**, 183 (1983)
- 45) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart **1984**
- 46) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim **1988**
- 47) H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1984**
- 48) Persönliche Mitteilung Dr. C. Tschierske, Universität Halle, Sektion Chemie, **1992**

- 49) H. Benoit, Z. Grubisic und P. Rempp, *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Letters* **5**, 753 (1967)
- 50) P. Schröder, *Macromolecular Characterization*, S. 166 ff., John Wiley & Sons, New York **1985**
- 51) Autorengruppe, *Grundlagen der Flüssigkeitschromatographie*, Varian Aerograph USA **1971**, Kapitel 5.3.4.
- 52) R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.* **15**, 333 (1977)
- 53) W. W. Yan und S. W. Flemming, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 2111 (1968)
- 54) H. Ritter, R. Thorwirth und G. Müller, *Makromol. Chem.* **194**, 1469 (1993)
- 55) J. J. Gajewski und K. E. Gilbert, *Comput. Chem.* **9**, 191 (1985)
- 56) N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, 1
- 57) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977)
- 58) R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner, Stuttgart **1991**
- 59) A. Lücke, Fachtagung Automobil-Arbeitskreis: *Entwicklungstendenzen tribotechnischer Werkstoffe*, Bad Nauheim, April **1991**
- 60) A. Lücke und E. Hoffmann, Broschüre und Datenblatt der Hoechst AG: *HOSTATEC® Polyaryletherketon (PEEKK)*, 2. Auflage, Oktober **1990**
- 61) Persönliche Mitteilung Dr. F. Osan, Hoechst AG Frankfurt, September **1991**
- 62) M. Ueda und M. Sato, *Macromolecules* **20**, 2675 (1987)
- 63) D. Dolphin und A. Wicke, *Tabulation of Infrared Spectral Data*, S. 459 ff., John Wiley & Sons, New York **1977**
- 64) G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, S. 113 ff., John Wiley & Sons, New York **1980**
- 65) K. H. Kochem, *Hoechst High Chem Magazin* **12**, 13 (1992)
- 66) G. Decker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41**, 793 (1993)
- 67) M. Kurihara und Y. Himeshima, *Polym. J.* **23**, 513 (1991)
- 68) P. Zschocke und D. Quellmalz, *J. Membr. Sci.* **22**, 325 (1985)
- 69) S. Bahador, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **37**, 129 (1990)
- 70) U. Meyer-Blumenroth, *Hoechst High Chem Magazin* **12**, 31 (1992)
- 71) J. M. Mohr, D. R. Paul, G. L. Tullos und P. E. Cassidy, *Polymer* **32**, 2387 (1991)
- 72) I. Pinnau, M. W. Hellums und W. J. Koros, *Polymer* **32**, 2612 (1991)
- 73) T. Koch, H. Ritter, *Makromol. Chem.* **194**, 1483 (1993)
- 74) E. E. Gilbert, *Synthesis* **1**, 3 (1969)
- 75) B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Bd. IV, S. 70 - 75, B. Vollmert-Verlag, Karlsruhe **1985**
- 76) a) W. Oppermann, *Makromol. Chem.* **189**, 927 (1988)
b) M. Schmidt, *Macromolecules* **24**, 5361 (1991)
- 77) S. C. Gupta, S. K. Jain, A. Mehra, N. K. Mathur und C. K. Narang, *J. Polym. Mater.* **6**, 57 (1989)

- 78) L. Breitbach, E. Hinke und E. Staude, *Angew. Makromol. Chem.* **184**, 183 (1991)
- 79) M. Quadvlieg in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 398, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1955**
- 80) F. Muth in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 608, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1955**
- 81) F. Muth in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 622, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1955**
- 82) C. C. Howard und W. Markwald, *Chem. Ber.* **32**, 2037 (1899)
- 83) J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1940**, 688
- 84) J. C. Cavagnol und F. Y. Wiselogle, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 795 (1947)
- 85) G. Domagk, *Deutsch. med. Wochsch.* **61**, 250 (1935)
- 86) E. Wiberg, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **8**, 316 (1960)
- 87) R. Lepsius, *Chem.-Ztg.* **88**, 395 (1964)
- 88) Römpps Chemie Lexikon, Bd. 5, S. 4382, *Sulfonamide*, 9. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart **1992**
- 89) C. L. McCormick und K. P. Blackmon, *Polymer* **27**, 1721 (1986).
- 90) H. Kunisada, Y. Yuki, S. Kondo und K. Wada, *Polym. J.* **23**, 1365 (1991).
- 91) M. Aoyama, A. Youda, J. Watanabe und S. Inoue, *Macromolecules* **23**, 1458 (1990)
- 92) a) *reseach, Das Bayer Forschungsmagazin*, Ausg. 7, S. 66 - 73, Bayer AG, Leverkusen **1993**
b) K. Gehrke, M. D. Lechner und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Kap. 7.4, S. 420 - 422, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin **1993**
- 93) a) D. R. Arnold, R. L. Hinman und A. H. Glick, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1425
b) R. A. Caldwell, G. W. Sovocool und R. P. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2549 (1973)
- 94) Persönliche Mitteilung Dr. K. Pavel, BUGH Wuppertal, **1995**
- 95) M. Ueda, K. Kenno, P. E. Cassidy und J. W. Fitch, *J.M.S.- Pure Appl. Chem.* **1997**, 929
- 96) a) S. R. Turner u. a., *ACS Symp. Ser.* **381**, 172 (1989)
b) R. Jantas, S. Polowinski und J. Podeva, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **27**, 475 (1989)
c) A. T. Holohan, M. H. George, J. A. Barrie und D. G. Parker, *Polymer* **33**, 852 (1992)
- 97) M. Frank und W. Burchard, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 645 (1991)
- 98) R. T. LaLonde und C. B. Davis, *Can. J. Chem.* **47**, 3250 (1969)
- 99) B. S. Green und G. M. J. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **49**, 4249 (1970)
- 100) H. G. Curme, C. C. Natale und D. J. Kelley, *J. Phys. Chem.* **71**, 767 (1967)
- 101) A. A. Lin und A. Reiser, *Macromolecules* **22**, 3898 (1989)

- 102) M. S. Mirza, N. G. Navagale, D. S. Sadafule, C. G. Kumbhar und S. Panda, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A27**, 1 (1990)
- 103) N. Buchholz, F. Knöchel, T. Koch und H. Ritter, *Makromol. Chem.* **190**, 1369 (1989)
- 104) *J. Polm. Sci., Part A: Polym. Sci.* **28**, 2563 (1990)
- 105) K. Subramanian, A. V. R. Reddy und V. Krishnaswamy, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 211 (1991)
- 106) P. Keller, *Chem. Mat.* **2**, 3 (1990)
- 107) H. Elsner und H. Ritter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 595 (1987)
- 108) M. Hasegawa, *Chem. Rev.* **83**, 507 (1983)
- 109) M. Hasegawa, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **54**, 211 (1986)
- 110) M. Aoyama, M. Hasegawa, Y. Maekawa und Y. Ohasi, *Macromolecules* **22**, 1568 (1989)
- 111) R. S. Davidson und C. Lowe, *Eur. Polym. J.* **25**, 173 (1984)
- 112) X. He u. a., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30**, 533 (1992)
- 113) K. Budde, A. Matthes, W. Melchior, H. Müller, O. Nuyken, F. Quella und S. Spiegel, *Angew. Makromol. Chem.* **194**, 103 (1992)
- 114) H. Ritter, R. Sperber und C. M. Weissshuhn, *Makromol. Chem.* **194**, 1721 (1993)
- 115) *Standort Chemie* **1**, Nr. 8, 15 (1994)
- 116) a) *Entsorgungspraxis*, Nr. 6, 6 (1994)
b) J. Heinrich, *VDI-nachrichten* **50**, Nr. 21, 17 (1996)
- 117) a) *VDI-nachrichten* **48**, Nr. 7, 18 (1994)
b) M. Grotelüschen, *VDI-nachrichten* **48**, Nr. 21, 22 (1994)
c) L. Bloos, *VDI-nachrichten* **50**, Nr. 13, 27 (1996)
d) *Entsorgungspraxis*, Nr. 10, 10 (1997)
e) S. Marquenie, *VDI-nachrichten* **52**, Nr. 13, 20 (1998)
f) *EUWID*, Nr. 36, 10 (1998)
g) S. Schroeter, *VDI-nachrichten* **53**, Nr. 10, 17 (1999)
- 118) a) G. Jacobi, *VDI-nachrichten* **51**, Nr. 22, 9 (1997)
b) *Entsorgungspraxis*, Nr. 7-8, 6 (1997)
c) P. Weidenhammer, *VDI-nachrichten* **53**, Nr. 13, 15 (1999)
- 119) a) P. Weidenhammer, *VDI-nachrichten* **53**, Nr. 13, 14 (1999)
b) Umweltbundesamt, „Technische Optionen zur Verminderung der Verkehrsbelastungen – Brennstoffzellenfahrzeuge im Vergleich zu Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren“, Text-Nr. 33/99, S. 142
c) S. v. d. Weiden, *VDI-nachrichten* **53**, Nr. 20, 18 (1999)
- 120) a) C. Westphal, DRP 22 393 (1880)
b) P. Scharf, DRP 48 446 (1888)
- 121) E. Baur und J. Tobler, *Z. Elektrochem.* **39**, 169 (1933)
- 122) W. Schottky, *Wiss. Veröffentl. Siemens Konz.* **14**, 1 (1935)

- 123) O. K. Davtyan, *Bull. Akad. Sci. USSR, Cl. Sci. Tech.* **107**, 215 (1946)
- 124) A. Schmid: *Die Diffusionsgaselektrode*, Enke-Verlag, Stuttgart **1923**
- 125) G. J. Young: *Brennstoffelemente*, Krauskopf-Verlag, Wiesbaden **1962**
- 126) E. Justi und A. Winsel: *Kalte Verbrennung-Fuel Cells*, Franz Steiner, Wiesbaden **1962**
- 127) E. Justi, M. Pilkuhn, W. Scheibe und A. Winsel: *Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektroden für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck*, Franz Steiner, Wiesbaden **1959**
- 128) Römpps Chemie Lexikon, Bd. 1, S. 494, *Brennstoffzellen*, 8. Aufl. G. Thieme Verlag, Stuttgart **1985**
- 129) A. Ahn, A. Heinzl und K. Ledjeff in *Werkstoffe der Elektrochemie*, Vorträge der GDCh-Fachgruppe Angew. Elektrochem. vom 11. - 13.10.1989 in Stuttgart, S. 109, *Vergleich von Elektrolyseur und Brennstoffzelle mit polymerem Festelektrolyt*, DECHEMA-Monographien Band 121, VCH Verlagsgesellschaft **1990**
- 130) Du Pont, Firmenprospekte und technische Datenblätter über Nafion[®] 117
- 131) F. J. Waller in *Polymeric Reagents and Catalysts*, 189th Meeting of the American Chemical Society, Miami Beach, 28.4. - 3.5.1985, S. 3, *Catalysis with a Perfluorinated Ion-Exchange Polymer*, ACS Symposium Series 308, ACS, Washington, DC **1986**
- 132) F. J. Waller und R. W. Van Scoyoc, *Chemtech* **17**, 438 (1987)
- 133) R. Nolte, Fraunhofer Gesellschaft, Institut für Solare Energie-Systeme, Freiburg **1991**
- 134) A. Reiner, *Charakterisierung von Ionenaustauschermembranen*, FhG ISE, Freiburg **1989**
- 135) F. Mahlendorf und R. Nolte, *Elektrochemische Membrancharakterisierung im SPE[®]-Elektrolyse-Betrieb*, FhG ISE, Freiburg **1991**
- 136) F. Helmer-Metzmann, F. Osan, A. Schneller (Hoechst AG), H. Ritter, K. Ledjeff, R. Nolte und R. Thorwirth, Eur. Pat. Appl. EP 574,791 (**1993**), DE Appl. 4,219,412 (**1992**)
- 137) W. Bunge in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 765, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1952**
- 138) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford **1980**
- 139) Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., S. 783, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin **1977**