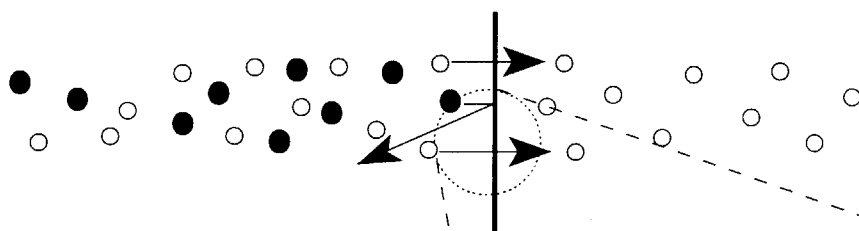
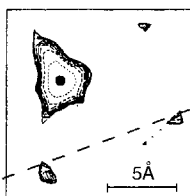


Gasmischung      Polymer-  
membran      Reingas

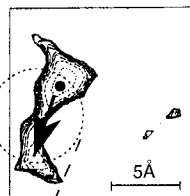


Computersimulation  
der Diffusion durch das  
freie Volumen  
des Polymers

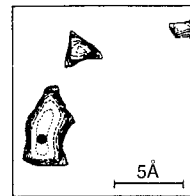
$t = 6.0 \text{ ps}$



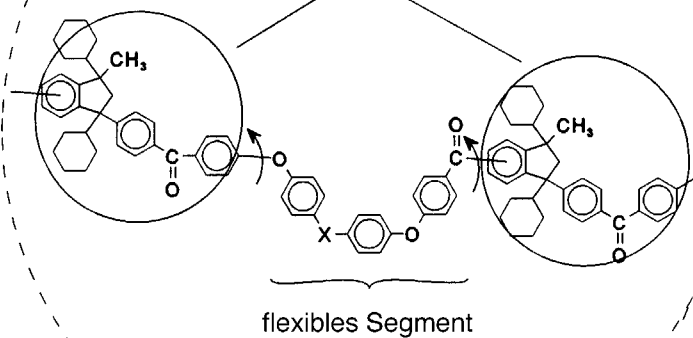
$t = 12.1 \text{ ps}$



$t = 13.3 \text{ ps}$



fixiert



Segmentbewegungen  
kontrollieren die Diffusion.

## Polymermembranen zur Gastrennung

Gerhard Maier\*

Die Gaspermeabilität amorpher Polymere wird bereits seit längerem großtechnisch zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt. Trotz umfangreicher Datensammlungen über Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten nahezu aller filmbildenden Polymere sind allerdings die Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur eines Polymers und seinen Eigenschaften als Membran zur Gastrennung bislang nur unzureichend geklärt. Veränderungen der chemischen Struktur der Polymerkette führen sehr häufig zu einer Verbesserung der Permeabilitätskoeffizienten auf Kosten der Selektivität und umgekehrt. Der Transport von Gasmolekülen in amorphen, glasartigen Polymeren erfolgt durch das freie Volumen, also durch die Lücken zwischen den Polymerketten und wird durch thermisch angeregte Segmentbewegungen der Polymerhauptketten beeinflusst. Daher versucht man, durch den Einbau starrer und sperriger Gruppen in die Polymerkette die Kettensteifigkeit und damit – über eine Verringerung der Packungsdichte –

auch das freie Volumen zu erhöhen, um so zu Materialien mit optimierten Transporteigenschaften zu gelangen. Ziel ist eine gleichzeitige Steigerung von Selektivitäten und Permeabilitätskoeffizienten. Dieser Ansatz brachte jedoch bislang keinen Durchbruch, da die Strukturmodifikationen mit Rücksicht auf die industrielle Anwendung wesentlich von der Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen und dem präparativen Aufwand bei der Monomersynthese bestimmt wurden. Neue Impulse können von speziellen Polymeren kommen, die sehr kurze, relativ flexible Segmente zwischen starren, sperrigen Strukturelementen enthalten. Solche Segmente sollten auch im Glaszustand eine begrenzte Beweglichkeit aufweisen. Wichtig ist dabei, daß die Beweglichkeit wirklich auf die flexiblen Segmente beschränkt bleibt, da sonst sehr wahrscheinlich die Selektivität verloren geht. Der Transport der Gasmoleküle sollte dann vorwiegend durch die flexiblen Segmente gesteuert werden, so daß vor allem Anhaltspunkte für weitere Strukturoptimie-

rungen anhand der Länge und Flexibilität dieser Kettensegmente gewonnen werden können. Studien an zwei Serien von Polyimiden und einer Serie von Poly(etherketonen), die sperrige Indangruppen sowie flexible Phenylethersegmente in der Wiederholungseinheit enthalten, lieferten erste Hinweise auf ein solches Verhalten. Während die Änderungen der Permeabilitäten und Selektivitäten der Polyimide mit der chemischen Struktur der Hauptkette keine Auffälligkeiten gegenüber den Beobachtungen bei bekannten Polymeren erkennen ließen, zeigte sich bei den Poly(etherketonen) eine signifikante Veränderung des Zusammenhangs zwischen freiem Volumen und Permeabilitätskoeffizienten sowie der Abhängigkeit der Selektivität von der chemischen Struktur der Polymere im Vergleich zu den bislang untersuchten Polymerklassen.

**Stichwörter:** Gastrennung • Membranen • Polymere

### 1. Einleitung

Gase spielen in der chemischen Grundstoffindustrie eine zentrale Rolle: Sechs der zehn wichtigsten industriellen Grundchemikalien sind Gase:<sup>[1]</sup> Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Chlor, Ethen und Propen. Die Anteile mögen in den einzelnen Industrieländern variieren, das Gesamtbild bleibt aber gleich. Das Marktvolumen für Industriegase lag im Jahr 1994 bei 26 Milliarden US-Dollar weltweit, mit einem erwar-

teten Wachstum von 4 % pro Jahr in den Industrieländern und bis zu 14 % in Asien.<sup>[2]</sup>

Gereinigt werden Gase meist mit cryogenen Verfahren, oder aber mit Adsorptions- und Waschverfahren. Die Anforderungen an die Reinheit und damit an die Reinigungsmethoden sind dabei je nach Herkunft und Verwendung der Gase sehr unterschiedlich. Für Stickstoff als Schutzgas in Lebensmittelverpackungen reicht ein Reinheitsgrad von 99,9 % vollkommen aus. Ebenso ist für medizinische Zwecke keineswegs reiner Sauerstoff erforderlich, sondern es genügt sauerstoffangereicherte Luft mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt von etwa 40 %. Sind Reinheitsgrade unter 99,95 % ausreichend, ist beispielsweise im Fall von Stickstoff die Gewinnung in einer Membrananlage meist die wirtschaftlichste Methode.<sup>[3]</sup>

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Maier

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe  
der Technischen Universität München  
D-85747 Garching  
Fax: (+49) 089-289-13562  
E-mail: maier@makroserv.tech.chemie.tu-muenchen.de

Als Membranmaterialien kommen im Prinzip alle Stoffe in Frage, die ausreichend dünne Filme bilden. Das Spektrum reicht von Metallen über Glas, Keramik und Polymere bis zu geordneten monomolekularen Schichten aus Tensidmolekülen in Flüssigmembranen. Dabei liegen die Membrandicken zwischen einigen Nanometern bei Langmuir-Blodgett-Schichten (Mono- oder Multischichten aus einer oder mehreren gezielt abgeschiedenen Moleküllagen) und einigen Hundert Mikrometern bei Membranen mit hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit.

Diese Übersicht befaßt sich mit Polymeren als Membranmaterialien zur Gastrennung,<sup>[3–10]</sup> da nahezu alle kommerziellen Gastrennmembranen und die weit überwiegende Mehrzahl der in den Labors für diesen Zweck untersuchten Membranen Polymerfilme sind. Polymermembranen funktionieren nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus.<sup>[3]</sup> Andere Trennmechanismen findet man beispielsweise bei Metallmembranen zur Gewinnung von ultrahochgereinigtem Wasserstoff,<sup>[3, 11]</sup> die auf der katalytischen Dissoziation von Wasserstoff in Palladium-Silber-Legierungen beruhen, sowie bei bestimmten Keramikmembranen,<sup>[3, 12–15]</sup> die den Molekularsiebeffekt nutzen.

## 2. Industrielle Verwendung von Polymermembranen zur Gastrennung

Von der großen Zahl potentieller Gastrennungen mit Polymermembranen<sup>[3–5, 7, 9, 10]</sup> sind erst wenige realisiert. Die kommerzielle Nutzung begann 1979 mit den „Prism Separators“ von Monsanto.<sup>[3, 9, 10]</sup> Dabei handelte es sich um modular aufgebaute Gastrennanlagen für die Abtrennung von Wasserstoff aus den Produktgasströmen der Ammoniak- und der Oxo-Synthese.<sup>[3]</sup> Gegenwärtiger Höhepunkt der Entwicklung dürfte die 1996 von Praxair in Loenhout, Belgien, in Betrieb genommene Anlage zur Luftzerlegung sein, die bis zu  $19\,100\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$  (fast  $24\text{ t h}^{-1}$ ) Reinstickstoff liefert.<sup>[2]</sup> Die Anlage ist damit etwa fünfmal größer als die bis dahin größten, die immerhin bis zu  $3500\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$  Stickstoff erzeugen konnten.<sup>[2]</sup>

Weitere Gastrennungen und -reinigungen mit Membranen, die teilweise bereits sehr weit entwickelt sind, sich aber noch nicht durchgesetzt haben,<sup>[3–5, 7, 9, 10]</sup> sind die Entfernung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aus Erdgas (Erhöhung des Brennwertes,

Verminderung von Korrosion in Pipelines), die Wiedergewinnung von Wasserstoff aus Abgasströmen der Erdgas- und Erdölentschwefelung und anderen Hydrierverfahren, die Herstellung von sauerstoffangereicherter Luft (z. B. für medizinische Zwecke), die Heliumrückgewinnung, die Entfernung von Kohlenwasserstoffen aus Luft (Abgasreinigung), die Trennung von Alkenen und Alkanen (Aufarbeitung von Crackprodukten) sowie die Abtrennung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  aus Abgasströmen (Rauchgasreinigung).

Industriell werden gegenwärtig nur integral-asymmetrische und Composite-Membranen zur Gastrennung eingesetzt.<sup>[3, 9, 10, 32]</sup> Diese Membrantypen bestehen aus sehr dünnen, porenfreien, gaselektiven Schichten auf hochporösen Trägerschichten. Da der Stofftransport durch die Membran umgekehrt proportional zur Membrandicke ist, erreicht man erst mit einem derartigen Aufbau ausreichend hohe Stoffströme. Dabei sorgen die porösen Träger für die nötige mechanische Festigkeit, ohne zum Transportwiderstand beizutragen.

## 3. Quantitative Beschreibung des Stofftransports durch Membranen

Im Jahr 1866 postulierte Graham<sup>[16]</sup> bereits die heute noch gültige Modellvorstellung über den Mechanismus der Gaspermeation. Er beobachtete, daß die Geschwindigkeiten, mit denen die Gase durch die Membran hindurchtraten, nicht mit den bekannten Gasdiffusionskonstanten korrelierten. Daraus folgerte er, daß der Transport zumindest nicht zu einem wesentlichen Teil durch Poren, also Defekte in den Polymerfilmen erfolgt, sondern durch das Membranmaterial selbst. Nach Grahams Modell verläuft der Durchtritt eines Gases durch einen porenfreien Polymerfilm in drei Schritten. Zunächst muß das Gas im Membranmaterial in Lösung gehen, daraufhin müssen die Gasteilchen durch das Polymer hindurchdiffundieren, und schließlich muß das Gas wieder desorbiert werden. Entsprechend spricht man vom einem „Lösungs-Diffusions-Mechanismus“.

Fick versuchte 1855,<sup>[17]</sup> die Gasdiffusion durch porenfreie Membranen aus Cellulosenitrat quantitativ zu beschreiben. Die Zusammenhänge zwischen Stoffstrom, Membranfläche, Membrandicke und treibender Kraft, die Fick dabei für den stationären Zustand fand, wurden später als 1. Ficksches



Gerhard Maier, geboren 1960, studierte 1980–1986 Chemie an der Technischen Universität München. Seine Diplomarbeit (Synthese von teilfluorierten Siebenring-Heterocyclen) fertigte er bei Prof. K. Burger an. Zur Promotion (1989, Polymersynthese durch 1,3-Dipolare Cycloaddition) wechselte er an die Universität Bayreuth zu Prof. O. Nuyken. 1992 kehrte er mit Prof. Nuyken an die TU München zurück, wo er sich 1996 mit einer Arbeit über Hochtemperaturpolymere habilitierte und gegenwärtig als Privatdozent tätig ist. Während eines einjährigen Forschungsaufenthaltes (1994) an der University of North Carolina arbeitete er zusammen mit Prof. J. M. DeSimone an der Synthese von Polyestern in überkritischem  $\text{CO}_2$ . Seine Forschungsprojekte betreffen neben Hochtemperaturpolymeren als Membranen zur Gastrennung die Synthese von Telechelen, Blockcopolymeren und hochverzweigten Polymeren durch Cycloaddition, die Entwicklung von Polymer-Dielektika für die Mikroelektronik sowie das molekulare Prägen.

Gesetz für den Stoffdurchgang durch Grenzsichten All-gemeingut. Danach ist die Stoffmenge  $J_X$  eines Gases X, die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit die Membran passiert, proportional der Druckdifferenz zwischen Aufgabe- ( $p_1$ ) und Permeatseite ( $p_2$ ) und umgekehrt proportional der Membrandicke  $d$  [Gl. (1)].<sup>[9, 10]</sup> Die Proportionalitätskonstante  $P_X$

$$J_X = P_X \frac{p_1 - p_2}{d} \quad (1)$$

$$P_X [\text{Barrer}] = 10^{-10} \frac{V [\text{cm}^3 (\text{STP})] d [\text{cm}]}{A [\text{cm}^2] t [\text{s}] \Delta p [\text{Torr}]} \quad (2)$$

$$P_X = S_X D_X \quad (3)$$

wird bei der Gaspermeation als Permeabilitätskoeffizient eines Materials für das Gas X bezeichnet und ist eine stoffspezifische Größe, also für jedes Membranmaterial charakteristisch. Der Permeabilitätskoeffizient mit der Einheit „Barrer“ ergibt sich nach Gleichung (2), wobei  $V$  das Permeatvolumen bei Standarddruck und -temperatur (STP),  $d$  die Membrandicke,  $A$  die Membranfläche,  $t$  die Zeit und  $\Delta p$  die Druckdifferenz zwischen Aufgabe- und Permeatseite ist. Von Wroblewski<sup>[18]</sup> zeigte, daß dieser Permeabilitätskoeffizient als das Produkt aus dem Löslichkeitskoeffizienten  $S_X$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D_X$  aufgefaßt werden kann [Gl. (3)].

Man definierte zudem die ideale Selektivität  $\alpha$  eines Membranmaterials für das Gaspaar X und Y als das Verhältnis der Permeabilitätskoeffizienten dieses Materials für X und Y [Gl. (4)]. Diese ideale Selektivität wird aus getrennten

$$\alpha = \frac{P_X}{P_Y} \quad (4)$$

Messungen mit den Gasen X und Y ermittelt. Bei realen Gasmischungen sind die unterschiedlichen Partialdrücke auf Aufgabe- und Permeatseite zu berücksichtigen. Hinzu kommen unter Umständen Probleme, die sich aus unterschiedlichen Wechselwirkungen der Gase mit dem Polymer ergeben.<sup>[7, 9, 10]</sup> Plastifiziert z. B. eines der beiden Gase das Polymer, so beeinflusst das nicht nur den Permeabilitätskoeffizienten dieses Gases, sondern in realen Mischungen auch den des anderen Gases. Meist geht dabei ein erheblicher Teil der Selektivität verloren. Derartige Effekte überdecken die eigentlich gesuchten Auswirkungen der Polymerstruktur auf die Permeabilitäts- und Selektivitätseigenschaften („Permselektivitätseigenschaften“), so daß bei Laboruntersuchungen fast immer ideale Selektivitäten bestimmt werden.

Die Permeabilitätskoeffizienten für ein und dasselbe Gas können von Polymer zu Polymer um mehrere Größenordnungen variieren.<sup>[3, 7, 19–21]</sup> So findet man für Sauerstoff  $P$ -Werte von  $5 \times 10^{-4}$  (mit Vectra, einem flüssigkristallinen Polyester) bis  $4 \times 10^3$  Barrer (mit Poly(trimethylsilylpropin), PTMSP).<sup>[20]</sup> Die Selektivität (z. B.  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ ) sinkt dabei von 15 (Vectra) auf 1.5 (PTMSP).<sup>[20]</sup> Wird in der Anwendung Wert auf hohe Selektivität gelegt, sind Polymere mit  $P(\text{O}_2) > 1$  Barrer und  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) > 5$  interessant. Liegt der Schwerpunkt dagegen bei hoher Produktivität, kann man auch mit Poly(dimethylsiloxan)-Membranen arbeiten, die nur eine Selektivität  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$  von 1.5 bei  $P(\text{O}_2) = 1000$  Barrer aufweisen. Höhere Reinheiten werden dann durch mehrstufige Anlagen erzielt. Dies ist aber nur bei sehr großen Permeabilitätskoeffizienten wirtschaftlich.

## 4. Transportmechanismen und Modellvorstellungen

Die Knudsen-Diffusion, der Molekularsiebeffekt und der Lösungs-Diffusions-Mechanismus kommen als allgemein anwendbare Trennprinzipien für die Gastrennung mit Membranen in Frage.<sup>[3, 9]</sup> Bei der Knudsen-Diffusion beruht die Trennung auf der unterschiedlichen relativen Molekülmasse der Gase, wobei die Selektivität proportional der Wurzel aus dem umgekehrten Verhältnis dieser Molekülmassen ist.<sup>[3, 9]</sup> Damit ist die maximal erzielbare Selektivität dieser Trenntechnik für viele Anwendungen zu gering: Im Fall der Stickstoff-Sauerstoff-Trennung ergibt sich beispielsweise nur ein  $\alpha(\text{N}_2/\text{O}_2)$  von 1.07.

Um den Molekularsiebeffekt zu nutzen, müssen Membranen mit Poren hergestellt werden, deren Durchmesser zwischen den Durchmessern der zu trennenden Gasteilchen liegen. Dies ist zwar beispielsweise mit Glasmembranen möglich,<sup>[3, 15, 22, 23]</sup> jedoch erweist sich hier neben den noch mangelhaften mechanischen Eigenschaften und der Problematik der Herstellung großer Membranflächen das „fouling“ durch kondensierbare Verunreinigungen im Gasstrom, die die Poren verschließen, als erhebliches Problem.

Die gegenwärtig kommerziell erhältlichen und die Mehrzahl der im Labor eingesetzten Membranen arbeiten nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Deshalb sollen hier einige entsprechende Modellvorstellungen diskutiert werden. Der Stofftransport erfolgt bei diesem Mechanismus wie gesagt in drei Schritten (Absorption, Diffusion, Desorption), wobei der für die Transportgeschwindigkeit maßgebliche Parameter, der Permeabilitätskoeffizient, als Produkt aus einem Löslichkeitskoeffizienten und einem Diffusionskoeffizienten aufgefaßt wird [siehe Gl. (3)]. Die Frage, welcher Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, also wesentlich zum Widerstand gegen den Stoffdurchgang beiträgt, läßt sich nicht immer leicht beantworten. Daynes et al.<sup>[24, 25]</sup> schlossen aus Messungen im stationären Zustand und am Anfang des nichtstationären Zustands des Stofftransports durch Polymermembranen, daß zur vollständigen Beschreibung der Gaspermeation nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus die Kenntnis von  $P$ ,  $D$  und  $S$ , mindestens aber von zwei dieser Koeffizienten, erforderlich ist. Diese Ansicht war die Grundlage der meisten folgenden Studien.

Die theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Gasdiffusion in Polymeren und der Gaspermeation durch Polymere wurden wiederholt dargestellt<sup>[3, 7, 9, 10, 19]</sup> und brauchen deshalb hier nicht im Detail besprochen zu werden. Sie stützen sich meist auf das freie Volumen der Polymere, statistische Überlegungen oder Energiebetrachtungen. Da die Parameter, die in diesen Modellen zur Beschreibung des Polymers verwendet werden, nicht in direkter Beziehung zu Strukturelementen der Polymerketten stehen, geben die Modelle nicht genügend konkrete Anweisungen zur Verbesserungen der chemischen Struktur innerhalb einer Polymerklasse.

Modelle, die die Struktur der Polymerketten einbeziehen, wie das Modell von Pace und Datyner,<sup>[26]</sup> sind hierfür besser geeignet. Zunächst einmal stellt sich die Frage, wo sich die Gasatome oder -moleküle im Polymermaterial aufhalten. Dazu muß man bedenken, daß der makroskopische Raum, den ein Polymer einnimmt, von seinen Ketten nicht voll-

ständig ausgefüllt wird. Vielmehr bleiben zwischen den Ketten Lücken bestehen, die insbesondere bei amorphen Polymeren aufgrund konformativer Einschränkungen (Bindungswinkel, sterische Hinderung) nicht gefüllt werden können. Ein Teil dieser Lücken ist groß genug, um Gasteilchen aufzunehmen.<sup>[27]</sup> Die Gesamtheit dieser Lücken wird als „freies Volumen“<sup>[28]</sup> bezeichnet. Da dieses freie Volumen bei amorphen Polymeren im allgemeinen weit größer ist als bei kristallinen Polymeren, werden für die Gastrennung nahezu ausschließlich amorphe Polymere eingesetzt.

Entsprechend der Vorstellung von Pace und Datyner<sup>[26]</sup> springen die Gasteilchen von einer dieser Lücken zur nächsten und wandern so durch die Membran. Die Sprünge kommen dann zustande, wenn Segmente der Polymerkette durch thermisch angeregte Bewegungen einen ausreichend dimensionierten Kanal zu einer benachbarten, leeren Lücke freigeben. Das Gasteilchen kann dann durch den Kanal diffundieren. Der Sprung ist erfolgreich abgeschlossen, wenn sich der Kanal nach dem Durchtritt des Gasteilchens wieder schließt. Die Selektivität eines Membranmaterials ist bei dieser Betrachtungsweise mit der Art der Sprungkanäle korreliert: Weite Öffnungen, also umfangreiche Segmentbewegungen, ermöglichen den weitgehend ungehinderten Durchtritt aller vorhandenen Gasteilchen, während eng beschränkte Bewegungen die Passage der kleineren Gasteilchen wesentlich häufiger erlauben als die der größeren. Eine Reihe von Computersimulationen<sup>[29–31]</sup> basiert auf derartigen Vorstellungen, wobei die schnelle Zunahme der Rechnerleistung und die ständige Verfeinerung der Programme, Potentiale und Parametersätze zur Beschreibung amorpher Polymere als Feststoffe in der nächsten Zeit wichtige Fortschritte erwarten lassen. Zwei unterschiedliche graphische Darstellungen von Sprungvorgängen sind in Abbildung 1 gezeigt.

Versucht man ausgehend von dieser Modellvorstellung für die Gaspermeation durch Polymere Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu ermitteln, so ergibt sich unmittelbar die Frage, welche Kettensegmente die Öffnung der Sprungkanäle kontrollieren. Hier setzt die von uns durchgeführte systematische, definierte Variation von Teilstrukturen innerhalb einer Polymerklasse an. Durch Vergleich der Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten für ausgewählte Gaspaare sollen die kritischen Kettensegmente identifiziert werden. Um die Resultate zu überprüfen, wird an den so ermittelten kritischen Punkten die lokale Kettenflexibilität durch das Einbringen von Substituenten verändert, oder es wird durch das Einfügen oder Herausnehmen von kleinen Teilstrukturelementen innerhalb der Wiederholungseinheit des Polymers die Länge des vermuteten kritischen Segments variiert. Auf diese Art sollte man eine genau Vorstellung von den für den Gastransport wichtigen und unwichtigen Segmente der Polymerkette entwickeln können, und dies sollte letztendlich die Optimierung eines Polymers für ein gegebenes Trennproblem möglich machen.

## 5. Konventionelle Membranpolymere

Ein als Trennmembran geeignetes Polymer muß sowohl hinsichtlich der Produktleistung als auch hinsichtlich der Rein-

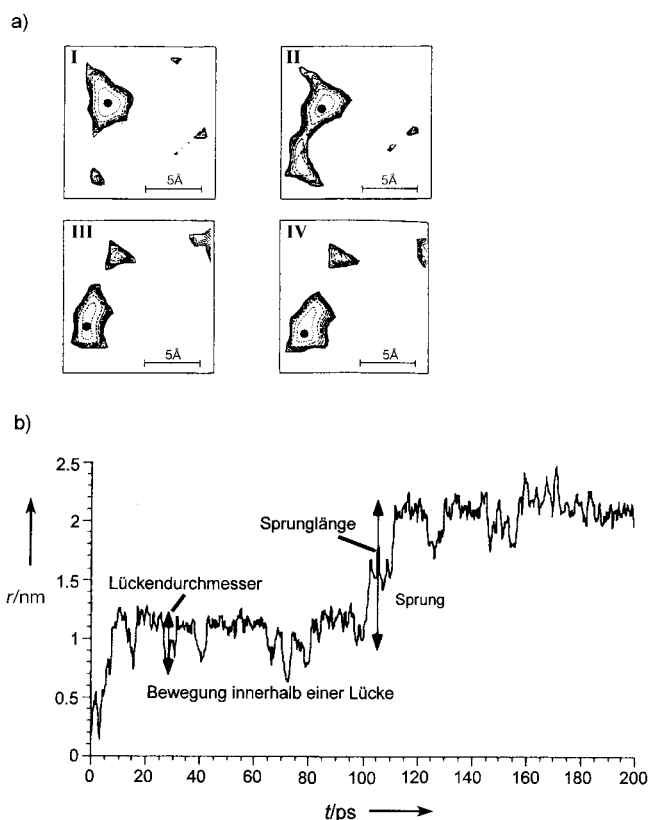


Abb. 1. Computersimulationen von Transportsprüngen einzelner Gasteilchen in einem Polymer. a) Bewegung eines O<sub>2</sub>-Moleküls in einer Polymethylenmatrix.<sup>[29]</sup> Situation nach 6 (I), 12.1 (II), 13.3 (III) und 16.1 ps (IV). b) Relativbewegung eines CO<sub>2</sub>-Moleküls in einer Polyimidmatrix.<sup>[30]</sup>  $r$  gibt den Abstand vom Ausgangspunkt des Teilchens in der Computersimulation an.

heit des Produkts überzeugen. Somit sollen sowohl der Permeabilitätskoeffizient für das schneller permeierende Gas als auch die Selektivität möglichst hoch sein. Trägt man für eine Reihe von Polymeren die Selektivität und den Permeabilitätskoeffizienten für das schneller permeierende Gas doppelt logarithmisch gegeneinander auf,<sup>[20, 21]</sup> erhält man eine relativ unstrukturierte Punkteschar (Abb. 2). Charakteristisch ist dabei, daß diese Punkteschar in Richtung auf gleichzeitig

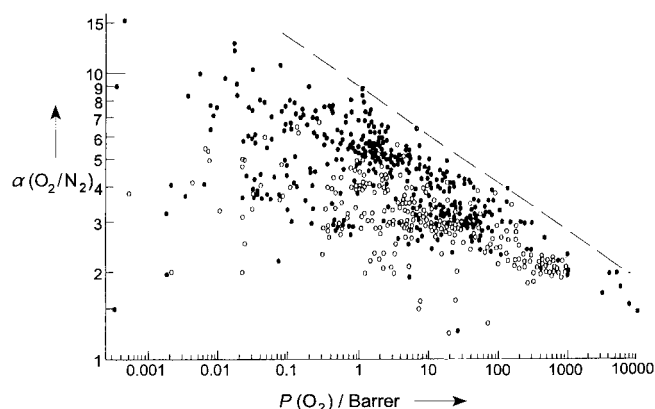


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivitäten und den O<sub>2</sub>-Permeabilitätskoeffizienten bei konventionellen Polymeren nach Robeson.<sup>[21]</sup> ●: glasartige Polymere ( $T_g < T_{\text{Messung}}$ ), ○: elastomere Polymere ( $T_g > T_{\text{Messung}}$ ). Die gestrichelte Linie ist die empirische Grenzgerade.

hohe Werte für  $P$  und  $\alpha$  eine offenbar lineare Grenze<sup>[20, 21]</sup> aufweist. Während man somit Polymere mit hoher Selektivität bei geringer Permeabilität oder umgekehrt finden kann und auch solche mit geringer Selektivität und geringer Permeabilität, scheint es keine zu geben, die die gewünschte Tendenz zu hohen  $P$ - und hohen  $\alpha$ -Werten zeigen.

Noch wichtiger ist die Beobachtung, daß einfache Veränderungen der Polymerstruktur oft zwar einen der beiden Parameter verbessern, zugleich aber den anderen verschlechtern.<sup>[3, 7, 20, 21]</sup> Dieses Verhalten, bei dem man die Verbesserung einer Eigenschaft mit der Verschlechterung einer anderen erkauft, wird in der englischsprachigen Literatur als „trade off“ bezeichnet. Insgesamt wird also mit Veränderungen der Polymerstruktur oft nur eine Verschiebung des Kompromisses zwischen großem Permeabilitätskoeffizienten und hoher Selektivität erreicht, keine wirkliche Verbesserung. Tabelle 1

Tabelle 1. Scheinbare gegenseitige Abhängigkeit von Selektivitäten und Permeabilitätskoeffizienten.<sup>[19, 32]</sup>

Polymer	$P$ [Barrer]			$\alpha$		
	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He/O <sub>2</sub>	He/N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Poly(methylmethacrylat)	8.4	0.14	0.02	60	420	7.0
Poly(ethylmethacrylat)	23.8	1.9	0.33	12.5	72	5.8
PMDA-ODA <sup>[a]</sup>	8.0	0.61	0.1	13.1	80	6.1
PMDA-IPDA <sup>[b]</sup>	37.1	7.1	1.5	5.2	24.7	4.7
Celluloseacetat	16.0	0.82	0.15	19.5	107.7	5.5
Ethylcellulose	39.8	12.4	3.4	3.2	11.7	3.6

[a] PMDA-ODA: Polyimid aus Pyromellithsäuredianhydrid und 4,4'-Diaminodiphenylether. [b] PMDA-IPDA: Polyimid aus Pyromellithsäuredianhydrid und 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan.

zeigt beispielhaft die Daten für drei Polymerpaare, in denen jeweils nur ein Strukturelement verändert wurde. In allen drei Fällen erkennt man, daß eine Erhöhung der Selektivität mit einer Abnahme der Permeabilitätskoeffizienten einhergeht.<sup>[19, 32]</sup>

In dieser unbefriedigenden Situation stellt sich sofort die Frage, welche Zusammenhänge es zwischen dem Aufbau eines Polymers und seinen Eigenschaften in der Gastrennung im Detail gibt. Insbesondere sucht man immer noch nach Zusammenhängen zwischen Permeabilitäts- und Diffusionskoeffizienten einerseits und anderen physikalischen Eigenschaften andererseits. Die Permeabilitäts- oder Diffusionskoeffizienten korrelieren nicht mit der Glasübergangstemperatur oder der Dichte, wie ein Blick in Tabellenwerke und Übersichten belegt.<sup>[7–10, 19]</sup> Eine relativ gute Korrelation besteht dagegen zwischen dem Kehrwert des Anteils an freiem Volumen und dem Logarithmus des Permeabilitätskoeffizienten.<sup>[9, 10, 33, 34]</sup> Das freie Volumen  $V_f$  wird aus der experimentell bestimmten Dichte des Polymers und dem tatsächlich von den Strukturelementen der Polymerkette eingenommenen Volumen ermittelt.<sup>[35, 36]</sup> Letzteres wird meist aus Inkrementen nach der Methode von Bondi errechnet.<sup>[35]</sup> Insbesondere mit den neueren Datensätzen von Park und Paul,<sup>[33]</sup> die berücksichtigen, daß für unterschiedlich große Gasatome oder -moleküle unterschiedliche Anteile an freiem Volumen zugänglich sind, wird eine relativ gute Korrelation erhalten (Abb. 3).

Dieser Ansatz sollte auch unmittelbar die Vorhersage der idealen Selektivität für ein beliebiges Gaspaar ermöglichen, da die beiden Permeabilitätskoeffizienten aus dem freien

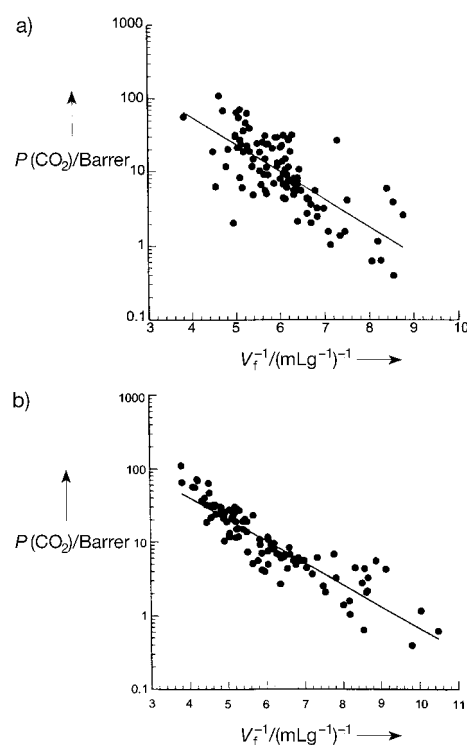


Abb. 3. Korrelation zwischen den freien Volumina  $V_f$  von Polymeren und deren Permeabilitätskoeffizienten  $P$  für ein bestimmtes Gas ( $\text{CO}_2$  als Beispiel).  $V_f$  berechnet a) mit den Inkrementen nach Bondi und van Krevelen,<sup>[35]</sup> b) mit dem neueren Satz von Inkrementen nach Park und Paul.<sup>[33]</sup>

Volumen errechnet werden können. Eine eingehende Betrachtung zeigt jedoch, daß zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen  $P$ -Werten von Gasen wie He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  immer noch ein Faktor von 2 bis 5 liegen kann. Auch die Vorhersage der Selektivität ist noch nicht genau genug. Für eine Serie chemisch verschiedener Polymere, die experimentell eine  $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ -Selektivität von 7 aufweisen, werden Werte zwischen 5 und 8.5 berechnet. Unterschiede dieser Größenordnung entscheiden aber oft darüber, ob eine Anlage wirtschaftlich betrieben werden kann oder nicht.

Im Detail erkennt man auch, daß die Steigung der Geraden in der Auftragung  $\lg P$  gegen  $1/V_f$  stark von der Polymerklasse abhängt (Abb. 4). Diesem Sachverhalt wird oft nicht genug Beachtung geschenkt.

Der Ansatz, die Permselectivität auf das freie Volumen zurückzuführen, hat zwei entscheidende Schwachpunkte. Zum einen kann man davon ausgehen, daß nicht nur der absolute Anteil an freiem Volumen, sondern mindestens in gleichem Ausmaß die Verteilung der Durchmesser der Lücken, die das freie Volumen bilden, eine Rolle spielt.<sup>[7]</sup> Zum anderen kann eine Inkrementmethode, wie sie zur Berechnung des freien Volumens eingesetzt wird, die chemische Struktur eines Polymers nur unvollkommen wiedergeben: Regioisomere können z. B. nur bei einer erheblichen Erweiterung der Zahl der Inkremente berücksichtigt werden; sperrige Substituenten in *ortho*-Position zu flexiblen Gruppen wie Ether- oder Carbonatbrücken werden einen erheblich höheren Beitrag zur Kettenversteifung leisten als solche, die

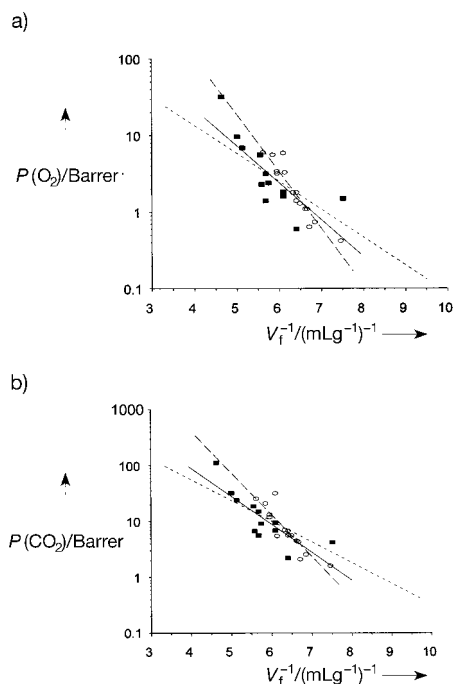


Abb. 4. Korrelation zwischen freien Volumina und Permeabilitätskoeffizienten für einige Polymerklassen und die sich jeweils daraus ergebenden Ausgleichsgeraden. ■, —: Polycarbonate; ○, ---: Poly(ethersulfone); ----: Regressionsgerade aus Abb. 3 b. a) Für O<sub>2</sub>, b) für CO<sub>2</sub>.

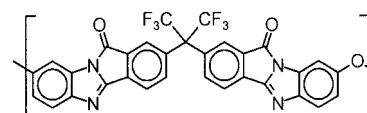
sich in 2,2'-Position einer ohnehin steifen Biphenyleinheit befinden. Ein derartiges Verhalten wurde an einer Serie von Poly(carbonaten) beobachtet und im Detail diskutiert.<sup>[3]</sup> Es wurde gefunden, daß die Versteifung der Polymerhauptkette durch Strukturmodifikation innerhalb des Bisphenolstrukturelements zum typischen „Trade-off“-Verhalten (hohe Permeabilität → niedrige Selektivität und umgekehrt) führte, während eine Versteifung, die die Carbonatgruppe betraf, gleichzeitig  $P$  und  $\alpha$  erhöhte.

## 6. Strategie zur gezielten Strukturoptimierung

Der bisher dargestellte Sachverhalt legt den Schluß nahe, daß wesentliche Verbesserungen der Permselectivität von Polymeren nicht mehr durch mehr oder weniger zufällige, chemisch leicht durchführbare Strukturvariationen an nahezu beliebig, vor allem nach ihrer Verfügbarkeit ausgewählten Grundstrukturen erreicht werden können. Das typische, weit verbreitete Trade-off-Verhalten<sup>[20, 21]</sup> zwischen Selektivität und Permeabilitätskoeffizient, die Korrelation zwischen freiem Volumen und Permeabilitätskoeffizient<sup>[9, 10, 33, 34]</sup> sowie der lineare Zusammenhang zwischen der Steigung der empirischen Grenzgeraden und der Differenz der Durchmesser eines zu trennenden Gaspaars<sup>[20]</sup> können so interpretiert werden, daß bei den bislang untersuchten konventionellen Polymeren das freie Volumen, jedenfalls die Durchmesser-Verteilung der Lücken, die das freie Volumen ausmachen, nicht gezielt eingestellt werden kann, sondern daß eine relativ breite Verteilung resultiert. Das Auftreten unterschiedlicher Steigungen der Grenzgeraden in den Auftragungen von  $\lg P$  gegen  $1/V_f$  für unterschiedliche Polymerklassen (Abb. 4) legt

den Schluß nahe, daß die Durchmesser-Verteilung der Lücken zwischen den Polymerketten von der Polymerklasse abhängt.

Im Zentrum der weiteren Entwicklung von Membranpolymeren sollte daher nach einem plausiblen Vorschlag von W. J. Koros<sup>[7]</sup> der Versuch stehen, Kontrolle über den mittleren Durchmesser der Lücken zwischen den Polymerketten, die das freie Volumen ausmachen, und über die Durchmesser-Verteilung zu erlangen. Noch wichtiger ist aber vermutlich die Fähigkeit, das Ausmaß und die Häufigkeit der Segmentbewegungen einstellen zu können, die nach der oben beschriebenen Modellvorstellung entscheidend für das Öffnen und Schließen sowie die Größe der Sprungkanäle sind. Nach dem Vorschlag von Koros<sup>[7]</sup> könnte eine engere Verteilung der Lückendurchmesser durch einen bestimmten Typ der Polymerarchitektur erzielt werden: Polymerketten, die abwechselnd aus sperrigen und flachen Bausteinen aufgebaut sind, sollten vorwiegend so gepackt sein, daß die sperrigen Gruppen als Abstandhalter eine dichte Packung der flachen Gruppen verhindern. Dadurch blieben in der Nachbarschaft der flachen Kettensegmente Lücken, deren Abmessungen direkt durch die Dimensionen der Kettenbausteine bestimmt wären. 6FDA-TADPO, ein Polypyrrolon (Schema 1), wurde



Schema 1. Strukturformel eines Ausschnitts des Polypyrrolons 6FDA-TADPO.

als Beispiel für eine solche Kettenarchitektur angeführt.<sup>[3, 7]</sup> Dieses Polymer zählt tatsächlich gegenwärtig zu den besten Membranmaterialien für die O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung.<sup>[21]</sup>

Der Einwand, die Änderung der Permeabilitätskoeffizienten mit der Polymerstruktur nur anhand einer einfachen Betrachtung einzelner Kettensegmente und deren Flexibilität zu erklären würde die Löslichkeitsunterschiede nicht angemessen berücksichtigen und daher keine ausreichende Interpretation liefern, ist zwar nicht unberechtigt, aber in vielen Fällen von sehr untergeordneter Bedeutung. Aus den Gleichungen (3) und (4) ergibt sich für die Selektivität  $\alpha$  der Ausdruck (5) mit  $S_X/S_Y$  als der Löslichkeitsselektivität und  $D_X/D_Y$  als der Diffusionsselektivität.

$$\alpha = \frac{P_X}{P_Y} = \frac{S_X D_X}{S_Y D_Y} \quad (5)$$

Insbesondere bei den häufig untersuchten aromatischen Polykondensaten wie Polycarbonaten, Poly(ethersulfonen) und Polyimiden ist die Löslichkeitsselektivität für eine Reihe von Gaspaaren innerhalb einer Polymerklasse nahezu von der Polymerstruktur unabhängig. So wurden für eine Serie von 18 Polyimiden<sup>[37]</sup>  $S(\text{O}_2)/S(\text{N}_2)$ -Werte von  $1.31 \pm 0.2$  und  $S(\text{CO}_2)/S(\text{CH}_4)$ -Werte von  $3.37 \pm 0.5$  gefunden. Auch die Löslichkeitsselektivitäten einiger Polycarbonate (PC)<sup>[10]</sup> und Poly(ethersulfone) (PES)<sup>[10]</sup> sind für beide Gaspaare jeweils sehr ähnlich (an PES: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 1.4–1.7, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>: 2.7–3.7; an PC: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 1.36–1.65, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>: 2.58–3.62). Dagegen variieren die Selektivitäten  $\alpha$  der Polyimide selbst<sup>[37]</sup> beispielsweise zwischen 4.6 und 8.1 (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) sowie 26 und 65 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>). Ähnlich liegt der Fall<sup>[10]</sup> bei den Polycarbonaten und Poly-

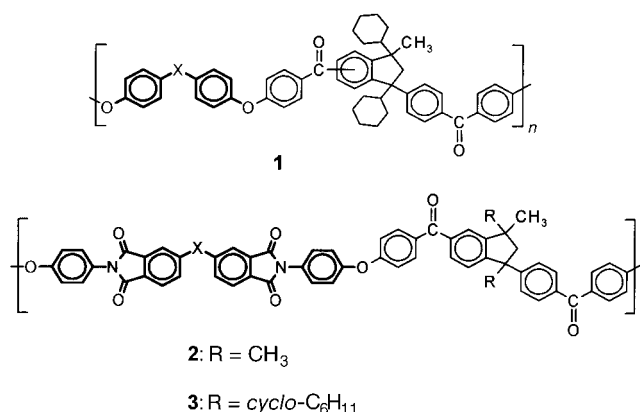
(ethersulfonen). Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß zumindest bei diesen Polymerklassen die Selektivität weit überwiegend durch die Diffusionsselektivität, also die unterschiedlichen Mobilitäten der Gasteilchen in der Polymermatrix bestimmt wird. Die Situation ändert sich, wenn Gase untersucht werden, die leicht kondensieren oder starke, spezifische Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen der Polymermatrix eingehen können, wie Wasserdampf und höhere Kohlenwasserstoffe. Betrachtet man aber nur die einfachen Gase wie Edelgase, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Methan, so kann zumindest bei den aromatischen Polykondensaten mit hohen Glasübergangstemperaturen der Einfluß der Löslichkeitsselektivität vernachlässigt werden.

## 7. Polymere mit Indangruppen in der Hauptkette als Membranen für die Gastrennung

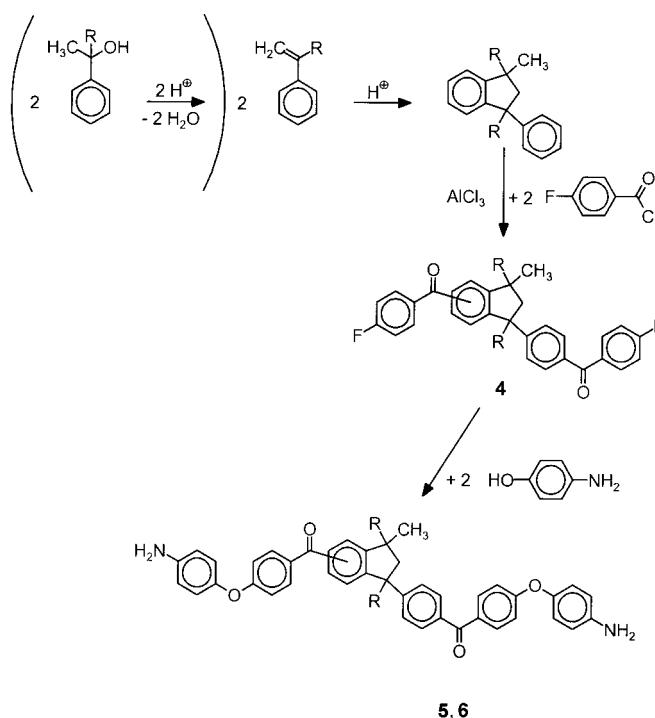
### 7.1. Polymerstrukturen

Am Beispiel einiger Serien von Polymeren mit 1,1,3-Trialkyl-3-phenylindangruppen in der Hauptkette soll nun gezeigt werden, wie Polymere abwechselnd aus flexiblen, sterisch wenig anspruchsvollen und sperrigen, starren Segmenten aufgebaut werden können und wie sich eine derartige Kettenarchitektur auf die Gaspermeabilitäten und -selektivitäten auswirkt. Ein Indanderivat als sperrige Gruppe bietet den Vorteil der einfachen Zugänglichkeit, und ihre Sperrigkeit kann durch Variation der Alkylsubstituenten den Anforderungen angepaßt werden. Oxy-1,4-phenylenketten als Verbindungsglieder zwischen den Indangruppen sind ein guter Kompromiß zwischen Steifigkeit (zur Kontrolle der Segmentbewegungen) und Flexibilität (möglichst hohe Zahl an Sprungkanalöffnungen pro Zeiteinheit). Flexibilität und Sperrigkeit dieser Segmente können in einem weiten Bereich eingestellt werden. Zum Vergleich wurden auch Imidgruppen eingebaut, da empirisch Polyimide als gute Membranmaterialien für die Gastrennung gelten und eine große Datenmenge für diese Polymerklasse vorhanden ist.<sup>[3, 7, 19–21, 37]</sup> Schema 2 zeigt die ausgewählten Polymere.

Die Synthese und Charakterisierung dieser Polymere ist bereits im Detail beschrieben<sup>[38–41]</sup> und soll deshalb hier nur kurz zusammengefaßt werden (Schema 3). Ausgangspunkt für die Synthese des Methylderivats **5** ist die säurekatalysierte Dimerisierung von  $\alpha$ -Methylstyrol zum 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan. Ihr schließt sich eine Friedel-Crafts-Acylierung mit 4-Fluorbenzoylchlorid zum Methylderivat des Monomers **4** an. Da in 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan mehr als eine Position im anellierten Benzolring für eine elektrophile Substitution aktiviert ist, wird bei der Acylierung eine etwa äquimolare Mischung von zwei Isomeren erhalten. Dies hat jedoch, wie aufgrund der asymmetrischen Struktur der Indangruppe ohnehin zu erwarten war, keinen Einfluß auf die Eigenschaften der resultierenden Polymere. Die weitere Umsetzung mit 4-Aminophenol in Gegenwart einer Base ergibt durch nucleophile Substitution der Fluoratome in den 4-Fluorbenzoylgruppen das Diaminmonomer **5**, aus dem die Polyimide **2** zugänglich sind. Die Einführung der Cyclohe-



Schema 2. Allgemeine Strukturen der Poly(etherketone) **1** und der Poly(etherimide) **2** und **3** mit Indangruppen. Für die Brückenglieder X siehe Tabelle 2 und 3.



Schema 3. Synthese der Monomere **4–6**, der Ausgangsverbindungen für die Polymere **1–3**. **5**, R = Methyl; **6**, R = Cyclohexyl.

xylsubstituenten am Indansystem gelingt, wenn als Ausgangsverbindung für die säurekatalysierte Cyclodimerisierung direkt der tertiäre Alkohol aus der Grignard-Reaktion zwischen Methylmagnesiumbromid und Cyclohexylphenylketon eingesetzt wird. In Gegenwart einer starken Säure wird Wasser abgespalten, und das gebildete Olefin cyclodimerisiert zum Indanderivat (Schema 3). Der weitere Weg zum Monomer **6** ist der gleiche wie zu **5**.


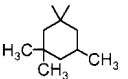
### 7.2. Synthese und Eigenschaften der Polymere mit Indangruppen in der Hauptkette

Die Polymersynthese folgt bekannten Verfahren.<sup>[42, 43]</sup> Das Difluormonomer **4** (R = Cyclohexyl) wird mit Bisphenolen in



Gegenwart von  $K_2CO_3$  als Base und Toluol als Wasser-schlepper in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel zu den Poly(etherketonen) **1** kondensiert. Die Polyimide **2** und **3** werden in zwei Schritten aus den Diaminomonomeren **5** bzw. **6** und aromatischen Tetracarbonsäuredianhydriden erhalten. Zunächst werden Diamin und Dianhydrid in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Poly(amidsäure) bildet.<sup>[39, 40]</sup> Aus der resultierenden Lösung wird ein Film gegossen, der dann unter stufenweiser Temperaturerhöhung im Vakuum bis 280 °C unter Trocknung und Wasserabspaltung imidisiert wird. In den Tabellen 2 und 3 sind einige wichtige Daten der Polymere zusammengefaßt.

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften der Poly(etherketone) **1**.<sup>[38, 41]</sup>

Polymer	–X–	$T_g^{[a]}$ [°C]	$\bar{M}_n^{[b]}$	$\rho^{[c]}$	$V_f^{[d]}(CO_2)$	$V_f^{[d]}(O_2)$
<b>1a</b>	–O–	232	16 600	1.19	0.121	0.124
<b>1b</b>	–C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –	235	17 900	1.22	0.170	0.175
<b>1c</b>	–	255	13 200	1.20	0.138	0.139
<b>1d</b>	–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –	234	12 700	1.14	0.137	0.140
<b>1e</b>		236	8 400	1.18	0.133	0.136
<b>1f</b>	–S–	218	15 600	1.19	0.131	0.134
<b>1g</b>		255	14 200	1.18	0.126	0.133
<b>1h</b>	–CO–	229	12 700	1.19	0.126	0.130
<b>1i</b>	–SO <sub>2</sub> –	251	17 200	1.25	0.147	0.149

[a] DSC, 20 K min<sup>–1</sup>. [b] In g mol<sup>–1</sup>, bestimmt mit GPC in THF, Polystyrol-standards. [c] Dichte in g mL<sup>–1</sup>, bestimmt mit der Schwebemethode. [d]  $V_f = (V_s - V_0)/V_s$ ;  $V_s$ : spezifisches Volumen (aus der Dichte);  $V_0$ : spezifisches Volumen bei 0 K (aus Inkrementen nach Park und Paul<sup>[33]</sup>).

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften der Polyimide **2** und **3**.<sup>[39, 40]</sup>

Polymer	–X–	$T_g^{[a]}$ [°C]	$\bar{M}_n^{[b]}$	$\rho^{[c]}$	$V_f^{[d]}(CO_2)$	$V_f^{[d]}(O_2)$
<b>2a</b>	–C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –	241	28 000	1.286	0.159	0.161
<b>2b</b>	–SO <sub>2</sub> –	251	20 800	1.275	0.139	0.139
<b>2c</b>	–CO–	232	21 300	1.245	0.133	0.132
<b>2d</b>	–O–	233	[e]	1.255	0.123	0.124
<b>2e</b>	–	246	31 500	1.240	0.119	0.119
<b>3a</b>	–C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –	269	30 700	1.275	0.169	0.169
<b>3b</b>	–SO <sub>2</sub> –	272	8 100	1.235	0.147	0.144
<b>3c</b>	–CO–	261	[e]	1.220	0.139	0.135
<b>3d</b>	–O–	264	[e]	1.215	0.128	0.127
<b>3e</b>	–	274	25 800	1.210	0.124	0.122

[a, c, d] Siehe Fußnoten zu Tabelle 2. [b] In g mol<sup>–1</sup>, bestimmt mit GPC in CHCl<sub>3</sub>, Polystyrolstandards. [e] Unlöslich in CHCl<sub>3</sub>.

Die Segmentbewegungen, die am Glasübergangspunkt einsetzen, sind stark kooperativ und umfassen längere Teile (einige Wiederholungseinheiten) der Polymerhauptkette. Sie können daher zumindest innerhalb einer Serie von ähnlich aufgebauten Polymeren als Maß für die globale Flexibilität der Polymerkette aufgefaßt werden.<sup>[28]</sup> Die Daten in den Tabellen 2 und 3 zeigen, daß alle diese Polymere mit Indangruppen in der Hauptkette hohe Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) haben, also relativ steife Hauptketten aufweisen. Die  $T_g$ -Werte der Poly(etherketone)<sup>[41]</sup> **1** liegen beispielsweise um etwa 80 K höher als die analoger Polymere, die das 1,3-Biscyclohexyl-1-methyl-3-phenylindan-Strukturelement nicht enthalten. Der Vergleich zwischen den Polyimiden **2** und **3**

ergibt zudem, daß die Einführung der beiden Cyclohexylgruppen anstelle der Methylgruppen einen Anstieg der Glasübergangstemperaturen um rund 30 K bewirkt. Innerhalb jeder Polymerreihe folgen die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit vom Brückenglied X (siehe Schema 2) den erwarteten Trends:<sup>[43, 44]</sup> Flexible Verknüpfungen wie durch Sauerstoff- oder Schwefelatome führen zu relativ niedrigen  $T_g$ -Werten, während steife oder stark polare Gruppen, wie die Null-Brücke bzw. die Sulfongruppe, die höchsten Glasübergangstemperaturen bewirken.

Die Molmassen wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Dabei handelt es sich um eine Relativmethode, die eine Eichung mit Standards bekannter Molmasse (meist Polystyrol) erfordert. Dennoch sind die Werte innerhalb einer Polymerklasse gut vergleichbar, und nach unserer Erfahrung weichen die Mittelwerte der Molmassen aus GPC-Messungen in THF oder Chloroform mit Polystyroleichung zumindest im Fall amorpher Poly(arylether) von den mit Absolutmethoden wie Membran- oder Dampfdruckosmometrie bestimmten meist um nicht mehr als 10 % ab.<sup>[38, 45]</sup> Nach den Werten für  $\bar{M}_n$  in Tabelle 2 sind die Molmassen der Poly(etherketone), vielleicht mit Ausnahme von **1e**, gut vergleichbar. Da aber auch von **1e** mechanisch stabile, flexible Filme gegossen werden konnten, kann man davon ausgehen, daß man bei ihm ebenfalls bereits in dem Molmassenbereich ist, in dem die physikalischen Eigenschaften nur noch in untergeordnetem Maß von der Molmasse bestimmt werden.<sup>[28]</sup> Diese Polymerreihe sollte also eine gute Basis für vergleichende Gastrennungen sein, mit denen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermittelt werden sollen.

Ähnliches gilt für die Polyimide, wenn auch hier die Einschränkung gemacht werden muß, daß die Polyimide **2d**, **3c** und **3d** in der vollimidisierten Form bei Raumtemperatur unlöslich sind, so daß keine Molmassenbestimmung durchgeführt werden konnte. Auch von allen diesen Polymeren konnten mechanisch stabile, flexible Filme erhalten werden.

Die Polymere **1–3** haben verhältnismäßig niedrige Dichten (siehe Tabelle 2 und 3).<sup>[3, 10, 37]</sup> Die Werte sind jedoch nicht ungewöhnlich, wenn man die Anwesenheit der Indangruppe als sperriges, eine dichte Kettenpackung verhinderndes Strukturelement berücksichtigt. Auch die  $V_f$ -Werte liegen durchaus im Rahmen der Werte, die man für Poly(arylether) und Polyimide kennt.<sup>[3, 10, 37]</sup> Die  $V_f$ -Daten in den Tabellen 2 und 3 basieren auf der Inkrementmethode von Park und Paul,<sup>[33]</sup> die berücksichtigt, daß verschiedenen Gasen aufgrund ihrer unterschiedlichen Moleküldurchmesser unterschiedliche Anteile von  $V_f$  tatsächlich zur Verfügung stehen. Beispielfhaft sind in den Tabellen die  $V_f$ -Werte für CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> angegeben, die sich allerdings mit nur 2–5 % relativ wenig unterscheiden. Die Daten für die Polymere **2** und **3** belegen, daß die Einführung der beiden Cyclohexylsubstituenten am Indansystem einen Anstieg von  $V_f$  bewirkt. Dies ist auf den erhöhten Raumbedarf dieses Strukturelements zurückzuführen.

### 7.3. Permeabilitäten und Selektivitäten der Polymere **1–3**

Zur Messung der Permeabilitätskoeffizienten wurde eine Zelle verwendet, die durch die Membran in zwei Kammern

getrennt war. Beide Kammern wurden zunächst evakuiert. Zu Beginn der Messung wurde die Aufgabekammer mit dem zu messenden Gas beaufschlagt. Der Druck  $p_1$  in der Aufgabekammer wurde während der Messung konstant gehalten; in der Permeatkammer ließ sich dann ein Druckanstieg  $\Delta p$  messen. Nach Einstellung des stationären Zustands war der Druckanstieg linear mit der Zeit  $t$ . Das Volumen der Meßzelle,  $V$ , die Membranfläche  $A$ , die Membrandicke  $d$ , die Temperatur  $T$  und der Druck  $p_1$  auf der Aufgabeseite waren bekannt und konstant, so daß der Permeabilitätskoeffizient errechnet werden konnte [Gl. (6)].

$$P_X = \frac{\Delta p V d}{\Delta t A p_1 R T} \quad (6)$$

Die Permeabilitäten für Wasserstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff wurden für alle Polymere **1–3** bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 22 °C und 1.25 bar. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 (Poly(etherketone) **1**) bzw. 6 und 7 (Polyimide **2** und **3**) zusammengestellt.

### 7.3. Diskussion der Permeabilitätsmessungen

#### 7.3.1. Poly(etherketone) **1**

Aus den Permeabilitätskoeffizienten für Wasserstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff (Tabelle 4) konnten für sechs Gaspaare die Selektivitäten berechnet werden (Tabelle 5). Der Interpretation der Daten liegen Auftragungen der Selektivitäten gegen die Permeabilitätskoeffizienten zugrunde, wobei es vorwiegend um allgemeine Trends geht, und die Diskussion von Einzelergebnissen im Hintergrund steht. Ziel unserer Arbeiten ist in erster Linie ein tieferes Verständnis der verallgemeinerbaren Zusammenhänge zwischen Polymerstruktur und Permselectivität und erst in zweiter Linie die Synthese optimierter Membranmaterialien.

Betrachtet man die Auftragung für das Paar  $O_2/N_2$  (Abb. 5a), so fällt auf, daß die Selektivitäten aller Poly(etherketone) **1** (mit Ausnahme von **1c**) sehr ähnlich sind. Die Polymere dieser Reihe unterscheiden sich nur im Brückenglied X, das allerdings in breites Spektrum an Polaritäten, Geometrien und sterischem Anspruch abdeckt: Die Strukturelemente reichen von kleinen, flexiblen Ether- oder Sulfidbrücken über

Tabelle 4. Permeabilitätskoeffizienten der Poly(etherketone) **1** (in Barrer).


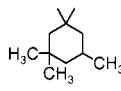
Polymer	–X–	$P(H_2)$	$P(CO_2)$	$P(O_2)$	$P(N_2)$
<b>1a</b>	–O–	11.6	4.18	1.08	0.21
<b>1b</b>	–C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –	17.3	7.7	1.64	0.32
<b>1c</b>	–	14.9	6.45	1.47	0.42
<b>1d</b>	–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –	17.7	9.36	1.83	0.33
<b>1e</b>		16.7	7.39	1.57	0.29
<b>1f</b>	–S–	13.5	5.7	1.12	0.2
<b>1g</b>		36	18.9	3.58	0.64
<b>1h</b>	–CO–	12.5	5	1.03	0.16
<b>1i</b>	–SO <sub>2</sub> –	14.5	7.2	1.32	0.23

Tabelle 5. Selektivitäten der Poly(etherketone) **1**.

Polymer	$\alpha(O_2/N_2)$	$\alpha(H_2/N_2)$	$\alpha(CO_2/N_2)$	$\alpha(H_2/CO_2)$	$\alpha(CO_2/O_2)$	$\alpha(H_2/O_2)$
<b>1a</b>	5.1	55.2	19.9	2.8	3.9	10.7
<b>1b</b>	5.1	54.1	24.1	2.2	4.7	10.5
<b>1c</b>	3.5	35.5	15.4	2.3	4.4	10.1
<b>1d</b>	5.5	53.6	28.4	1.9	5.1	9.7
<b>1e</b>	5.4	57.6	25.5	2.3	4.7	10.6
<b>1f</b>	5.6	67.5	28.5	2.4	5.1	12.1
<b>1g</b>	5.6	56.2	29.5	1.9	5.3	10.1
<b>1h</b>	6.4	78.1	31.3	2.5	4.9	12.1
<b>1i</b>	5.7	63.0	31.3	2.0	5.5	11.0

Null-Brücken und stark polare Sulfongruppen bis zur sterisch sehr anspruchsvollen Trimethylcyclohexylidengruppe. Während sich diese Strukturveränderungen auf die Selektivität nur sehr wenig auswirken, zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Brückenglieds X auf die Permeabilitätskoeffizienten (Tabelle 4). Die sterisch am wenigsten anspruchsvollen Brückenglieder ergeben die niedrigsten Permeabilitätskoeffizienten (**1a,f,h**), während das sterisch anspruchsvollste Brückenglied, die Trimethylcyclohexylidengruppe, zu den höchsten Permeabilitätskoeffizienten führt (**1g**).

Sehr ähnliche Zusammenhänge für die Selektivitäten findet man bei den Gaspaaren  $H_2/N_2$  (Abb. 5b) und  $CO_2/N_2$  (Abb. 5c), wobei beim Paar  $H_2/N_2$  das Polymer **1h** zu hohen Selektivitäten, beim Paar  $CO_2/N_2$  das Polymer **1a** zu niedrigen Selektivitäten abweicht. Die anderen Gaspaare ( $H_2/CO_2$ ,  $CO_2/O_2$  und  $H_2/O_2$ ) zeigen keine derartigen Auffälligkeiten.

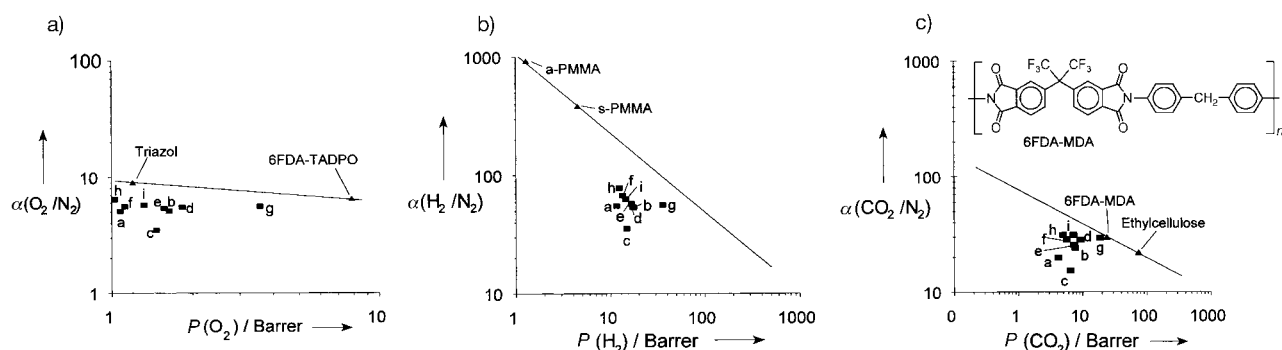


Abb. 5. Auftragungen der Selektivitäten  $\alpha$  für die Gaspaare a)  $O_2/N_2$ , b)  $H_2/N_2$  und c)  $CO_2/N_2$  gegen die  $O_2$ -,  $H_2$ - bzw.  $CO_2$ -Permeabilitätskoeffizienten der Poly(etherketone) **1**. In die Graphiken sind die empirischen Grenzgeraden sowie jeweils zwei Datenpunkte aus der Literatur ( $\blacktriangle$ ) zur Orientierung eingetragen: Triazol (Poly(1-phenyl-1,3,4-triazol-2,5-diyl-1,4-phenylen)),<sup>[8]</sup> 6FDA-TADPO (siehe Schema 1),<sup>[3]</sup> a-PMMA (ataktisches Poly(methylmethacrylat)),<sup>[20]</sup> s-PMMA (syndiotaktisches Poly(methylmethacrylat)),<sup>[20]</sup> das Polyimid 6FDA-MDA<sup>[7]</sup> sowie Ethylcellulose.<sup>[19]</sup>

### 7.3.1.1. Permeabilitätskoeffizienten von **1**

Auf den ersten Blick scheint die Erklärung für den Zusammenhang zwischen Permeabilitätskoeffizienten und Struktur des Brückenglieds **X** naheliegend: Sterisch anspruchsvollere Gruppen verringern die Packungsdichte der Polymerketten, erhöhen somit das freie Volumen und also auch die Permeabilitätskoeffizienten. Im Detail kann die Erklärung jedoch nicht so einfach sein. Das Polymer **1g**, das jeweils die höchsten Permeabilitätskoeffizienten aufweist, hat keineswegs ein ungewöhnlich großes freies Volumen (siehe Tabelle 2). Im Gegenteil, seine  $V_f$ -Werte liegen innerhalb der Poly(etherketone) **1** eher im unteren Mittelfeld. Diese Beobachtung stellt eindeutig klar, daß eben nicht das gesamte freie Volumen  $V_f$  betrachtet werden darf, sondern nur der Anteil, der den Gasteilchen für die Diffusion tatsächlich zur Verfügung steht.

Dementsprechend fällt auch der Zusammenhang zwischen Permeabilitätskoeffizienten und freiem Volumen bei den Poly(etherketonen) **1** ganz anders aus als bei den bislang untersuchten Polymeren. In Abbildung 6 ist das für O<sub>2</sub> und

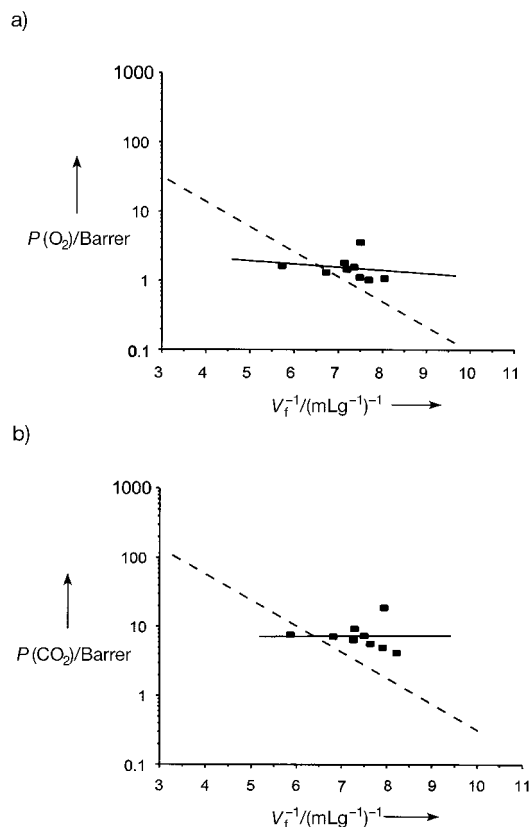


Abb. 6. Korrelation zwischen freiem Volumen und Permeabilitätskoeffizienten der Poly(etherketone) **1** a) für O<sub>2</sub>, b) für CO<sub>2</sub>. Zur Orientierung sind die entsprechenden allgemeinen Ausgleichsgeraden (vgl. Abb. 4) eingezeichnet (---).

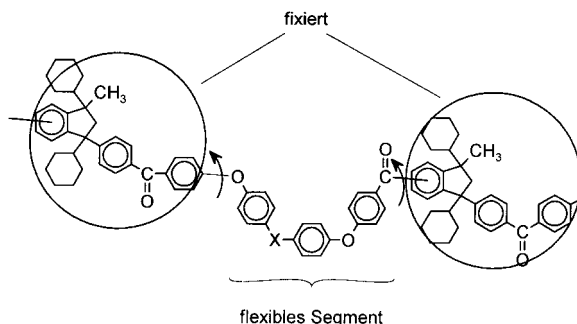
CO<sub>2</sub> gezeigt; die Bilder für H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> sehen ganz ähnlich aus. Der Vergleich mit den Abbildungen 3b und 4 macht deutlich, daß die Ausgleichsgeraden im Fall der Poly(etherketone) **1** eine erheblich geringere Steigung aufweisen als die allgemeinen Ausgleichsgeraden oder gar die Ausgleichsgeraden

der konventionellen Poly(ethersulfone) und Polycarbonate. Daraus folgt, daß die Permeabilitätskoeffizienten der Poly(etherketone) **1** viel weniger stark vom freien Volumen abhängen als sonst üblich. Wir gehen gegenwärtig davon aus, daß die Ursache hierfür in der Durchmesser- und Verteilung der Hohlräume des freien Volumens liegt. Die Architektur der Poly(etherketone) **1** übt offenbar eine gewisse Kontrolle über diese Lücken aus, wobei das Brückenglied **X** an einer kritischen Position in der Polymerkette liegt. Möglicherweise werden die Lückendurchmesser stark von der Länge der Phenoxysegmente zwischen den sperrigen, starren Indangruppen bestimmt. In diesem Fall würde das Brückenglied **X** wesentlich den Anteil an freiem Volumen, der für die Gasteilchen (zumindest für H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>) zugänglich ist, mitbestimmen. Somit ändern sich die Permeabilitätskoeffizienten mit dem globalen freien Volumen nur schwach, während sie mit dem sterischen Anspruch des Brückenglieds **X** stark variieren.

Nach dieser Vorstellung üben die Indangruppen selbst wenig Einfluß auf die Gastransportvorgänge aus, sondern dienen vielmehr als „Ankerpunkte“ für die flexiblen Segmente, die den Gastransport kontrollieren. Sicherlich sind nicht alle Polymerketten so gepackt, wie dies für die hier beschriebene idealisierte Situation erforderlich wäre. Vermutlich wird aber der überwiegende Teil der Transportsprünge, d. h. des Gastransports durch die Membran, im Fall der Poly(etherketone) **1** tatsächlich durch die diskutierten Segmente gesteuert, denn andernfalls dürfte kein derart von der Norm abweichendes Verhalten auftreten.

### 7.3.1.2. Selektivitäten von **1**

Die Interpretation im vorigen Abschnitt liefert auch ganz zwanglos eine plausible Erklärung für das abweichende Verhalten von **1c** (Null-Brücke) hinsichtlich der Selektivität. **1c** ist das einzige der Polymere **1**, das an der Position **X** nicht gewinkelt ist. Geht man nun davon aus, daß die Segmente zwischen den Indangruppen durch ihre Bewegungen den Gastransport steuern, so kann man sich folgendes Bild machen: Das Abknicken der Polymerkette am Brückenglied **X** gemäß Schema 4 könnte entscheidend für die Funktion der Phenoxysegmente als steuernde Elemente des Gastransports sein. Ist **X** eine Null-Brücke, entfällt die Möglichkeit einer solchen Konformation; statt dessen muß eine deutlich gestrecktere Anordnung eingenommen werden. Dadurch wird



Schema 4. Kettensegmente der Poly(etherketone) **1**, die den Gastransport durch das Polymer steuern (Vorschlag).

das Segment, das sich zur Öffnung eines Sprungkanals bewegen muß, erheblich verlängert. Als Resultat davon wiederum werden die Kanäle aufgeweitet, und die Fähigkeit zur Selektion zwischen Gastteilchen unterschiedlicher Größe wird eingeschränkt.

Im Fall der Gaspaare  $H_2/CO_2$ ,  $CO_2/O_2$  und  $H_2/O_2$  zeigt das Polymer **1c** kein abweichendes Verhalten mehr. Dies wird verständlich, wenn man die kinetischen Durchmesser der Gasmoleküle in die Betrachtungen einbezieht, die bei 0.289 nm ( $H_2$ ), 0.33 nm ( $CO_2$ ), 0.346 nm ( $O_2$ ) und 0.364 nm ( $N_2$ ) liegen. Die Stickstoffmoleküle sind unter den hier untersuchten Gasmolekülen die größten. Da die  $O_2/N_2$ -Selektivitäten der Polymere **1** verhältnismäßig gut sind, folgt, daß die kritischen Segmentbewegungen bereits zwischen diesen größenmäßig ähnlichsten Gastteilchen diskriminieren können. Damit ist klar, daß schon Sauerstoff und in noch größerem Ausmaß Kohlendioxid und Wasserstoff durch die von den kritischen Segmenten kontrollierten Kanäle diffundieren können und daß die Selektivitäten  $H_2/CO_2$ ,  $CO_2/O_2$  und  $H_2/O_2$  nicht notwendigerweise von exakt den gleichen Segmentbewegungen kontrolliert werden. Mit anderen Worten: Effekte, die bei den Gaspaaren mit Stickstoff kritisch sind, wirken sich auf die Trennungen von Gaspaaren, deren Moleküle beide kleiner als Stickstoffmoleküle sind, nicht unbedingt in der gleichen Weise aus. Genau dies wird hier bei **1c** beobachtet. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß die Selektivität der Polymere **1** für  $H_2$  gegenüber  $CO_2$  ( $\alpha = 1.9\text{--}2.8$ ) erstaunlich gering ist, obwohl die Differenz der Durchmesser bei diesem Gaspaar mit  $\Delta d = 0.41 \text{ \AA}$  viel größer ist als etwa bei  $CO_2/O_2$  ( $\alpha = 3.9\text{--}5.5$ ;  $\Delta d = 0.16 \text{ \AA}$ ),  $O_2/N_2$  ( $\alpha = 3.5\text{--}6.4$ ;  $\Delta d = 0.18 \text{ \AA}$ ) und  $CO_2/N_2$  ( $\alpha = 15.4\text{--}31.3$ ;  $\Delta d = 0.34 \text{ \AA}$ ). Dies bestätigt den Schluß, daß das Segment, das bislang diskutiert wurde und in Schema 4 skizzenhaft dargestellt ist, zwar die Selektivitäten  $\alpha(X/N_2)$  der Polymere **1** kontrolliert, jedoch nicht notwendigerweise die Selektivitäten für die anderen Gaspaare, in denen jeweils beide Gasmoleküle kleiner sind als Stickstoffmoleküle.

Die wesentliche Neuerung in den Poly(etherketonen) **1** gegenüber konventionellen Polymeren wie den häufig als Gastrennmembranen untersuchten Polycarbonaten, Poly(ethersulfonen), Polyimiden und Cellulosederivaten ist die funktional zweigeteilte Struktur der Wiederholungseinheit. Die Indangruppe mit ihren Substituenten dient als mehr oder weniger fixierte Gruppierung und als Ankerpunkte, um die ein flexibles Kettensegment definierter Länge thermisch angeregte (limitierte) Bewegungen ausführen kann. Dieser Aufbau hat nach unserer Idealvorstellung zwei wichtige Konsequenzen. Zum einen führt die Abfolge von sperrigen Indangruppen und kleinen, flexiblen Segmenten zu einer engeren Verteilung der Durchmesser der Lücken, die das freie Volumen ausmachen, zum anderen wird der Gastransport durch das Polymer hauptsächlich durch Bewegungen der Segmente zwischen den Indangruppen kontrolliert. Der Polymeraufbau, insbesondere die Länge und Flexibilität der Segmente zwischen den Indangruppen, legt also hier fest, welche Gaspaare wie gut unterschieden und damit getrennt werden können. Polymere mit konventionellem Aufbau, wie Bisphenol-A-Polycarbonate, Polyethersulfone und Polysulfone, weisen keine derartige Segmentierung der Wiederho-

lungseinheit auf, d.h., die Ankerpunkte und die flexiblen Segmente müssen bei ihnen aus den gleichen Strukturelementen bestehen. Dies führt naturgemäß zu einem Kompromiß, da die Strukturelemente nicht für beide Aufgaben gleichzeitig gezielt optimiert werden können. Zudem wirken sich alle Strukturveränderungen, wie etwa die Einführung von Substituenten oder der Austausch von Brückengliedern, sowohl auf die Ankerpunkte als auch auf die flexiblen Segmente aus. Damit können sich die Verhältnisse mit jeder einfachen Modifikation unkontrollierbar ändern, wobei insbesondere die Flexibilität und Länge der kritischen Segmente sowie die Durchmesser- und Lückenverteilung des freien Volumens betroffen sind. Folglich ist die Ableitung konkreter Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf molekularer Ebene und die Ermittlung von „Bauanleitungen“ für verbesserte Trennmateriale bei solchen Polymeren erschwert.

Aus der Analyse der mit **1** erhaltenen Daten läßt sich eine allgemeine Bauanleitung für Polymere, an denen die Beziehungen zwischen Polymerstruktur und Permeabilität/Selektivität untersucht werden sollen, ableiten: Die Polymerketten sollten große, sperrige Strukturelemente aufweisen, die durch flexible Segmente verknüpft sind. Die Abmessungen der sperrigen Gruppen und die Länge der flexiblen Kettenteile sollten einen Einfluß auf die Durchmesser- und Lückenverteilung der Elemente des freien Volumens haben. Dadurch ergäbe sich eine Möglichkeit, den Anteil an freiem Volumen, der Gasen mit unterschiedlichen Moleküldurchmessern zugänglich ist, gezielt einzustellen. Zudem dürften die Länge des flexiblen Segments und sein Aufbau (Bindungswinkel, Struktur) sowie die Freiheit der Rotation um die Bindungen zwischen diesen Segmenten und den sperrigen, fixierten Gruppen im wesentlichen die Selektivität bestimmen.

Kürzlich präsentierte eine Arbeitsgruppe von Air Products & Chemicals eine Inkrementmethode zur Berechnung von Permeabilitätskoeffizienten aromatischer Polymere für Helium, Stickstoff und Sauerstoff.<sup>[46]</sup> Die Polymerklassen, auf die diese Methode angewendet werden kann, sind Polyester, Poly(arylether) und Polycarbonate. Im Gegensatz zum bereits diskutierten Ansatz von Park und Paul<sup>[33]</sup> beruht diese neue Methode nicht auf dem freien Volumen der Polymere. Statt dessen wurden Inkremente für den Beitrag häufig vorkommender Strukturelemente zu den Permeabilitätskoeffizienten ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Permeabilitätskoeffizienten ist überraschend gut.<sup>[46]</sup>

Noch gibt es keine Inkremente für die 1,1,3-Trimethyl- oder die 1,3-Biscyclohexyl-1-methylindangruppe, so daß ein Vergleich der experimentellen Daten für die Poly(etherketone) **1** mit berechneten Werten nicht möglich ist. Allerdings gibt es Inkremente für die 3,3,3',3'-Tetramethylspirobis-1,1'-indangruppe.<sup>[46]</sup> Für eine Reihe von Polymeren, die analog den Poly(etherketonen) **1** aufgebaut sind, nur anstelle der 1,3-Biscyclohexyl-1-methylindangruppe die Tetramethylspirobiindangruppe enthalten, errechnen sich nach der Methode von Robeson, Smith und Langsam für das Gaspaar interessante Permeabilitätskoeffizienten und damit auch Selektivitäten. Wie die Poly(etherketone) **1** weisen auch die hypothetischen 3,3,3',3'-Tetramethylspirobis-1,1'-indan-Polymere alle annähernd die gleiche  $O_2/N_2$ -Selektivität auf, die mit Werten um  $\alpha = 5$  sehr nahe an die experimentell

bestimmten Werte von  $\alpha \approx 5.5$  für die Polymere **1** (siehe Tabelle 5) kommt. Auch in den Modellverbindungen zeigen die Polymere mit  $X = O, S$  und  $CO$  relativ niedrige Permeabilitätskoeffizienten. Leider existieren für die Trimethylcyclohexylidengruppe noch keine Inkremente, so daß hier kein Vergleich möglich ist. Laut Inkrementrechnung sollte  $P(O_2)$  für das relativ sperrige 6F-Strukturelement gegenüber der Etherbrücke um den Faktor 2 ansteigen; experimentell wurde für die Polymere **1** ein Anstieg um den Faktor 1.52 ( $1 + (P(O_2)_{1b} - P(O_2)_{1a})/P(O_2)_{1a}$ ) gefunden.

Insgesamt stimmen die Vorhersagen dieser Inkrementmethode bis auf einen wichtigen Punkt erstaunlich gut mit den experimentellen Daten überein. Dieser Punkt betrifft das Polymer mit der Biphenyleinheit ( $-X-=-$ ): Zwar ergibt auch die Rechnung für dieses eine niedrigere Selektivität als für die meisten anderen, jedoch ist der Unterschied nicht vergleichbar mit den experimentell bei den Poly(etherketonen) **1** gefundenen. Dies liegt an einem fundamentalen Unterschied zwischen dem Inkrementansatz und unserem Modell. Die Inkrementmethode summiert die vorhandenen Strukturelemente einfach auf, ohne deren Position zueinander zu berücksichtigen. Dagegen spielt nach unserem Modell die Position eines Strukturelements eine erhebliche Rolle. Ein Polymer, in dem zunächst mehrere steife, sperrige Gruppen aufeinanderfolgen und dann mehrere flexible Gruppierungen, hätte nach der Inkrementmethode die gleichen Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten wie eine Polymer, in dem diese Strukturelemente streng alternierend aufeinanderfolgen. Nach unserer Vorstellung dagegen sollte sich das Polymer mit dem „segmentierten“ Aufbau in seiner inhomogenen, abwechselnd sehr geringen und sehr großen lokalen Kettenflexibilität stark von dem streng alternierenden mit homogener lokaler Flexibilität unterscheiden, woraus auch unterschiedliche Permeabilitätskoeffizienten und Selektivitäten folgen müßten. Künftige weitere Modifikationen an den Poly(etherketonen) **1** werden zeigen, welcher Ansatz weiter führt. Insbesondere ist die Einführung von Methylgruppen in *ortho*-Position zu Benzolringe verknüpfenden Einheiten geplant. Hier wird sich zeigen, ob diese Modifikation an allen Stellen innerhalb der Wiederholungseinheit den gleichen Effekt hat oder ob es tatsächlich, wie wir vermuten, spezielle Positionen gibt, an denen Strukturmodifikationen sich besonders stark oder gar nicht auswirken.

### 7.3.2. Polyimide 2 und 3

Die Polyimide **2** und **3** lassen sich aus den Poly(etherketonen) **1** ableiten, indem zwischen das Brückenglied  $X$  und die Benzolringe Phthalimidgruppen eingeschoben werden (siehe Schema 2). Dadurch wird das Segment zwischen den Indangruppen verlängert, und zugleich wird es durch intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den stark polaren Imidgruppen in seiner Mobilität eingeschränkt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6. Permeabilitätskoeffizienten der Polyimide **2** und **3** (in Barrer).

Polymer	$-X-$	$P(H_2)$	$P(CO_2)$	$P(O_2)$	$P(N_2)$
<b>2a</b>	$-C(CF_3)_2-$	21.3	5.58	2.05	0.32
<b>2b</b>	$-SO_2-$	12.7	3.6	0.91	0.16
<b>2c</b>	$-CO-$	8.3	1.96	0.47	0.08
<b>2d</b>	$-O-$	10.5	3.05	0.68	0.09
<b>2e</b>	$-$	8.8	2.51	0.57	0.11
<b>3a</b>	$-C(CF_3)_2-$	23.1	9.64	1.92	0.33
<b>3b</b>	$-SO_2-$	10.2	3.2	0.75	0.16
<b>3c</b>	$-CO-$	9.2	1.68	0.91	0.22
<b>3d</b>	$-O-$	13.23	3.76	0.9	0.08
<b>3e</b>	$-$	13.3	5.68	1.11	0.28

Tabelle 7. Selektivitäten der Polyimide **2** und **3**.

Polymer	$\alpha(O_2/N_2)$	$\alpha(H_2/N_2)$	$\alpha(CO_2/N_2)$	$\alpha(H_2/CO_2)$	$\alpha(CO_2/O_2)$	$\alpha(H_2/O_2)$
<b>2a</b>	6.4	66.6	17.4	3.8	2.7	10.4
<b>2b</b>	5.7	79.4	22.5	3.5	4.0	14.0
<b>2c</b>	5.9	103.7	24.5	4.2	4.2	17.7
<b>2d</b>	7.6	116.7	33.9	3.4	4.5	15.4
<b>2e</b>	5.2	80	22.8	3.5	4.4	15.4
<b>3a</b>	5.8	70	29.2	2.4	5.0	12.0
<b>3b</b>	4.7	63.7	20.6	3.1	4.4	13.6
<b>3c</b>	4.1	41.8	7.6	5.5	1.8	10.1
<b>3d</b>	11.2	165.4	47	3.5	4.2	14.7
<b>3e</b>	4.0	47.5	20.3	2.3	5.1	12.0

Aus den Auftragungen der Selektivitäten für  $O_2/N_2$ ,  $H_2/N_2$  und  $CO_2/N_2$  gegen die Permeabilitätskoeffizienten für  $O_2$ ,  $H_2$  bzw.  $CO_2$  in Abbildung 7 wird deutlich, daß die Verhältnisse bei den Polyimiden **2** und **3** sehr viel weniger klar sind als bei den Poly(etherketonen) **1**. Man beobachtet zwar einige

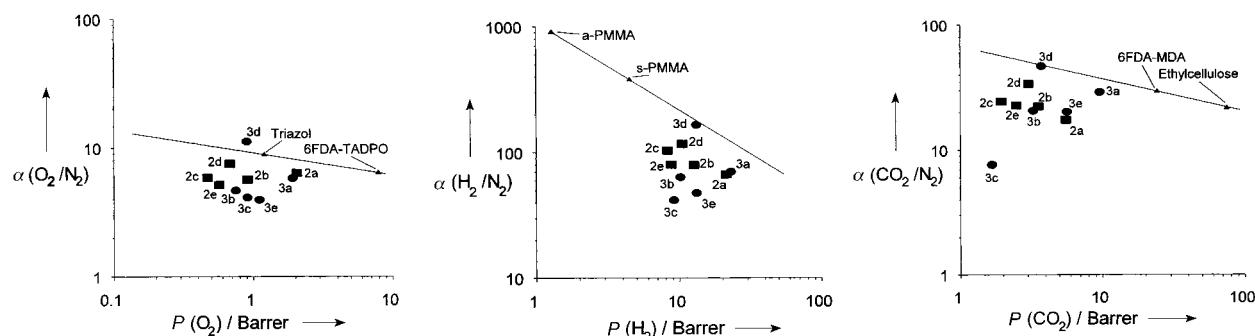


Abb. 7. Auftragungen der Selektivitäten  $\alpha$  für die Gaspaare  $O_2/N_2$ ,  $H_2/N_2$  und  $CO_2/N_2$  gegen die  $O_2$ -,  $H_2$ - bzw.  $CO_2$ -Permeabilitätskoeffizienten der Polyimide **2** (●) und **3** (●). In die Graphiken sind die empirischen Grenzgeraden sowie jeweils zwei Datenpunkte aus der Literatur (▲) zur Orientierung eingetragen (vgl. Abb. 5).

Trends, doch die Zusammenhänge zwischen den Änderungen der Polymerstruktur und den Änderungen der Permeabilitätsdaten sind nicht nur nicht offensichtlich, sie sind auch nicht eindeutig.

So weisen die Polyimide mit  $X = C(CF_3)_2$  (**2a**, **3a**) in ihrer Serie jeweils die höchsten Permeabilitätskoeffizienten auf (Tabelle 6) und die Polyimide mit  $X = O$  (**2d**, **3d**) häufig sehr hohe, wenn nicht die höchsten Selektivitäten (Tabelle 7). Mit die niedrigsten Permeabilitätskoeffizienten haben dagegen bei den cyclohexylsubstituierten Polyimiden die Derivate **3b** und **3c**, bei den methylsubstituierten die Derivate **2c** und **2e**. Die geringste Selektivität bei den meisten der hier untersuchten Gaspaare zeigen in ihren Serien **2a** und **3c**, wobei sich die Selektivitäten der methylsubstituierten Polyimide **2** generell weniger unterscheiden als die der cyclohexylsubstituierten Analoga **3**.

Die Reihenfolge der Permeabilitätskoeffizienten der Polyimide **2** und **3** folgt, wie bereits bei den Poly(etherketonen) **1** beobachtet, nicht einfach dem freien Volumen (siehe Tabelle 3). Auch hier wirkt sich möglicherweise vor allem die Änderung des Brückenglieds  $X$  in der Polymerhauptkette auf den für die Gasmoleküle zugänglichen Anteil an freiem Volumen aus. Dies wäre aufgrund der Architektur der Polyimide, die der der Poly(etherketone) sehr ähnlich ist, nicht verwunderlich.

Schwierig zu interpretieren ist allerdings der Effekt des Austauschs der Indan-Methyl- gegen -Cyclohexylsubstituenten. Es wurde zwar schon früher beobachtet, daß Cyclohexylgruppen – vermutlich wegen ihrer durch Konformationsumkehr bedingten Flexibilität – keine wesentliche Verbesserung der Permeabilitätskoeffizienten bewirken.<sup>[10]</sup> Der Vergleich der Polyimide **2** mit den Polyimiden **3** ergibt jedoch, daß sich die Einführung der Cyclohexylgruppen sehr unterschiedlich auswirken kann. Während bei  $X = O$  (**d**) sowohl die Permeabilitätskoeffizienten (außer  $P(N_2)$ ) als auch die Selektivitäten (außer  $\alpha(CO_2/O_2)$  und  $\alpha(H_2/O_2)$ ) verbessert werden, findet man für die Null-Brücke (**e**) die typische gegenseitige Abhängigkeit: Die Permeabilität nimmt zu und die Selektivität (außer bei  $\alpha(CO_2/O_2)$ ) ab. Für  $X = SO_2$  (**b**) oder  $CO$  (**c**) beobachtet man einen Verlust an Selektivität (außer bei  $\alpha(CO_2/O_2)$  bzw.  $\alpha(H_2/CO_2)$ ), der häufig mit einem niedrigeren Permeabilitätskoeffizienten einhergeht.

Die Ursachen hierfür sind nicht klar. Der Effekt der Substitution mit Cyclohexylgruppen hängt offenbar sehr stark von der Natur des Brückenglieds  $X$  ab. Solche Zusammenhänge erschweren die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erheblich. Hier muß durch die Einführung von Substituenten mit geringerer konformativer Freiheit als die Cyclohexylsubstituenten, etwa von *tert*-Butylgruppen, untersucht werden, ob es sich um ein allgemeines Phänomen handelt.

Ein Schluß allerdings läßt sich aus dem uneinheitlichen Effekt der Cyclohexylgruppen ziehen: Würde die Indangruppe insgesamt an den Segmentbewegungen, die den Gastransport kontrollieren, teilnehmen, müßte man einen einheitlichen Effekt erwarten, da sich die Vergrößerung der Indangruppe durch die Einführung der Cyclohexylsubstituenten direkt auf die Mobilität dieses Kettensegments auswirken muß. Nimmt die Indangruppe selbst dagegen nicht an den Bewegungen des kritischen Kettensegments teil, so wirken

sich Veränderungen in der Sperrigkeit nur indirekt über die Änderung im freien Volumen und über die dadurch veränderten Gegebenheiten für den Rest der Kette aus. Damit wird plausibel, wieso der Effekt der Cyclohexylsubstituenten so stark von der Natur des Brückenglieds  $X$  abhängt. Dies würde sehr gut zu der bei den Poly(etherketonen) diskutierten Modellvorstellung immobiler Indangruppen mit flexiblen Segmenten dazwischen passen.

Zu bedenken ist allerdings auch, daß gerade bei Polyimidmembranen selbst bei identischer chemischer Struktur gelegentlich stark unterschiedliche Permeabilitätskoeffizienten angegeben wurden. Die Ursache liegt oft darin, daß die Vorgeschichte der Membran, vor allem der Kontakt mit Lösungsmitteln und die Imidisierungsbedingungen, nicht immer gleich ist. Die Unlöslichkeit vieler Polyimide erfordert häufig eine Verarbeitung über die meist lösliche Poly(amidsäure)-Vorstufe mit Imidisierung im Film. Dabei beobachtet man auch bei anderen makroskopischen Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur, Elastizitätsmodul und Schlagzähigkeit eine starke Abhängigkeit von den Imidisierungsbedingungen. Selbst Daten innerhalb einer Serie von Polyimiden aus unterschiedlichen Arbeitsgruppen sind trotz meist weitestgehend gleichen Imidisierungsbedingungen oft schwierig zu vergleichen. Obwohl die Literatur gerade für die Permeabilitätskoeffizienten der Polyimide die breiteste Datenbasis bietet, sind daher wesentliche Fortschritte bei der Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wahrscheinlich leichter und zuverlässiger mit anderen Polymerklassen zu erzielen.

Zur Kontrolle der Qualität unserer Permeabilitätsmessungen ließen wir parallel Messungen mit den Polymeren **2a** und **2d** auch in einem anderen Labor<sup>[47]</sup> durchführen. Die Resultate unterscheiden sich nur sehr geringfügig,<sup>[48]</sup> so daß wir unsere Meßwerte trotz der problematischen Situation bei Polyimiden für sehr verläßlich und reproduzierbar halten.

## 8. Schlußfolgerungen und Ausblick

Künftige systematische Untersuchungen an Serien von Polymeren mit jeweils nur einem variierten Strukturelement sollten detaillierte Informationen über die Beziehungen zwischen der Struktur von Polymeren und ihrer Eignung als Membranen zur Gastrennung liefern. Für die Nutzung dieser Informationen zur Maßanfertigung von Membranmaterialien für gegebene Trennprobleme wird jedoch entscheidend sein, ob es gelingt, die Einflüsse von Strukturparametern auf Selektivität und Permeabilität zu trennen. Gelingt dies nicht, wird sich die „Entwicklung“ von Membranmaterialien weiterhin vor allem darauf beschränken, aus einer Vielzahl vorgegebener Polymere, die oft für völlig andere Anwendungen optimiert wurden (z. B. Polysulfone, Polycarbonate, Celluloseacetate), eines auszuwählen, das einen akzeptablen Kompromiß zwischen Preis, Verarbeitbarkeit, Selektivität und Permeabilität darstellt.

Der Vorschlag von Koros,<sup>[7]</sup> über eine bessere Kontrolle der Verteilung des freien Volumens in amorphen Polymeren zu einer Verbesserung der Selektivität ohne Beeinträchtigung der Permeabilitätskoeffizienten zu gelangen, scheint sehr

vielfersprechend. Schwierigkeiten bereitet es allerdings, einen experimentellen Zugang zu dieser Verteilung zu finden. Computersimulationen des freien Volumens<sup>[27]</sup> liefern zwar plausible Ergebnisse, ihre Überprüfung mit experimentellen Methoden ist jedoch entscheidend. Ansätze dazu bietet die Positron Annihilation Spectroscopy.<sup>[49–52]</sup> Hierbei wird, vereinfacht gesagt, die Polymerprobe mit Positronen bestrahlt. Aus der Vernichtungsstrahlung, die beim Kontakt der Positronen mit Elektronen freigesetzt wird, können Informationen über die Lebensdauer der Positronen im Polymermaterial und damit über das freie Volumen erhalten werden. Die Lebensdauer der Positronen setzt sich in den meisten Polymeren aus drei Komponenten zusammen, von denen die längste mit dem freien Volumen korreliert. Dagegen findet man bei Polymeren mit sehr hohem freiem Volumen, etwa Poly(trimethylsilylpropin) (PTMSP), eine vierte Komponente<sup>[53]</sup> und zugleich eine Reduzierung des Anteils der dritten Komponente. Daraus läßt sich zwar bereits ein erheblicher Unterschied in der Verteilung des freien Volumens in klassischen amorphen Polymeren und in „High-free-volume“-Polymeren wie PTMSP ableiten, allerdings bleibt noch viel zu tun, bis die genauen Zusammenhänge geklärt sind.

Vom Standpunkt der Polymersynthese jedoch gibt Koros' Vorschlag neue Anregungen, die weit über diejenigen der bislang meist genutzten Faustregel „sperrige Gruppen = hohe Permeabilitätskoeffizienten, steife Polymerketten = hohe Selektivitäten“ hinausgehen. Polymere, deren Hauptketten abwechselnd aus sperrigen, steifen Strukturelementen und flexiblen Gruppierungen bestehen, sind hierbei besonders interessant. Idealisiert kann man sich auch im amorphen Zustand vorstellen, daß Lücken zwischen den Polymerketten stark von den molekularen Dimensionen der sperrigen Gruppen und ihrem Abstand entlang der Polymerhauptkette abhängen. Hierzu ist keine regelmäßige Anordnung der Polymerketten, wie sie nur im Kristall verwirklicht wäre, erforderlich. Der Gastransport, gesteuert durch lokale Segmentbewegungen, erfolgt nur durch das freie Volumen, eigentlich sogar nur durch den kleinen Teil des freien Volumens, der nicht subatomar klein ist. Nur wenige Kettensegmente werden also tatsächlich den Gastransport beeinflussen, und diese Segmente gilt es zu identifizieren und ihre Beweglichkeit in Frequenz und Ausmaß einzustellen. Die Messung physikalischer Größen, die auf längere Segmente oder Mittelwerte vieler Polymerketten ansprechen ( $T_g$ , Elastizitätsmodul, Kettenabstände, Persistenzlänge etc.), kann hier keinen Aufschluß geben. In Einklang damit beobachtet man auch keine Korrelation dieser Meßwerte mit der Permselectivität von Polymeren, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, solche Zusammenhänge zu finden.

Mit unseren Polymeren mit Indangruppen in der Hauptkette versuchen wir, durch Variation der Länge der flexiblen Segmente, der Rotationsbarrieren um die vermuteten Ankerpunkte, der „inneren“ Flexibilität dieser Segmente sowie ihrer Sperrigkeit einen für das jeweilige Trennproblem optimalen „Bauplan“ für polymere Membranmaterialien zu ermitteln. Strukturänderungen im flexiblen und im starren, sperrigen Teil sollten sich unterschiedlich auf die Permselectivitäten einer Serie von Polymeren auswirken. Darin unterscheidet sich unser Ansatz fundamental von den gegenwärtig

häufig genutzten Inkrementmodellen. Nach diesen Modellen liefern bestimmte Strukturelemente fixe Beiträge zum freien Volumen oder auch direkt zu den Permeabilitätskoeffizienten. Diese Modelle berücksichtigen keine Regioisomerie; die Position eines bestimmten Strukturelements entlang einer Polymerhauptkette sollte demnach irrelevant sein. Weitere Arbeiten werden zeigen, welche Vorstellung der Realität näher kommt. Sowohl die Indangruppe als sperrige, starre Gruppierung als auch die Phenylethersequenzen als flexible Segmente können sehr wahrscheinlich durch andere Strukturelemente ersetzt werden, wodurch sich möglicherweise sogar bessere Ergebnisse erzielen lassen. Hier ergibt sich ein sehr weites Betätigungsfeld für den präparativ orientierten Polymerchemiker.

Abschließend muß allerdings gesagt werden, daß unsere Modellvorstellung nur ein Versuch ist, über das bislang immer diskutierte Wechselspiel zwischen allgemeiner Kettensteifigkeit und freiem Volumen hinauszukommen. Uns ist bewußt, daß unsere Vorstellung möglicherweise nach weiteren Untersuchungen korrigiert werden muß. Sie soll uns aber helfen, Strukturmodifikationen nach Art und Position gezielter auszuwählen, als das nach den bisherigen Vorstellungen möglich war.

*Die Polymere wurden von Dr. Dazhong Yang (gegenwärtig Netzsch Gerätebau, Rep. Office, Shanghai) und Dr. Martin Wolf (gegenwärtig GKSS, Abt. Membranforschung, Teltow) im Rahmen ihrer Diplom- und Doktorarbeiten synthetisiert und charakterisiert. Ihnen gilt mein besonderer Dank für ihr Engagement, vor allem bei den manchmal nicht einfachen Monomersynthesen. Die Permeabilitätsmessungen wurden von Dr. Z. Pientka in der Abteilung für Polymermembranen (Dr. M. Bleha) am Institut für Makromolekulare Chemie in Prag, Tschechische Republik, durchgeführt. Für einzelne Messungen danken wir auch Dr. C. D. Smith und Dr. M. Langsam von Air Products & Chemicals, Allentown, NY (USA).*

Eingegangen am 29. Oktober 1997,  
veränderte Fassung am 16. März 1998 [A 259]

- [1] Siehe z. B.: E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie*, 4. Aufl., Springer, Berlin, **1995**, S. 12; *Taschenbuch der Chemie* (Hrsg.: K. Schwister), 2. Aufl., Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, Leipzig, **1996**, S. 580.
- [2] *CHEManager* **1996** (9), GIT Verlag. Nm<sup>3</sup> = Normkubikmeter.
- [3] W. J. Koros, G. K. Fleming, *J. Membr. Sci.* **1993**, *83*, 1–80.
- [4] I. Cabasso in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 9, 2. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 509–579.
- [5] H. Strathmann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A16, VCH, Weinheim, **1992**, S. 187–263.
- [6] W. Pusch, A. Walch, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 670–695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 660–685.
- [7] S. A. Stern, *J. Membr. Sci.* **1994**, *94*, 1–65.
- [8] E. R. Hensema, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 269–279.
- [9] R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*, Wiley, New York, **1993**.
- [10] *Polymeric Gas Separation Membranes* (Hrsg.: D. R. Paul, Yu. P. Yampol'skii), CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**.
- [11] R. Govind, D. Atnoor, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *30*, 591–594.
- [12] H. Suda, K. Haraya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1179–1180.
- [13] M. B. Rao, S. Sircar, *J. Membr. Sci.* **1996**, *110*, 109–118.
- [14] A. S. Damle, S. K. Gangwal, V. K. Venkataraman, *Gas Sep. Purif.* **1994**, *8*, 137–147.
- [15] J. D. Way, D. L. Roberts, *Sep. Sci. Technol.* **1991**, *27*, 29–41.

- [16] T. Graham, *Philos. Mag.* **1866**, 32, 401–420.
- [17] A. Fick, *Ann. Phys. Chem.* **1955**, 94, 59.
- [18] S. von Wroblewski, *Ann. Phys. Chem.* **1879**, 8, 29.
- [19] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1989**, S. VI/435.
- [20] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **1991**, 62, 165–185.
- [21] L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, C. F. Tien, *Polymer* **1994**, 35, 4970–4978.
- [22] J. Koresch, A. Soffer, *Sep. Sci. Technol.* **1987**, 22, 973–982.
- [23] B. N. Nair, H. Suematsu, M. Aizawa, K. Keizer, S.-I. Nakao, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 77, 325.
- [24] G. A. Shakespear, H. A. Daynes, *Proc. R. Soc. London A* **1920**, 97, 273–286.
- [25] H. A. Daynes, *Proc. R. Soc. London A* **1920**, 97, 286.
- [26] R. J. Pace, A. Datyner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1979**, 17, 437–451.
- [27] V. M. Shah, S. A. Stern, P. J. Ludovice, *Macromolecules* **1989**, 22, 4660–4662.
- [28] Siehe auch Lehrbücher der Polymerchemie, z.B.: H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Aufl., Hüthig, Basel, **1990**; G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1991**.
- [29] H. Takeuchi, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2062–2067.
- [30] E. Smit, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Karrenbeld, J. van Eerden, D. Feil, *J. Membr. Sci.* **1992**, 73, 247–257.
- [31] F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3192–3199.
- [32] W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim, H. H. Hoehn, *Prog. Polym. Sci.* **1988**, 13, 339–401.
- [33] J. Y. Park, D. R. Paul, *J. Membr. Sci.* **1997**, 125, 23–39.
- [34] S. A. Stern, S. Trohalaki, *ACS Symp. Ser.* **1990**, 423, 22.
- [35] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 71.
- [36] R. N. Haward, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1970**, C4, 191–242.
- [37] K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, K. Okamoto, *Polymer* **1992**, 33, 585–592.
- [38] G. Maier, D. Yang, O. Nuyken, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1901–1914.
- [39] G. Maier, D. Yang, M. Wolf, O. Nuyken, *High Perform. Polym.* **1994**, 6, 335–346.
- [40] G. Maier, M. Wolf, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 781–796.
- [41] G. Maier, M. Wolf, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 2421–2438.
- [42] R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, *J. Polym. Sci. Part A-1* **1967**, 5, 2375–2398.
- [43] P. A. Staniland in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 483–497.
- [44] H. R. Kricheldorf in *Handbook of Polymer Synthesis*, Vol. A, (Hrsg.: H. R. Kricheldorf), Marcel Dekker, New York, **1992**, S. 545.
- [45] G. Maier, R. Hecht, O. Nuyken, K. Burger, B. Helmreich, *Macromolecules* **1993**, 26, 2583–2591.
- [46] L. M. Robeson, C. D. Smith, M. Langsam, *J. Membr. Sci.* **1997**, 132, 33–54.
- [47] C. D. Smith, M. Langsam, Air Products & Chemicals, Allentown, NY (USA).
- [48] Von Smith et al. wurden folgende Werte ermittelt: **2a**:  $P(\text{O}_2) = 2.05$ ,  $P(\text{N}_2) = 0.33$  (Tabelle 6: 2.05 bzw. 0.32); **2d**:  $P(\text{O}_2) = 0.65$ ,  $P(\text{N}_2) = 0.097$  (Tabelle 6: 0.68 bzw. 0.09).
- [49] V. V. Volkov, A. V. Goldanskii, S. G. Durgar'yan, V. A. Onishchuk, V. P. Shantarovich, Yu. P. Yampol'skii, *Vysokomol. Soedin.* **1987**, 29, 192–197.
- [50] K. Tanaka, K. Okamoto, H. Kita, Y. Ito, *Polym. J.* **1993**, 25, 577–584.
- [51] Y. Kobayashi, K. Haraya, S. Hattori, T. Saegusa, *Polymers* **1994**, 35, 925–928.
- [52] Y. C. Jean, J.-P. Yuan, J. Liu, Q. Deng, H. Yang, *J. Polym. Sci. Part B* **1995**, 33, 2365–2371.
- [53] Yu. P. Yampol'skii, V. P. Shantarovich, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 77, 306.