

초청강연 I

高分子膜의 化學構造와 氣體透過特性

인하대학교 화학공학과
남 세종

1. 서론

고분자에 의한 기체분리는 막의 기능층을 박막화하는 기술의 발달로 저항층을 극소화할 수 있게 되었고, 증공사막제조, 모듈제조기술의 발달로 단위용적당 투과면적을 극대화 할 수 있게되어 실용화단계에 와 있으나 널리 이용하기 위하여는 분리투과능이 획기적으로 개선된 고분자막 재료를 개발하여야한다. 따라서 분리기능을 나타내는 고분자층을 기체가 투과하는 기구를 밝히고 고분자의 화학구조가 막형성 미세구조와 기체투과특성에 어떤 영향을 끼치는지 밝히는 것은 기체분리용 고분자막의 재료를 개발하는데 중요하다고 생각한다.

막재료 고분자와 기체와의 작용이 투과특성을 지배하며, 이 기체-고분자 작용은 고분자의 분자구조에 의하여 결정되는 극성, 수소결합, 결합에너지, 밀도, 고분자主鎖 유연성, 主鎖간의 거리, 側鎖基의 운동성과 결정화도등 많은 인자들에 의하여 결정된다. 이들 인자들은 복합되어 기체투과에 작용하기 때문에 고분자 구조와 투과특성에 관한 관계가 완벽하게 정량적으로 밝혀지지않고[GM'-3], 고분자막 미세구조를 나타내는 물성과 투과특성을 상관시키려는 시도가 이루어지고 있다. [2, 3, 4, 5, 6] 한편 최근까지 막재료의 화학구조를 변화시켜 기체분리 투과특성을 개선하려는 연구를 몇가지 유형으로 나누어 볼수 있다.

Si 함유 고분자계와 같이 기체 투과분리계수가 큰 고분자를 찾아서 투과분리계수를 증가시키고 기계적 강도와 물리화학적 특성을 개선하려는 연구, polycarbonate 혹은 polyimide계와 같이 기체 투과분리계수가 크고 기계적, 물리화학적 특성이 좋은 고분자의 투과계수를 증진하려는 연구, 특수기체와 선택적으로 결합하는 물질을 고분자에 고정하여 선택성을 극대화하려는 연구들로 나눌수 있다. 그러나 현재로서는 이들의 연구 결과들로 부터는 투과특성과 고분자의 화학구조사이의 관계를 정성적으로 고찰할수 밖에 없다.

2. 이론

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$P \equiv \frac{J}{(p_h - p_l) / \delta} \quad (2)$$

$$P \equiv \bar{D} \cdot \bar{S} \quad (3)$$

$$\overline{D} = \left[\int_{C_l}^{C_h} D(C) dC \right] / (C_h - C_l) = \int_0^{C_h} D(C) \frac{dC}{C_H} \quad (4)$$

$$\overline{S} = (C_h - C_l) / (p_h - p_l) \quad (5)$$

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (6)$$

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{\overline{D}_A}{\overline{D}_B} \cdot \frac{\overline{S}_A}{\overline{S}_B} \quad (7)$$

$$C = C_D + C_H = k_{DP} + \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (8)$$

$$J = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} P &= k_D D_D [1 + FK / (1 + b p_h) (1 + b p_l)] \\ &= k_D D_D [1 + FK / (1 + b p_h)] \end{aligned} \quad (10)$$

$$J = -D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

$$J = D_{eff} k_D \left[\frac{1 + K}{(1 + b p_h) (1 + b p_l)} \right] \frac{(p_h - p_l)}{\delta} \quad (12)$$

$$P = D_{eff} k_D \left[\frac{1 + K}{(1 + b p_h) (1 + b p_l)} \right] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \overline{D} &= D_{eff} = D_D \frac{1 + KF / (1 + b p_h) (1 + b p_l)}{1 + K / (1 + b p_h) (1 + b p_l)} \\ &= k_D [1 + K / (1 + K / (1 + b p_h))] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \overline{S} &= k_D [1 + K / (1 + b p_h) (1 + b p_l)] \\ &= k_D [1 + K / (1 + b p_h)] \end{aligned} \quad (15)$$

$$k_D = \exp\left(\frac{-1 - \chi + 0.00255 \varepsilon / k}{V}\right) \quad (16)$$

$$\chi = (\delta_p - \delta_g)^2 / RT \quad (17)$$

$$C_H' = \frac{(V_g - V_l)}{V_g} - \frac{22414}{V} \quad (18)$$

$$C_H' = \frac{(dV/dT)_l - (dV/dT)_g}{V_g} (T_g - T) \frac{22414}{V} \quad (19)$$

$$k_D = k_{D_0} \exp(-\Delta H_{kD} / RT) \quad (20)$$

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_b / RT) \quad (21)$$

$$\bar{D} = A_d RT \exp(-B_d / V_F) \quad (22)$$

$$P = S \cdot RT \cdot A \cdot \exp(-B / V_F) \quad (23)$$

3. 고찰

이상으로 고분자막에 있어서 기체의 투과계수를 결정하는 고분자에 대한 기체의 용해도계수와 확산계수를 지배하는 고분자의 물성과 기체-고분자의 작용인자등의 상관관계를 살펴 보았다. 그러나 고분자의 물성이나 구조식으로부터 기체의 용해도계수와 확산계수를 만족할 만큼 추정하기는 어렵고 문헌에 나타난 부분적이고 제한된 고분자에 대한 상관관계를 살펴 보고자한다.

3-1. 용해도 계수의 상관

식(9)에서 보는 바와 같이 용해도계수의 추정은 Henry정수 k_0 와 Langmuir수착용량정수 C_H' 와 Langmuir hole affinity constant b 를 각각 추정하든지 S 를 직접 추정하는 것으로 분류된다. Henry법칙 용해도계수 k_0 는 식(16)에 의하여 고분자 기체의 상호작용인자 χ 와 관계되며 χ 는 식(17)에 의하여 고분자, 기체의 용해도 파라메타로부터 결정된다. 이들 두식으로부터 $\ln k_0$ 와 $(\delta_p - \delta_g)^2$ 는 직선관계가 성립한다.

문헌[G.P CM-7]에서 얻을 수 있는 k_0 값에 대한 $(\delta_p - \delta_g)^2$ 를 작도하면 Fig.2,3와 같이 직선관계가 성립함을 볼 수 있다. 여기서 δ_p 는 Fedors가 제안한 원자단기여법에 의한 Cohesive energy 값으로부터 계산하였으며 [pp] δ_g 는 Hildebrand가 제시한 값[H]을 사용하였다. 또한 k_0 와 Lennard-Jones constant ϵ/K 과의 관계를 보면 Fig.3과 같이 직선관계가 성립함을 볼 수 있다. []

Langmuir 용량계수 C_H' 는 Koros & Paul [CM-7, 20]에 의하면 고분자의 미이완용적에 관계되며 이는 유리전이온도와 측정온도와의 차에 비례한다.

문헌[CM7, GP3, P2010]에 발표된 것을 종합하면 Fig.4와 같다. 여기서 C_H' 는 T_g 증가에 따라 거의 비례하여 증가함을 확인할 수 있다.

식(15)에 의하면 \bar{S} 는 ϵ/k 와 T_g 에 관계된다. Fig.5,6,7에 \bar{S} 대 ϵ/k 와 Fig.8에 \bar{S} 대 T_g 의 관계를 작도하였다. 이들 관계를 보면 $\ln k_0$ 대 ϵ/k 보다 $\ln \bar{S}$ 대 ϵ/k 가 직선관계가 성립함을 볼 수 있다.

3.2 확산계수 상관

고분자중에서 기체의 확산계수는 식(14)에 의하면 비自由容積에 의존한다. 유감스럽게도 고분자내기체의 확산계수 D 의 측정값은 별로 많지 않으며 다만 koros등의 연구[CM7, IM15]에서 $\ln D$ 대 $1/V_F$ 관계가 성립함을 볼 수 있다. 이들 관계를 Fig.9,10,11,12,에 나타내었다. 이들에게서 Polyimide계는 다른 고분자에 비하여 같은 $1/V_F$ 에서 높은 D 값을 나타냄을 볼 수 있다. 또한 $\ln D_A/D_B$ 대 $1/V_F$ 를 보면 $\ln D$ 는 $1/V_F$ 의 증가에 따라 증가하나 반대로 $\ln D_A/D_B$ 는 $1/V_F$ 증가에 따라 감소함을 볼 수 있다. (Fig.13,14)

3.3 투과계수의 상관

식(3), (9), (10), (17), (18)에 의하면 투과계수 P 는 고분자와 기체의 용해도계수 ($\delta_p - \delta_g$), 유리전이온도 T_g 와 비자유용적 V_f 에 의존한다. 그러나 이들은 간단히 상관시켜서 투과계수를 구할 수 없다. 따라서 단순히 투과계수에 기여도가 가장 큰 비자유용적과의 상관식 식 (13)에 의하여 상관관계를 고찰하고 있다.

다음에 문헌에 발표된 [GM9, GM1, GM8]투과계수와 비자유용적관계를 Fig. 15, 16에 소개하였으며, Fig. 17에는 문헌에서 입수한 투과계수 P 와 원자단기여법에 의하여 계산된 V_f 의 상관관계를 보기 위하여 작도하였다. 예상되는 바와 같이 많은 분산을 보이고 있다. 최근에 Matsumoto[P13-1]등에 의하면 P 는 유전상수 ϵ 에 의하여 더 잘 상관시킬수 있음을 Fig. 18에 보여주고 있다.

3.4 화학구조식에 따른 정성적 고찰

A) Si 함유 고분자로서 기체분리막으로 검토되고 있는 것은 polysiloxane 계와 trimethyl silyl기를 갖는 고분자이다.

poly(dimethyl siloxane)은 $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_x$ 의 구조를 갖고 있어서 $-\text{Si}-\text{O}-$ 는 회전에너지가 거의 영이고, $-\text{CH}_3$ 는 불활성으로 큰 채간격을 만들어 주기 때문에 기체의 투과계수(P_{O_2} 는 $3-9 \times 10^{-8}$)가 큰 것으로 알려져 있으며, $-\text{CH}_3$ 를 치환하여 개질하는 연구가 수행되었다. [SM8] C치환기의 탄소수가 증가할수록 투과계수는 다소 감소하였으며 분리계수는 별로 변화없었고, phenyl기가 도입되면 분리계수가 약간 증가하였다. 주쇄에 수식하였을 경우 투과계수는 감소하지만 선택도는 다소 증가함을 볼 수 있었다.

Table(1의A)에 siloxane계 수식 고분자의 구조와 투과특성을 표시하였다.

B) Polyacetylene 계 막은 poly[1-trimethylsilyl]-1-propane(PMSP)이 1000 (Barrer) 수준의 큰 투과계수를 나타내는 것이 발견되면서 아세틸렌유도체가 적극적으로 검토되게 되었다.

Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]의 화학구조는 $[-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)-]_x$ 로서 주쇄에 2중 결합을 갖고 있고 측쇄에 $-\text{CH}_3$ 와 큰 측쇄기 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 를 갖고 있는 것이 특징이며 여기서 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 이 주쇄간의 평균거리를 멀게하여 자유체적분율을 크게 하고 그 높은 운동성 때문에 기체투과계수 (P_{O_2} 는 $3-10 \times 10^{-7}$)를 크게하는 것으로 생각하고 있다. [SM-10] 그런데 이는 안정성이 모자르고 분리계수가 적기 때문에 개질하려는 노력과 많은 polyacetylene 유도체들이 기체투과막으로 검토되고 있다. 그 예는 Table (1의B)와 같다. [SM8, SM9, IM17]

이중에 Poly(*t*-butyl silyl)fumarate는 높은 투과계수에 비교적 큰 선택도를 갖는 것으로 나타났으나 그 상세한 보고는 접할 수 없었다. 표에서 보는 바와 같이 PTMSP에 불소화하거나, PTMSP와 HFBM을 UV중합하여 PTMSP의 투과계수를 크게 떨어뜨리지 않고 투과선택도를 증가시키고 있다.

C) polycarbonate는 기계적 특성과 내열성(120-140℃)이 좋으며 기체에 대한 투과 선택도가 (P_{O_2}/P_{N_2})비교적 크기 때문에 기체분리막으로 적극 검토되고 있다. [CM-7, CM-6, CM-8]

그런데 polycarbonate의 투과계수는 1Barrer 수준으로 낮기때문에 polycarbonate를 수식하여 투과계수를 증가시키려고 노력을 하고 있다. 여기서 Tetramethylhexafluoro-bisphenol-A-polycarbonate(TMHF-PC)는 벤젠고리 연결쇄에 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 가 들어가 있으며 벤젠고리에 $-\text{CH}_3$ 가 치환된 것이 특징이며 이중에서 최고의 투과계수와 비교적 큰 선택도를 나타내고 있음을 볼 수 있다. (Table 1의 C)

D) polyimide는 기계적 강도가 좋고 특히 고온에 대한 내열성(155-180℃)과 화학적으로 안정하며 기체에 대한 높은 선택성 ($P_{O_2}/P_{N_2} = 4.4-7.2$)때문에 최근 기체분리막으로 큰 관심을 모으고 있으나 투과계수가 낮기(1 Barrer수준) 때문에 이를 증가시키기 위하여 다양한

화학구조를 갖는 polyimide가 기체분리막으로 검토되었다. [IM-12, 16, 18, 19]

이들을 소개하면 다음 Table (1의D)과 같다. 이 결과들을 종합하여 보면 같은 anhydride에 대하여 diamine의 phenyl ring의 주쇄 연결고리가 $-< -CO_2O- < -O- < -CH_2- < -SO_2- < -C(CH_3)_2-$ 순으로 투과계수가 증가하였으며 dianhydride에 있어서 phenyl ring 이 하나일때 보다 둘일 때 투과계수가 감소하였으나 phenyl ring 의 연결고리가 $-C(CF_3)_2-$ 일때 투과계수는 증가하였다. [IM-12, 18] 또한 phenyl ring에 $-CH_3$ 를 치환하면 투과계수는 더욱 증가하였다. [IM-12, 18]

E) 비교적 투과계수가 크며 선택도가 큰 것으로 알려진 몇가지 고분자를 Table 1의E에 소개했다.

F) 최근에 산소와 선택적으로 가역결합하는 금속착체를 막을 이루는 고분자에 결합고정하여 산소만을 분리투과시키려는 시도가 이루어지고 있다.

그 예를 들면 cobalt-porphyrin 혹은 cobalt-shift base를 poly alkyl methacrylate 혹은 polyacetylene막에 결합고정하여 공기의 산소분리막으로의 적합성을 검토하고 있다. 최근에 PTMSP막에 고정하여 큰 투과계수와 큰 분리계수를 얻은 것으로 보고하고 있으나 낮은 압력 하에서만 가능하다는 단점을 극복하여야 하는 문제가 남아있다. (Fig. 18-24)

4. 결론

이상으로 고분자의 여러가지 물리적 특성이 기체투과특성에 어떻게 상관되는지, 또는 화학구조 즉 주쇄의 구조와 측쇄치환이 투과특성에 어떻게 영향을 끼치는지 정성적으로 고찰하였다. 그런데 아직 고분자의 물리적특성으로부터 투과특성을 정확히 예측하기는 어려우며 측정투과특성을 물리적특성과 상관시켜 고찰하는 정도이다.

따라서 새로운 고분자-기체분리막을 개발하려면 고분자구조위 역할로부터 생각하여야 한다. 기체의 고분자막투과는 기체가 고분자에 수착하여 확산함으로써 이루어진다. 기체의 수착(sorption)은 Henry 형의 흡수와 Langmuir형의 흡착에 의하여 일어난다.

기체고분자막은 유리상이고 기체의 수착은 유리상 고분자가 형성하는 공극 즉 microvoid에 Langmuir형 흡착이 일어나며 다른영역에서는 Henry형 흡수가 일어나는 것으로 알려져있다. 따라서 고분자주쇄가 강직하며 높은 축쇄가 있는 유리상고분자는 큰 microvoid를 형성하여 비自由容積을 크게하고 Langmuir흡착의 hole saturation constant를 크게한다. 기체의 고분자확산은 고분자쇄의 열진동으로 공극의 생성-폐쇄를 되풀이함으로써 일어나거나 강직한 직쇄와 이루는 큰 空隙속에서 運動性이 큰축쇄에 의해서 촉진되는 것으로 추측된다.

따라서 높은 기체투과성을 갖는 고분자막재료는 ① 고분자쇄에 수소결합, 극성결합등이 없으며 결정화가 일어나지 않아야 하고 주쇄는 회전운동에너지가 적어야 열운동에 의한 공극의 개폐가 용이하도록한다. ② 분자쇄 사이에 큰 공극을 형성하도록 하기 위하여는 강직한 직쇄가 있어야 하고 그 축쇄는 운동성이 커야한다. ③ 또한가장 분리하고자하는 기체와 선택적으로 가역 결합할 수 있는 화합물을 기체투과계수가 큰 고분자에 고정하여 큰 투과계수와 높은 선택성을 갖도록 하는 것이다.

기체투과선택도는 기체특성 기체-고분자작용에 따라 결정되나 대체로 투과선택도는 투과계수가 증가하면 감소한다. 따라서 연구는 투과계수가 큰 고분자를 선택도를 높이거나 선택도가 큰 고분자를 투과계수를 향상시키는 노력에 집중되고 있다.

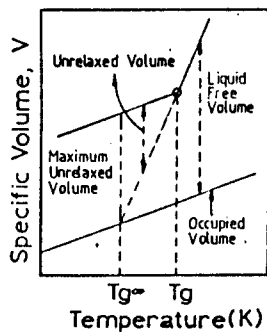


Fig. 1 Schematic of volumetric behavior illustrating the proposal of liquid free volume at T_g .

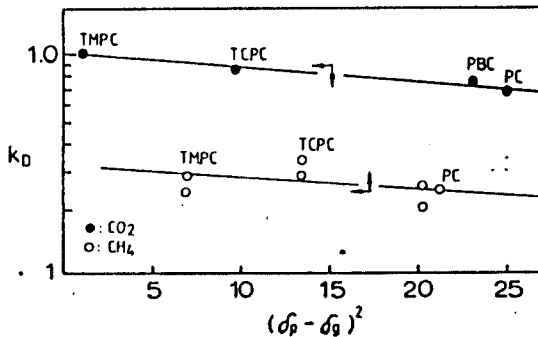


Fig. 2 k_D versus $(\delta_p - \delta_g)^2$.

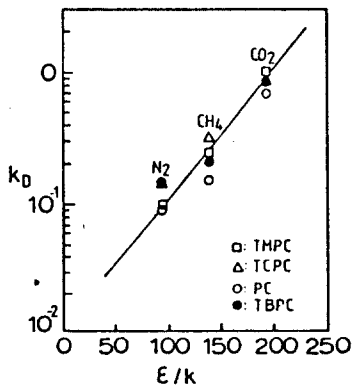


Fig. 3 Plot of k_D at 35°C and 20 atm versus ϵ/k (Lennard-Jones force constant).

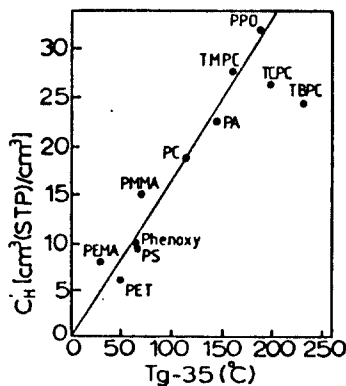


Fig. 4 Correlation of measured C_1 versus $T_g - 35$ for various polymers.

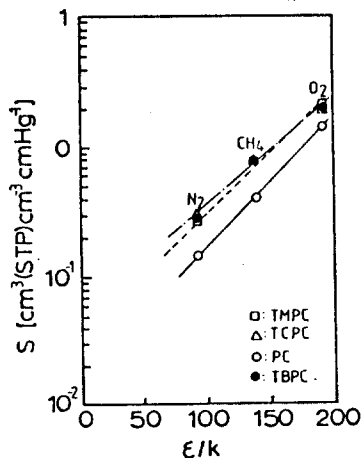


Fig. 5 Plot of S at 35°C and 20 atm versus ϵ/k (Lennard-Jones force constant).

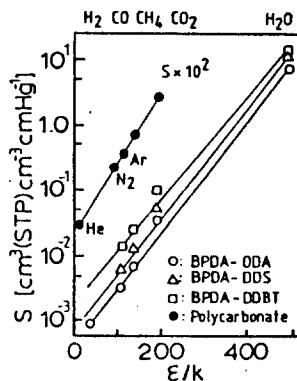


Fig. 6 Relation between S and ϵ/k for BPDA-based polyimides and polycarbonate at 35°C and 10 atm

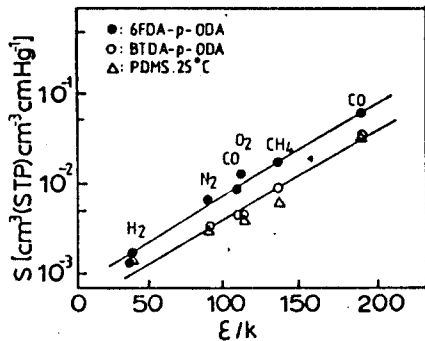


Fig. 7 Plot of S at 35°C and 10 atm versus z/k (Lennard-Jones force constant)

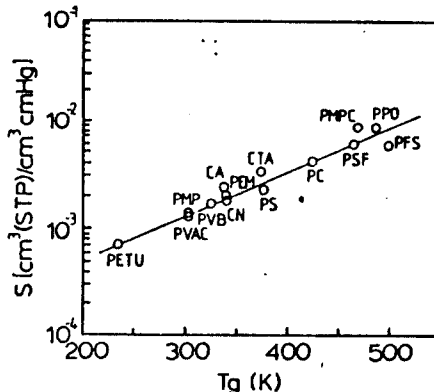


Fig. 8. Relation between solubility coefficients of O_2 at 25°C and glass transition temperatures of polymers.

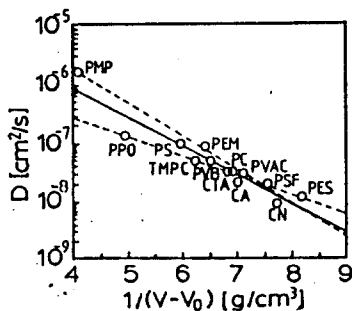


Fig. 9. Correlation of diffusion coefficients of O_2 with the specific free volume of polymers at 25°C

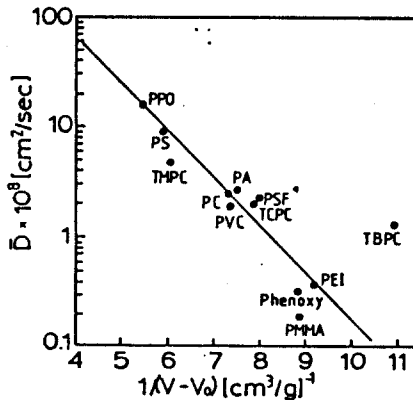


Fig. 10 Correlation of average O_2 coefficient at 10 atm and 35°C with specific free volume for various polymers.

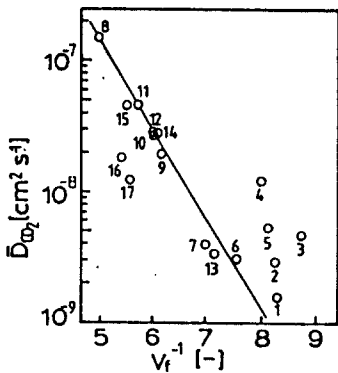


Fig. 11 Relationship between \bar{D}_{O_2} at 35°C and V_f
 1. BPDA-ODA, 2. BPDA-MDA, 3. BPDA-DGS, 4. BPDA-DOB, 5. PMDA-ODA, 6. TCDA-ODA, 7. PEI, 8. PPO, 9. PSF, 10. PC, 11. PS, 12. PA, 13. PH, 14. PPha, 15. TMPC, 16. TCPC, 17. TBPC.

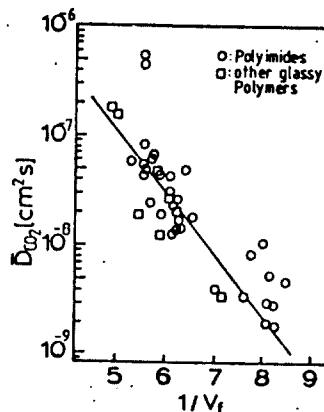


Fig. 12 The relationship between \bar{D}_{O_2} and V_f [-]

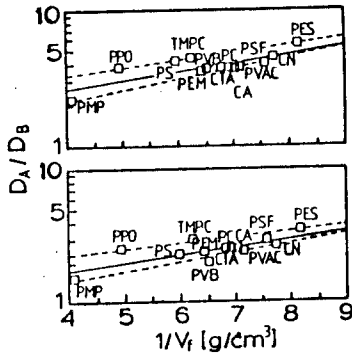


Fig. 13 Correlation of diffusivity ratios of O_2/Ar and O_2/N_2 with the specific free volume of polymers at 25°C.

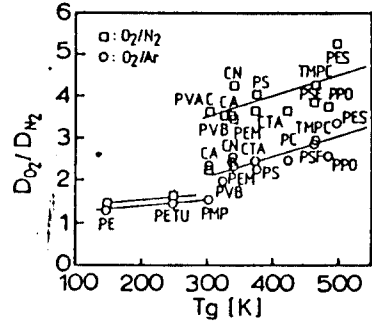


Fig. 14 Relation between solubility coefficients of O_2 at 25°C and glass transition temperatures of polymers.

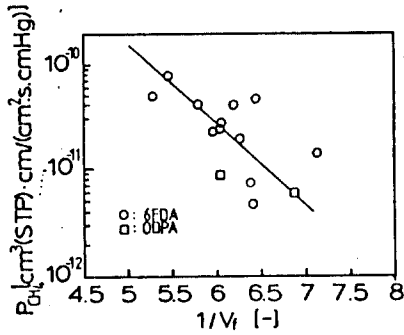


Fig. 15 The relationship between CH_4 permeability and free volume fraction of the polyimides.

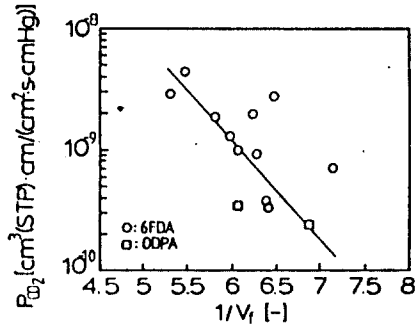


Fig. 16 The relationship between CO_2 permeability and free volume fraction of the polyimides.

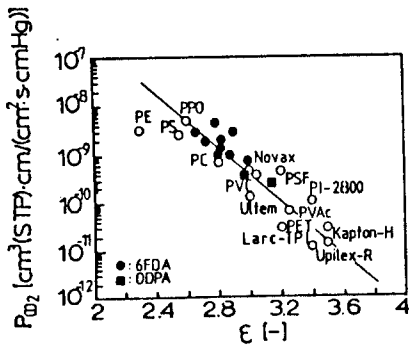


Fig. 17 The relationship between CO_2 permeability and dielectric constant for the polyimides.

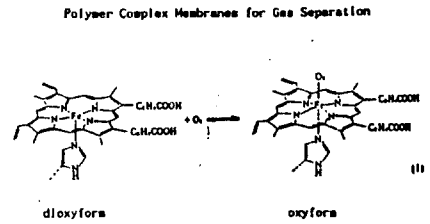


Fig. 18 Hemoglobin(iron porphrin)

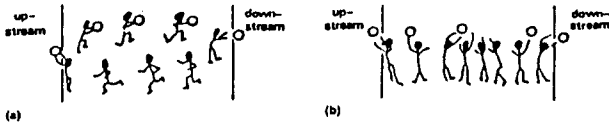
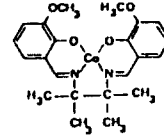


Fig. 19 Scheme for facilitated transport of gaseous molecule with a carrier (complex) through a membrane. (a) Liquid membrane with a mobile carrier; (b) solid membrane with a fixed carrier.



[N,N'-bis(3-methoxycyclidene)tetramethylethylenediamine] cobalt

Fig. 20 Surporated Liquid Membrane

$P_{O_2} = 260$ Barrer $P_{O_2}/P_{N_2} = 26-45$ liquid media butylrolacetone.
Microporous membrane: $125\mu\text{m}$ thickness, $0.2\mu\text{m}$ pore diameter.

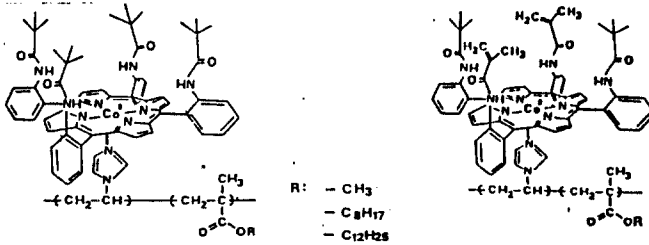


Fig. 21 Tetrakis(alkyl-salicylphenyl)porphyrin-cobalt bonded poly(1-vinylimidazole)

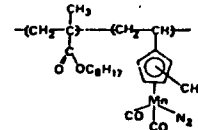


Fig. 23 Cyclopentadienylcarbonyl manganese(Cp^*In)
The fixed Cp^*In complex Membrane
 $\text{Cp}^*\text{In} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Cp}^*\text{In-N}_2$

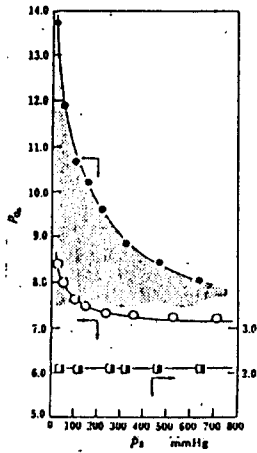


Fig. 22 P_{O_2} and P_{N_2} for the polymer cobalt porphyrin complex membrane (a). P_{O_2} upstream gas pressure complex concentration in membranes
● 4.5%, ○ 1.2% at 30°C

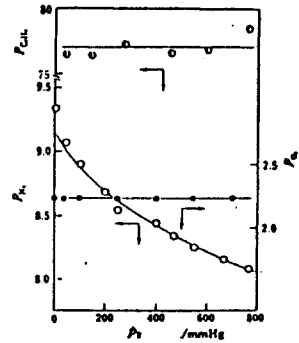



Fig. 24 P_{O_2} , P_{N_2} and $P_{C_2H_6}$ versus P_{O_2} for Cp^*In complex Membrane.

Table 1. Gas permeability and separation factor of the polymer

A. Silicone polymers $\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \right]_n$










side chain modification of siloxane

No.	R ₁	R ₂	P _{O₂} × 10 ⁸ (25°C, 100psf)	P _{O₂} /P _{H₂}	Ref.
1	Me	Me	9.33	2.0	SH-7
2	Me	Et	3.12	2.3	SH-7
3	Me	Pr	3.81	2.2	SH-7
4	Me	Oct	1.9	2.3	SH-7
5	Me		0.32	3.1	SH-7

Backbone modification

No.	POLYMER	P _{O₂} × 10 ⁸ (25°C, 100psf)	P _{O₂} /P _{H₂}	Ref.
6	$\{ \text{Me}_2\text{SiCl}_2 \}_n$	1.01	2.3	SH-7
7	$\{ \text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{-O} \}_n$	2.65	2.3	SH-7
8	$\{ \text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{SiMe}_2\text{-O} \}_n$	2.37	2.6	SH-7
9	$\{ \text{Me}_2\text{Si} \equiv \text{PhSiMe}_2\text{-O} \}_n$	0.74	2.6	SH-7
10	$\{ \text{Me}_2\text{Si-P-PhSiMe}_2\text{-O} \}_n$	0.11	3.3-4.1	SH-7

B. Substituted polyacetylenes $\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---C---C---} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \right]_n$

No.		R ₁	R ₂	P _{O₂} (Barrer) (25°C, 100psf)	P _{O₂} /P _{H₂}	Ref.
11	PTMSP	Me	SiHMe ₃	3000 (2600-7730)	1.7	SH-10-1 SH-20
12	PVTMS		$\{ \text{CH}_2\text{-CH}(\text{SiMe}_3) \}_n$	44	0.4	SH-20
13		H	t-Bu	130	3	SH-10-1
14		Me	SiMe ₂ CH ₂ SiMe ₃	75	3.6	"
15		H		78	3.3	"
12		H		25	3.4	"
13		Me	n-C ₁₁ H ₂₃	35	2.5	"
14		Cl	n-C ₁₁ H ₂₁	47	2.9	"
15		Cl	n-C ₁₁ H ₂₁	32	2.9	"
16		Cl	n-C ₁₀ H ₂₁	35	3.5	"
17		Me	SiMe-n-C ₁₁ H ₂₃	16	4.2	"
18		H	CH(n-C ₁₁ H ₂₃)SiHMe ₃	27	3.1	"
19		H	CH(n-C ₁₁ H ₂₃)SiHMe ₂ -n-C ₁₁ H ₂₃	19	3.0	"
20			Me	6.3	2.9	"
21		"	Et	12	2.7	"
22		"	n-C ₁₁ H ₂₃	14	2.5	"
23		"	Cl	5.1	5.1	"
24		H		8.1	2.7	"
25		H	CH(n-C ₁₁ H ₂₃)SiHMe ₂ Ph	9.5	3.8	"
26			 SiMe ₃	1100	2.1	SH-23
27		H		780	2.1	SH-22
28		H		450	2.3	SH-22
29		H		473	2.6	SH-24

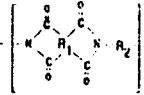
Polyacetylene Modification

No.	Type	Polymer	Po ₂	Po ₂ /P ₀₂	Ref.
30	Blend	PNBP-PVNS	500	4	SH-8
31	Fluorination	PNBP-Fa	1960	4.7	PI-1 43
32	UV Incorporation	PNBP-HBM	1390	5.4	SH-23-1



















C. Substituted polycarbonates

No.	Polymer	Polymer Structure		Po ₂ (25°C, 100psi)	Po ₂ /P ₀₂	Ref.
		$\left[\begin{array}{c} X & Y & X & O \\ & & & // \\ O & -C & -C & -O-C \\ & & & // \\ X & Y & X & O \end{array} \right]_n$				
33	PC	Me	H	1.6	4.3	CM-9
34	TMPC	Me	Me	5.6	5.1	CM-9
35	TCPC	Me	Cl	2.29	6.36	CM-7
36	TBPC	Me	Br	1.36	7.47	CM-7
37	HEPC	CF ₃	H	6.9	4.1	CM-9
38	THF-PC	CF ₃	Me	32	4.1	CM-9

D. Polyimide



No.	Polyimide	R ₁	R ₂	Po ₂	Po ₂ /P ₀₂	Ref.
39	PMDA-p-ODA			0.83	5.7	PI 2-4
40	m,p'-ODA	*		0.31	6.8	
41	m-ODA	*		0.13	7.2	
42	4APFF	*		5.0	5.3	
43	3APFF	*		1.4	4.6	
44	ATPPF	*		7.06	4.7	
45	BPDA-p-ODA			0.188	8.3	
46	m-TMPD	*		34.7	4.1	
47	4APF	*		7.1	5.1	
48	4APFF	*		1.54	6.3	
49	ATPPF	*		3.11	5.6	
50	BTDA-p-ODA			0.191	8.1	
51	m-TMPD	*		8.16	5.3	
52	4APF	*		2.5	5.6	
53	4APFF	*		1.14	5.9	
54	ATPPF	*		2.17	5.9	
55	6FDA-p-ODA			3.88(4.22)	5.3	
56	m,p'-ODA	*		1.57	6.1	

No.	Polyimide	R ₁	R ₂	Po ₂	Po ₂ /P _{H₂}	Ref.
57	6FDA m-ODA			0.68	6.8	
58	p-PDA	"		4.22	5.3	
59	m-PDA	"		3.01	6.7	
60	IPDA	"		7.53	5.6	
61	APAP	"		2.89	6.1	
62	4APF	"		14.2	4.6	
63	3APF	"		1.8	6.9	
64	4APPF	"		5.13(5.4)	5.2(5.5)	
65	3APPF	"		1.35	5.6	
66	m-TMPD	"		109	3.5	
67	ATPPF	"		6.5	5.0	
68	TADPO	"		7.9	6.5	CTS3-1
69	p-DMPD	"		13.4	5.0	
70	p-TetMPD	"		122.0	3.4	
71	2,4DAT	"		7.44	5.7	
72	2,6DAT	"		11.0	5.2	
73	3,5OBTf	"		6.43	5.5	

E. Other Polymers

No.	Polymer	Po ₂	Po ₂ /P _{H₂}	Ref.
68	cellulose nitrate	1.95	16.8	FIG-1) 28
69	Ethyl cellulose	14.7	3.32	"
70	Poly[bis(trifluoroethoxy)]			
71	Poly phosphazene	35.4	2.41	FIG-1) 32
72	Poly(isoprene)	23.5	2.47	37
73	Silicone rubber	587	1.9	48
74	PMP(Poly(methyl-1-pentane))	22.3	4.5	
75	PPD(Poly(2,6diMe-1,4-phenylene oxide))	11.4	5.02	