

## Fluoroplastics

불소 함유 플라스틱은 그들의 고유한 물성과 다양한 응용 분야 때문에 학문적으로나 상업적인 면에서 계속적인 관심의 대상이 되어 왔다. 불소 플라스틱(Fluoroplastics)은 가장 오래된 고성능 고분자의 하나로 1938년 Dupont의 실험실에서 polytetrafluoroethylene(PTFE)의 우연한 발견이 있는 후, 1950년 Teflon®이란 상품명으로 개발, 상업화된 이래 전체 불소 플라스틱의 연 생산이 125 million lbs(57,000 t)에 이르는 큰 성장을 하였다. 불소 플라스틱은 파운드 당 \$6.00 이상의 가격으로 판매되어 비교적 제조 비용이 비싼 반면, 여러 물성에서 독특하고 우수한 장점을 보유하고 있다. 이들 고유한 물성은 분자 차원에서 C-F 결합의 강한 결합력(485 kJ/mol)과 불소 원자의 높은 전기 음성도에 기인한다. 또한 불소원자는 수소보다 그 크기가 커서 탄소 주쇄를 어떤 공격으로 부터 보호해 주지만, 과다한 입체적 장애를 주지 않고 대개 탄화 수소화합물의 모든 수소를 치환해 내기에 충분히 작다.

상용 불소 플라스틱 가운데 가장 중요한 부분을 차지하는 PTFE(Teflon)은 뛰어난 내약품성, 고내열성, 난연성, 내후성, 낮은 수분흡수율과 표면에너지, 그리고 낮은 유전상수 등 여러 우수한 물성을 동시에 갖추고 있지만, 불용성이며 융점이 높고 매우 높은 용융점도를 나타내므로 보통의 플라스틱 가공 기술과는 다른 cold pressing, sintering 또는 paste extrusion과 같은 특수한 가공을 요한다. 이들 가공 기술을 이용하여 PTFE를 봉, 필름, 섬유, 튜브 또는 코팅 등 어떤 형태로든 변형시킬 수 있지만 용융가공성이 없는 점이 큰 약점으로 남는다. 이후 용융가공이 가능한 불소 플라스틱이 tetrafluoroethylene과 hexafluoropropylene(HFP) 또는 perfluoropropylvinylether(PPVE)의 공중합으로부터 개발되어 각각 Teflon® FEP와 PFA로서 상업화되었다. 이들 폴리머는 PTFE가 갖는 대개의 우수한 물성을 공유하나 열적안정성이 다소 떨어진다. 또한 PTFE 개발과 유사한 시기에 TFE와는 다른 모노머인 chlorotrifluoroethylene으로부터 PCTFE가 개발되었는데 이는 용융가공성을 갖고, 특히 뛰어난 barrier 물성을 나타낸다. 이밖에 몇몇 부분 치환된 불소 플라스틱이 개발, 상업화되었는데 PVDF, PVF 그리고 TFE와 CTFE의 ethylene 공중합체가 그들이다. (표 1)

불소 플라스틱은 앞에서 언급한 뛰어난 화학적, 열적 안정성과 우수한 전기적 성질 때문에 매우 다양한 용도로 광범위하게 응용되고 있으며, 이 가운데 가장 중요하게는 전

표 1. Major Commercial Fluoroplastics

| Abbreviations | Composition                                             | Trade names    | Company       |
|---------------|---------------------------------------------------------|----------------|---------------|
| PTFE          | Poly(tetrafluoroethylene)                               | Teflon PTFE    | DuPont        |
|               |                                                         | Fluon          | ICI           |
|               |                                                         | Hostaflon PTFE | Hoechst       |
|               |                                                         | Algoflon       | Ausimont      |
|               |                                                         | Fluon          | Asahi-ICI     |
| FEP           | Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)        | Polyflon       | Daikin        |
|               |                                                         | Teflon PEP     | DuPont        |
|               |                                                         | Hostaflon PEP  | Hoechst       |
|               |                                                         | Algoflon       | Ausimont      |
| PFA           | Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropylvinyl ether) | Neoflon        | Daikin        |
|               |                                                         | Teflon PFA     | DuPont        |
|               |                                                         | Hostaflon PFA  | Hoechst       |
|               |                                                         | Neoflon        | Daikin        |
| ETFE          | Poly(tetrafluoroethylene)                               | Tefzel         | DuPont        |
|               |                                                         | Hostaflon ET   | Hoechst       |
|               |                                                         | Aflon COP      | Asahi Glass   |
|               |                                                         | Neoflon        | Daikin        |
| PCTFE         | Poly(chlorotrifluoroethylene)                           | Kel-F          | 3M            |
|               |                                                         | Aelon          | Allied-Signal |
|               |                                                         | Voltaflon      | Elf Atochem   |
|               |                                                         | Daiflon        | Daikin        |
| ECTFE         | Poly(chlorotrifluoroethylene-co-ethylene)               | Halar          | Ausimont      |
|               |                                                         |                |               |
| PVDF          | Poly(vinylidene fluoride)                               | Kynar          | Atochem USA   |
|               |                                                         | Forafion       | Elf Atochem   |
|               |                                                         | Solef          | Solvay        |
|               |                                                         | Neoflon        | Daikin        |
|               |                                                         | KF             | Kureha Chem   |
| PVF           | Poly(vinyl fluoride)                                    | Tedlar         | DuPont        |

선 절연체로서 전기, 전자 부분의 응용과 gasket, seal, hose, lining과 같은 화학장치 및 기계 부품이나, 좋은 표면 특성과 비점착성으로 인한 산업용, 주방용기의 코팅제, 그밖에 건축용, 방수용 섬유제, 생체 재료 등을 들 수 있다.

불소 플라스틱 기술 발전에 있어 보다 최근의 가장 중요한 사례로는 Dupont과 Asahi Glass사의 무정형(amorphous) 불소 플라스틱의 개발을 들 수 있다. 이들 폴리머는 기존 결정성 불소고분자의 뛰어난 화학적, 열적, 전기적 성질에 더하여 높은 광투과성, 향상된 기계적 물성 및 일부 불화탄소 용제에 대한 용해성을 갖는 좋은 물성을 나타낸다. 이들 두 고분자는 모두 불소-치환 고리구조를 갖고 있

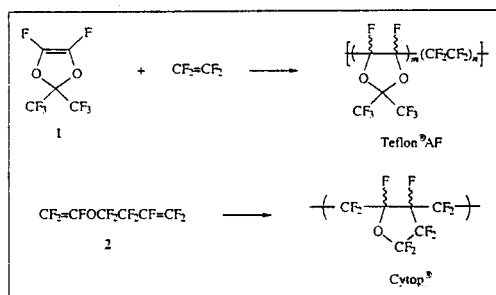


그림 1. Synthesis of amorphous perfluoropolymers.

지만 서로 다른 방법으로 만든다. (그림 1) Teflon<sup>®</sup> AF는 고리형 모노머인 perfluoro-2,2-dimethyldioxole (1)과 tetrafluoroethylene의 랜덤 공중합에 의해 합성되며 이들 모노머는 어떤 비율로도 공중합한다. 이들 공중합체의 유리전이온도(Tg)는 코모노머 비에 의존하며 80°C에서 300°C 범위의 값을 나타내는데 이중 Tg가 165와 240°C의 공중합체가 각각 우수한 용해성과 내열성을 주는 물질로 상업화되었다. Teflon<sup>®</sup> AF는 또한 유기물질 가운데 가장 낮은 굴절률과 유전상수를 나타낸다. Cytop<sup>®</sup>은 구조 2와 같은 불소-치환 diene 모노머의 cyclopolymerization에 의해 중

합되며 약 108°C의 Tg를 갖는다. 물론 이들 무정형의 불소 플라스틱은 가장 값비싼 상용 고분자들 중에 속하겠지만 그들의 광투과성과 용해성으로 고부가가치의 전자나 광학 분야에 유용한 투명한 불소 플라스틱 박막을 제조할 수 있다.

한편 불소 또는 불소함유 치환기를 갖는 축합 고분자의 합성 및 연구개발이 진행되고 있는데 이들 물질은 Polyimide, -amide, -carbonate, -urethane, -benzoxazole 등의 기계적 물성과 열적 안정성에 불소고분자의 낮은 흡수성, 뛰어난 전기적 성질을 결합하기 위한 것이다. 이들 소재는 대개 전자, 우주항공 및 복합재료로서 응용에 목표를 두고 있다.

끝으로 불소 플라스틱 혹은 불소 고분자 산업의 발전은 장차 그 원료인 불소화 모노머의 가격과 공급이 중요한 요인으로 작용할 전망이다. 대체로 불소 플라스틱은 다른 물질에서 얻을 수 없는 고유하고 뛰어난 물성을 지닌 고성능 고기능성 소재로서, 그리고 전자 산업, 광 산업 등 미래의 첨단 기술에 필수적으로 응용될 고부가가치의 소재로 지속적인 성장이 기대되고 있다.

(Trends in Polymer Science, 2(1), 26('94)을 중심으로)

〈성균관대학교 화학공학과 김지홍〉