

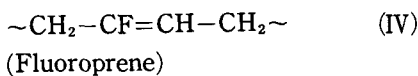
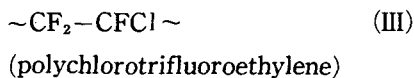
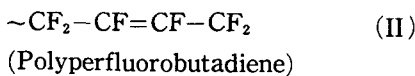
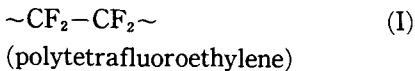
# 弗素를 含有한 고무類

許 東 燮

## 1. 概 要

불소를 함유한 고무는 원래 광범위한 온도에서도  
 耐液性인 彈性體를 개발하기 위한 研究結果로서 有  
 機弗素化合物이 熱安定性이 좋다는 것은 C-C의  
 화학결합력보다 C-F의 화학결합력이 더욱 크다는  
 것에서 일찍 착안된 것이다.

한편, 수소 원자보다 부피가 큰 불소원자로 구성  
 된 有機弗素化合物은 C-C의 약한 결합력을 보호  
 하는 불소원자의 遮蔽作用으로 分子의 굴곡성이 방  
 해되는 경향이 있으므로 polytetrafluoroethylene  
 (I)과 polyperfluorobutadiene(II)과 같은 불소를  
 高含有한 重合體들은 非彈性體 즉, 플라스틱으로 된  
 다.



처음으로 合成된 불소함유 중합체는 1934년에 特

許로 발표된 polychlorotrifluoroethylene(III)이  
 고 1938년에는 보다 성공적인 polytetrafluoro-  
 ethylene(I)이 발견되었으며 市販用으로 製造된 첫  
 번째의 불소함유 彈性體는 1948년에 Fluoroprene  
 (IV)이 소개되었다. 이것은 곧 polyfluoroacrylate  
 와 vinylidene fluoride를 基底로한 共重合體로 발  
 진되었다. Vinylidene fluoride를 함유한 이 共重  
 合體는 30餘年을 지나는 동안에도 市場을 장악하고  
 있으며 이 期間中 많은 다른 物質들도 小規模로 소  
 개되었다. 즉 nitro 고무類, phosphonitrilic  
 fluoride類, perfluoroalkylene triazine類등이  
 이에 속한다. 또 더욱 有望한 것으로는 使用溫度範  
 圍가 넓고 耐藥品性과 耐酸化性(耐老化性)이 탁월  
 한 perfluoroalkyl vinyl ether 共重合體와 fluor-  
 o-silicone 고무이다.

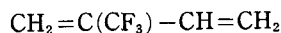
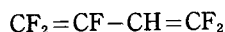
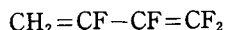
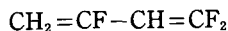
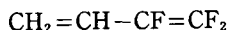
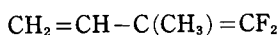
## 2. 初期의 開發

### 2. 1. Polyfluorobutadiene 類

Mono-vinyl acetylene에 無水 불화수소를 반  
 응시켜 제조되는 2-fluorobutadiene-1, 3 單量體  
 는 chloroprene과 같은 방법으로 重合된다. 그렇  
 게 重合된 彈性體(Fluoroprene이라고 함)는 特性  
 이 뚜렷하지 않아서 곧 中斷되었다.

일반적으로 불소 함량이 높은 불화부타디엔을 重  
 合시켜 耐熱 및 耐化學的 安定性を 改善하려는 試圖

로서 다음의 單量體 중 어느 하나로서도 共重合體가 제조된다.

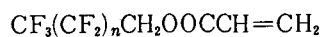
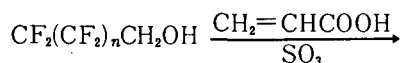
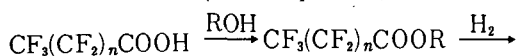
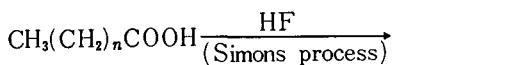


이들 共重合體의 特性은 polychloroprene 이나 nitrile 고무와 비교하여 전반적으로 우월한 이점이 나타나지 않았다.

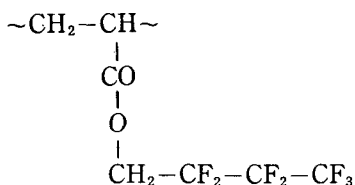
이들 重合體에 대한 論評도 발표되었다(Cooper, 1968)<sup>1)</sup>

## 2. 2. Polyfluoroacrylate 類

Polyfluoroacrylate 類는 상업적으로는 뚜렷한 特性이 없어도 彈性體로 사용되어 왔다. 單量體는 다음과 같은 반응으로 제조된다.

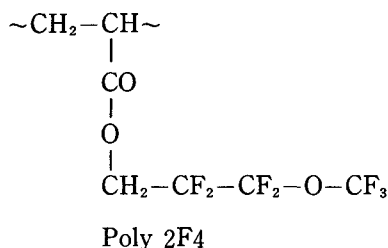


또 重合은 물-過黃酸鹽(M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)系 乳化重合法으로 이루어지며 잘 알려진 2가지 形은 Poly-1F4 와 Poly-2F4(당초에는 각각 Poly FBA 와 Poly FMFPA 로 알려진 것임)이다.



Poly 1F4

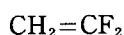
Poly-(1, 1-dihydroperfluorobutyl acrylate)



Poly-(perfluoromethoxy-1, 1-dihydro-perfluoropropyl acrylate)

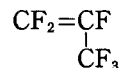
## 3. Vinylidene fluoride를 함유한 共重合體

불화비닐리덴(1, 1-difluoroethane) (V)은 同種重合이나 共重合이 용이하다. 同種重合體는 非彈性體이지만 아래와 같은 hexafluoropropylene (VI), chlorotrifluoroethylene (VII), 1-hydro-pentafluoropropylene (VIII)과 같은 單量體와 共重合되면 사슬의 規則性이 없어지므로 結晶化가 일어날 수 없게된다. 따라서, 사슬間은 柔軟하게 되고 Tg는 常溫이하로 되어 고무狀으로 된다.



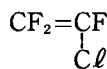
(V)

Vinylidene fluoride



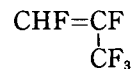
(VI)

Hexafluoropropylene



(VII)

Chlorotrifluoroethylene



(VIII)

1-hydro-pentafluoro propylene

이와같은 상업적인 重合體는 다음 Table 1과 같다. 이들 중 가장 널리 사용되고 가장 정통한 重合體는 vinylidene fluoride 와 hexafluoropropylene 과의 共重合體 및 tetrafluoroethylene 과의 三成分

系重合體(terpolymer)로서 일반적으로 耐熱性和 耐液性이 탁월하다. 또 vinylidene fluoride와 chlorotrifluoroethylene과의 共重合體는 발연질산과 같은 酸化性이 매우 강한 酸에도 抵抗力이 우수하며 특히, vinylidene fluoride를 70 mole %를 함유한 共重合體(Kel F 3700)는 耐超低温性이다.

表 1. 불화비닐리덴을 基底로한 불화탄성체類

共單量體	商品화된 重合體	製造會社
Hexafluoropropylene	Viton A, AHV, A-35 E-60, E-60c Fluorel 2140, 2141 2143, 2146, 2160, 2170 SKE-26	Du Pont MMM Soviet Union
Hexafluoropropylene /tetrafluoroethylene	Viton B, B-50 Daiei G-501	Du Pont Daikin Kogyo
Chlorotrifluoro-ethylene	Kel F 3700, 5500. SKF-32	MMM Soviet Union
1-hydropentafluoro-propylene	Tecnoflon SL	Montecatini
1-hydropentafluoro-propylene/tetrafluoro-ethylene	Teconflon T	Montecatini

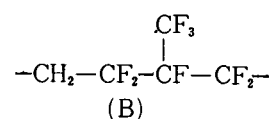
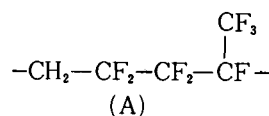
### 3. 1. Vinylidene fluoride 共重合體의 重合

Hexafluoropropylene은 1-butene, 2-butene, isobutene, 1-pentene, 1-nonene과 같은 alkene類의 perfluoro 유도체와의 共重合反應은 용이하지만 同種重合反應은 잘 일어나지 않는다(Adams and Bovey, 1952)<sup>2)</sup>.

商業用 彈性體는 일반적으로 산성아황산염-과황산염(MHSO<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)의 혼합물과 같은 酸化環元 開始劑를 사용하여 높은 온도와 압력 하에서 乳化重合으로 제조되며 이때 分散劑로는 사슬의 轉移反應에 관여하지 않는 ammonium perfluoro octoate나 다른 불소화계면활성제가 사용된다.

NMR 스펙트럼연구(Ferguson, 1960)<sup>3)</sup>에서 불화비닐리덴(VDF)와 hexafluoropropylene

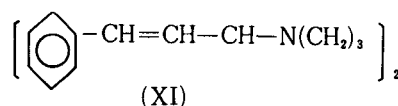
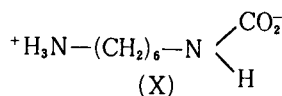
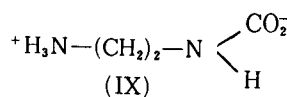
(HFP)과의 共重合體(VDF가 60~85 mole % 함유된 것)에서 同種重合은 나타나지 않고 HFP 殘基는 相互인접되지 않으며 인접 VDF 殘基와는 거의가 head-to-tail형으로 결합된다는 것을 확인할 수 있고 HFP와 VDF와의 결합형태는 다음의 (B)형보다 (A)형이 13배이상 많이 나타났었다.



### 3. 2. Vinylidene fluoride 共重合體의 加黃反應

불화비닐리덴을 基底로한 彈性體는 飽和性重合體이므로 黃과 같은 加黃劑로는 加黃될 수 없고, 다른 飽和高무와 마찬가지로 放射線이나 과산화물로 加黃된다. 1970년대 까지만 해도 상업적으로 유일한 重要 가황제로는 diamine類와 그 유도체 몇종에 불과했다.

Amine carbamate類 가황제의 주요 특성은 加黃反應中 반응성은 다소 미약하지만 scorch性이 없다는 점이며 代表的인 것으로는 ethylene diamine carbamate(IX), hexamethylene diamine carbamate(X), N, N'-dicinnamylidene-1, 6-hexane diamine(XI)이다.



Amine 加黃은 重合體中の 할로겐基로 인한 단순

한 縮合反應은 일어나지 않고 다음과 같은 3단계를 모두 거치는 복잡한 과정으로 일어난다는 것이다.

① 할로젠화수소의 除去로 불포화기 (二重結合)가 발생되고

② 생성된 二重結合에 二官能基 試藥이 반응하므로써

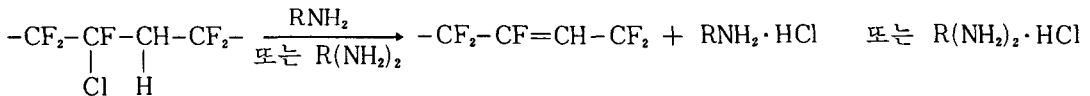
③ 加黃反應 (架橋結合)된다.

위의 반응을 좀더 자세히 살펴보기로 하자.

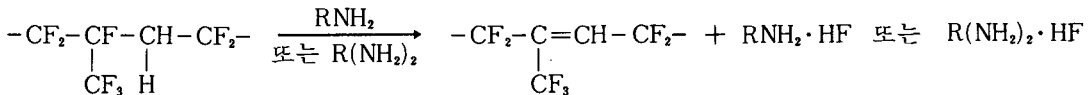
□ 1단계반응

폴리에틸렌, PCTFE (; Polychlorotrifluoroethylene) 및 PTFE (; Polytetrafluoroethylene)은 아민과 함께 還溜시켜도 安定하다. 그러나 탄소 원자와 인접되게 결합한 할로젠 또는 불소 원자를 포함한 중합체나 공중합체는 일반적으로

① VDF-CTFE 共重合體 :



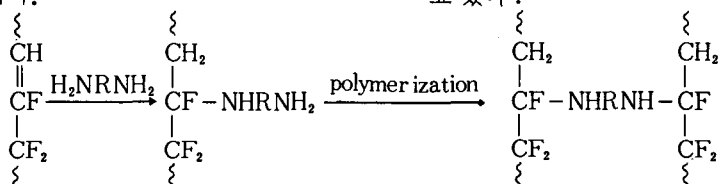
② VDF-HFP 共重合體



아민과의 반응초기는 노란색에서 암적갈색으로되는 색상의 변화로 반응이 진행된다는 것을 관찰할 수 있고 PVC의 분해과정에서도 脫 HCl은 색상으로 알 수 있으며 脫 HCl로 PVC 사슬은 연속적으로 二重結合이 형성된다.

□ 2단계반응

脫 HX 된 重合體가 가교결합되는 방법에는 다음 2 방법이 가능하다.



불안정하므로 monoamine이 작용되어도 가교결합을 일으킨다(Bro, 1959<sup>4)</sup>, Paciorek 등, 1960<sup>5)</sup>. 이것은 할로젠이 결합된 지점을 통한 축합반응이 일어나는 것이 아니고 脫할로젠화수소 반응이 일어나는 것이 명백하다.

Chlorotrifluoroethylene을 共單量體로한 탄성체에서는 脫 HCl반응이 일어나지만 hexafluoropropylene를 함유한 탄성체에서는 脫 HF반응이 일어난다. 그러나 아민이 과량으로 존재할 때에는 Vynylidene fluoride/chlorotrifluoroethylene

탄성체에서도 약간의 HF가 脫去된다. 이것은 脫 HCl반응이 脫 HF반응보다 쉽게 일어난다는 것이며 다음과 같이 두 탄성체에 대한 1단계 반응이 추측된다.

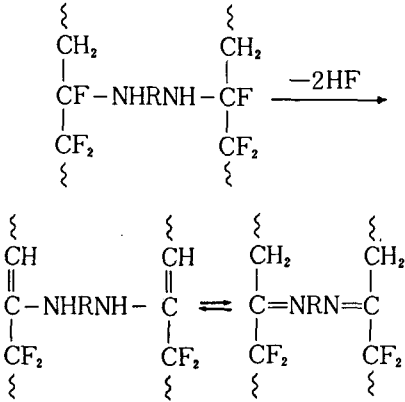
① 二重結合이 직접 가교결합된다.

② 아민을 통한 가교결합이다.

1단계반응에서 생성된 아민·할로젠화수소(① 및 ②)에서 처럼 아민이 제거된 중합체의 가교결합을 얻고자하는 시도는 성공하지 못했다(Paciorek 등, 1960)<sup>5)</sup>. 이는 곧 아민이 가교결합에서 다리역할이 된다는 것을 뜻한다.

결과적으로 다음과 같은 반응메커니즘이 제안되고 있다 :

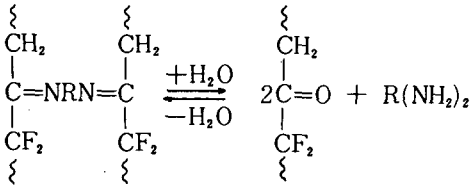
또 -C=N-基가 최종 생성물에 존재하기 때문에 HF의 脫離로 인하여 계속적인 轉位가 일어난다:



HF가 가황고무에 잔존하면 耐老化性에 악영향을 끼치므로 MgO와 같은 酸受容體를 加하여 除去하여야 한다:

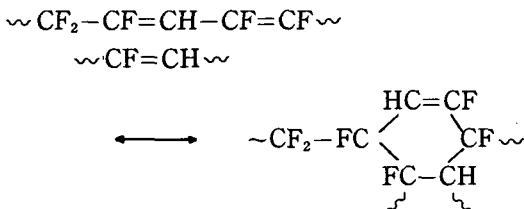


위의 과정에서 생성된 물은 다음과 같은 반응으로 解加黃 (devulcanization) 반응이 일어나지 않도록 長時間 二次加黃 (post cure, after cure) 시켜 수분을 제거하여야 한다:



□ 3단계반응

二次加黃 中에 일어나는 더 많은 가교결합 반응은 1단계반응에서의 생성물을 포함하여 다음과 같은 반응메카니즘으로 일어난다는 것이다.<sup>1)</sup>



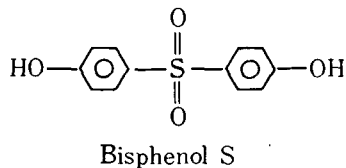
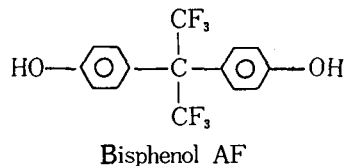
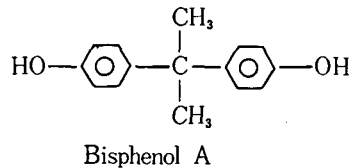
이러한 반응은 monoamine이 가교결합을 일으키는 능력에 대한 설명을 가능하게 한다.

이러한 불화탄성체를 아민 가황제로 가황하면 다음과 같은 단점도 나타난다.

- ① 高温壓縮永久줄음율이 나쁘다.
- ② 사용중 劣化作用이 용이한 二重結合이 과잉으로 발생된다.

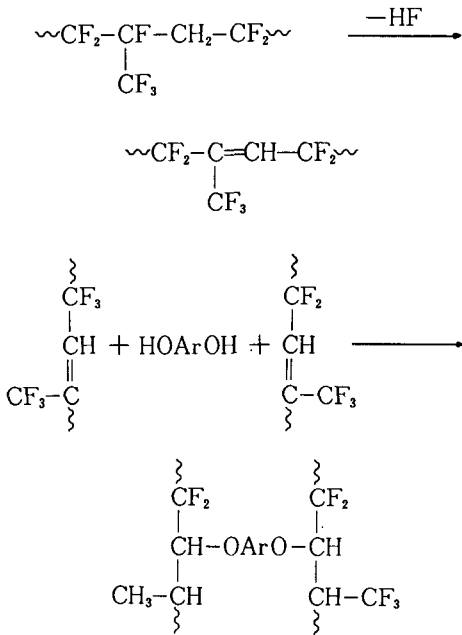
③ 가황공정중 부산물로 2% 이상의 물이 발생된다. 그러므로 加壓下에서 가황하지 않으면 多孔性 加黃體를 유발시킨다. 뿐만 아니라 最適의 物理的 性質과 厚物의 경우, 内部균열을 방지하기 위해서는 가황하기 전에 물을 除去하여야 한다. 물은 解加黃의 원인이 될 수 있으므로 가황 중에 발생된 물이나 熱水 또는 水蒸氣加黃 工程에서의 물기는 아민 가황체에는 아주 해로운 영향을 끼칠 수 있음을 강조한다.

高温압축영구줄음율의 改善은 1960년대말에 이루어지기 시작하였고 1968년에는 tropolene과 phenanthroline이 아민가황을 촉진시킬 뿐 아니라 resorcinol, hydroquinone, bisphenol A, bisphenol AF, bisphenol S 및 이들의 염과 같은 親核體 (bisnucleophile)와 함께 사용하면 効果적임이 밝혀졌다:



그후 bisphenol類가 開環 polyether類, 巨大環形 polyether類 및 guanidine類에 의해 촉진된다는 것이 밝혀졌다. 그러나 aromatic dihydroxy 화합물과의 결합에 매우 효과적인 'Onium'화합물의 발전으로 인해 거의 사용이 두절되었다. 대표적인 Onium 화합물은 4차 암모늄염 (R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) 또는 4차 포스포늄염 (R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>)이다. R은 부틸이 대표적이고 X는 브롬이 대표적이다.

가능한 加黃메카니즘은 아래와 같다 :



Bisphenol-onium系는 1970년대 중반까지 大量으로 市販되었는데 주로 高溫에서도 좋은 압축영구줄음율이 요구되는 고무제품인 오링 용으로 널리 사용될 수 있는 화합물로서 또는 고무 속에 미리 결합시킨 加黃性원료고무로 공급된다.

이와같은 bisphenol-onium系의 발전을 Hill (1975)<sup>6)</sup>이 review 하였다.

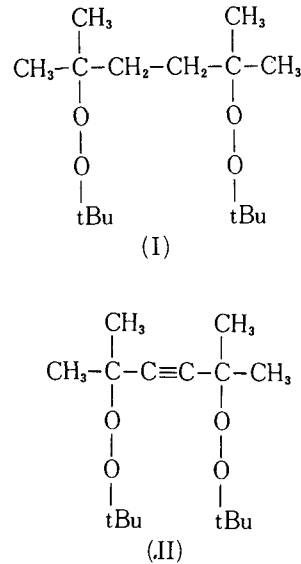
아민 가황으로 인하여 副生된 물의 含存으로 加黃고무에 악영향이 미치므로 이를 개선하는 방법으로 과산화물로 가황되는 組成연구가 이루어 졌다 (Brown 등, 1977)<sup>7)</sup>. 이러한 목적으로 지방족 라디칼의 공격으로 가교될 수 있도록 가교자리를 결합시

킨 중합체로 改質하여야 했다(당시에는 가교자리 단량체의 本質이 발표되지 않았음).

그러한 加黃系는 다음 3가지의 구성요소로 이루어진다.

- ① 과산화물.
- ② 共加黃劑(coagent).
- ③ 酸受容體인 促進劑.

과산화물로는 다음의 2, 5-dimethyl-2, 5-di-(t-butyl peroxy)hexane(I)과 그것의 hexyl 유도체 (II)가 권장되고 있다 :



다른 중합체에도 적용되는 과산화물 가황계에 가끔 사용되는 共加黃劑인 maleimide와 acrylate는 불소고무에는 부적합하다. 그러나 적합한 共加黃劑로 널리 알려진 triallylcyanurate(TAC)보다도 triallylisocyanurate(TAIC)가 더 좋은 압축영구줄음율을 나타낸다는 결과를 얻었다. 또 熱水 및 水熱氣加黃에 대한 耐性を 改善시키는 산화납(PbO)의 사용과 수산화칼슘 또는 高活性 산화마그네슘 등의 耐受容體의 사용으로 加黃反應은 더욱 증진된다.

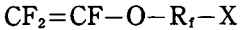
위와같은 과산화물로 가황된 本 불소고무는 아민과 비스페놀로 가황된 本 불소고무보다 厚物加黃, 熱水나 水蒸氣加黃에 대한 이점과 鑛酸에 대한 탁월한 耐性を 나타낸다.

#### 4. Perfluoro(methyl vinyl ether)를 함유한 共重合體

불소를 함유한 탄성체의 安定性を 개선하고자 Du Pont 화학자들은 C-H기가 없는 중합체의 개발에 집중하였다(Barney, 1969)<sup>9)</sup>. Tetrafluoroethylene과 40 mole%의 perfluoro(methyl vinyl ether) (CF<sub>2</sub>=CF(COCF<sub>3</sub>))와의 共重合體가 乳化重合으로 제조되었고 熱安定性이 좋고 -10°C 정도의 Tg를 나타낸다. 그러나 이러한 共重合體는 가교 결합 될 수 있는 가교자리가 없어 망목구조를 형성할 수 없기 때문에 強度가 약하고 溫度上昇으로 더욱 弱화된다. 따라서 高溫에서 高荷重을 받는 應用分野에는 적합하지 못하였다. 그래서 가교될 수 있도록 가교자리를 제공하는 第3의 單量體 導入이 필요했다. 각종 가교자리 단량체를 導入한 중합체의 제법 (Kalb 등, 1973)<sup>9)</sup>과 그들 중합체의 특성이 평가되었다(Barney 등, 1971)<sup>10)</sup>.

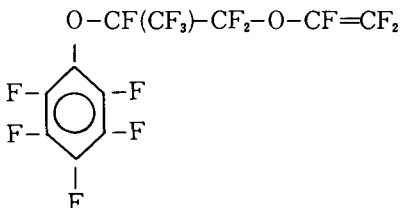
基本 共重合體의 우수한 耐熱性, 耐化學性, 耐酸化性を 유지하기 위해서 중합과정 중에 연쇄이동과 같은 복잡성을 방지하고 가황진행을 촉진시키기 위해 가교자리 단량체의 도입이 절실히 졌다.

이론적으로는 perfluorovinyl ether가 위와 같은 요구특성을 완전히 충족시키지는 못하지만 거의 가깝다는 것이 알려졌다.

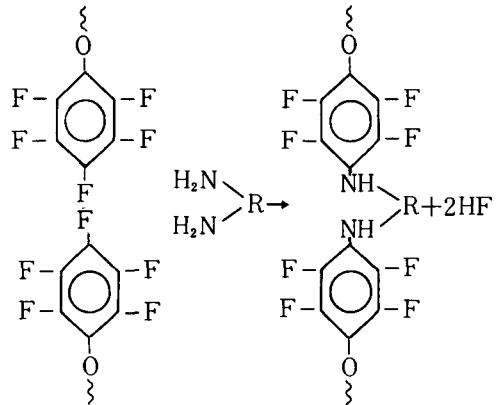


여기에서 R<sub>1</sub>는 perfluoroalkyl 또는 perfluoroalkyl ether이고 X는 -COOR, -CN, -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>이다.

기대되는 결론은 약 2 mole% 정도의 perfluoro (2-phenoxy propyl vinyl ether)를 사용하여 얻어지는 것이다:



加黃反應은 tetraethylene pentamine이나 hexamethylene diamine carbamate와 같은 아민類로 일어날 것이고 그 메카니즘은 芳香族고리의 파라位의 불소원자와 디아민과의 반응으로 일어난다고 본다:



MgO는 3.2에서 설명한 바와 같이 HF와 반응하여 물이 생성된다. 그래서 보다 성공적인 불소탄성체는 장시간의 二次加黃 도중 위에서 생성된 물이 제거되어야 할 필요가 있다.

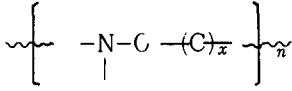
또 hydroquinone, bisphenol A, bisphenol AF의 dipotassium 염등의 bis-nucleophile類도 加黃劑로 사용되며 polyethylene glycol과 같은 각종 가황촉진제와 함께 사용하면 효과적이다(Kalb 등, 1973)<sup>9)</sup>. 또 tetraphenyltin도 가황제로 사용된다는 특허(US Patent 3546186, Du Pont, 1971)도 있다.

위에서 설명한 三成分系重合體 中の 1종류 (Kalrez)가 선구자인 Du Pont에서 상업적으로 소개된 바 그 化學的 耐性이 현저히 우수하였다. 특히 가황체는 290~315°C의 耐熱공기·산화성이며 각종 溶媒에 대한 體積팽윤도 극히 적다. 이와같은 특성은 다른 상업적 불소탄성체에서는 찾아볼 수 없었다 한다. (불소를 함유한 어떤 triazine類는 우수한 耐熱性이지만 상업적으로는 중요하지가 않다. 7참조)

#### 5. Nitroso-Fluoro Elastomer

1955년에 Barr와 Haszeldine<sup>11)</sup>이 발견한 以後

대단한 발전을 이룩한 nitrosofluoro elastomer 의 생산은 그 일반형태가 다음과 같다 :



그 특징으로는,

- ① 산소 중에서도 難燃性이며
- ② 4산화질소(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)와 3불화염소(CIF<sub>3</sub>)를 함유한 중합체는 화학적耐性이 우수하며
- ③ Tg가 -51°C이다.

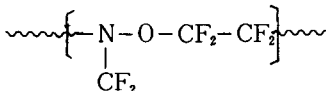
Tg가 낮은 이유는 아마 부분적으로 低分子量이 존재하기 때문이다. 즉 보다 정확히 설명하면 용해성계수(solubility parameter, (5.2 cal/cc)<sup>1/2</sup>)가 극히 낮다는 것으로 증명되기 때문에 우선은 interchain attraction이 낮기 때문이라고 한다. 또 사슬의 stiffness는 분명히 polystyrene 과 같은 수준이다.

개발에 있어서 기술적인 저해요인으로는 다음과 같은 것이 있다.

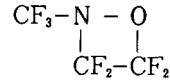
- ① 내열성이 약하다. 즉, 어떤 fluoroelastomer는 150°C 이상에서 分解가 시작된다.
- ② 이온화방사선에 대한 耐性이 극히 약하다.
- ③ 유기염기(아민 또는 그 유도체를 뜻함)에 劣化되기 쉽다.
- ④ 가교결합이 어렵다.
- ⑤ 가황체의 기계적 강도가 약하다.
- ⑥ 값이 비싸다(1969년에 300~400 \$/lb)
- ⑦ 分解產物은 有毒하다.

위와 같은 각종 制約에도 불구하고 Thiokol Co.에서부터 발전된 規模로 중합체가 생산되어 왔으며 難燃性和 化學的 耐性이 우수하므로 美宇宙計劃과 衣類의 처리제 등으로 주요하게 이용되어 왔다.

Barr 와 Haszeldine<sup>11)</sup>이 처음으로 合成한 고무狀 물질인 trifluoro nitrosomethane 과 tetra fluoro ethylene 의 공중합체가 低溫에서 高收率과

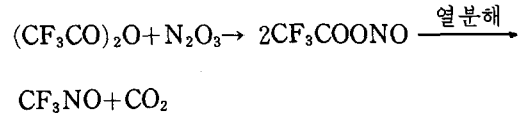


高分子量으로 重合되었다. 이 공중합체는 원래 交互 형태이지만 co-dimer, perfluoro-2-methyl-1,2-oxetazine 등이 동시에 생성된다 :



Co-dimer 의 생성은 0°C이하의 중합온도에서도 직접 생성되지만 거의 대부분은 100°C에서 최대로 생성된다.

Fluoronitrosomethane 을 얻는 몇 방법은 perfluoroacetic anhydride 로부터 얻을 수 있음이 밝혀졌다 :



共重合體의 중합은 본래 陰이온성 메커니즘으로 진행된다고 생각했다.

반응속도는 자외선光放射線이나 과산화물에 의해 촉진된다. 그러나 과산화물에 의한 촉진은 하이드로퀴논이 함유되면 자유라디칼 메커니즘에서의 반응 속도에 비해 1/2로 감소된다. 더우기 TiCl<sub>4</sub>, 에테르화 BF<sub>3</sub>, 와 같은 陽이온성 촉매들은 음이온중합에서는 아무런 효과도 없다.

重合은 塊狀중합, 용액중합, 乳化중합으로도 진행되지만 -25°C에서의 현탁중합이 공정제어가 용이하고 高分子量의 중합체를 얻을 수 있으므로 더욱 좋다고 한다(Henry 와 Griffis, 1966)<sup>12)</sup>. 이때 탄산마그네슘은 현탁제로서 효과적이고 할로젠화리튬은 永點降下劑로서 효과적이다.

전형적인 현탁중합체의 분자량 분포는 비정상적이다. 중합체의 약 26%가 7500이하의 분자량(M<sub>v</sub>) 이고 나머지 39%는 10<sup>6</sup>이상의 高分子量이다. 즉 중합체의 65%가 7500~10<sup>6</sup>범위 밖의 분자량이다.

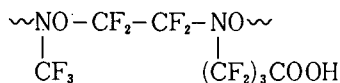
고무는 어렵게 가교결합된다. 한 배합 例를 보면 다음과 같다<sup>12)</sup> :



Polymer	100
Silica	15
Triethylene tetramine	1.25
Hexamethylene diamine	2.5

위의 가황체는 인장강도가 85MN/m<sup>2</sup>정도로 약하다.

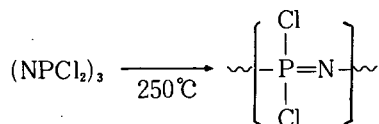
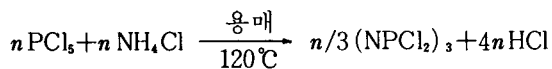
위 보다 物性이 좋은 重合體로는 perfluoro (nitrosobutyric acid)를 가교자리 단량체로 사용한 carboxynitrosoterpolymer 이다 :



통상 carboxynitroso 고무로 불려지는 이 중합체는 발전된 규모로 생산되었고 chronium-triperfluoroacetate로 가황하면 인장강도가 약 15.5 MN/m<sup>2</sup>로 된다.

## 6. Phosphonitrilic Fluoro Elastomer

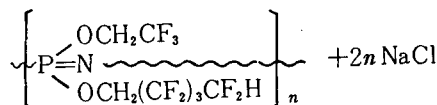
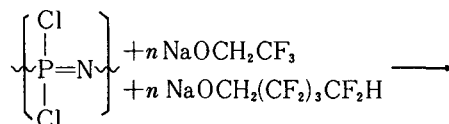
無機性 polyphosphonitrilic chloride가 고무狀 성질을 나타낸다는 것은 오래 전부터 알려져 있다. (Stokes, 1895)<sup>13</sup>. 5염화인과 염화암모늄이 아래의 반응으로 생성된 고무상 線形 중합체는 쉽게加水劣化되므로 실험식적 이상의 흥미는 없었다.



加水分解에의 安定性을 改善시키기 위하여 염소基를 alkoxy, aryloxy, amine 등의 基로 代置시킨 대부분의 重合體는 既架橋結合된 상태이므로 加工하기가 어려울 뿐 아니라 어떤 特性이 없었다. 이와같은 이유로 Alcock 와 Kugel(1965)<sup>14</sup>이 殘存 용

해성 물질을 一部 變換시켜 반응을 종료시키는 방법을 발표하기까지는 별로 진전이 없었다.

그 첫번째의 fluorophosphonitrilic 중합체는 固形 polyphosphonitrilic chloride 즉, poly(dichlorophosphazene)에 sodium trifluoroethoxide와 heptafluorobutoxide를 첨가하여 生成된다 (Rose, 1968)<sup>15</sup> :



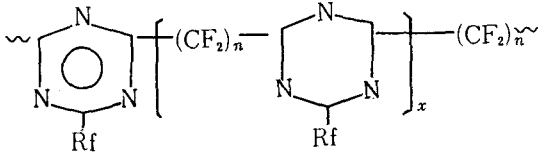
최근에는 매우 높은 분자량(Mw=c. 3.5×10<sup>6</sup>)과 매우 낮은 Tg(-68°C)를 갖는 중합체가 발표되었다 (Kyker 와 Antkowiak, 1974)<sup>16</sup>.

이 물질은 fluoroelastomer이건 아니건 다른 耐油性 중합체와 비교할 때 저온유연성이 현저하게 좋은 것으로 Firestone에서 PNF라는 상품명으로 공급되고 있다.

또 가교반응은 유기과산화물, 黃-促進加黃系, 高에너지 電子放射線으로 일어나며<sup>16</sup> 黃-促進系 가황체는 과산화물 가황체보다 mono-sulphide 가교가 많아서 인장강도 14 MN/m<sup>2</sup>를 나타내지만 耐老化性과 압축영구줄임율은 나쁘다. 가황순서는 diene rubber와 비슷하고 일반 보강제로도 비슷한 보강효과를 얻을 수 있다. 또 오존, 용제, 기름, 酸에 우수한 耐性을 나타내며 뛰어난 水安定性을 나타낸다. Carboxynitroso 고무(3.5참조)와 같이 難燃性(심지어 酸化性 환경에서도 타지 않음)이며 -75~120°C 범위에서도 物性의 變化가 없으므로 다른 상업용 fluoroelastomer 보다 내열성이 없다하더라도 특수용으로 가능하다.

## 7. Perfluoroalkylene triazine 탄성체

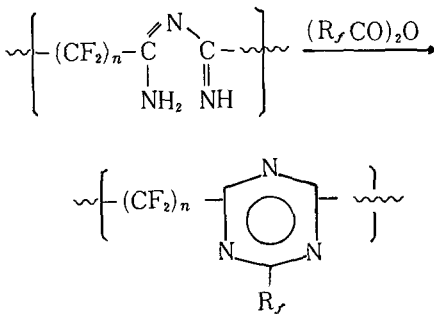
本 重合體는 구조적으로 고리의 3치환체가 perfluoroalkyl 基로 다리걸치는 perfluoroalkylene 에 의하여 고리가 연결된 s-triazine 으로 구성되어 있다.



이러한 중합체가 중요시되는 이유는

- ① 다른 어떤 fluoroelastomer 보다도 탁월한 耐熱酸化性과
- ② 酸 및 酸化劑에 대한 抵抗性 때문이다. 反面에 발전을 지연시킨 상업적 이유로는
  - ① 중합체의 加水不安定性
  - ② 제조상의 難點 즉 까다로운 합성공정과 再生의 희박성이다.
  - ③ 가황제와 보강제의 混在로 熱安定性이 감소되는 점이다.

이 고무는 Hooker Chemical 회사와 Dow Corning 회사가 미국 정부와의 계약으로 실험실적 규모로 생산되었고 중합방법에 대한 review 도 발표 (Young, 1972)<sup>17)</sup>되었지만 현재로서는 충분하게 만족할만한 다른 방법도 없다. 그래도 가장 완벽하다는 방법으로는 일례로 perfluorocarboxylic acid의 무수물로 poly(imidoyl amidine)을 環化시키는 것이다.

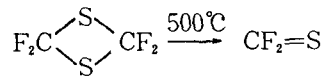
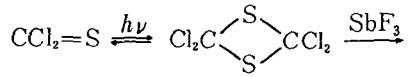


여기서 多官能性 酸無水物이 결합되므로 인하여 가교자리가 형성되어 가교결합이 가능하게 된 것이다.

### 8. Poly(thiocarbonyl fluoride) 및 관련 탄성체

Poly(thiocarbonyl fluoride)와 관련 fluoro-thiocarbonyl 화합물은 최근 몇년간 주요한 연구과제로 되어 왔고 결과적으로 두 가지 논문이 발표되었다 (Sharkey, 1969, 1972)<sup>17,18)</sup>. 그러나 이들 물질의 상업적인 생산은 근간에는 가망 없을 것으로 보인다.

Thiocarbonyl fluoride (CF<sub>2</sub>=S, b. p: -54°C)는 분명히 실험실적으로는 포스젠의 二量化→플루오르화반응→열분해 등 여러공정을 거쳐 제조된다:



중합은 음이온중합과 자유라디칼중합 모두가 가능하다.

대표적인 음이온 중합은 디메틸포름아미드를 개시제로 무수 디에틸에테르 속에서 -78°C에서 중합되고 생성된 중합체의 평균 분자량 수는 300,00~400,000이 전형적이다.

자유라디칼 중합은 트리에틸보란/산소를 개시제로 사용하면 보다 효과적이고 중합온도는 음이온 중합시의 온도와 비슷하면 더욱 좋다.

중합체는 처음에는 고무상이지만 계속해서 천천히 結晶되므로 결국은 規則性 구조의 중합체로서 非彈性體로 된다. allyl chloroformate를 소량(2~3 mole%) 사용하면 結晶化는 최소화되고 공중합체는 실온에서 彈性을 갖게 된다. 더우기 약 100°C에서 1 시간 정도 산화야연과 加壓下에서 가열한 가황체는 poly(thiocarbonyl fluoride)의 좋은 특성이 거의

그대로 유지된다고 설명하고 있다.<sup>19)</sup> 뿐 만 아니라 발연질산이나 끓는 10% 가성소다 용액에는 短期間의 耐性を 가지는 반면 아민에는 빨리 침해되며 175°C 이상에서는 분해되는 결점도 있다.

## 9. 기타 불소계 탄성체

수년간 많은 불소계 탄성체 즉 불소화 폴리우레탄, 불소화 폴리에폭시드, 핵사플루오르아세톤/프로필렌 옥시드 共重合體, 폴리플루오랄 등도 있다. 이들은 대부분이 熱에 불안정하다.

화학결합력이 강한 C-F 결합이 중합체에 존재하므로써 그 중합체가 熱적으로 안정하다는 보증은 없다.

그러나 기술적인 면에서 중요한 불소계 탄성체群中 특별한 형태로서의 불소-실리콘 고무는 耐熱安定성이 우수하다(실리콘 고무를 참조).

## 참 고 문 헌

- Cooper, J.R., Chapter 4E of *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part I*(Eds, J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist), Interscience, New York(1968).
- Adams, R.M. and Bovey, F.A., *J. Polymer Sci.*, 9, 481(1952).
- Ferguson, R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2416(1960).
- Bro, M.I., *J. Appl. Poly. Sci.*, 1, 310(1959)
- Paciorek, K.L., Mitchell, L.C. and Lenk, C.T., *J. Polymer Sci.*, 45, 405(1960).
- Hill, J.T., Paper presented to 19th Meeting of the American Chemical Society, Philadelphia(1975).
- Brown, J.H., Finlay, J.B., Hallenbeck, A., Machachlan, J.D. and Pelosi, L.F., paper presented to *International Rubber Conference*, Brighton, England, May 1977.
- Barney, A.L., *Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Pol. Chem.*, 10, 1483(1969).
- Kalb, G.H., Khan, A.A., Quarles, R.W. and Barney, A.L., *Advances in Chemistry Series*, No. 129, p.13(1973)
- Barney, A.L., Kalb, G.H., and Khan, A.A., *Rubber Chem. Technol.*, 44, 660(1971)
- Barr, D.A. and Haszeldine, R.N., *J. Chem. Soc.*(1955), p.1881.
- Henry, M.C. and Griffis, C.B., 'Nitroso Rubber Handbook' US Department of Commerce(C.F.S.T.I)(1966).
- Stokes, H.N., *Am. Chem. J.*, 17, 275(1895); 19, 782(1897).
- Allcock, H.R. and Kugel, R.L., *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4216(1965)
- Rose, S.H., *Polymer Letters*, 6, 837(1968).
- Kyker, G.S. and Antkowiak, T.A., *Rubber Chem. Technol.*, 47, 32(1974)
- Young, J.A., Chapter 9 of *Fluoropolymers*(Ed. L.A. Wall), Interscience, New York(1972).
- Sharkey, W.H., Chapter 9c of *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 2*(Eds J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist), Interscience, New York(1969).
- Sharkey, W.H., Chapter 8 of *Fluoropolymers*(Ed. L.A. Wall), Interscience, New York(1972).
- Montemerso, J.C., *Rubber Chem. Technol.*, 34, 1521(1961)
- Wall, L.A.,(Ed) *Fluoropolymers*, Interscience, New York(1972)
- Arnold, R.G., Barney A.L. and Thompson, D.C., *Rubber Chem. Technol.*, 46, 619(1973).