

헥사플루오르프로필렌 올리고머를 사용한 헥사플루오르프로필렌 옥사이드의 음이온 중합

이상구*** · 하종욱* · 박인준*[†] · 이수복* · 이종대**

*한국화학연구원 그린화학연구단, **충북대학교 화학공학과

(2012년 8월 20일 접수, 2012년 9월 11일 수정, 2012년 9월 24일 채택)

Anionic Polymerization of Hexafluoropropylene Oxide Using Hexafluoropropylene Oligomer

Sang Goo Lee***, Jong-Wook Ha*, In Jun Park*[†], Soo-Bok Lee*, and Jong Dae Lee**

*Division of Green Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 20, 2012; Revised September 11, 2012; Accepted September 24, 2012)

초록: Hexafluoropropylene(HFP) dimer와 trimer로 구성된 올리고머의 조성비, 반응온도 그리고 hexafluoropropylene oxide(HFPO) 투입속도가 HFPO 음이온 중합반응에 미치는 영향 등을 알아보았다. HFP 올리고머는 불화금속 CsF와 TG를 사용한 음이온 반응을 통해 합성하였고, CsF 5 g, TG 10 g 그리고 반응온도 0 °C에서 합성된 HFP 올리고머의 dimer 함량은 상대적으로 높은 35.1%를 나타내었다. HFPO 음이온 중합의 경우, 반응온도 0 °C, HFP dimer 35.1%를 포함하고 있는 올리고머와 HFPO 투입속도 1.85 g/min에서 Cs(HFPO)_n 알콕사이드는 상대적으로 원활한 사슬성장을 하면서 중량평균 분자량 3600을 나타내었다. 반면, 반응온도 10 °C 및 증가된 HFPO 투입속도에서는 알콕사이드의 F⁻의 이탈현상을 촉진시켜 중평균 분자량은 감소되었다. 결론적으로, HFP 올리고머를 용매로 사용한 HFPO 음이온 중합반응의 사슬성장 및 사슬전이는 용매의 조성, 반응온도 및 단량체의 투입속도에 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

Abstract: Anionic polymerization of hexafluoropropylene oxide (HFPO) was investigated under various reaction conditions such as various hexafluoropropylene (HFP) oligomers composed of dimer and trimer, reaction temperatures, and feeding rates of hexafluoropropylene oxide monomer. HFP oligomer was synthesized from cesium fluoride (CsF) and HFP in tetraethyleneglycol dimethylether (TG). Under 5 g of CsF, 200 g of HFP, 10 g of TG, and reaction temperature 30 °C, HFP dimer content in oligomer was relatively increased. HFPO oligomer with a high molecular weight (M_w , 3600) was synthesized in conditions of reaction temperature 0 °C, HFP oligomer with 35.1% of dimer, and 1.85 g/min of HFPO feeding rate. Otherwise, chain transfer was increased under unoptimized reaction conditions. Consequently, it was found that reaction conditions impact chain propagation and chain transfer in the anionic polymerization of HFPO.

Keywords: hexafluoropropylene oxide, anionic polymerization, hexafluoropropylene oligomer.

서 론

퍼플루오르폴리에테르(perfluoropolyether, PFPE)는 열 안정성, 산화안정성, 기계적 안정성, 부식 방지성 등과 같은 우수한 물성을 가지고 있기 때문에 진공펌프, 자동차, 정보저장용 하드디스크, 그리고 우주항공 분야에서 고성능, 고부가가치 유효제로 널리 이용되고 있다.¹⁻¹¹

산업적으로 생산되는 대표적 PFPE의 종류를 살펴보면, 솔베이스의 Fomblin(CF₃(OCF₂CF₂)_m(O-CF₂)_nOCF₃), 다이킨사의

Demnum(CF₃CF₂CF₂(OCF₂CF₂CF₂)_nOCF₂CF₃) 그리고 듀폰사의 Krytox(CF₃CF₂CF₂(OCF(CF₃)CF₂)_nOCF₂CF₃) 등이 있다. 특히, 헥사플루오르프로필렌 옥사이드(HFPO)의 음이온중합반응과 플루오르화 반응을 통해 제조되는 듀폰사의 Krytox는 산업적 규모로 생산되고 있는 대표적인 PFPE로 알려져 있다.¹²⁻¹⁴

최근 Krytox의 원료물질로 사용되는 HFPO 중합물은 중량평균분자량 400~1000 영역에서 말단작용기를 변형시켜 제조되는 고분자를 활용한 반사방지 및 중량평균 분자량 2000~6000 영역의 중합체를 활용한 지문방지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁵

일반적으로, Krytox의 원료물질로 사용되는 HFPO 중합물

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ijpark@kriict.re.kr

은 폴리에테르나 니트릴(nitrile) 계통의 용매하에서 LiF, NaF, KF, CsF와 RbF 등 불화 금속의 높은 이온화 경향성을 활용한 음이온 중합반응을 통해 제조된다.^{16,17} 상업적인 HFPO의 중합방법을 살펴보면, 불화금속 CsF와 용매 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TG) 및 일정량의 HFPO를 사용하여 음이온 개시제를 제조한다. 그리고 -30 °C 이하의 극히 낮은 온도에서 음이온 개시제, 희석제 헥사플루오르프로필렌(hexafluoropropylene, HFP)를 사용하여 중량평균 분자량 5500 정도를 가지는 HFPO 중합체를 합성한다.¹⁸

지난 논문에서 우리는 음이온 개시제의 합성과 반응온도의 안정화, 희석제 HFP의 투입량, 단량체 HFPO의 투입속도가 HFPO의 사슬성장 및 사슬전이 그리고 이에 따른 HFPO 중합체의 최종분자량에 미치는 영향을 체계적으로 보여 주었고 10000 이상의 높은 수평균 분자량을 합성하기도 했다.¹⁹

최근 발표된 논문에서는 희석제로 HFP 뿐만 아니라 1,3-비스트리플루오르메틸벤젠(1,3-bistrifluoromethyl benzene, HFX), 퍼플루오르옥탄(perfluorooctane, C₈F₁₈) 및 다양한 불소계 극성 용매를 사용한 HFPO 중합반응에 대한 연구가 보고되었다. 특히, 반응온도 0 °C에서 희석제로 HFP를 사용한 HFPO 중합은 1140의 낮은 수평균 분자량을 나타내었고 높은 반응온도가 그 요인으로 언급하였다.²⁰

불소단량체 HFP는 라디칼 또는 음이온 개시제에 반응성을 가지고 있다. 특히, 불화금속의 이온화 경향성을 이용한 반응을 통해 이량체 HFP(dimer), 삼량체 HFP(trimer), 사량체 HFP(tetramer) 등 HFP 올리고머를 제조할 수 있다. 따라서 비교적 높은 온도인 0 °C에서 진행된 HFPO 중합반응은 HFPO 뿐만 아니라 HFP 반응도 일정 부분 동반된다는 점에서 사슬성장 및 사슬전이에 영향을 주게 된다. 따라서 HFP 음이온 반응을 통해 제조된 올리고머만을 희석제로 활용한 HFPO 중합 반응에 대한 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 HFP를 불화금속 CsF와 TG를 사용해서 HFP 올리고머를 합성하고 0 °C를 포함한 다양한 반응온도에서의 HFPO 중합에 대해 살펴보았다.

실 험

시약. 불화 금속 CsF(99.9%)와 용매 TG(98%)는 알드리치사에서 구입하였다. HFPO(99%)와 HFP(99%)은 쓰리엠사에서 구입하였다. 구입한 시약은 건조 및 정제를 통해 수분을 제거하였다. 수분제거 예로, 환류 자켓, 온도계, 그리고 시료 투입 및 채취 밸브가 장착된 1 L 스테인레스 반응기에 CsF를 넣고 180 °C, 10⁻² torr로 12시간 동안 감압 건조하였다. TG는 환류냉각기가 장착된 플라스크에 질소분위기 하에서 TG와 수소화칼슘(CaH₂, 95%)을 투입하고, 140 °C, 10⁻² torr 감압 하에서 8시간 환류시킨 후 단증류하였다. HFP 및 HFPO는

실리카 건조제 트랩 장치를 통해 잔존수분을 제거하였다.

HFPO 올리고머 합성. HFPO 올리고머 합성 예로, 감압 건조된 5 g의 CsF가 들어 있는 1 L 스테인레스 반응기에 10 g의 TG를 질소분위기 하에서 투입하고, 마그네틱 드라이브를 사용하여 10분 동안 100 rpm으로 교반한다. 환류장치를 이용해 반응기 온도를 30 °C로 유지한 후, 교반하면서 200 g의 HFP를 2 kgf/cm²의 압력으로 투입한다. 투입 완료 후, 잔존하는 HFP가 충분히 반응에 참여하여 반응 전 압력과 동일해질 때까지 온도 및 교반을 유지하여 HFP 올리고머를 합성한다.

HFPO 음이온 중합. HFPO 음이온 중합 예로, HFP 올리고머가 합성된 1 L 중합 반응기를 냉각 환류장치를 사용하여 반응기 온도를 0 °C로 내린다. 희석제 HFP 올리고머 및 개시제의 원활한 분산을 위해 마그네틱 드라이브를 사용하여 200 rpm으로 교반시킨다. 반응단량체 HFPO 1000 g을 반응온도 0 °C로 유지된 반응기에 1.85 g/min으로 투입시킨다. 10시간에 걸쳐 HFPO를 투입한 후, 30분 동안 반응온도 및 교반속도를 유지한다. 반응 완료 후, 반응기 온도를 상온으로 서서히 올린다. 반응기에 장착된 시료채취 밸브를 이용하여 생산물을 포집한다. 생산물에 포함된 HFP dimer, trimer 그리고 HFPO 중합물의 dimer, trimer는 단증류를 통해 제거하였다.

분석. HFPO 중합물의 화학구조 및 수평균분자량은 불소원자 핵자기공명(¹⁹F NMR, Bruker DRX-300) 분석을 통해 확인하였다. 기기 잠금 용매 및 기준물질로는 중수소로 치환된 클로로포름과 삼염화불화탄소를 각각 사용하였다. 시료는 1,1,2-트리클로르트리플루오르에탄(1,1,2-trichlorotrifluoroethane, R-113) 또는 헥사플루오르벤젠(hexafluorobenzene, C₆F₆)에 30 wt%로 용해시켰다.

중합물의 중량평균 분자량은 굴절률 검출기와 Gel DVB column(Jordi, 500A)이 장착된 젤투과크로마토그래피(GPC, Younglin)를 통해서 확인하였다. 이동상 용매로는 R-113을 사용했으며, 수행조건은 30 °C이고 흐름속도는 1.0 mL/min이다. 검량선은 본 연구실에서 합성한 HFPO 중합물을 표준시료로 사용하여 작성하였다. HFPO 중합물을 사용한 표준시료의 제조과정을 살펴보면, 합성된 HFPO 중합물의 말단작용기를 안티모닐 펜타플루오라이드(antimonyl pentafluoride, SbF₅)로 중성화시킨 후 정제과정을 거친다. 그리고 박막증류장치를 사용하여 분자량별로 분리 후 ¹⁹F NMR 정량분석을 통해 평균 분자량을 확인하였다. 사용된 표준시료의 분자량은 348, 1900, 2900, 4100, 6250, 9890이다.

결과 및 토론

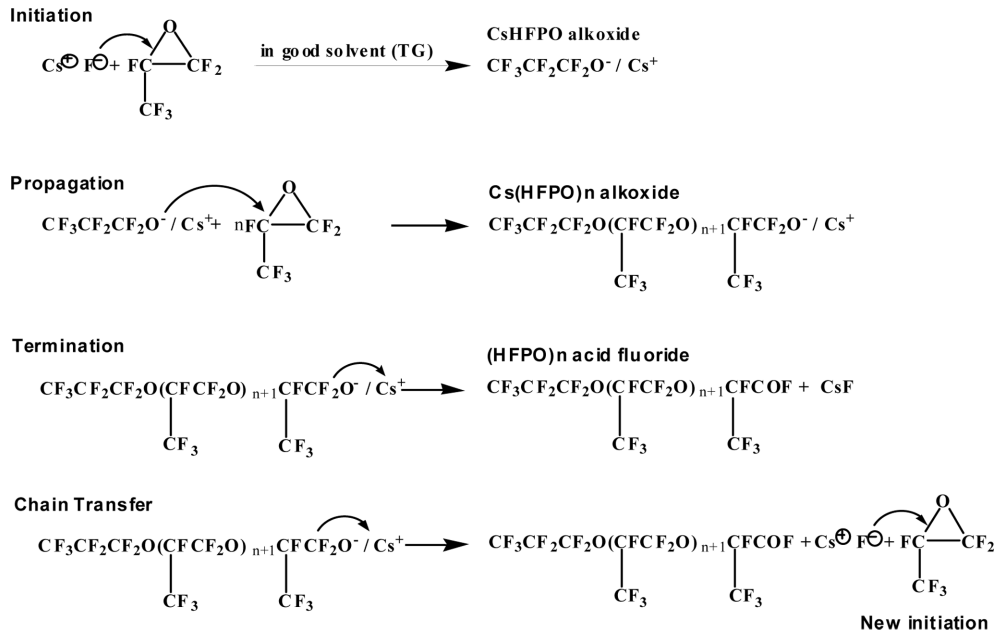
HFPO 음이온 반응은 용매 내에서의 불화금속의 높은 이온화 경향성을 이용한 F⁻이온으로부터 시작된다. 불화금속 CsF와 용매 TG 조합은 효과적으로 F⁻이온을 형성시킬 수 있다는 점에서 HFPO 음이온 반응에 일반적으로 사용된다.

Scheme 1은 HFPO 음이온 반응의 메커니즘을 나타낸 것으로, F⁻이온에 의해 개시된 CsHFPO 알콕사이드가 사슬성장, 반응종결 및 사슬전이를 겪게 된다.

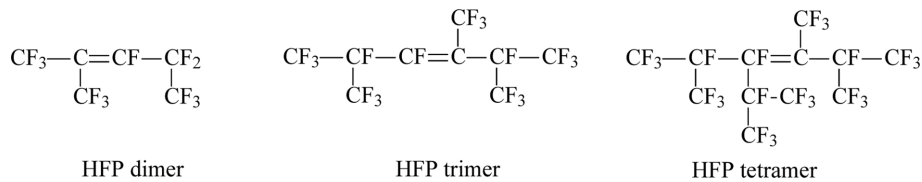
이들 중 안정적인 사슬성장을 위한 조건 중 하나는 중합물을 잘 분산시킬 수 있는 높은 용해성을 갖는 용매가 요구된

다. 지난 연구에서 우리는 용매로 HFP를 사용해서 고분자량의 HFPO 중합물을 얻는데 성공하였다. 본 실험에서는 HFP 올리고머를 사용한 HFPO 중합반응에 대한 연구를 수행하였다.

HFP 올리고머 합성. Scheme 2는 HFP 올리고머를 나타낸 것으로,^{21,22} HFPO와 마찬가지로 CsF와 TG 조합을 통해



Scheme 1. Reaction mechanism of HFPO anionic polymerization.



Scheme 2. Chemical structure of HFP dimer, trimer, and tetramer.

Table 1. Summary of Experimental Runs for Anionic Polymerization of Hexafluoropropylene Oxide

run	HFP reaction			HFPO reaction				
	CsF ^a (g)	TG ^b (g)	Temp. (°C)	HFP dimer ^c (%)	Temp. (°C)	Input rate (g/min)	M _n ^d (g/mol)	M _w ^e (g/mol)
1	5	10	0	16.4	0	1.85	1820	1860
2	5	10	30	35.1	0	1.85	3560	3600
3	5	10	35	34.0	0	1.85	3470	3520
4	5	15	30	27.0	0	1.85	2880	2900
5	5	30	30	15.2	0	1.85	1020	1100
6	5	10	30	34.9	-10	1.85	3080	3150
7	5	10	30	35.2	10	1.85	2090	2100
8	5	10	30	35.1	0	2.80	1270	1300
9	5	10	30	35.0	0	3.50	1130	1140

^aCesium fluoride. ^bTetraethyleneglycol dimethylether. ^cDimer composition in HFP oligomer: calculation using GPC analysis. ^dNumber average molecular weight (M_n): calculation using ¹⁹F NMR analysis. ^eWeight average molecular weight (M_w): calculation using GPC analysis.

비교적 쉽게 제조할 수 있다. 반응조건에 따른 HFP 올리고머 합성에 대한 결과는 Table 1에서 확인할 수 있다.

Figure 1은 200 g의 HFP를 2 kgf/cm²의 압력으로 투입하면서 측정된 시간에 따른 투입량을 살펴본 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 시간이 증가함에 따라 투입량은 선형적으로 증가하였다. 투입된 HFP가 원활하게 음이온 반응을 하고 있다는 것을 보여주는 것이다. 합성된 HFP 올리고머의 GPC 분석인 Figure 2를 살펴보면, HFP trimer(13.07 min) 및 dimer(14.27 min)만이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 Table 1의 실험결과를 고려해 볼 때, 본 실험의 HFP 음이온 반응은 HFP 사슬성장의 한계가 trimer이며, 사슬전이가 활발히 진행된다는 것을 의미한다. Figure 3은 반응온도가 HFP 음이온 반응에 미치는 영향을 살펴본 것이다. 그림에서

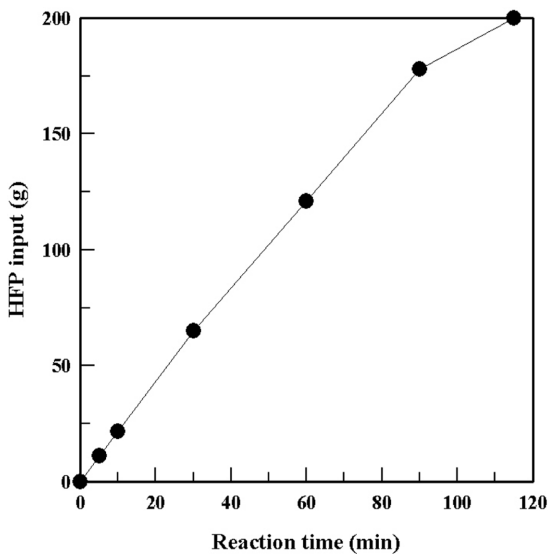


Figure 1. Monomer amount against the reaction time in the anionic polymerization (run 1 in Table 1).

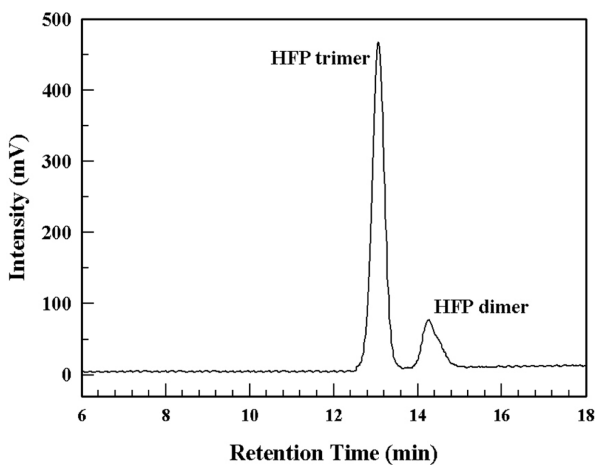


Figure 2. GPC curve of HFP oligomer (run 1 in Table 1).

확인할 수 있듯이, 0 °C에서 진행된 반응은 HFP dimer의 함량이 상대적으로 낮았다. 반면, 반응온도 30 °C에서는 35.1%로 증가하였다. 35 °C에서 진행된 반응은 30 °C에서 진행된 결과와 비슷한 34%를 나타내었다. 이러한 결과는 반응온도가 HFP dimer에서 trimer의 사슬성장에 어느 정도 영향을 주기 때문에 나타나는 것으로 보인다.

Figure 4는 CsF의 이온화를 위해 사용된 TG 투입량에 따른 HFP dimer의 함량을 나타낸 것이다. TG 10에서 30 g으로 증가함에 따라 35.1에서 15.2%로 감소하는 경향성을 나타내었다. 이러한 결과는 TG 함량의 증가가 HFP 사슬성장에 영향을 준다는 것을 의미한다.

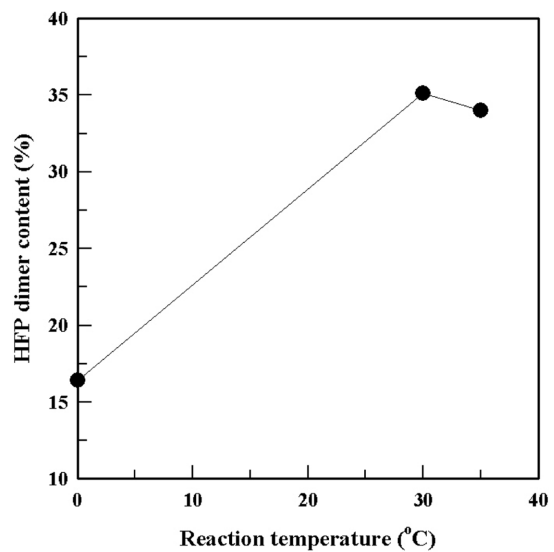


Figure 3. Reaction temperature effect on the dimer formation in anionic polymerization of HFP.

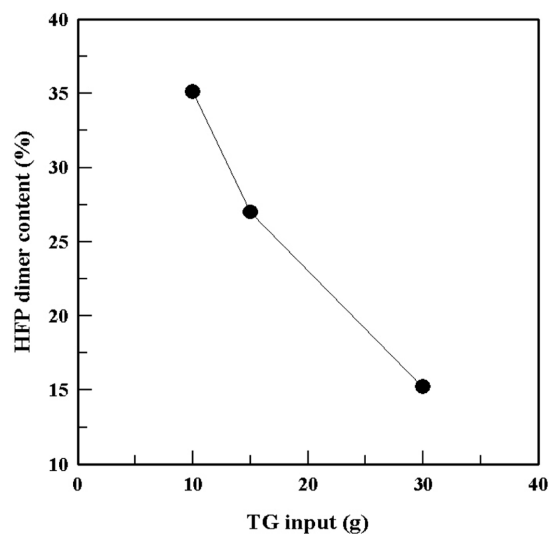


Figure 4. Solvent (TG) effect on the dimer formation in anionic polymerization of HFP.

HFPO 중합물의 평균분자량. Figure 5는 HFPO 중합물의 ^{19}F NMR 스펙트럼과 화학이동에 따른 구조분석을 나타낸 것으로 말단 acid fluoride의 $-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ 피크가 24 ppm(i)에서 나타난다. 화학구조식의 (a), (c), (e), (f), 그리고 (h)는 $-80\sim -85$ ppm에서 확인할 수 있다. 또한 (b)와 (d)는 $-131, -146$ ppm에서 각각 나타난다.^{19,23-25} 일반적으로, ^{19}F NMR 정량분석을 통한 중합물의 분자량 계산은 상대적으로 정확한 분리 및 영역을 나타내는 (b)와 (d)를 통해 확인한다. 이를 통해서, 합성된 중합물의 수평균 분자량은 $(2+2(\text{면적}d/\text{면적}a))\times 166$ 으로 간단히 계산할 수 있다. 또한 중량평균 분자량은 분자량 별로 분리된 HFPO 중합물을 표준시료로 사용하여 검량된 GPC 분석을 통해 확인하였다. 실험을 통해 합성된 HFPO 중합물에 대한 결과는 Table 1에서 확인할 수 있다. 표에서 확인할 수 있듯이, 수평균 분자량 및 중량평균 분자량의 결과는 거의 비슷한 값을 보였다. 이는 HFPO 중합물과 동일한 구조를 가지고 있는 표준시료를 사용해서 검량된 값을 사용하여 측정했기 때문에 나타나는 결과로 보여진다. 본 연구를 통해 확인된 여러 가지 인자에 대한 분자량 결과는 중량평균 분자량을 기초로 하여 확인하였다.

HFP 올리고머의 조성과 HFPO 음이온 중합. Figure 6은 HFP dimer 함량이 각기 다른 올리고머를 희석제로 사용한 중합반응을 통해 얻은 HFPO 중합물의 GPC curve를 비교한 것으로, HFP dimer의 함량이 증가할수록 피크가 좌측(상대적으로 높은 분자량)으로 이동하고 있는 것을 확인할 수 있다. Table 1에서 확인할 수 있듯이, 동일 조건 하에서 HFP dimer 함량이 16.4%에서 35.1%로 증가함에 따라 중합물의 중량평균 분자량은 1860에서 3600으로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 HFP dimer의 함량증가가 희석제로써의 역할을 증가시켜 $\text{Cs}(\text{HFPO})_n$ 알콕사이드의 원활한 사슬성장에 기여하고 있음을 보여주는 것이다.

한편, Table 1의 run 1과 run 5의 경우, HFP dimer의 함량이 비슷한 지라도 TG함량이 20 g 증가된 run 5의 중량평균 분자량은 1100을 나타내었다. 이는 TG가 CsF 의 이온화 경향

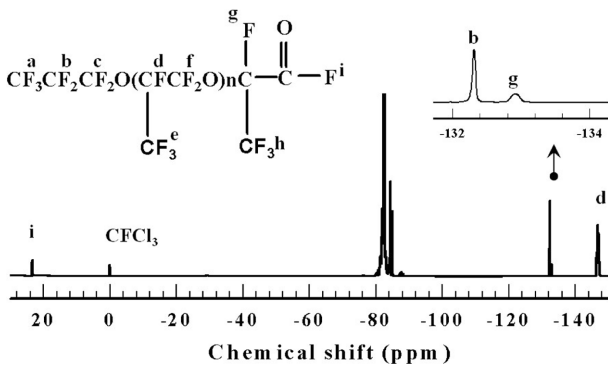


Figure 5. ^{19}F NMR spectrum of poly(HFPO) and its peak assignment.

성을 증가시키는 중요한 인자이지만 음이온 중합과정에서는 알콕사이드의 F^- 이온의 이탈현상을 증가시킬 수 있다는 것을 보여준다. 따라서 HFPO 중합반응에 있어서는 TG 함량 조절이 필요할 것이다.

반응온도와 HFPO 음이온 중합. 반응온도에 따른 HFPO 중합물의 중량평균 분자량은 Figure 7을 통해 확인할 수 있다. 같은 조건 중 반응온도 0°C 인 경우(Table 1, run 2), 상대적으로 높은 중량평균 분자량을 가지고 있었다. 반면, 반응온도가 증가할수록 중량평균 분자량은 감소하였다. 반응온도가 증가하면 HFP 올리고머는 $\text{Cs}(\text{HFPO})_n$ 알콕사이드에 대한 용해성은 증가될 것이다. 하지만, 알콕사이드의 F^- 이온의 이탈현상 또한 증가되어 새로운 알콕사이드가 형성되는 과정이 반복되어 저분자량이 생성되는 것으로 보인다. 반면,

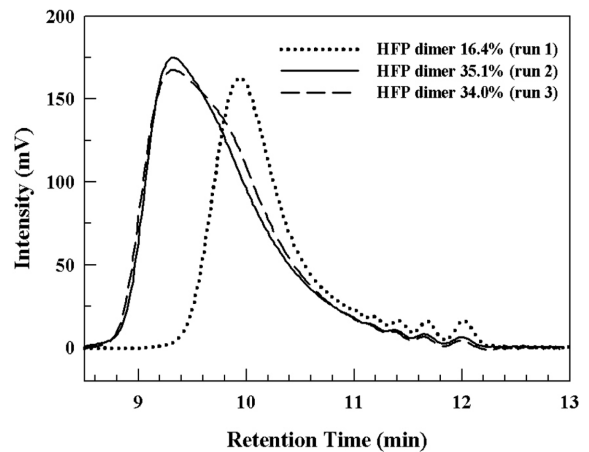


Figure 6. GPC curves of poly(HFPO) obtained in runs 1, 2, and 3 in Table 1.

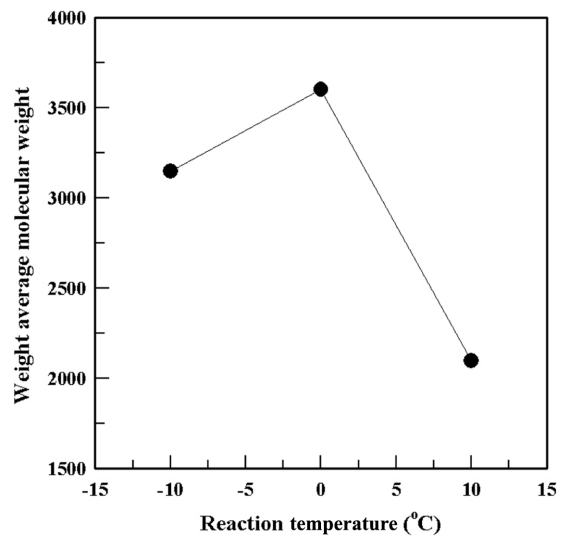


Figure 7. Effect of reaction temperature on the molecular weight of poly(HFPO).

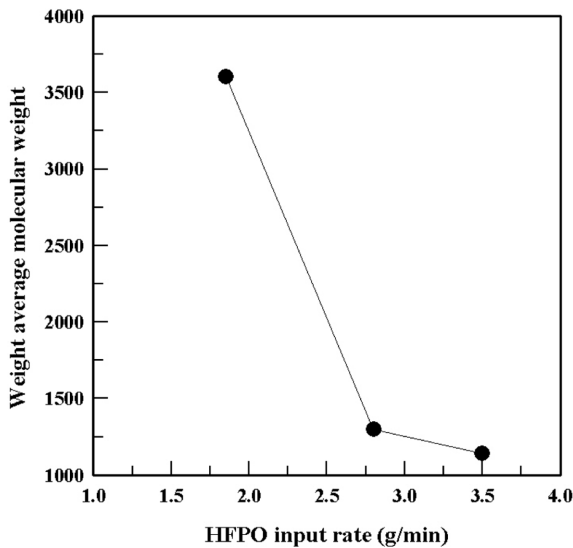


Figure 8. Effect of monomer feeding rate on the molecular weight of poly(HFPO).

반응온도 -10 °C에서는 3150의 비교적 높은 중량평균 분자량을 나타냈지만, 반응온도 0 °C의 결과에는 미치지 못했다. 이러한 결과는 낮은 온도로 인해 HFP 올리고머에 대한 Cs(HFPO)_n 알콕사이드의 용해성과 유동성에 변화가 생기기 때문에 나타나는 것으로 보아야 할 것이다.

HFPO 투입속도의 영향. 상대적으로 높은 중량평균 분자량을 가지고 있는 Table 1의 run 2를 기준으로 HFPO 투입속도가 사슬성장 및 이동에 미치는 영향을 살펴보았다. Figure 8은 HFPO 투입속도와 중합물의 중량평균 분자량과의 관계를 보여주는 것으로, 투입속도가 증가할수록 감소하였다. 3.50 g/min으로 투입된 run 9의 경우, 중량평균 분자량 1140의 저분자량을 가지고 있었다. 이는 HFPO 투입속도가 증가할수록 사슬성장보다는 사슬전이로 반응이 진행된다는 것을 보여주는 것이다.

결론

본 연구에서 우리는 HFP 올리고머를 용매로 사용하는 HFPO 중합반응에 대해 살펴보았다. HFP dimer와 trimer만으로 구성된 올리고머는 불화금속 CsF와 TG를 사용한 음이온 중합반응을 통해 합성하였다. HFP 음이온 중합의 경우, 반응온도 0 °C에서 진행된 반응은 HFP dimer의 함량이 상대적으로 낮은 16.4%를 나타낸 반면, 30 및 35 °C에서는 35.1와 34.0%를 나타내었다. 또한 TG 10에서 30 g으로 증가함에 따라 35.1에서 15.2%로 감소하는 경향성을 나타내었다. HFPO 음이온 중합의 경우, 안정적인 반응온도 0 °C, HFP dimer 35.1%를 포함하고 있는 올리고머와 HFPO 투입속도(g/min) 1.85에서 Cs(HFPO)_n 알콕사이드는 상대적으로 원활한 사슬

성장을 하면서 중량평균 분자량 3600을 나타내었다. 반면, 반응온도 10 °C에서는 사슬전이의 증가로 인해 중량평균 분자량이 2100으로 감소하였다. 또한 HFPO 투입속도가 증가함에 따라 알콕사이드의 F^{δ-}의 이탈현상이 증가되어 중량평균 분자량 1140을 나타내었다. 결론적으로, HFP 올리고머를 용매로 사용한 HFPO 음이온 중합반응은 용매의 조성, 반응온도 및 단량체의 투입속도에 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 21C 프린티어사업단의 불소계 윤활유 제조공정 개발사업의 지원을 받아 수행되었으므로 이에 감사합니다.

참고 문헌

1. W. R. Jones and C. E. Snyder, *ASLE Trans.*, **23**, 253 (1980).
2. J. F. Moulder, J. S. Hammond, and K. L. Smith, *Appl. Surf. Sci.*, **25**, 446 (1986).
3. C. M. Mate, *Tribol. Lett.*, **4**, 119 (1998).
4. L. Laurensen, N. T. M. Dennis, and J. Newton, *Vacuum*, **29**, 433 (1979).
5. M. Vertes, *Vacuum*, **44**, 769 (1993).
6. B. Bhushan, *Trans. ASME. J. Tribol.*, **114**, 420 (1992).
7. R. L. Fusaro, *Lubr. Eng.*, **51**, 182 (1995).
8. E. V. Zaretsky, *Tribol. Int.*, **23**, 75 (1990).
9. T. W. Del Pesco, "Perfluoropolyethers", in *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Liquids*, R. L. Shubkin, Editor, Marcel Dekker, New York, p 145 (1993).
10. B. Bhushan, *Wear*, **136**, 169 (1990).
11. R. H. Mobbs, F. Heatley, C. Price, and C. Booth, *Prog. Rubber Plast. Technol.*, **11**, 94 (1995).
12. D. Sianesi, V. Zamboni, R. Fontanelli, and M. Binaghi, *Wear*, **18**, 85 (1971).
13. Y. Ohsaka, *Petrotech(Tokyo)*, **8**, 840 (1985).
14. Dupont, British Patent 904,877 (1962).
15. E. Y. Park, S. G. Lee, J. W. Ha, I. J. Park, S. B. Lee, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **32**, 397 (2008).
16. W. H. Gumprecht, "The preparation and thermal behavior of hexapropylene epoxide polymers", in *Proceedings of the Fourth International Symposium on Fluorine Chemistry*, Colorado, 1967.
17. E. P. Moore, U.S. Patent 3,322,826 (1967).
18. F. L. Arbogast, U.S. Patent 3,412,148 (1968).
19. S. G. Lee, J. W. Ha, I. J. Park, S. B. Lee, and J. D. Lee, *Polymer(Korea)*, **32**, 385 (2008).
20. S. V. Kostjuk, E. Ortega, F. Ganachaud, B. Ameduri, and B. Boutevin, *Macromolecules*, **42**, 612 (2009).
21. T. Martini, U.S. Patent 3,917,724 (1975).
22. G. Alfons and V. W. Konrad, U.S. Patent 5,387,728 (1995).
23. J. T. Hill, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A8**, 499 (1974).
24. T. E. Karis, B. Marchon, D. A. Hopper, and R. L. Siemens, *J. Fluorine Chem.*, **118**, 81 (2002).
25. S. G. Lee, K. W. Lee, J. W. Ha, W. W. So, I. J. Park, and S. B. Lee, *Proc. 15th Eur. Symp. Fluorine Chem.*, Prague, p 364 (2007).