

고기능 불소 실리콘 기술개발과 전망

인하대학교 화학공학과 소재일·심상은*

1. Introduction

현대 산업에서 기능성 재료 개발 요구가 증대됨에 따라 새로운 특성을 가진 유기 고분자의 필요성이 증대되고 있다. 특히 최신 전기 전자 및 반도체 산업에서 내마모성, 내약품성이 강화되는 추세이며 자동차 내장재 용도에서 AF(Anti-Finger) 기능과 HC(Hard Coating) 기능이 요구되고 있다. 이러한 최신 전자 및 자동차 산업에서는 공정상의 내화학성, 내유성, 극저온 안정성, 내오염성 등을 만족시키는 고기능성 고분자가 필요하고 이를 만족시키는 물질 중 한가지 종류가 불소 실리콘이다 (Figure 1).

불소 고분자는 불소와 탄소 간의 강한 공유결합의 안정성과 독특한 intramolecular & intermolecular 상호작용 때문에 내화학성, 낮은 표면에너지, 낮은 마찰계수, 낮은 유전상수를 가지고 있는 고분자이다.¹³ 그러나 기

존의 탄소-탄소 결합의 고분자는 결합의 경직성 때문에 열안정성이 낮고 내후성이 좋지 않으며 고분자 구조 및 활성화에 의해 인체에 유해할 수도 있다. 또한 유리전이온도가 -15°C 정도에서 상당히 높게 형성되어 있고 저온에서의 유연성이 매우 떨어지기 때문에 가공 용이성이 떨어지며 압축 물딩이 제한적이다.⁴ 이러한 단점을 극복하기 위해 무기 주쇄와 유기 측쇄의 결합이 동시에 존재하며 특성도 Si-O로부터 얻어지는 강하고 유연하며 유기물 특성을 동시 적용시킬 수 있는 실리콘 고분자에 불소 반응기를 접목시키려는 시도는 꾸준히 이어져 왔으며 그 결과 1950년대 Dr. Pierce와 그 동료들이 dimethyl silicone rubber(VMQ)에 용매 저항성을 높이기 위해 처음 개발하였으며 Si에 vinyl과 methyl을 trifluoropropyl 기로 치환한 것이 지금의 불소 실리콘의 시초가 되었다.⁵ 불소 실리콘은 기존의 불소 고분자의 성질인 내용매성, 내화학성, 내오일성, 내수성 등의 성질과 실리콘 자체 성질인 내열성, 내한성, 내후성이 결합되어 있는 거의 유일한 소재이다. 이러한 독특한 특성 덕분에 현재 자동

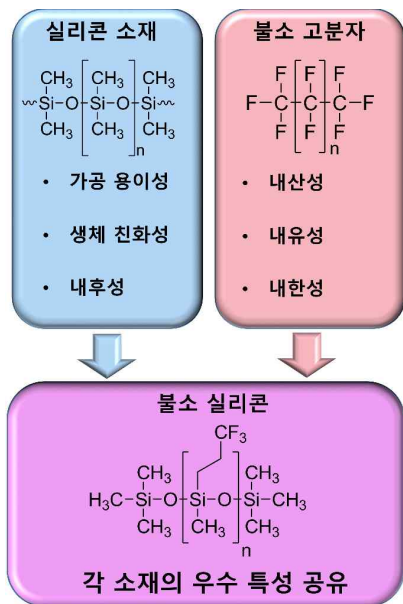


Figure 1. Properties of fluorosilicone



소재일
 2016. 인하대학교 화학공학과(학사)
 2018. 인하대학교 화학공학과(석사)
 2018~ 인하대학교 화학공학과 박사과정



심상은
 1995. 인하대학교 화학공학과(학사)
 1997. 인하대학교 화학공학과(석사)
 2002. 에크론대학교 고분자공학과(박사)
 2002~2004. 인하대학교 화학공학과 (박사후연구원)
 2004~ 인하대학교 화학공학과(교수)

차, 전자, 항공우주, 반도체 및 여러 고부가가치 산업에서 각광받는 소재이다. 본 총설지에서는 불소 실리콘의 정의와 종류 및 특성 뿐만 아니라 현재 불소 실리콘의 시장 동향과 응용분야를 서술하고자 한다.

2. 불소 실리콘 구조 및 특성

일반적인 실리콘 고분자의 구조는 Si:O로 이루어진 siloxane 결합(-Si-O-Si)이 주 골격이며 규소의 남은 2개의 반응점에 유기 반응기로 구성 되어있다. 이 유기 반응기에 불소가 결합되거나 불소가 함유된 작용기가 결합되었을 때의 실리콘 고분자를 불소 실리콘으로 정의한다(Figure 2). 일반적으로 불소 실리콘에 대부분은 Si-F처럼 Si와 불소가 직접적으로 결합되지 않고 Trifluoropropyl^{6,7}, nonafluorohexyl⁸ 등의 작용기가 불소 화합물이 back bone의 결합 되어있는 형태가 대부분이다. 불소 실리콘에서의 불소기는 실리콘 고분자에서 표면 쪽으로 배향하여 자가 조립된다. 이러한 독특한 불소기의 배향 덕분에 불소 실리콘의 표면은 매우 낮은 에너지를 유지하는 것이 가능하다.⁹

불소 실리콘은 주사슬의 Si-O 결합과 측면의 불소 작용기 덕분에 불소 고분자와 실리콘의 특성을 동시에 가지고 있으며, 실리콘 고분자의 특성인 가공 용이성, 내후성, 내열성이 탄소 기반의 고분자에 비해 우수하고⁴ 불소 반응기의 특징인 내산성, 내유성, 내한성은 기존의 실리콘에 비해 매우 우수하다.

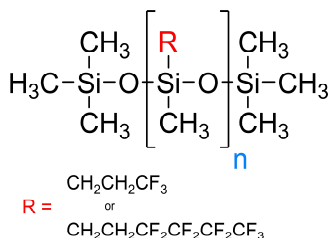


Figure 2. Structure of fluorosilicone

2.1 내산성

실리콘고분자에 불소 작용기를 도입하였을 때 가장 기대되는 효과는 내산성 및 내화학적이다. 탄소기반 고분자에서도 불소 작용기는 내산성을 얻기 위해 널리 쓰이며 실리콘에서도 예외는 아니다. 2019년 Rajeev의 그룹 연구에 의하면 불소 실리콘에 SWCNT을 분산시켜 나노복합체를 제조하였고 질산 용액에서 3일동안 침지

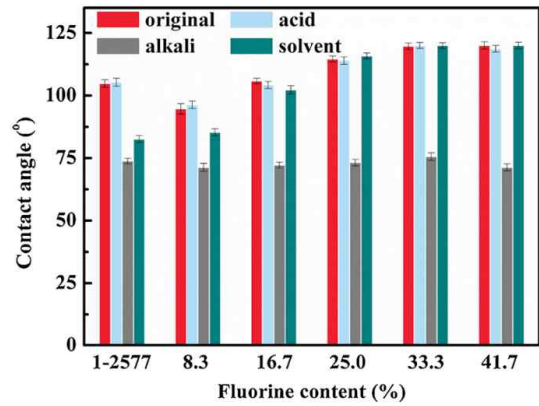


Figure 3. Contact angles of PCBs coated with different protective coatings before and after immersion in 5 wt % sulfuric acid, 5 wt % sodium hydroxide and gasoline for 30 days.¹¹

후 팽윤 정도를 평가하였다. 실험결과 모든 불소 실리콘 시료의 팽윤 정도가 기존에 비해 10%도 증가하지 않았으며 가장 성능이 좋은 시료는 불과 3.5%의 팽윤만 발생하였다.¹⁰ 최근 2020년에는 Bai 그룹에서 광경화시킨 불소 고분자를 제조하여 PCB 코팅에 접목시킨 연구를 진행하였다. 이 연구에서는 PCB 기판을 불소 실리콘으로 코팅 후 황산 5 wt%에 담근 전 후의 접촉각을 측정하였다. 놀랍게도 황산에서의 접촉각의 변화가 거의 존재하지 않아 훌륭한 수준의 내산성을 확인하였다 (Figure 3)¹¹.

2.2 내유성

불소 실리콘은 산과 염기에 양쪽 다 높은 내구성을 보이는 것뿐 아니라 각종 Oil에 대한 내유성도 타 실리콘에 비해 탁월하다. 위에 언급되었던 Bai 그룹에서는 불소고분자를 30일간 gasoline에서 침지 시킨 후 전, 후의 접촉각을 비교하였다. 실험결과 대부분의 불소 실리콘에서 접촉각 변화가 일어나지 않았으며 물성 변화도 거의 존재하지 않았다 (Figure3)¹¹.

또한 Arlon 실리콘사에서 자체 개발한 불소 실리콘 고무의 내유성을 확인하기 위하여 Fuel A (isooctane), Fuel C (isooctane: 50% by volume, toluene: 50% by volume), Fuel CM85 (15% by volume, anhydrous methanol: 85% by volume)을 기준으로 팽윤 실험을 진행하였다. 자체 개발한 불소 실리콘 고무를 65 °C에서 48시간 침지 시켰을 때 Fuel A에서는 6%, Fuel C에서는 18.7%, Fuel CM85에서는 11.9%의 팽윤이 확인되었다. 이는 기존의 실리콘 고무 보다 뛰어나고 타사의 불소

실리콘에 비해서도 팽윤이 적게 일어나 내유성이 매우 좋은 불소 실리콘 개발에 성공하였음을 보고하였다¹².

2.3 열적 특성

실리콘 소재는 기존 탄소 기반의 고분자에 비해 높은 온도 낮은 온도에서의 기계적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 불소 실리콘은 낮은 온도에서 유연성을 유지하며 이는 극한온도에서의 사용성에 큰 도움이 된다. 고분자의 실제 사용 조건은 melting point(T_m)에 도달하지 않는 온도에서 사용해야 하며 이 이유는 T_m 보다 낮은 온도에서 사용시 실리콘에 상변화가 발생하여 유연성에 영향을 미치기 때문이다. 이는 O-ring이나 gasket 같은 유연성이 필수적인 제품에서는 치명적이다. 일례로 1986년 챌린저 우주왕복선 폭발사고 역시 저온에서의 유연성을 잃어버린 O-ring의 결함이 원인이 되어 우주왕복선이 폭발한 대참사가 일어난 사례도 존재한다.¹³

일반적인 실리콘은 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 T_m 이 형성되어 있는 것을 DSC를 통하여 확인할 수 있다. 그러나 불소 실리콘

고분자는 T_m 이 사라지게 되며 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서도 유연성을 유지할 수 있다.¹⁴ 반면에 고온에서의 열적 특성은 일반 PDMS보다 다소 미달되는 것으로 확인된다. Feng 그룹에 연구에서는 trifluoropropyl기의 함량에 따라 분해되는 온도를 TGA를 통하여 확인하였고 5% 분해온도는 PDMS(polydimethyl siloxane)의 경우 $273\text{ }^\circ\text{C}$ 에 형성되었으나 불소 실리콘의 분해온도는 약 $206\text{ }^\circ\text{C}$ 로 확인되었다. 이는 trifluoropropyl 작용기는 cyclic 형태의 단량체로 변화하는 경향이 크기 때문에 Si-trifloropropyl기가 Si-methyl에 비해 사슬 절단이 쉽게 일어나기 때문이다.¹⁵

3. 불소 실리콘 합성법

3.1 Hydrolysis/condensation

Hydrolysis/condensation 방법은 기본적으로 불소기 실란(silane)을 원료로 불소실리콘 고분자를 합성하는 방법이다. 메톡시기(methoxy), 에톡시기(ethoxy), 클로로기(chloro)로 이루어진 실란을 물과 산/염기 촉매와 반

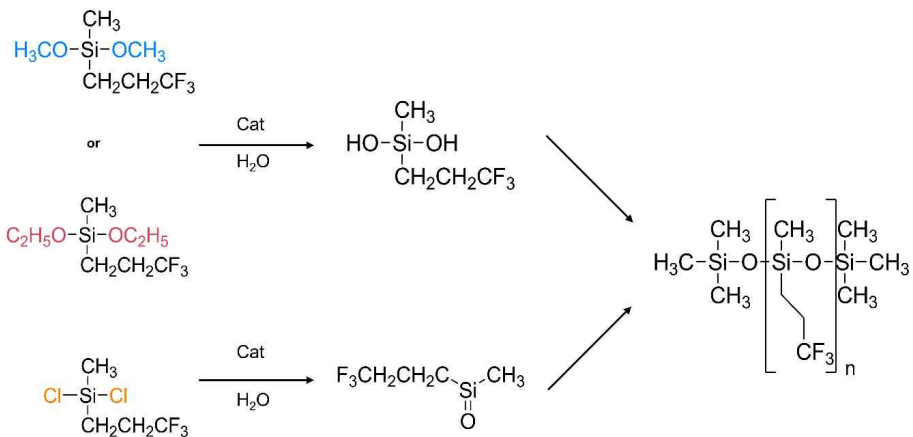


Figure 4. Reaction pathway for synthesis of fluorosilicone by co-hydrolyzing condensation polymerization.¹⁷

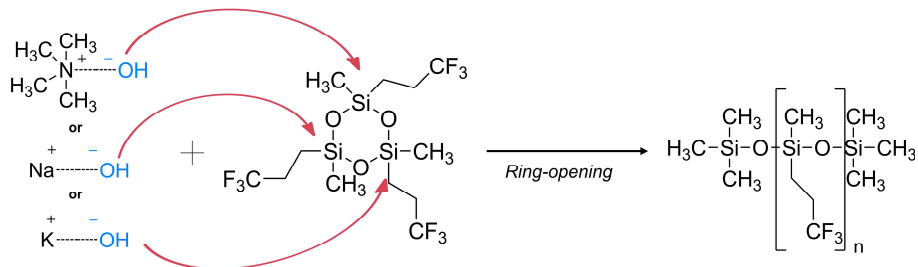


Figure 5. Reaction pathway for synthesis of fluorosilicone by ring-opening polymerization.¹⁸

응시키면 수화되어 실란올로 바뀌게 되고 이 실란올끼리 축합 중합을 하여 실리콘 고분자가 중합된다. 이때 R기의 적절히 불소기가 함유된 실란을 사용하게 되면 축합 중합을 통해 불소실리콘 합성이 가능하다(Figure 5). 불소실리콘 레진이나 실세스퀴옥산을 합성할 때 많이 사용하는 방법이며 실란의 조절에 따라서 분자 배열을 정밀하게 조절하는 것이 가능하고 탄소기반 고분자와의 복합체 합성에 유용한 반응이지만 반응 단계가 복잡하고 시작 물질인 silane이 고가이기 때문에 경제적이 지 못하다는 단점이 있다.^{16,17}

3.2 Anionic polymerization / Ring-opening

Anionic polymerization/ring-opening 중합은 불소기를 가지고 있는 환형 실록산 단량체를 개환 반응을 통해 중합 한다. 이 반응에서 단량체로는 1,3,5-tris[(3,3,3-trifluoropropyl)methyl] cyclotrisiloxane (FD₃)가 제일 많이 사용되고 반응 개시를 위해 염기 촉매가 대부분 사용된다.¹⁸ KOH나 NaOH 등의 염기 촉매가 투입 되었을 때 OH가 FD₃의 링 구조를 개환시키고 개환된 FD₃가 다른 FD₃를 다시 개환시켜 중합이 이루어지며 반응 종결은 linear disiloxane으로 반응을 종결시키게 된다(Figure 6). 이 방법은 반응이 간단하고 불활성 가스도 필요 없으며 시작 물질이 실란에 비해 저렴하기 때문에 불소 실리콘을 산업적으로 대량 생산 할 때 좋은 방법이다. 그러나 링구조의 단량체를 음이온 중합으로 일으키기 때문에 정밀한 분자 배열 조절이 어렵다. 또한 FD₃의 개환 반응은 가역적 반응으로 FD₃가 개환 되어 불소 실리콘으로 중합이 될 수도 있으나 역으로 불소 실리콘에서 다시 FD₃로 돌아 갈수도 있기 때문에 수율이 높지 않거나 분자량이 낮다는 단점이 존재한다(Figure 7)¹⁹. 이러한 문제를 해결하기 위해 didodecyldimethylammonium bro-

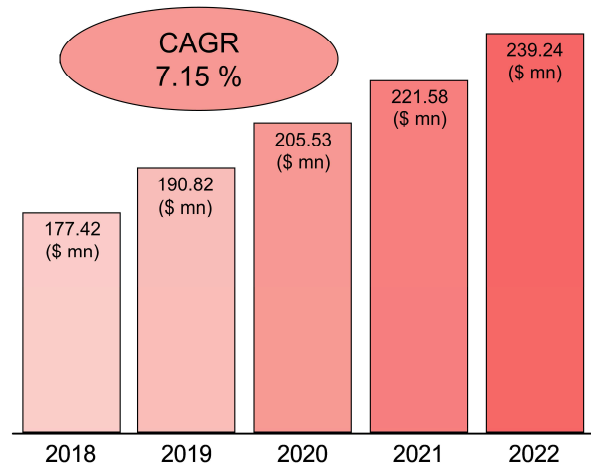


Figure 7. Global market size of fluorosilicone (source: Global Fluorosilicone Market 2018–2022 ; technavio).

mide (DDDBr), diglyme 같은 정반응 촉진제를 투입하여 역반응을 억제하는 방법도 연구되고 있다.^{20, 21}

4. 불소 실리콘의 시장 동향 및 전망

불소 실리콘의 시장 동향은 최근 보고서에 따르면 2017년에는 165.04 million 달러의 시장을 가지고 있으며 2022년까지 239.24 million 만큼 증가한다고 예측된다. 또한 불소 실리콘의 국제 거래 규모는 36.4 kiloton에서 2022년에는 49.8 kiloton만큼 증가할 것으로 예상되며 ‘연평균성장률(CAGR)’은 약 7.15%로 매년 시장의 규모와 거래량이 꾸준히 성장하고 있다. 이 시장자료를 토대로 보면 불소 실리콘의 시장규모와 거래량은 계속 증가하는 추세이며 이는 고부가가치에 각광받는 물질임을 반증하고 있다(Figure 8). 지역별 시장 분포에서는 북미 시장이 가장 크며 그 뒤를 이어서 유럽, 아시아, MEA, 남미 순으로 시장이 형성되어 있는 것을 확인 할

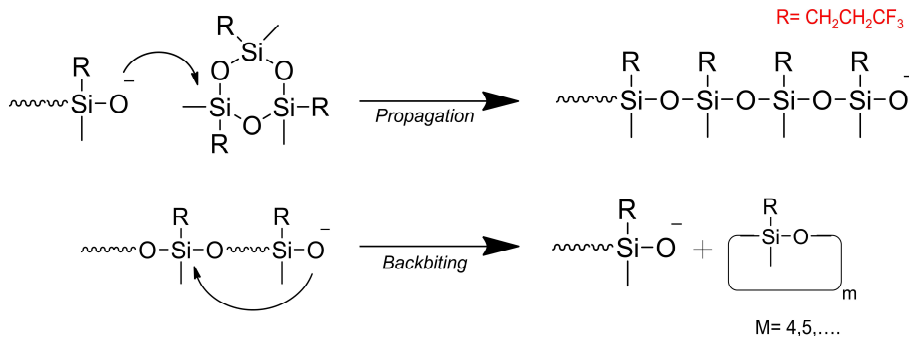


Figure 6. Possible backbiting reactions occurring during polymerization of FD₃.²¹

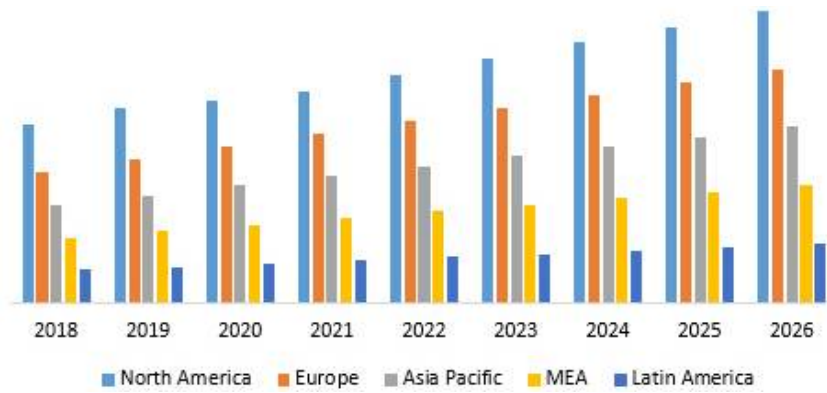


Figure 8. Global Fluorosilicone market, by geography (source: Global Fluorosilicone Market – Industry Analysis and Forecast (2019–2026) ; maximize market research).

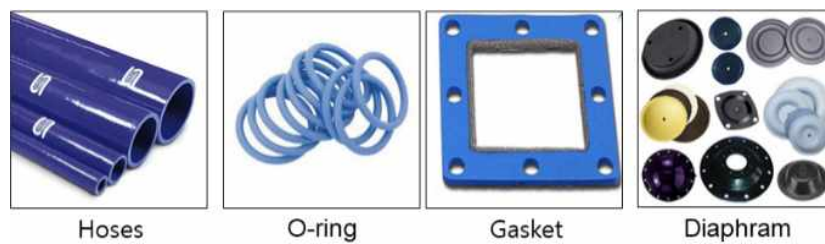


Figure 9. Industrial products fabricated by fluorosilicone.

Table 1. Amounts of Fluorosilicone market(Tons) by application, 2015–2022 (Source : fluoroelastomer market global forecast to 2022 - marketsandmarkets).

Application	2015	2016	2017	2022	CAGR (2017-2022)
O-rings	1334.0	1401.1	1477.5	2066.0	6.9%
Seal & gaskets	625.2	653.4	685.0	923.3	6.2%
Hoses	334.2	345.5	358.7	450.1	4.6%
Complex molding parts	1387.6	14546	1525.5	2045.6	6.0%
Others	184.1	191.0	198.7	250.8	4.8%
Total	3865.0	4045.7	4245.4	5735.9	6.2%

수 있다(Figure 8). 대륙간의 시장규모가 북아메리카의 시장이 압도적인 이유는 세계시장을 선도하는 미국에 영향이 크다고 볼 수 있다. 또한 이 자료에서 주목해야 할 점은 불소 실리콘 시장은 크기에 차이가 있으나 전세계적으로 시장이 고르게 분포하고 있으며 2018년부터 2026년까지 지속적으로 불소 실리콘 시장이 전 지역에서 증가하는 것을 확인할 수 있다.

불소실리콘의 내유성, 내화학성, 내열성, 타 고분자에 비해 낮은 마찰계수 같은 성질은 매우 특수하기 때문에

가혹한 조건이 요구되는 산업에서 많이 사용되고 있다. 주요 응용 제품은 Figure 9와 Table 1서 보인 것과 같이 O-ring, gasket, seal, hose 이 외에도 다양한 제품들이 있으며 자동차, 항공우주, 전기전자 산업에서 많은 수요가 존재한다.

4.1 O-ring

O-ring분야에서는 fluorosilicone은 fluorocarbon 고무

에 비하여 내열성과 내한성이 우수하기 때문에 매우 극단적인 환경에서 매우 적합한 소재로 사용된다. 특히 177 °C의 이상의 고온에서도 사용 가능하며 극저온에서도 탄성을 유지할 수 있기 때문에 극저온 O-ring system에서도 많이 사용되고 있다. 특히 자동차나 항공우주 분야에서는 고온 및 저온 환경에 노출되어 있는 경우가 많고 이러한 분야가 계속 성장 중임으로 불소실리콘 O-ring의 시장 규모도 커지고 있다.

4.2 Seal 및 Gasket

불소 실리콘 Seal과 Gasket은 내유성과 내한성 내화학성이 뛰어나므로 현재 약제사업, 음식산업에도 많이 사용되고 있으며 불소 고분자 가스켓은 방산 산업에서 내유성과 내마모성 절연성이 뛰어나서 필수 불가결한 소재로 이용되고 있다.

4.3 Others

위에서 설명한 사용처 외에도 불소 실리콘은 내마모성과 높은 마찰력 덕분에 복잡한 몰드에서 성형하여 제품으로 사용되며 절연성이 뛰어나고 오존, 자외선, 열 차단에 모두 강하기 때문에 항공우주산업에서도 많이 사용되고 있으며 특히 항공기 및 우주선의 연료계통에서 호스, 그로미트, 다이어프램 등의 소재로 이용되고 있다.

5. 결론

현재 실리콘은 우리 삶에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 실리콘에는 기존의 실록산 결합에 메틸기가 포함된 PDMS외에도 여러 변형 실리콘이 개발되어 왔고 불소 실리콘은 그 중 하나이다. 그러나 불소 실리콘은 이상 소개한 것과 같이 구조와 작용기의 특별한 성질 덕분에 기존에 탄소기반 고분자에 비해서 내열성, 내후성, 가공 용이성이 뛰어나고, 기존의 PDMS보다는 내화학성, 내유성, 내한성이 뛰어난 고기능성, 고부가가치성 재료로 최첨단 산업에서 각광받는 소재이다. 그런 이유로 불소 실리콘의 연구는 국내외를 가리지 않고 많은 논문과 특허가 발표되어 왔고 앞으로도 끊임없이 연구 발전이 이루어질 것으로 기대된다. 불소 고분자 수지의 개발 추세는 기존의 강점인 내한성과 내화학성을 유지하며 초고온 내열성 및 우수한 기계적 강도를 동시에 갖춘 불소 실리콘 개발과 다른 고분자와 새로운 응용기공성

에 초점을 맞추어 연구 개발이 진행될 것이다.

한편 세계시장에서 불소 실리콘의 생산과 수요는 꾸준히 증가하고 있으며 시장은 안정적으로 성장하고 있다. 그러나 국내에서 유통되는 불소 실리콘 대부분은 수입에 의존하고 있으며 주요 생산국은 미국, 독일, 일본이 있으며 특히 일본에 의존도가 60 % 이상으로 높기 때문에 차세대 핵심소재인 불소 실리콘의 국산화가 절실한 실정이다. 그러므로 최근에 우리나라 실리콘 업계 종사자들도 고기능 불소 실리콘 기술 개발에 총력을 기울이고 있으며 정부에서도 불소 실리콘 관련 연구를 지원하고 장려하는 추세이다.

6. 참고문헌

1. B. Li, X. Li, K. Zhang, H. Li, Y. Zhao, L. Ren, and X. Yuan, "Synthesis of POSS-containing fluorosilicone block copolymers via RAFT polymerization for application as non-wetting coating materials", *Prog. Org. Coat.*, **78**, 188 (2015)
2. F. Liu, X. Zeng, X. Lai, and H. Li, "The preparation of fluorine-containing polysiloxane low-melting glass and its effect on the tracking resistance and thermostability of addition-cure liquid silicone rubber", *RSC ADV.*, **7**, 33020 (2017)
3. Y. Liu, C. Zhou, and S. Feng, "Effects of γ -ray radiation on the properties of fluorosilicone rubber", *Mater. Lett.*, **78**, 110 (2012)
4. B. Flitney, "Extending the application of fluorosilicone elastomers", *Sealing Technology*, **2005**, 6 (2005)
5. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, O. K. Johannson, J. C. Saylor, and E. D. Brown, "Fluorosilicone Rubber", *J. Ind. Eng. Chem.*, **52**, 9 (1960)
6. D. W. Kang, K. S. Lee, H. G. Yeo, and J. S. Shim, "Preparation and Characteristics of Liquide Silicone Rubber Using H-terminated Polyfluoroorganosiloxane", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 594 (2002)
7. C. Liu and C. P. Hu, "Synthesis, characterization and in vitro oxidative stability of poly (3,3,3-trifluoropropyl)methylsiloxane modified polyurethaneurea", *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 259 (2009)
8. Y. Furukawa, S. S. Ya, M. Saito, Sh. I. Narui, H. Miyake, "Fluorosilicone elastomer based on the

- poly[(3,3,3-trifluoropropyl)methyl-siloxane-co-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)methylsiloxane]”, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 60 (2002)
9. X. Li, K. Zhang, Y. Zhao, K. Zhu, X. Yuan, “Formation of icephobic film from POSS-containing fluorosilicone multi-block methacrylate copolymers”, *Prog. Org. Coat.*, **89**, 150 (2015)
 10. R. E. Roy, K. Indulekha, K. P. Vijayalakshmi, S. Bhuvaneshwari, P. B. Soumyamol, and R. S. Rajeev, “Fluorosilicone polymers with tailored mechanical, acid resistant and adhesive properties: Role of ultrasonication and functionally active single walled carbon nanotubes”, *Mater. Chem. Phys.*, “Fluorosilicone polymers with tailored mechanical, acid resistant and adhesive properties: Role of ultrasonication and functionally active single walled carbon nanotubes”, *Mater. Chem. Phys.*, **223**, 523 (2019)
 11. X. Zheng, A. M. Pang, Y. Wang, W. Wang, and Y. Bai, “Fabrication of UV-curable fluorosilicone coatings with impressive hydrophobicity and solvent resistance”, *Prog. Org. Coat.*, **144**, 105633 (2020)
 12. H. Zhang and A. Cloud, “Research progress in calenderable fluorosilicone with excellent fuel resistance”, *Conference Proceeding at SAMPE 2007*, June 3-7 (2007).
 13. P. M. Dombrowsk, “The lessons of the Challenger investigations”, *IEEE Trans. Prof. Commun.*, **34**, 211 (1991)
 14. M. Dawir, “Sealing in the automotive industry with liquid fluoro-silicone elastomers”, *Sealing Technology*, **2008**, 10 (2008)
 15. Y. Cui, W. Jiang, D. Li, C. Niu, Jiezhong, and S. Feng, “Preparation and properties of fluorosilicone and fluorosilicone elastomer with various contents of trifluoropropyl groups”, *e-Polymers*, **11**, 27 (2001)
 16. Y. Zhang, M. Fan, and X. Li, “Reaction of “unreactive” silicone: synthesis of long-chain alkyl fluorosilicone via a simple siloxane equilibration process”, *Polym. Bull.*, **77**, 2855 (2020)
 17. Y. Jiedan, Y. He, X. Jing, L. Hangquan, “Structure characterization of fluorosilicone oils”, *China Pet. Process. Petrochem. T.*, **13**, 53 (2011)
 18. G. D. Zhang, Y. Q. Hu, J. R. Wu, J. Y. Li, G. Q. Lai, and M. Q. Zhong, “Improved synthesis and properties of hydroxyl-terminated liquid fluorosilicone”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 43220 (2015)
 19. H. Kählig, P. Zöllner, B. X, M. Helm, “Characterization of degradation products of poly[(3,3,3-trifluoropropyl)methylsiloxane] by nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry and gas chromatography”, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1254 (2009)
 20. M. Barrère, C. Maitre, M. A. Dourges, P. Hémery, “Anionic Polymerization of 1,3,5-Tris(trifluoropropylmethyl)cyclotrisiloxane (F3) in Miniemulsion”, *Macromolecules*, **34**, 7276 (2001)
 21. H. F. Fei, W. Xie, Q. Wang, X. Gao, T. Hu, Z. Zhang, and Z. Xie, “Controlled synthesis and characterization of poly[methyl(3,3,3-trifluoropropyl)siloxane] with selective end groups”, *RSC Adv.*, **4**, 56279 (2014)