

초임계유체에서의 불소고분자 합성

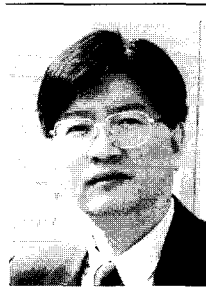
이윤우·허영재

1. 서 론

PTFE (polytetrafluoroethylene)은 1938년 DuPont사의 Jackson 연구소에 근무하던 Roy J. Plunkett가 A. F. Benning 박사 아래서 Freon을 개발하기 위한 연구를 하는 도중에 우연히 중합되어 발견되었다. Plunkett는 염소화된 불화탄소를 합성할 때의 중간체로서 가스상의 TFE (tetrafluoroethylene)가 필요하여 이를 합성하고 드라이아이스로 냉각된 내압 실린더에 저장하여 놓았다. 그런데 실린더의 내부에서 냉매의 합성에 필요한 TFE가스는 배출되지 않아 실린더 내부를 절단하여 보니 백색 분말이 실린더 내벽에 뿔뿔이 부착되어 있는 것을 발견하였다. 그 후 수 주간 이 새로 발견된 고분자가 어떤 물성의 것인지 테스트 된 후, 중요한 가능성을 지닌 물질로서의 본격적인 연구가 DuPont 중앙 연구소에서 개시되었다. 이렇게 하여 연구되어 합성된 PTFE는 1941년 최초의 특허 (U.S.P. 2,230,654)로 미국에 등록되었다. PTFE의 초기의 응용은 제2차 세계대전이 시작된 1941년에 원자 폭탄을 제조하기 위한 Manhattan 계획에서 우라늄 235의 농축에 사용되었다. 즉, UF₆의 형태로 기체화산법에 의해 분리하는 방법에 있어서 불소전해조가 사용되었는데, 여기에서 불소화합물의 격렬한 부식작용에 견디는 seal 및 gasket 재료가 필요하여 PTFE가 사용되었다. 물론 당시 미국 정부는 이 비밀스런 고분자를 민간에 발표하지 않고 K416이라는 암호로 불렀다가 전쟁 말기인 1944년에 Teflon이라는 상품명으로 처음 공개되었다. 그 후 1960

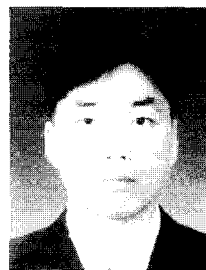
년부터 PVF, PVDF 및 TFE와 hexafluoro propylene의 공중합체인 fluorinated ethylene propylene, 1970년대에 TFE와 ethylene의 공중합체, CTFE와 ethylene의 공중합체 등이 제품화되어 불소수지 성형재료, 불소고무 및 도료용 불소 수지 등의 용도로 사용되어 왔다.

상업적으로 실시되고 있는 TFE의 중합방법은 현탁중합 (suspension polymerization) 및 유화중합 (emulsion polymerization)의 방법이 있다.² 이는



이윤우

1980 한양대학교 화학공학과 (학사)
 1982 한양대학교 화학공학과 (석사)
 1991 미국 Rensselaer Polytechnic Institute 화학공학과 (박사)
 1991~ 현재 KIST 환경공정연구부 선임/책임연구원
 1999~ KIST 환경복원연구센터 센터장
 2001~ 현재 국가지정 초임계유체연구실 실장
 2000~ 현재 KIST International R&D Academy 교수



허영재

2001 경희대학교 화학공학과 (학사)
 2001~ 현재 연세대학교 화학공학과 석사과정 (KIST 학연과정)
 현재

Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide

한국과학기술연구원 국가지정 초임계유체연구실 (Youn-woo Lee and Heung-yeong Jae, KIST, 39-1 Haweolkok-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-791, Korea)

PTFE가 용매에 잘 녹지 않을 뿐 아니라, TFE의 중합열 (37~41 kcal/mole)이 타 단량체에 비해 매우 높으므로, 벌크 중합법은 중합열의 제거가 곤란하여 공업적인 공정에 부적합하고, 용액중합법은 연쇄이동 반응이 일어나기 쉬워 고분자량의 PTFE를 얻을 수 없기 때문이다. 현탁중합에 의해 얻어진 PTFE는 granular 형태로 얻어지며 압축성형용 분말로 사용된다. 유화중합에 의해 얻어진 PTFE는 압출용 미세분말과 코팅 및 함침용 dispersion으로, 코팅재료의 대표적인 예는 안료를 첨가하여 만든 PTFE 에나멜이 있는데, 이는 후라이팬이나 전기밥솥의 표면 코팅에 사용된다. 또한 PTFE dispersion을 응축시켜 분말화한 형태를 fine powder라고 하는데, 압출성형 및 ram 가공에 의해 wire coating, 튜빙, 테이프 형태로 가공하여 사용하고 있다. 일반적으로 현탁중합법에 대한 TFE의 중합 개시제로는 수용성 무기산화물이 주로 사용되며 중합온도는 30-120 °C, 압력은 5-25 kg/cm² 정도가 보통이다. TFE의 중합은 속도가 매우 빠르며 상당한 중합열을 동반하기 때문에 세심한 반응기 온도조절이 요구된다. 한편, 중합 혼합액의 농도조

절은 borax나 탄산나트륨이 주로 사용된다. **그림 1**에 일반적인 불소고무의 제조방법에 대한 공정도를 나타내었다.

초임계유체에서 고분자 중합반응은 North Carolina 대학교의 DeSimone 그룹이 1992년에 최초로 불활성 초임계 유체를 이용하여 자유 라디칼 고분자 중합 (homogeneous free radical polymerization)에 성공한 사례를 *Nature*지에 발표하면서 시작되었다.

본고에서는 초임계유체의 소개와 초임계 용매를 이용한 최근 불소고분자 중합 연구 및 상업화 동향에 대하여 소개하고자 한다.

2. 초임계 유체의 정의와 특성

일반적으로 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 임계상태에서의 온도와 이 때의 증기압을 임계점이라고 한다. 일반적으로 기체는 임계온도 이하로 온도를 내리지 않는 한 아무리 압력을 가하여도 액화되지 않는다. 따라서 초임계 유체란 “임계 온도와 압력 이상에서 있는 유체”로 정의되며 (**그림 2**) 기존의 용매에서는 나타나지 않는 독특한 특징을 갖고 있다.⁴ 용매의 물성은 분자의 종류와 분자 사이의 거리에 따라 결정되는 분자 간 상호작용에 따라 결정된다. 따라서, 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자 간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 이에 비해 초임계 유체는 밀도를 이

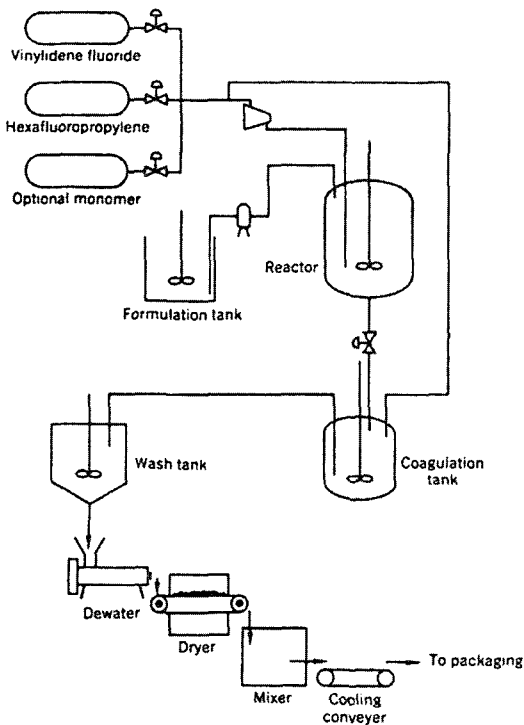


그림 1. Production of fluorocarbon elastomers.

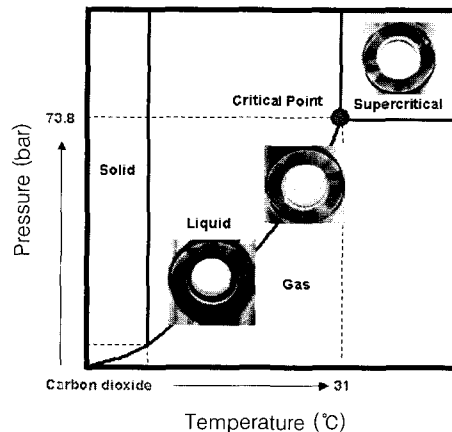


그림 2. The state of supercritical CO₂ and critical points in T-P diagram.

상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성 (용해도, entrainer 효과), 전달 물성 (점도, 확산계수, 열전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 clustering 상태를 조절할 수 있다 (그림 3). 따라서 이러한 물성 조절의 용이성을 반응과 분리 등의 공정에 이용하면 단일용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매 특성을 얻을 수 있다. 즉 압력과 온도를 변화시킴으로써 물성을 원하는 상태로 조절할 수 있다. 또한 상온에서 기체상태인 물질을 초임계 유체로 선정하는 경우에는 잔존용매의 문제를 해결할 수 있으며, 이산화탄소와 같이 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매를 사용하게 되면 무독성, 환경친화성 공정개발이 가능하다. 특히 초임계 유체에서는 밀도 변화와 용매 분자의 집단화로 인하여 독특한 성질을 띠게 된다. 용질 주위의 국부 밀도 (local density)는 일괄 밀도 (bulk density)보다 훨씬 높

다고 한다. 즉 용매 주위의 분자 수는 임계 압력 주위에서 상당히 변화한다고 알려져 있다. 즉 초임계 유체의 가장 두드러지는 특성은 solvation (clustering, local density augmentation, enhanced local composition)이라고 불리는 공간적 비동질성 (inhomogeneity in space), 시간적 파동 (fluctuation in time)이라고 할 수 있다 (그림 4). 따라서 초임계 유체는 임계점 부근에서의 물성이 적은 온도변화에도 크게 변화하기 때문에 에너지 절약공정으로의 개발도 이루어지고 있다.

3. 초임계 유체 이용기술

초임계 유체기술로 가장 먼저 상업화된 공정은 초임계 상태의 이산화탄소를 용매로 사용하여 커피 원두로부터 카페인을 제거하는 공정이다. 초임계 상태의 이산화탄소는 카페인과 같이 낮은 분자량을 갖는 비극성 물질은 잘 용해하지만 커피 향과 관계 있는 극성의 carbohydrates 또는 peptides 등은 제한적으로 용해되기 때문에 향을 그대로 커피에 남겨두고 카페인을 제거할 수 있게 한다. 초임계 추출공정에 의해 커피 원두에 포함되어 있던 0.7~3%의 카페인 함량을 0.02% 이하로 감소시킬 수 있다. 현재 초임계 이산화탄소를 이용한 decaffeinated coffee가 전 세계적으로 연간 약 100,000톤 이상이 생산되고 있다.

지금까지 초임계 유체를 이용한 고분자 중합은 dispersion, cationic, ring-opening metathesis, step-growth, and additional heterogeneous polymerizations 뿐 아니라 많은 종류의 고분자로 확장되고 있다.³ 그러나 CO₂는 이미 1968년에 free radical precipitation polymerization을 통하여 좋은 solvent임이 증명되었다.⁵ 특히 vinyl chloride, styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile, acrylic acid and vinyl acetate들은 액상 또는 초임계 상태의 CO₂에서 중합이 수행되어졌는데, 이러한 반응들은 radiation이나 자유라디칼 개시제에 의해 반응을 시작하며 형성된 고분자들은 CO₂에 용해되지 않기 때문에 생성물들이 powder나 gum의 형태로 침전되어진다. Polyethylene은 400 bar와 20~45 °C의 온도범위에서 10⁵ g/mol의 높은 분자량을 가진 고분자가 합성되었으며,⁶ 또한 alpha-olefins은 allylic hydrogen의 degradative chain transfer

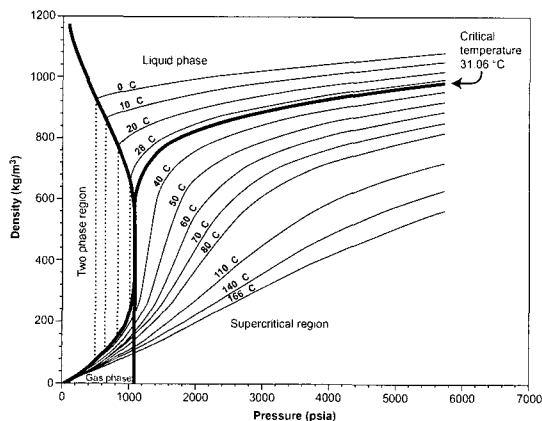


그림 3. Density versus pressure isothermals for liquid and supercritical CO₂.

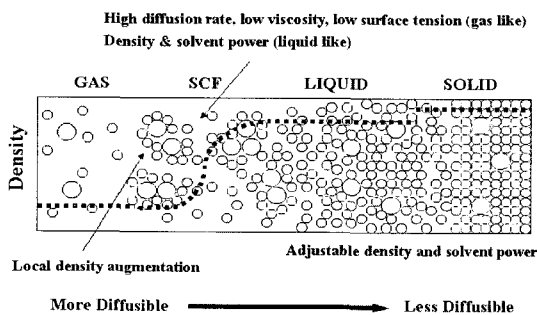


그림 4. Molecular association in supercritical CO₂.

때문에 보통의 조건에서 free radical process에 의해서 중합되어지지 않음에도 불구하고 CO₂에서 중합되어졌음이 보고되었다.⁷ 이러한 결과들은 CO₂가 매우 비활성이기 때문에 자유라디칼 고분자중합에서 사슬전이의 문제점을 해결할 수 있는 중합용매라는 것을 알려준다.

이산화탄소를 중합용매로 사용하는데 있어서 다른 장점들은 다음과 같다. 첫째는 초임계 CO₂가 많은 고분자 재료들을 가소화하고 반응물의 확산을 용이하게 할 뿐 아니라, 고분자 매트릭스로부터 빠르게 확산해서 감압에 의해 잔존용매의 문제를 해결할 수 있다는 것이다. 이러한 가소화 효과는 고분자 입자를 자라게 하고 고분자 내에 침가물을 손쉽게 넣을 수 있도록 해 준다. 둘째는 고분자로부터 남아있는 단량체, 용매, 그리고 촉매를 빠르게 확산하는 CO₂에 의하여 추출해 낼 수 있다는 것이다. 세째는 다른 분자량을 가진 고분자 혼합물을 초임계 이산화탄소의 밀도 변화에 의해 분획(fractionation)해내어 분자량 분포가 매우 좁은 여러 개의 고분자로 분류할 수 있으며, 넷째로는 초임계 건조나 발포에 의해 고분자 morphology를 조절할 수 있다는 것이다.

4. 초임계 유체를 이용한 불소고분자 중합

불소고분자는 일반적으로 유기용매에 잘 녹지 않기 때문에 이를 합성하는 데는 반응용매로서 CFC(chlorofluorocarbon)를 사용하였다. 그러나 CFC가 성층권의 오존층을 파괴하는 물질로 밝혀지면서 비엔나협약 및 몬트리올의정서에 의하여 그의 생산과 사용이 중단되었다. 따라서 CFC의 대체용제로서 물의 사용을 검토하였으나 최종 제품에 치명적인 결점이 발견되었기 때문에 포기하였다. 일반 유기용매의 화합물 내에 존재하는 수소 원자는 불소고분자의 사슬전이 물질로 작용하기 때문에 중합반응 중에 용매 내에 존재하는 수소를 취하게 되며, 따라서 자유 라디칼의 생성으로 반응 조절이 어려워지고 고분자 제품의 여러 가지 문제점을 일으킨다. 그러나 중합용매로서 이산화탄소는 수소를 함유하고 있지 않으므로 자유라디칼 반응에 대하여 불활성이다. 초임계 CO₂의 사용은 폐기물 처리문제 뿐만 아니라 물을 용매로 쓸 경우 필요로 하는 polymer isolation과 건조공정을 줄일 수 있어 에너지 절

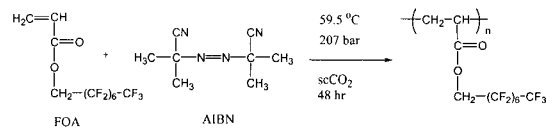


그림 5. Homopolymerization of FOA in scCO₂.

약에도 도움을 준다.

불소나 실리콘이 함유된 화합물은 이산화탄소에 잘 용해된다는 사실은 오래전부터 널리 알려져 왔다. 특히 고도로 불화된 아크릴화합물은 비교적 낮은 압력인 액체 이산화탄소에서 매우 잘 녹는다는 보고가 되면서 DeSimone 등은 1,1-dihydroperfluorooctylacrylate (FOA)같은 부분적으로 불소가 치환된 acrylate monomers를 CO₂를 사용하여 균일상 중합을 수행하였다 (그림 5).⁸ Poly[2-(N-methyl-perfluoro-octansulfonamido) ethyl acrylate], poly[2-(N-ethyl-perfluoro-octansulfonamido)ethyl acrylate], poly[2-(N-ethyl-perfluoro-octansulfonamido)ethyl methacrylate], poly(1,1-dihydroperfluorooctyl methacrylate), poly(p-perfluoroethyleneoxymethylstyrene), poly(FOA-co-styrene), poly(FOA-co-methyl methacrylate), poly(FOA-co-butyl acrylate), 그리고 poly(FOA-co-ethylene)과 같은 많은 불소가 치환된 고분자들뿐 아니라 hydrocarbon/fluorocarbon copolymer들 또한 균일하게 중합하였다. 이를 표 1과 표 2에 나타내었다. 일반적으로 자유라디칼 고분자중합에서는 압력이 증가하면 다음과 같은 작용으로 중합에 영향을 미친다: (1) 단량체 농도의 증가, (2) 개시, 전파, 종료, 그리고 사슬전이 속도의 변화, (3) 중합반응의 평형상수 변화. 결과적으로 압력이 증가하면 반응속도가 증가하고 분자량이 늘어난다. 그러나 초임계 이산화탄소에서는 압력에 따른 유체의 높은 압축성과 용해력의 변화에 의하여 기존의 액체용매에서 기대하는 것보다는 훨씬 복잡하게 전개되는 것으로 밝혀졌다.

자유라디칼 고분자중합에서 개시제로서 사용되는 AIBN의 열분해속도를 high-pressure ultraviolet spectroscopy를 사용하여 연구한 결과, CO₂에서 AIBN의 열분해 속도와 개시제의 효율은 다른 유기용매에서와 다름을 보였다. AIBN 분해 속도 상수는 벤젠과 비교할 때 CO₂에서 2.5배 낮았으며 1,1,2-trichlorotrifluoroethane과 비교해서도 약 30% 낮았는데 이는 CO₂의 낮은 유전상수에

표 1. Selected Polymerization Reactions in Supercritical Carbon Dioxide

Monomer	Phase ^a	Pressure (bar)	Temp. (°C)	<M _n > (kg/mol)	PDI ^b	Yield (%)
CF ₂ =CF ₂ (TFE)	H/P	165-350	68-180	0.6-900 ^c	1.35-1.44 ^d	13-90
CF ₂ =CFO(CF ₂)CF ₃ (PPVE)/TFE	P	90-110	35	>1000 ^e	n/a	99-100
CF ₂ =CF(CF ₃)(HFP)/TFE	P	50-100	35	>1000 ^f	n/a	3-82
CH ₂ =CF ₂ (VF ₂)	H	280-340	60	~0.6 ^g	1.05	32-35
CH ₂ =CH-C(O)O-CH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃ (FOA)	H	207	60	11-1600 ^h	n/a	65

^aPhase behavior during polymerization: H=homogeneous, P=precipitation. ^bPDI: polydispersity index of molecular weight distribution. ^cReaction condition as both telomerization and polymerization. ^dPDI refers to telomerization reaction. ^eIncorporation of PPVE in copolymer=2.9-8.6 wt%. ^fIncorporation of HFP in copolymer=11.2-13.8 wt%. ^gTelomerization reaction. ^hMolecular weights have been determined by both gel permeation chromatography (GPC) and small angle neutron scattering (SANS).

표 2. Statistical Copolymers of FOA with Vinyl Monomers. Polymerizations were Conducted at 59.4±0.1 °C and 345±0.5 bar for 48 hours in CO₂. Intrinsic Viscosities were Determined in 1,2-Trifluoroethane (Freon-113) at 30 °C

Copolymer	Feed Ratio	Incorporated	Intrinsic Viscosity (dL/g)
Poly(FOA-co-MMA)	0.47	0.57	0.10
Poly(FOA-co-styrene)	0.48	0.58	0.15
Poly(FOA-co-BA)	0.53	0.57	0.45
Poly(FOA-co-ethylene)	0.35	-	0.14

서 기인한다고 할 수 있다. 또한 개시제의 효율성은 매우 높았는데 이는 초임계 CO₂가 낮은 점도를 갖고 있어서 solvent cage효과를 무시할 수 있기 때문으로 알려졌다.⁹ 이러한 연구 결과로부터 CO₂가 자유라디칼 고분자중합을 수행하는데 훌륭한 용매임을 결론내릴 수 있다.

그림 6은 초임계 CO₂에서 tetrafluoroethylene (TFE)의 telomerization을 나타냈다. AIBN을 개시제로 사용하는 경우에는 올리고머 형태의 TFE 라디칼이 개시제나 다른 탄화수소에 사슬을 전달하는 정도가 매우 높기 때문에 일정치 않은 결과를 얻었다. 그러나 perfluorobutyl iodide는 telogen으로 사용하고 AIBN 없이 고분자 중합을 수행하였을 경우에는 훨씬 좋은 결과를 얻어내었다. **표 3**에 나타난 것처럼, 이러한 방식으로 합성된 perfluoroalkyl iodide는 분자량 조절이 가능하고 낮은 poly-

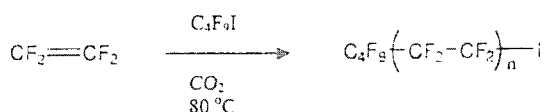


그림 6. Telomerization of TFE in supercritical CO₂.

dispersity index (PDI)를 갖는다.

Homogenous CO₂ 용액으로부터 고분자의 분리는 용이하다. 반응용기로부터 빠르게 CO₂를 배출함에 따라 RESS (rapid expansion of supercritical solution) 용액으로부터 제조되어진 고분자들은 유기용매와 같은 잔존용매가 전혀 없는 미세입자를 얻을 수 있고, TFE와 같은 반응성이 높은 단량체들은 CO₂와 함께 혼합되어 나가게 된다 (**그림 7**).

그림 8에는 불소가 함유된 결사슬을 가지고 있는 두 종류의 vinyl ethers를 초임계 CO₂에서 개

표 3. Experimental Results from the Telomerizations of TFE in Supercritical CO₂

[monomer]/[telogen]	Yield (%)	<M _n > (g/mol)	PDI
1.6	88	570	1.35
1.5	87	590	1.38
1.8	86	630	1.38
2.2	78	650	1.44

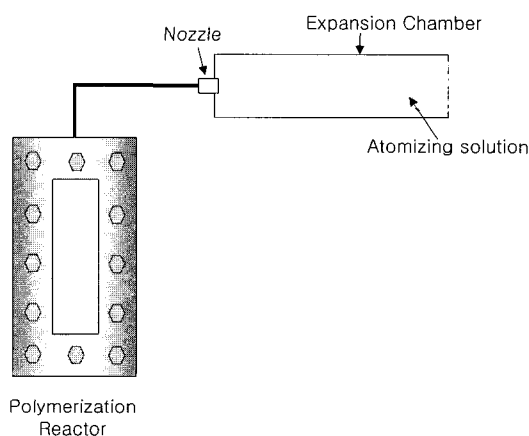


그림 7. Rapid expansion of supercritical solutions.

시제로서 ethylaluminum dichloride (Lewis acid) 를 사용하여 중합하는 반응식을 나타내었다. 중합된 고분자의 전형적인 수율은 약 40%였으며, fluorinated sulfonamide side chain을 포함하고 있는 고분자의 수평균분자량은 4,500 g/mol이고 분자량 분포 (PDI)는 1.6이었다.

그림 9에는 fluorinated oxetane, 3-methyl-3'-[(1,1-dihydroheptafluoro-butoxy)methyl] oxetane (FOx-7)의 ring-opening polymerization을 나타내었는데 개시제로서 trifluoroethanol 을 쓰고, 공개시제로서 boron trifluoride tetrahydrofuranate을 사용하여 0 °C와 289 bar의 액상 CO₂에서 균일상 중합을 수행한 것을 나타내었다. Freon-113을 용매로 중합하였을 때와 유사한 결과를 얻었으며 따라서 CO₂가 훌륭한 대체 용매임을 증명한 연구 결과이었다.

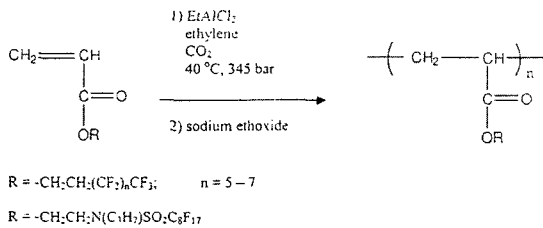


그림 8. Homogeneous polymerization of fluorinated vinyl ethers in supercritical CO₂.

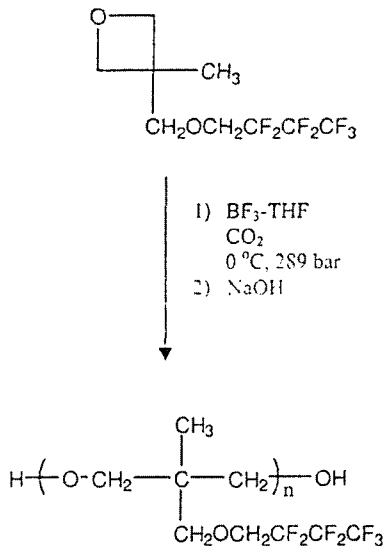


그림 9. Homogeneous cationic polymerization of FOx-7 in supercritical CO₂.

TFE를 기초로 하는 공중합체는 화학적, 열적 특성과 용융공정의 가능성으로 인하여 매우 고성능의 물질로 알려져 있다. TFE와 hexafluoropropylene (HFP), perfluoro(propyl vinyl ether) (PPVE) 또는 sulfonyl fluoride functionalized perfluoro (alkyl vinyl ether) monomer (PSEVPE) 등과 같은 화합물과의 공중합체는 수용액 상의 dispersion 또는 emulsion 중합반응에 연관된 문제를 피하기 위하여 비수용성 용매에서 합성된다. 수용액 상에서의 분산 또는 유화 중합반응은 carboxylic acid end group의 발생을 증가시키게 되어 용융공정의 단계에서 제품의 질과 기능을 망가뜨리게 된다. 이러한 사실은 불소 플라스틱의 결정화도를 변형시키기 위하여 사용하는 perfluorovinyl ether 공단량체와의 공중합체에서 잘 나타난다. 이러한 acid end group이 많이 함유된 불소 고분자는 고온에서 수화반응을 시키거나 불소화시키는 추가 단계가 필요하게 되며, 이를 생략하는 경우에는 분해, 색의 변조, HF의 방출이 일어나기 쉽다. 따라서 지금까지 이러한 acid end group을 최소화하기 위해서 CFC에서 중합을 수행하여 왔다. Fluoroolefin 라디칼의 높은 전기음성도 때문에 높은 분자량의 고분자를 얻기 위해서는 탄화수소 용매를 사용할 수 없었다. 탄화수소 용매에서의 중합반응에서는 용매로의 사슬 이동이 많이 일어나기 때문에 고분자의 분자량이 제한적일 수밖에 없다. Perfluorocarbon이나 hydrofluorocarbon 용매를 사용하는 것이 제안되었지만 이들은 일반적으로 매우 비싸다. 더욱이 TFE는 매우 다루기 어려운 물질이기 때문에 지금까지는 HCl과 공비 혼합물로 저장하여 왔다. CO₂와 TFE를 함께 저장하면 불균일화 반응 (dispersion)이나 자동 고분자 반응 (auto-polymerization)과 같은 원하지 않는 여러 가지 위험을 피할 수 있다.

초임계 CO₂에서 침전중합은 TFE와 perfluoro(propyl vinyl ether) (PPVE) 그리고 TFE와 hexafluoropropylene (HEP)의 공중합 반응에 대하여 보고되어 있다. 두 공중합 반응 모두 bis(perfluoro-2-propoxy propionyl)peroxide를 자유라디칼 개시제로서 사용하였으며, **표 1**에서 보는 바와 같이 82% 또는 100% 까지 높은 수율의 공중합체를 생성할 수 있었다. 이런 CO₂-based system을 사용할 경우, CO₂와 fluoroolefin compound로부터 유도되어진 electrophilic monomer 사이에서 사슬전

이가 일어나지 않으며, 수용액 공정에서 형성될 수 있는 carboxylic acid와 acid fluoride end group은 관찰되지 않는다.

5. 상업화 동향

1990년 이래 물과 chlorofluorocarbons을 대체하여 fluoromonomer polymerization solvent로서 초임계 CO₂를 사용하는 새로운 기술이 미국의 DuPont사의 지원 하에 University of North Carolina-Chapel Hill 화학/화공과 교수인 Joseph M. DeSimone과 그의 학생들에 의하여 연구되어져 왔다. 또한 1999년 이후 DuPont사는 Delaware주 Wilmington시에 있는 연구소인 DuPont Experiment Station에 설치된 2백만달러 짜리 Bench-scale 장치에서 불소고분자 제조시험을 수행하여 왔다. 2000년 말에 DuPont사는 연산 2,500,000톤의 생산규모를 갖는 용융가공성 불소고분자 개발 및 생산 공장을 4천만 달러의 예산을 투입하여 North Carolina주의 Fayetteville에 Pilot Plant를 건설하였다. 현재 fluorinated ethylene propylene (FEP)와 perfluoroalkoxy resin (PFA)의 생산 실험이 진행 중에 있으며, 상용화 공장을 건설하기 전까지 2~3년간 이 기술을 demonstration할 계획이다. 이 공정은 초임계 이산화탄소를 반응용매로 응용한 신공법이다. 이 공정이 성공할 경우에는 향후 7년간 2억7천5백만 달러를 투자, 전 세계를 공급 대상으로 하는 불소고분자 및 불소고분자 제조용 단량체 생산 공장을 설립할 예정이다. North Carolina 관계자들이 현안의 경제 장려 법안 (economic incentive legislation)을 통과시키면 공장은 Fayetteville에 지어질 것이라고 기대하고 있고 2006년에 가동될 것이다. DuPont사의 Fayetteville 공장에서는 (Bladen군의 시 북쪽에 위치함) 자동차 유리에 이용되는 Butacite polyvinyl butyral protective laminates를 생산하며 가성소다 생산에 이용되는 Nafion polymer membrane을 생산하고 있다. 여기에는 515명의 근로자가 고용되어 있다. DuPont사는 이 초임계 유체를 이용한 불소고분자 및 불소 단량체 생산을 전세계적인 수요에 맞도록 scale up하기를 원하고 있으나 North Carolina 주에 이 단위 공장을 설립하는 허가를 아직 받지 못한 상태이다.

이 신기술의 개발로 DuPont사는 불소고분자 제품에 대하여 독특한 성질을 갖는 새로운 등급의 계

품을 추가하게 될 것이다. 이 기술은 기존공정보다 더 효율적이고 유동적이며 경제적으로 유리한 공정을 보장해 줄 것이라고 한다. 초기 생산품은 통신 케이블과 반도체, 그리고 다른 응용분야에 사용될 빠르게 성장하고 있는 fluorinated ethylene-propylene과 perfluoroalkoxy resins들로 알려져 있다. 또한 polytetrafluoroethylene를 포함한 다른 생산물들도 이 새로운 기술로서 만들어질 수 있다고 한다. DuPont사의 Teflon FEP는 우수한 절연성, 난연성, 경량성 때문에 케이블의 절연체로 널리 사용되고 있다. 초임계 이산화탄소를 기초로 한 이 신기술은 특수 등급과 경제성에 밝은 전망을 갖게 한다.

6. 결 론

불소고분자 및 불소유도체 고분자들은 뛰어난 내화학적, 열안정성으로 인하여 현재 응용되는 분야 외에도 새로운 적용분야를 개발함으로써 지속적인 발전을 해오고 있다. 본 고에서는 우수하고 환경친화적인 용매인 초임계 이산화탄소를 도입하여 불소고분자의 합성 또는 불소고분자 공정에 응용하는 것을 소개하였다. 국내에서도 빠른 시일에 초임계 유체기술의 이용으로 경제적이면서 새로운 청정 불소고분자 생산 공정이 개발되기를 기대한다.

참 고 문 헌

1. J. George Drobny, "Technology of Fluoropolymers", p. 2, CRC Press LLC, New York, 2001.
2. M. M. Lynn, "Fluorocarbon Elastomers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by J. I. Kroschwitz, vol. 7, p. 257, John Wiley & Sons, New York, 1987.
3. M. A. Quadir and J. M. DeSimone, "Solvent-Free Polymerizations and Processes", eds. by T. E. Long and M. O. Hunt, ACS 713, p. 156, American Chemical Society, 1998.
4. T. Clifford, "Fundamentals of Supercritical Fluids", Oxford university Press, Oxford, 1999.
5. Sumitomo, French Patent 1,524,533 (1968).
6. M. Hagiwara, H. Mitsui, S. Machi, and T. Kagiya, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 603 (1968).
7. R. E. Terry, A. Zaid, C. Angelos, and D. L. Whitman, *Energy Prog.*, **8**, 48 (1988).
8. J. M. DeSimone, Z. Guan, and C. S. Elsbernd, *Science*, **257**, 945 (1992).
9. Z. Guan, J. R. Combes, Y. Z. Menciloglu, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **26**, 2663 (1993).