

# 직접불소화를 이용한 고분자 표면처리 기술

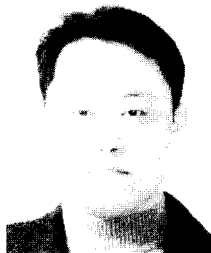
이 병 기 · 노 재 성 · 김 흥 곤

## 1. 서 론

PTFE, PVDF 등 불소를 함유하는 유기고분자는 유사한 골격의 탄화수소계 고분자에 비해 대체로 소수성이 크고, 열적 안정성, 내구성이 좋으며, 표면이 비접착성을 띄는 특징을 보인다. 또 유기용매에 대한 불용성도 큰 편이어서 화학적 안정성이 큰 반면, 용매에 용해시켜 사용하기 어려운 단점이 있다. 일반적으로 불소계 고분자의 가격은 탄화수소계 고분자보다 비싸다. 상대적으로 값이 싼 탄화수소계 고분자의 표면을 불소화시켜 불소고분자 피막을 만든다면 기본 골격과 물성은 유지하되 표면은 기능적으로 불소고분자와 유사한 새로운 고분자 소재를 만들 수 있다는 기대를 해 볼 만하다.

일반적으로 고분자의 표면특성은 bulk 특성같이 구성원소 간에 작용되는 요소뿐만 아니라 free surface라는 독특한 환경에서 나타나는 상호작용의 중

합적인 결과에 의해 결정된다. 따라서 그 표면에 새로운 기능기가 도입되면 상호작용력에 변화가 생기고 소재의 표면특성이 변한다. 고분자 표면을 불소화하면 정말 소수성이 증가하고 화학적 내구성, 표면 비접착성이 증가하는가? 본 고에서는 소재의 표면 불소화처리 기술을 소개하고, 유기고분자, 특히 범용수지를 대변하는 polyolefin계 고분자의 표



**이병기**  
 1992 충남대학교 공업화학교육과 (학사)  
 1996 충남대학교 공업화학과 (석사)  
 2001 충남대학교 공업화학과 (박사)  
 2001~ 현재 충남대학교 정밀공업화학과 강사



**노재성**  
 1981 충남대학교 화학공학과(박사)  
 1982~ 1983 독일 Dortmund 대학 방문교수  
 1996~ 1997 한국공업화학회 부회장  
 1997~ 2001 한국폐기물학회 대전 충남지역회 지역회장  
 1998~ 2000 한국공업화학회 불소화학분과회 분과회장  
 1979~ 현재 충남대학교 화학공학과/정밀공업화학과 교수



**김흥곤**  
 1980 서울대학교 화학공학과 (학사)  
 1982 서울대학교 화학공학과 (석사)  
 1982~ 1985 한국과학기술원 반응공학실 연구원  
 1991 미국 Auburn Univ. 화학공학과 (박사)  
 1991~ 현재 KIST CFC대체연구센터 선임/책임연구원

### Surface Treatment of Polymers Using Direct Fluorination

충남대학교 정밀공업화학과 (Byoung-Ky Lee and Jae-Seong Rho, Dept. of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

한국과학기술연구원 환경·공정연구부 (Honggon Kim, Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea)

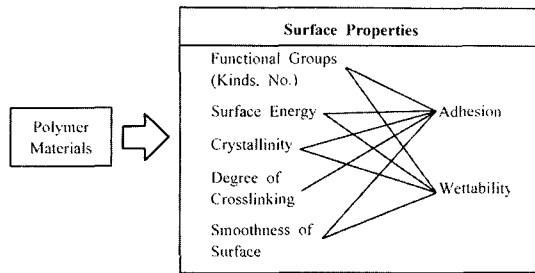


그림 1. 고분자 표면특성과 적응성 관계.

면 불소화처리 효과와 그 기술의 응용에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 고분자 표면의 불소화 기술

### 2.1 고분자 재료의 표면개질

고분자의 표면을 변화시켜 소재의 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리 또는 표면개질은 오래 전부터 연구되어 왔다. 그림 1과 같이 고분자 표면의 구조, 관능기 (-OH, >C=O, -OSO<sub>3</sub>H 등) 종류와 수, 표면에너지, 결정성, 가교도 등을 변화시키면 표면의 접착성, 염색성, 적심성, 투과성, 용해안정성, 내후성, 전기전도성 등의 표면물성을 변화시킬 수 있으며 그에 따라 적용범위를 바꿀 수 있다.<sup>1-5</sup>

표 1. 고분자 표면의 개질기술

개질기술	기술 내용	장점	단점
화학적 개질	·약품, 용매를 사용하여 WBL* 제거, 팽윤, 표면에칭 유도 ·표면의 halogenation, etching, oxidation에 적용	·장비투자비 저렴함	·독성 약품 사용 ·환경오염 유발
광화학적 개질	·X-ray, $\gamma$ -ray, 전자빔 등의 이온화 radiation 조사로 표면반응 유도 ·자외선, 가시광선을 이용한 Photo-radiation으로 표면반응 유도	·표면 그래프트 중합에 적합	·Radiation을 위한 고에너지 필요
물리적 개질	·진공 하에 corona discharge, plasma, 전자빔, 이온빔 등 고에너지 원자, 분자, 이온을 이용하여 표면산화 반응 유도	·가스 종류로 개질 조절 ·전체 표면이 균일하게 개질됨 ·화학적분해의 표면잔류 없음	·높은 고진공 운전비 ·복잡한 공정 ·플라즈마와 표면 상호 작용에 대한 이해 부족 ·표면 WBL에 생성된 친수성이 쉽게 소멸됨
화염 이용법	·고온 불꽃을 이용하여 plastic 성형품, sheet, film의 표면처리	·표면에 산소를 함유한 관능기 생성으로 접착성을 향상시킴	·가연성 유기소재 사용이 어려움 ·공기/가스 공급비 조절이 어려움
오존 이용법	·오존이 확산을 통해 표면에 침투 ·산화에 의한 접착력 향상 ·오존과 적외선을 함께 조사하여 표면처리 효과 증대	·공해문제가 심한 종래의 화학처리법 대체 ·복잡한 형상의 미세한 공간 표면처리 가능	·긴 처리시간 ·인체에 유해한 오존 이용

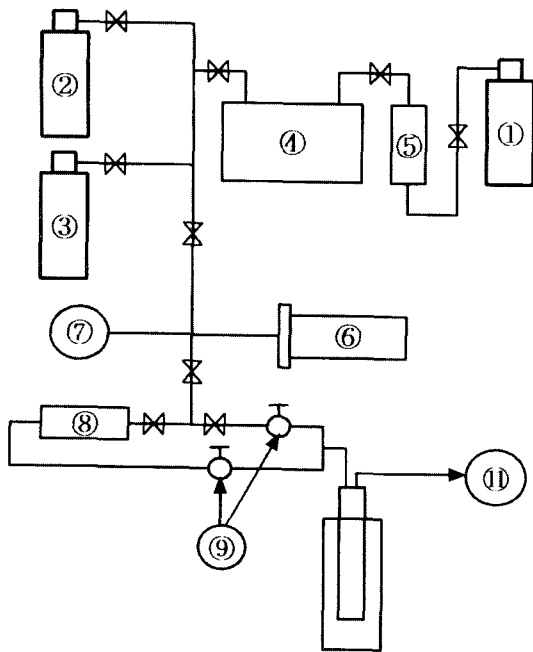
\* WBL : weak boundary layer.

고분자 재료를 해당분야에 응용할 수 있도록 표면특성을 개질하기 위해서는 표면을 활성화시키고 적절한 표면기능을 부여해야 한다. 고분자의 표면을 활성화시키는 방법은 크게 화학적 처리법, 광화학적 처리법, 물리적 처리법으로 분류할 수 있다.<sup>6-16</sup> 각 방법의 장단점을 표 1에 비교하였다.

### 2.2 고분자 표면의 불소화개질

#### 2.2.1 고분자 불소화개질 특징

불소 (F<sub>2</sub>)는 상온에서도 반응성이 매우 커서 대부분의 원소나 무기·유기재료를 쉽게 불소화한다. 고분자의 직접불소화 (direct fluorination)는 불소 가스를 재료의 표면에 직접 흘려 표면에 불소원소를 삽입 혹은 수소와 치환시켜서 표면성질을 변화시키는 방법으로 건식 화학적 표면처리법의 일종이라 할 수 있다.<sup>16,17</sup> 고분자 표면의 불소화개질은 분자수준에서 이루어지므로 개질된 박막의 두께는 0.01~10  $\mu$ m 정도로, 이에 따라 고분자 bulk의 특성은 변화시키지 않고 표면특성만을 변화시킬 수 있는 기술로 평가되고 있다. 직접불소화는 ① 대부분의 고분자 재료 표면처리에 응용이 가능하고, ② 상온 또는 그 이하 온도의 상압보다 낮은 압력에서 처리하는 기술로 그림 2와 같이 장치가 간단하며, ③ 오존 처리법과 유사하게 불소가스의 표면확산에 의해 반응이 진행되므로 소재의 형태가 복잡한 경우에도 표면처리가 가능하며, ④ 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제, 촉매 또는 별도의 에너지가 필



- ① F<sub>2</sub> gas cylinder    ② N<sub>2</sub> gas cylinder    ③ O<sub>2</sub> gas cylinder
- ④ buffer tank        ⑤ HF absorber (NaF pellet)    ⑥ reactor
- ⑦ pressure gauge    ⑧ F<sub>2</sub> absorber (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)    ⑨ glass cock
- ⑩ liquid nitrogen    ⑪ rotary vacuum pump

그림 2. 불소화 반응장치 개략도.

요하지 않으므로 경제적이다. 그러나 불소가스의 독성이 강하고 반응성이 매우 크기 때문에 반응장치의 재질선정과 장치운전 시에 세심한 주의가 요구된다. 최근에는 안전한 불소화 장치의 개발과 표면처리 후 발생하는 유독가스의 제거기술이 향상되어 작업안전성과 환경오염 문제가 많이 해소되었다.

### 2.2.2 불소화 반응 메카니즘

직접불소화에 의한 고분자 표면의 불소화반응 메카니즘은 표 2와 같은 자유라디칼 반응에 의해 진행되는 것으로 보고 있다.<sup>18</sup> 직접불소화에서는 촉매 혹은 에너지를 사용하지 않더라도 불소분자의 반응성에 의해 C-C 결합에 자유라디칼이 형성되면서 반응이 쉽게 개시되고 수소와 불소의 치환이 반복적으로 일어나면서 표면 불소화반응이 진행된다. 수소와의 치환반응은 대단한 발열반응으로 반응열이 다음 단계의 반응을 활성화시키므로 표면개질 반응은 연쇄적으로 진행된다. 고분자 표면의 불소화는 자유라디칼의 재고분자화나 가교에 의해 종료되며, 과도하게 반응이 진행되는 경우는 C-C 골격이 분해되어 종료한다. 따라서 반응속도를 조

절하고 C-C 결합의 분해를 막기 위해 반응온도를 매우 낮추거나 불소에 질소, 헬륨과 같은 비활성가스를 혼합하여 불소의 분압을 낮춰 사용하는 방법이 제안되어 있다.

직접불소화에는 불소를 단독으로 사용하거나 혹은 불소와 비활성가스를 혼합하여 표면개질하는 fluorination 방법과 불소와 산소의 혼합가스를 사용하여 표면개질하는 oxyfluorination 방법이 있다. Oxyfluorination에서는 불소의 반응성에 의해 생성된 탄소 라디칼에 산소가 반응하여 표면에 산성불화기 (acid fluoride group, -COF)와 >C=O, -COOH 등이 생성되는데, -COF 함량은 그림 3과 같이 산소함량에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>20,21</sup> 그러나 표면에 생성된 -COF는 불안정하여 대기 중의 수분과 접촉하면 가수분해 하여서 서서히 acid group (-COOH)으로 변환한다.<sup>22</sup> 대체로 oxyfluorination에서 불소화되는 피막두께는 동일한 조건에서의 fluorination보다 얇은 것으로 나타

표 2. 추정되는 유기고분자의 불소화반응 메카니즘<sup>19</sup>

Step	Reaction	$\Delta H$ (Kcal/mol)
Initiation	$F_2 \rightarrow 2 F \cdot$	+37.5
	$>CH_2 + F_2 \rightarrow >CH \cdot + HF + F \cdot$	+4.1
Propagation	$>CH_2 + F \cdot \rightarrow >CH \cdot + HF$	-34.0
	$>CH \cdot + F_2 \rightarrow >CHF + F \cdot$	-68.0
Termination	$2 F \cdot \rightarrow F_2$	-37.5
	$>CH \cdot + F \cdot \rightarrow >CHF$	-107
	$2 >CH \cdot \rightarrow >CH-CH<$ (polymerization)	
	$-C-C-C- \rightarrow n[-C-]$ (fragmentation, charring)	

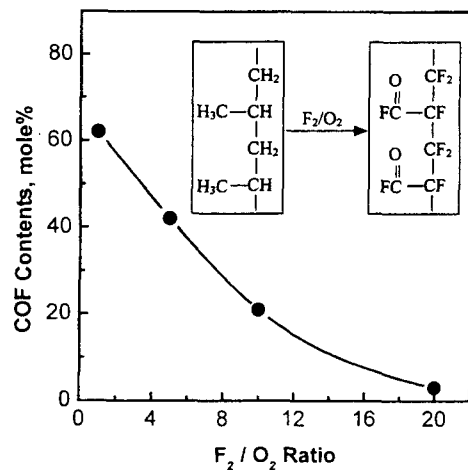


그림 3. Polypropylene의 oxyfluorination에서 도입된 산소함량과 표면에 생성된 -COF 양의 관계.<sup>22</sup>

나 산소가 불소화 반응속도를 저해하는 것으로 이해된다. 불소에 산소를 혼합하여 사용하는 방법 이외에도 SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> 등을 혼합하여 사용함으로써 기능기를 도입시키는 방법도 있으나 아직은 그 효과와 응용에 대한 결과가 많지 않다.<sup>23</sup>

### 2.2.3 불소화 반응속도

고분자 표면의 불소화반응은 F<sub>2</sub>와 고분자 표면의 -CH<sub>2</sub>- 간의 반응에 의해 -CFH- 또는 최종적으로 -CF<sub>2</sub>-를 형성하는 반응으로, 그 반응속도는 F<sub>2</sub>가 고분자 표피층에서 확산을 통해 내부로 침투하는 속도와 F<sub>2</sub>의 화학적 반응속도에 의해 결정된다. 일반적으로 불소와 -CH<sub>2</sub>- 간의 반응은 빠르게 일어나며, 반응이 진행되면서 많은 열이 발생하여 반응을 더욱 가속시키므로 화학적 반응속도는 매우 빠르다. 화학적 반응속도는 고분자 표면에 공급되는 불소가스의 농도와 공급속도에 의해 조절될 수 있다. 불소가스가 충분히 공급될 때 화학적 반응속도 (R<sub>c</sub>)는 그림 4와 같이 불소가스의 압력 (P[F<sub>2</sub>])에 비례하며 다음과 같은 일차식으로 표현할 수 있음이 밝혀졌다.<sup>24</sup>

$$R_c = kP[F_2] \quad (1)$$

이에 비해 F<sub>2</sub>가 이미 불소화된 표피층을 확산침투하는 속도는 표피층의 두께에 반비례한다. 따라서 전체적인 불소화 반응속도는 그림 5와 같이 초기에는 빠르게 증가하다가 표면의 -CH<sub>2</sub>- 층이 불소화된 이후에는 시간이 경과함에 따라 점차 느려진다. 즉 고분자 표면이 불소화되는 속도는 이미

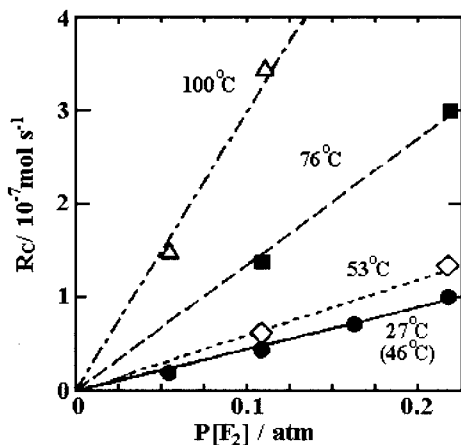


그림 4. Polyethylene의 직접불소화에서 화학적 반응속도와 F<sub>2</sub> 분압의 관계.<sup>24</sup>

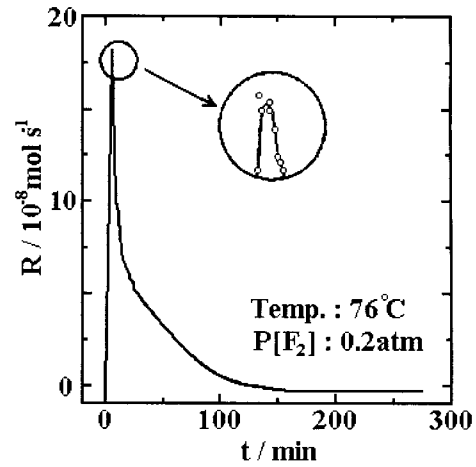


그림 5. Polyethylene film의 불소화 반응속도 변화.<sup>24</sup>

불소화된 피막을 통한 불소가스의 확산속도에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 반응온도가 매우 낮은 경우는 화학적 반응속도가 율속단계이며 반응온도가 높은 경우는 불소가 표층을 침투하는 확산속도가 율속단계로 이해되고 있다. 결국, 고분자 표면의 불소화 정도는 불소의 분압, 반응온도, 반응시간, 첨가된 가스의 종류에 의해 결정된다.

## 3. 고분자 표면 불소화개질 효과

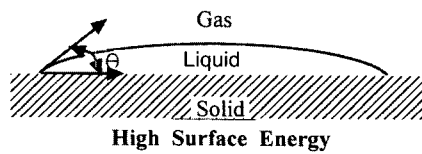
불소 혼합가스의 조성과 불소화 반응조건에 따라 불소화된 고분자 표피층의 화학적 조성도와 두께가 변하며, 이에 따라 표면특성의 변화와 그 정도가 결정된다.

### 3.1 친수성과 소수성

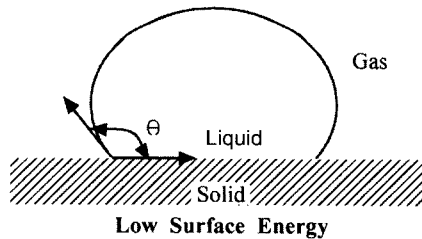
일반적으로 polyolefin계 고분자 표면은 표면장력이 낮고 소수성을 띄어서 물에 의한 젖음성, 인쇄성, 코팅성, 접착성 등이 나쁘다.<sup>25-27</sup> 평평한 고분자 표면 위에 놓인 액체방울의 접촉각을 측정하면 표면의 친수성, 소수성을 비교할 수 있다. 물방울의 경우 그림 6과 같이 낮은 접촉각을 이루면 표면이 친수성이며 젖음성과 표면장력이 크고 표면에너지가 높음을 의미하며, 높은 접촉각을 이루면 소수성이며 젖음성과 표면장력이 작고 표면에너지가 낮음을 의미한다.<sup>28</sup> 실제의 고분자 표면은 표면거칠기의 차이, swelling 정도, 표면의 화학적 불균질성 때문에 접촉각이 일정하게 측정되지 않는으나 그 편차가 그다지 크지 않으므로 불소화 개질효과

는 구분할 수 있다. 고분자 표면은 불소처리 정도에 따라 친수성, 소수성이 변한다. **그림 7**의 예에서 보듯 불소화 정도가 낮을 경우, 즉 표면  $-CH_2-$ 의 일부분만이 불소화되어 표면에  $-CH_2-$ ,  $-CHF-$ ,  $-CF_2-$ 이 상존하는 경우는 친수성이 증가하나, 불소화가 더 진행되면서, 즉 표면에 perfluoro group ( $-CF_2-$ )이 많아지면서 소수성이 증가한다.

고분자 표면을 oxyfluorination으로 처리하면  $-COF$ ,  $>C=O$ ,  $-COOH$  등의 극성기가 도입되면서 표면장력과 물에 대한 젖음성이 크게 향상된다. 또 불소화 진행 중에 부분적으로 불소화된 고분자 사슬이 생성되어 표면가교결합 함으로써 친수성기가

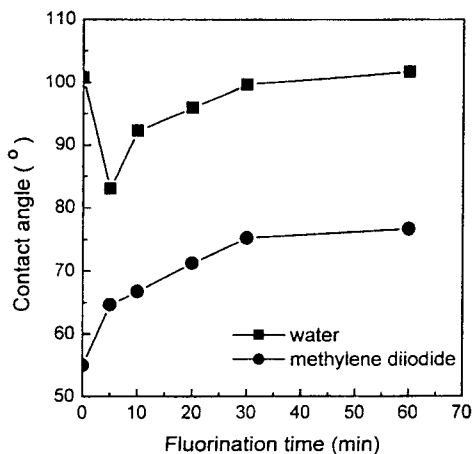


(a) hydrophilic surface of solid



(b) hydrophobic surface of solid

**그림 6.** 고체 표면에서의 액적의 접촉각 ( $\theta$ ).



**그림 7.** 불소처리 정도에 따른 polyethylene 표면 접촉각 변화.

안정화되어 corona discharge를 이용한 물리적 처리의 경우보다 훨씬 오래 동안 친수성이 유지된다.<sup>29</sup>

### 3.2 Barrier 효과

액체 살충제와 제초제의 포장에 이용되는 high density polyethylene (HDPE) 용기의 표면을 불소로 처리하면 **표 3**에 예시한 것과 같이 유기용매 투과정도가 감소한다.<sup>30</sup> 이와 유사하게 polyolefin계 필름들을 불소로 처리하면 **표 4**와 같이 산소가 투과하는 정도가 현저하게 감소한다. 표면을 불소 처리한 polyolefin계 고분자는 처리하지 않은 고분자에 비해 barrier 효과가 향상됨을 알 수 있다.<sup>31</sup>

고분자의 표면불소화가 탄화수소계 화합물의 투과에 대한 barrier 효과를 보이는 이유는 다음과 같이 이해되고 있다. 첫째, 앞에서 본 것과 같이 표면불소화는  $-CHF-$ 기를 생성시켜 표면에너지를 높여서 물에 대한 젖음성을 높이고 비극성 또는 극성이 낮은 탄화수소계 용액의 고분자에 대한 용해도를 낮춘다. 둘째, 표면의  $-CH_2-$ 가  $-CF_2-$ 로 전환되면서 표층의 자유부피가 감소하고, 불소화로 고분자 끝단의 가교결합을 유도하여 탄화수소계 용액이 침투할 수 있는 여지, 즉 용해도를 감

**표 3.** 표면을 불소처리한 HDPE 용기에 보관한 곡류저장용 방부제의 투과 손실<sup>30</sup>

Product	Mass loss (%) <sup>a</sup>		Decrease of Mass loss (%)	Container Appearance <sup>b</sup>	
	Untreated	Fluorinated		Untreated	Fluorinate
Alachlor	21.50	0.39	98.2	NP	NP
Bromoxynil	2.62	0.25	90.5	SP	NP
Chlorpyrifos	19.79	0.52	97.4	SP	NP
Lorsban	18.02	0.73	95.9	NP	NP
Synthetic pyrethroids	55.90	1.57	97.2	SP	NP
Trifluralin	20.89	1.13	94.6	SP	NP
Wenner	0.90	0.06	93.3	NP	NP

<sup>a</sup> Results obtained at 50 °C after 28 days.

<sup>b</sup> NP = no paneling, SP = severe paneling.

**표 4.** 표면을 불소처리한 Polyolefin Film의 산소 투과도<sup>31</sup>

Plastic Film	Film Thickness (μm)	Permeation (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> per 24h)		Permeability Decrease (%)
		Untreated	Fluorinated	
LDPE	70	8273	174	98
HDPE	100	928	117	87
PP	40	3352	185	94
PS	60	3000	300	90
PET	20	188	10	95

소시키고 용액에 의해 표층이 팽윤되는 현상을 방지한다. 셋째, 불소가 가소제를 고정시켜 고분자의 노후화를 지연시킨다.<sup>21,32</sup>

Oxyfluorination으로 표면처리한 고분자는 비극성 탄화수소에 대해서 우수한 barrier 효과를 보이지만 장기간 barrier 효과를 유지하지는 못한다. 또한 알콜, 계면활성제 등의 극성화합물을 함유하는 탄화수소계 용매에 대해서는 오히려 barrier 효과가 떨어진다.<sup>23</sup>

### 3.3 접착성

Polyolefin 고분자 표면을 불소처리하면 표면구조와 친수성이 변하며 이와 함께 접착성도 변한다. 접착력이 매우 낮은 HDPE와 polypropylene(PP) 표면을 불소로 처리한 경우(fluorination)와 불소와 산소의 혼합가스로 처리한 경우(oxyfluorination)의 표면접착성 변화를 여러가지 polyester resin의 접착력으로 비교하여 보면 fluorination보다 oxyfluorination에 의해 접착성이 많이 개선됨을 알 수 있다 (표 5).<sup>33</sup>

표면불소화에 의한 접착성 향상은 표면 가교결합과 표면 microetching에 의한 것으로 이해된다. 즉, 표면에 노출된 올리고머를 가교결합시켜 weak boundary layer를 제거하고, 첨가제를 안정화시키며, microetching으로 표면에 홈을 내어 기계적으로 맞물리게 하고 접착면적을 넓히기 때문이다. Oxy-fluorination에 의한 접착성의 향상은 이외에도 carbonyl group 생성에 의한 극성-극성 상호작용과 covalent bond의 형성에도 기인하는 것으로 이해되고 있다.<sup>21,23,28,33</sup>

Polyethylene 표면의 극성용매에 대한 표면장력은 비극성용매에 대한 표면장력에 비해 매우 작다. 표면을 불소화하면 불소화 시간이 짧은 경우에는 -CFH- 기가 주로 생성되면서 극성 표면장력 성분이 증가하여 물에 대한 접촉각이 감소하고 젖음성이 향상된다. 그러나 불소화 시간이 길어지면 per-

fluoro 기가 많아지면서 극성 표면장력은 감소하며 젖음성도 낮아진다. 이에 비해 비극성 용매에 대한 표면장력은 불소화가 진행됨에 따라 꾸준히 감소하며, 따라서 전체 표면장력은 감소하는 것으로 나타난다. 물에 대한 젖음성이 낮아질 정도로 불소화가 진행된 경우에 표면장력은 감소하지만 접착특성은 향상되어서 접착성과 젖음성, 표면장력 사이의 관계는 그다지 없는 것으로 나타나 있다.

### 3.4 기체분리특성

혼합기체 분리용 고분자 막은 기체분리성능이 좋으면 투과도가 낮고, 투과도가 높으면 기체분리성능이 낮아지는 상호 연관된 문제점을 갖고 있다. 불소로 표면처리한 LDPE, HDPE, PP, PS, PET, PSF(polysulfone), PPO, PMP composite, PVTMS 등의 고분자 분리막은 He, H<sub>2</sub> 등의 단원자 또는 이원자 가스와 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등의 다원자 가스의 분리에서 다원자 가스의 투과도를 현격히 낮춘 단원자 또는 이원자 가스의 분리성능을 높이는 효과를 보인다. 그 외에도 O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, He-N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>의 분리에서는 선택적 분리능력이 수배에서 수십배 향상된다.<sup>21</sup>

### 3.5 마찰력

고분자 피막을 불소화하면 정지마찰력과 운동마찰력을 감소시켜 고분자가 마찰에 의해 손상되는 것을 막는 효과가 있다. 불소화에 의해 표면 마찰력이 감소하는 현상은 ethylene-propylene, acrylonitrile-butadiene, vinylidene fluoride-hexafluoropropylene, tetrafluoroethylene-propylene, isopropylene-isobutylene, ethylene-methylacrylate 등의 공중합체와 polychlorobutadiene chlorosulfonated PE의 예에서 볼 수 있다.<sup>21</sup>

### 3.6 인장강도

불소로 표면처리한 polyethylene 필름을 알루미늄 판에 epoxy로 접착시켜 composite를 만든 경우는 불소처리하지 않은 필름을 접착시킨 composite보다 인장강도가 5배 이상 증가한 결과가 있다. 이는 불소처리에 의해 polyethylene 표면의 접착제와의 젖음성이 향상되고 동시에 polyethylene 표면에 PTFE와 유사한 피막이 형성되면서 weak boundary layer가 제거되었기 때문이라고 보고 있다. 이와 같이 polyolefin계 고분자 표면을 불소화하여 타 소재와의 composite 충전제로 사용하면 소재의 인장강도가 두드러지게 향상된다.<sup>23</sup>

표 5. HDPE와 PP 고분자의 표면을 불소처리한 경우의 표면 접착성<sup>33</sup>

Polyester Resin	Lap Shear Strength (MPa)		
	Fluorinated HDPE	Oxyfluorinated HDPE	Oxyfluorinated PP
NCS Crystic 392	6.1	9.9	12.5
NCS Crystic 600	3.5	10.4	12.5
Dion 9100	10.9	11.6	12.0
NCS N7384	4.6	10.4	12.3

## 4. 표면불소화 기술의 응용

### 4.1 고분자 표면불소화의 응용분야

현재까지 polyolefin계 고분자 표면의 불소화는 비극성 탄화수소계 용매 및 기체의 투과율을 낮추는 polyolefin의 barrier 효과에 대한 연구와 표면의 접착특성을 증가시키는 연구에 초점이 맞춰져 있다.<sup>28-32</sup> Barrier 효과는 미국과 유럽 자동차의 HDPE로 된 plastic fuel tank (PFT)의 내부표면을 불소화하여 연료의 투과손실을 막고 대기오염을 방지하는 데에 활용되고 있다. 또 극성이 낮은 유기용제나 페인트, 광택제의 용기를 깨지기 쉬운 유리에서 내피를 불소처리한 plastic 용기로 대체하여 운반과 취급이 용이하게 하고 있다. 음식물 포장에도 적용하는 연구가 진행되고 있으나 선택적인 냄새 제거문제, 불소처리된 표면이 산소와 접촉하면서 점차 -COF 기를 형성한 후 수분에 의해 -COOH로 변환하면서 유해한 HF를 배출하는 문제의 해결이 어려워 아직 실용화되지 않고 있다. 혼합기체 분리용 고분자 막을 불소처리하면 선택적 분리능력이 향상되는 것으로 밝혀져서 상업적으로 활용되고 있다. 반면에 액체의 선택적 분리에서는 아직까지 그다지 뚜렷한 결과가 없어서 미지의 연구분야로 남아 있다.

불소개질로 접착특성이 향상되는 효과는 상업적으로 널리 활용되고 있다. 특히 자동차용 플라스틱 소재에 대한 페인트의 접착력, 자동차 타이어 제조에 들어가는 polyester 실, 섬유와 고무 사이의 접착력, 성형된 thermoplastic 용기 표면의 코팅제에 대한 접착력과 소재표면 보호를 위한 필름 피복제의 접착력 향상에 활용되고 있고, fiber-reinforced composite 소재 간의 결합력을 높여 강도를 향상시키는 데에 활용되고 있다.<sup>21</sup>

Ultrahigh-molecular-weight polyethylene 입자를 불소처리하여 페인트나 composite의 충전제로 사용하면 막 표면의 마찰력이 감소하고 굽히고 뺄 때 대한 저항성이 향상된다. 이것은 스키 바닥 소재로도 사용된다. 이와 반대로 butyl, halobutyl 또는 isoprene 고무를 불소처리하여 작은 의료용 기구 등에 적용하면 기구가 미끄러지지 않으며 취급하기 쉬워진다. 표면이 불소처리된 고분자는 빛과 IR에 대한 굴절율이 낮아지고 빛 투과도가 높아지므로 광학용 소재로 사용되고, UV 투과 방지용 코팅제로도 사용된다. Polyolefin 용기, 특히

HDPE 용기 내부를 불소처리하면 화학적 내성이 강화되어 용기 벽으로부터 고분자 입자가 떨어져 나오는 현상이 방지되므로 고순도 산성 화학물질 보관용기로 사용되고 있다.<sup>21,23</sup>

### 4.2 고분자 표면의 불소화 기법

고분자의 표면불소화 기술은 불소 (F<sub>2</sub>)를 접촉시키는 시기에 따라 후처리 (post-treatment)와 동시처리 (*in situ* treatment)로 구분되는데, 기술적 용이도, 적용성, 경제성이 다르고 제품의 성질도 다르게 결정된다. 후처리 기술은 이미 성형된 소재의 표면을 상압 이하의 불소 또는 불소 혼합가스로 처리하는 방법으로 다양한 형태의 소재를 불소화할 수 있다. 그러나 별도의 불소화 장비가 필요하고 운전비용이 높아 소량생산에 적합하다. 이 기술은 이미 고분자 필름의 잉크, 접착제, 코팅제에 대한 접착성 향상, 고분자 composite 충전제 간의 결합성 향상, 자동차 연료탱크와 용매 저장용기의 탄화수소 내투과성 향상, 자동차 성형부품에 대한 페인트 부착성 향상, 의료용 고무제품의 미끄럼 방지 등에 적용되고 있다. 이에 비해 동시처리 기술은 고분자를 용융하여 상압 이상의 불소 또는 불소 혼합가스로 blow-molding 하여 성형과 불소화를 동시에 진행하는 방법이다. 별도의 불소화 장치가 필요하지 않고, 운전비용도 절감되며, 대량생산에 적합하다. 고분자가 녹은 높은 온도에서 불소처리하므로 반응속도가 빠르고, 후처리보다 견고하게 cross-link 된 피막을 형성할 수 있어 자동차 연료탱크와 용매 저장용기의 탄화수소 내투과성이 더욱 좋다. 그러나 필름 등 다양한 형태의 소재 표면개질에 적용하기에는 아직 기술적 어려움이 많다.

## 5. 결 론

불소는 활성이 매우 높고 인체 유해성도 커 취급이 어려운 물질이지만 불소를 함유하는 물질들의 독특한 특성과 기능성 발현 때문에 이미 다양한 분야에 응용되고 있다. 고분자 표면을 불소화하면 표면의 탄소분자 골격에 결합되어 있는 수소원자가 불소원자로 치환되면서 fluorocarbon이 보유하고 있는 특성과 유사한 화학물질에 대한 안정성, 내투과성, 충돌에 대한 저항성, 낮은 마찰계수 등의 성질을 띤다. 뿐만 아니라 불소화 정도에 따라 친수성과 소수성, 표면 접착성의 변화가 가능하며, 불

소처리에 의해 생성된 활성기를 가지므로 여기에 새로운 기능기 도입이 용이하게 된다. 따라서 불소로 표면개질한 고분자의 특성은 그 자체로도 상업적 이용가치가 크지만 여기에 tetrafluoroethylene, acrylonitrile, acrylic acid, methylmethacrylate와 같이 이중결합을 갖는 단량체를 그래프트 중합하여 다양한 기능성 소재를 개발함이 가능하다고 보여진다.

### 참 고 문 헌

1. P. K. Pak, K. K. Na, H. W. Kim, S. S. Kim, G. Y. Park, and C. J. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**(11), 847 (1999).
2. E. O. Lee and C. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **4**(5), 405 (1980).
3. C. Y. Kim, *Polymer*, **4**(6), 478 (1980)
4. K. R. Ha and A. Garton, *Polymer(Korea)*, **17**(1), 85 (1993).
5. J. S. Jang, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **6**(1), 61 (1995).
6. H. D. Kim, D. G. Chung, and J. C. Park, *Appl. Chem.*, **2**(1), 5 (1998).
7. S. H. Kim, J. K. Park, and K. S. Oh, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**(3), 178 (1997).
8. Z. Liqun, G. S. Irwan, T. Kondo, and H. Kubota, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1591 (2000).
9. A. Tidjani, *Polymer*, **36**(14), 2841 (1995).
10. M. W. Hwang, D. H. Park, and G. B. Park, *J. of KIIS*, **6**(3), 27 (1991).
11. H. Biederman and D. Slavinska, *Surface and Coating Tech.*, **125**, 371 (2000).
12. A. Grunz, E. Dayss, and G. Leps, *Surface and Coating Tech.*, **116-119**, 831 (1999).
13. A. Hollander, R. Wilken, and J. Behnisch, *Surface and Coating Tech.*, **116-119**, 788 (1999).
14. A. Nihlstrand and T. Hjertberg, *Polymer*, **38**(14), 3581 (1997).
15. I. L. Joseph, N. Mermilliod, G. Boiron, and S. Staviers, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **15**, 205 (1995).
16. J. S. Rho and B. K. Lee, *Prospectives of Ind. Chem.*, **2**(2), 2 (1999).
17. Y. B. Chong, "Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials", ed. by T. Nakajima, p. 381, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
18. R. J. Lagow, J. L. Margrave, L. A. Shimp, D. K. Lam, and R. F. Baddour, *Polymer Science Tech.*, **5A** 355 (1974).
19. C. M. Sharts, *J. Chem. Education*, **45**(3), 185 (1968).
20. J. L. Adcock, S. Inoue and R. J. Lagow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**(6), 1948 (1978).
21. A. P. Kharitonov, *J. Fluor. Chem.*, **103**, 123 (2000).
22. F. J. de Toit and R. D. Sanderson, *J. Fluor. Chem.*, **98**, 107 (1999).
23. M. Ananda, J. P. Hobbs, and Ian J. Brass, "Organofluorine Chemistry", eds. by R. E. Banks *et al.*, chapter 22, Plenum Press, New York, 1994.
24. N. Hara, H. Fukumoto, and M. Watanabe, *Bulletin Chem. Soc. Japan*, **68**, 1232 (1995).
25. K.-M. Hwang and S.-B. Kwon, *Polymer Sci. and Tech.*, **4**(1), 30 (1993).
26. K. J. Kim and J. K. Jang, *Polymer Sci. and Tech.*, **4**(2), 89 (1993).
27. H. S. Myung, *Polymer Sci. and Tech.*, **4**(2), 104 (1993).
28. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", p. 127-147, Butterworth & Co., Ltd., 1980.
29. Z. Hruska and X. Lepot, *J. Fluor. Chem.*, **105**, 87 (2000).
30. J. F. Gentilcore, M. A. Triolo, and A. J. Waytek, *Plastic Eng.*, **Sept.**, 40 (1978).
31. J. F. Friedrich, L. Wigan, W. Unger, A. Lippitz, J. Erdmann, H. V. Gorsler, D. Prescher, and H. Wittrich, *Surface and Coating Tech.*, **74-75**, 910 (1995).
32. R. E. Florin, *J. Fluor. Chem.*, **14**, 253 (1979).
33. P. A. B. Carstens, S. A. Marais, and C. J. Thompson, *J. Fluor. Chem.*, **104**, 97 (2000).