

불소 유기탄성체의 구조와 특성

김 창 혁 · 이 범 재

1. 서 론

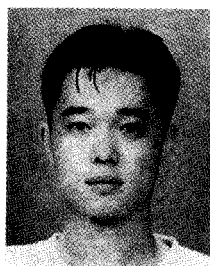
합불소 고분자의 개발은 1938년 R. Plunkett이 Teflon이라 불리는 polytetrafluoroethylene(PTFE)을 우연히 중합함으로써 시작되었다.¹¹ 이러한 불소 고분자는 매력적인 내화학성과 내열성 및 독특한 표면특성으로 인하여 많은 학자들의 관심을 끌게 되었고, 이를 모태로 하여 여러 가지 합불소 고분자들이 발전하게 되었다. 합불소 고분자 중에서 합불소 탄성체는 합성 공중합체로써 넓은 범위의 사용온도에서 화학물질과 접촉하는 악조건에 사용하기 위해 개발되어 왔다.¹⁻¹⁰ 이들의 주요한 특성들은 고분자구조에 연관된다.

합불소 탄성체는 무기탄성체와 합불소 유기탄성체로 나누어진다. Fluorosilicone과¹² fluorophosphazene 같은¹³ 합불소 무기탄성체는 고분자 사슬에 불소화된 유기물 측쇄를 가진 무기물의 반복단위로 구성되어 있다. 이들의 가장 큰 특징은 고온에서 인장특성을 유지하고 특히 저온에서 유연성을 가진다는 것이다.¹⁴ 불소의 도입은 열안정성과 용매에 대한 저항성을 향상시킨다.

본 고에서 중점적으로 다루게 될 합불소 유기탄성체는 불소화 alkene 단량체들로부터 중합되어 고분자 골격이 탄소-탄소로 구성된 구조를 가지며 가장 일반적으로 많이 사용되고 있다. 최초의 합불소 유기탄성체는 poly(2-fluorobutadiene)이었는데, 일반적인 유기탄성체와 거의 유사한 성격을 가짐으로써 비용만큼 큰 이득을 주지는 못했다. 이 후 몇가지의 합불소 alkene 단량체들로 이루어진 공중합체가 우수한 물성

을 가진 합불소 유기탄성체로 각광을 받게 되었다.

기본적으로 PTFE와 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 결정성 고분자이다. 탄성체가 되기 위해서는 낮은 결정화도와 낮은 유리전이온도(T_g)가 요구되는데, 이를 위하여 bulky한 측쇄를 가지어 고분자 연쇄의 결정화를 파괴할 수 있는 공단량체와의 공중합체 구조를 가지는 불소고분자가 합불소 탄성체로 쓰여진다. 합불소 유기탄성체에 쓰이는 공단량체는 주로 hexafluoropropylene(HFP)와 chlorotrifluoroethylene(CTFE), polyperfluoroalkylvinylether (PPVE = perfluoropropylvinylether, PMVE = poly-



김창혁

1999 충남대학교 정밀공업화학과 (학사)
1999~ 충남대학교 공업화학과
현재 (석사과정)



이범재

1977 서울대학교 공업화학과 (학사)
1982 충남대학교 화학과 (석사)
1991 The Univ. of Akron (박사)
1977~ 국방과학연구소 선임연구원
1995
1995~ 충남대학교 정밀공업화학과
현재 조교수

Structure and Properties of Fluorocarbon Elastomers

충남대학교 정밀공업화학과(Changhyuk Kim and Bumjae Lee, Dept. of Fine Chemical Eng. & Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea)

표 1. 함불소 유기탄성체의 역사적 발전사¹⁷⁾

$(\text{CH}_2-\text{CF}_2)(\text{CF}_2-\text{CF}-\text{Cl})$	1955	3M
$(\text{CH}_2-\text{CF}_2)(\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_3)$	1957	DuPont
$(\text{CH}_2-\text{CF}_2)(\text{CF}_2-\text{CF})(\text{CF}_2-\text{CF}_2)$	1960	DuPont
$(\text{CH}_2-\text{CF}_2)(\text{CHF}-\text{CF}-\text{CF}_3)$	1960	Montecatini Edison
$(\text{CH}_2-\text{CF}_2)(\text{CHF}-\text{CF})(\text{CF}_2-\text{CF}_2)$	1960	Montecatini Edison
$(\text{CH}_2-\text{CF}_2)(\text{CF}_2-\text{CF})(\text{CF}_2-\text{CF}_2)$	1975	DuPont
$(\text{CF}_2-\text{CF}_2)(\text{CF}_2-\text{CF}-\text{OCF}_3)$	1975	DuPont
$(\text{CF}_2-\text{CF}_2)(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CF}_3)$	1977	Asahi Glass
$(\text{CF}_2-\text{CF}_2)(\text{CH}_2-\text{CH})(\text{CH}_2-\text{CF}_2)$	1990	Asahi Glass 3M
$(\text{CH}_2-\text{CH}_2)(\text{CF}_2-\text{CF})(\text{CH}_2-\text{CF}_2)$	1992	Ausimont

perfluoromethylvinylether) 및 propylene(PP) 등이다. 함불소 공중합체의 조성은 공단량체의 종류에 따라 달라진다.

함불소 유기탄성체는 크게 VDF 공중합체계 탄성체와 TFE 공중합체계 탄성체로 나눌 수 있다. VDF계 탄성체는 1950년대 초기에 CTFE와의 공중합체인 Kel-F(M. W. Kellog)와¹⁵⁾ 1955년 발표된 HFP와의 공중합체인 Viton A(Dupont)이¹⁶⁾ 개발되어 상업적으로 시판을 시작하였다. 이들은 처음에는 주로 군사적 목적으로 사용되었는데, F-111 전투기의 연료탱크와 seal, B-폭격기의 윤활 seal, 인공위성의 perfluoroether 윤활제, 우주선의 코팅제 등에 쓰여졌다. 최근까지 개발된 함불소 탄성체의

표 2. 함불소 유기 탄성체 제조에 사용되는 주요한 단량체의 조합

$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	VDF	Vinylidene fluoride
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	TFE	Tetrafluoroethylene
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$	HFP	Hexafluoropropylene
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$	PMVE	Perfluoromethylvinylether
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OC}_3\text{F}_7$	PMVE	Perfluoromethylvinylether
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Cl}$	CTFE	Chlorotrifluoroethylene
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	PP	Propylene
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	E	Ethylene

탄성 단량체	$\text{CF}_2=\text{CF}$ CF_3	$\text{CHF}=\text{CF}$ CF_3	$\text{CF}_2=\text{CF}$ OCF_3	$\text{CF}_2=\text{CF}$ Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CH_3
$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	○	○	○ + $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$	○	○ + $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	○ + $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)$	○ + $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$	○		○
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	○ + $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)$		○ + $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$		

○ : 상업적으로 시판되는 함불소 탄성체.

역사적인 발전사를 표 1에 나타내었다. 또한 상업화된 함불소 유기탄성체의 제조에 사용되는 주요한 단량체들의 조합을 표 2에 나타내었다.

가장 널리 쓰이고 있는 VDF 공중합체계 함불소 유기탄성체는 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 로 이루어진 고분자 연쇄 자체의 극성으로 인해 유기 극성용매(ketone, amide 등)에서 팽윤이 나타나고, 저분자량의 에스테르나 에테르 등에도 약한 단점이 있다. 이와 구별하여 완전히 불소로 치환된 단량체들로부터 제조되는 perfluoro 탄성체는 함불소 탄성체 중에서 최고의 열안정성과 화학적 안정성을 나타내는데, 거의 모든 용매와 화학물질에 대해 저항성이 뛰어나다. Perfluoroelastomer로서 Dupont사의 Kalrez[®]는 TFE와 perfluoromethylvinylether(PMVE)의 공중합체로써 1968년에 개발되었다. 최근에는 Perlast[®]가 2세대 perfluoro 유기탄성체로서 선을 보이고 있다. 위와같은 함불소 유기탄성체의 사용범위는 T_g 와 관련되며, 일반적으로 열경화성 탄성체로서 가교결합을 시킴으로써 고온내열성을 향상시킨다. 근래 재가공성이 가능한 열가소성 불소탄성체가 선을 보이고 있는데, multi-블록 공중합체 유형으로서 Daikin사에서 개발된 Dai-El T-series[®]와 graft-공

표 3. Commercial Fluorocarbon Elastomers

종 류	단량체 조성	상 품 명	제 조 사
VDF계 탄성체	VDF ¹ /HFP ²	Viton A Technoflon FOR Fluorel Dai-El Fluorel ^a Dai-El Fluorel Viton B, Viton GF, Viton GBL ^a Viton GFLT ^a Technoflon S,T Kel-F ^a	DuPont Dow Elastomers Ausimont 3M Daikin 3M Daikin 3M DuPont Dow Elastomers DuPont Dow Elastomers Ausimont 3M
	VDF/HFP + CSM ⁶ VDF/HFP or +/TFE ³ VDF/HFP/TFE VDF/TFE/PMVE + CSM VDF/HPFP ⁵ or TFE VDF/CTFE ⁴		
TFE계 탄성체	TFE/PMVE ⁶ + CSM - TFE/Propylene	Kalrez Perlast Aflas ^a	DuPont Dow Elastomers Precision Polymer Asahi Glass
열가소성 탄성체	soft : VDF/HFP or +/TFE hard : VDF or ETFE ⁷ soft : VDF/CTFE/불포화 peroxide hard : VDF	Dai-El T(블록 공중합체) Cefral Soft ^(TM) (Graft 공중합체)	Daikin Central Glass

¹ Vinylidene fluoride; ² Hexafluoropropylene; ³ Tetrafluoroethylene; ⁴ Chlorotrifluoroethylene; ⁵ 1-Hydropentafluoropropylene; ⁶ Perfluoro(alkyl vinyl ether); ⁷ Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene); ⁸ Cure-site monomer; ^a Peroxide-cure.

중합체 유형으로서 Central Glass사의 Cefral Soft[®]가 이에 해당된다. 표 3에 현재 시판되고 있는 함불소 유기탄성체의 상품명과 제조회사를 열거하였다.

이외에도 실란트나 도료 등에 사용되는 액상 함불소 탄성체가 있으며, 주로 유기용액 상태에서 사용하고 후에 가교결합시키는 방법으로 응용된다. 또한 함불소 프리폴리머 형태로서 저분자량(500-1500 g/mol)의 perfluoropolyether 연쇄 양말단에 -OH, -COOH 등의 작용기가 부착되어 함불소 polyurethane 등의 제조에 사용되는 것도 개발되어 있다.

이와같은 함불소 유기 탄성체는 공통적인 특성으로서 다음과 같은 우수한 고온안정성, 화학적 저항성, 내후성을 가지고 있다.

- (1) 고온 안정성 : 대부분의 경우 204 °C에서 무한대로 안정하다.
- (2) 화학적 저항성 : 오일, 연료, 윤활제 및 무기산에서 부피 팽윤(보통 ASTM Oil No. 3에서 150 °C, 168시간후의 팽윤 vol%로 측정)가 VDF/HFP 함불소 탄성체의 경우 1.7%로서 다른 일반적인 탄성체에 비하여 매우 우수하다.
- (3) 내후성 : 대기 산화 상태, 햇빛, 오존조건에서 최소 20년 후에도 분해되지 않는다.

이러한 고온 내열성과 화학적 저항성을 그림 1

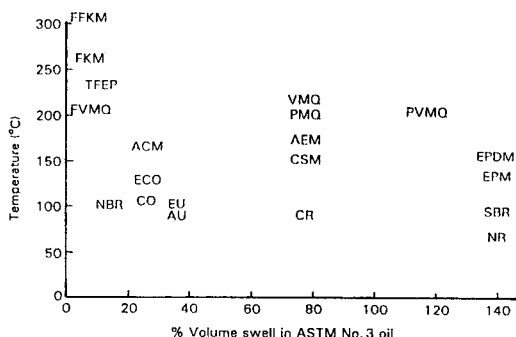


그림 1. Heat and oil resistance grid for commercial elastomers.¹⁷

Fluoroelastomers : vinylidene fluoride fluorocarbon (FKM), perfluorocarbon (FFKM). Non-fluoroelastomers : natural rubber (NR), acrylonitrile butadiene (BR), chlorobutadiene (CR), acrylate (ACM), ethylene acrylate (AEM), ethylene propylene (EPM), ethylene propylene diene (EPDM), chloro-sulfonyl-polyethylene (CSM), tetrafluoroethylenepropylene (TFEP), fluorovinylmethyl polysiloxane (FVMQ), epichlorohydrin (CO), epi-chlorohydrin ethylene oxide (EPO), polyester urethane (AU), polyether urethane (EU), phenyl methyl siloxane (PMQ), vinyl methyl siloxane (VMQ), phenyl vinyl methyl siloxane (PVMQ), styrene butadiene (SBR).

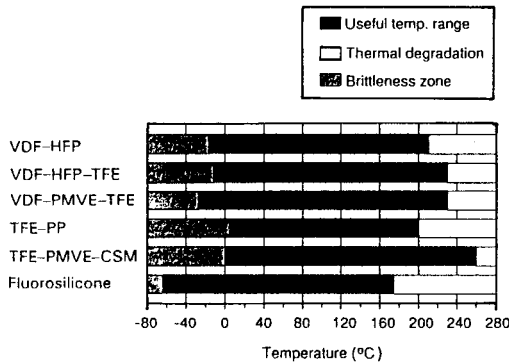


그림 2. 시판되는 함불소 유기탄성체의 사용온도 범위.

(heat과 오일 저항성)에서 다른 유기탄성체와 비교하였다. 또한 시판되고 있는 함불소 유기탄성체들의 사용온도 범위를 그림 2에 나타내었다.

그러나, 함불소 유기탄성체를 포함한 함불소 고분자가 다른 고분자에서 볼 수 없는 뛰어난 특성을 가지고 있다는 것은 틀림없지만 많은 엔지니어링 플라스틱과 비교하여 기계적 물성, 고투과, 고가 등 몇몇의 단점을 가지고 있으므로 각각의 함불소 고분자에 대한 특징을 이해하지 못하고 사용하다 보면 실패에 직면할 수도 있다. 따라서 본 고에서는 아직 국내에서 생산되지 않는 함불소 고분자 중에서 함불소 유기탄성체를 소개하고 그들의 구조와 특징을 살펴봄으로써 응용상의 오류를 피하고 인식의 확대를 기하고자 한다. 불소 유기탄성체 이외의 여러가지 불소 플라스틱들의 구조와 특성 및 응용시에 고려해야 할 문제점들은 공업화학전망 1999년 제2권 제2호 p. 32~43, “여러가지 불소 고분자들의 구조와 특성”을 참고하기 바란다.

2. Vinylidene Fluoride 공중합체 함불소 탄성체

VDF 공중합체계 탄성체는 함불소 탄성체 중에서 주류를 차지하고 있으며, 결정성인 단일고분자 PVDF의 결정성을 없애주기 위해 여러가지 구조의 단량체와 공중합하여 유용한 탄성체의 특성을 나타낸다. 공단량체들은 비닐기에 고분자사슬의 결정화를 막을 수 있는 bulky 측쇄를 가지고 있다는 유사성이 있다. 무정형의 구조를 갖기 위해 사용되는 공단량체에 따라 적당량이 공중합해야 한다. 상업적으로 사용가능한 중요 함불소 유기탄성체의 단량체 조성비는 이미 보고되어져 있고,¹⁸ 오늘날 표 2와 같이 여러

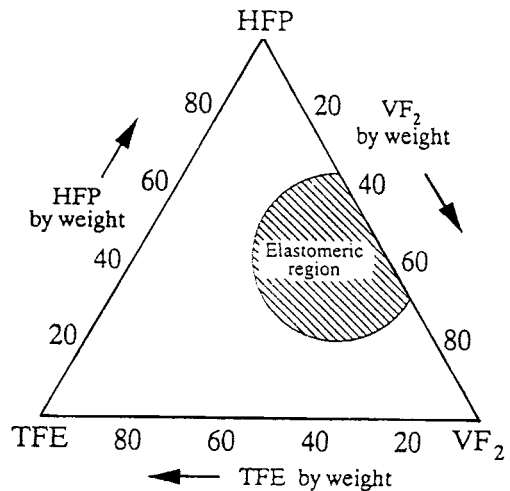


그림 3. VDF/HFP/TFE compositions.

단량체들간의 새로운 공중합 조성도 잘 알려져 있다. VDF/HFP 공중합체의 경우 완전한 무정형의 고분자는 HFP의 함량이 몰비로 19-20%보다 높을 때 얻어진다.¹⁹ 그림 3의 삼각도표는 VDF/HFP/TFE 삼원공중합체의 탄성체영역을 보여준다. 그림 3에서 알 수 있듯이 VDF/HFP/TFE 삼원공중합체에서 탄성체의 성격을 나타낼 수 있는 각각의 함량은 대략 VDF 35-70%, HFP 20-60%, TFE 0-40% 정도이다.

VDF계 탄성체는 함불소 탄성체중에서 지금까지 가장 성공적인 탄성체이다. 다른 특수 고무와 비교하여 고비용과 몇몇 불리한 조건에도 불구하고 예외적인 열안정성과 내산화성, 내화학성에 기인하여 많은 분야에 선호되고 있다. 함불소 유기탄성체의 열안정성과 내화학성은 주로 C-F 결합의 높은 결합에너지(485 kJ/mol)에 연관된다(C-H 결합에너지 413 kJ/mol에 비하여). 또한, 여러 지방족이나 방향족 탄화수소에 두드러진 저항성을 나타냄으로써 이러한 유체와 접촉하는 자동차나 항공산업 분야에 대체 응용될 수 있다. 이러한 함불소 탄성체도 다른 열경화성 탄성체의 경우처럼 유용한 고온특성을 얻기 위해 가교반응을 통한 거대분자 사슬의 안정하고 영구적인 네트워크 구조를 만드는 것이 필요하다.

그러나 전술한 바와 같이 VDF 단량체의 극성에 의하여 극성 용매하에서 팽윤현상이 발생한다. 이를 개선하기 위해 고분자내의 VDF 함량을 낮추고 TFE 함량을 많이 도입하여 불소 함량을 높이는 방법이 사용된다. VDF/HFP 공중합체의 경우 보통 60 wt %

VDF(4 mol VDF/1 mol HFP) 조성(1.9 wt% H)을 가진다. 불소 함량을 높이는 방법으로서 VDF/HFP/TFE 삼원공중합체에서 TFE를 30 wt% 도입할 경우 68-70 wt% 불소 함량(1.4 wt% H-1.1 wt% H)을 유지할 수 있으며, 이때 용매 저항성과 고온 내열성이 증대되나 T_g 의 증가로 인한 저온 탄성이 감소되고 상온에서의 compression set에도 나쁜 영향을 미치게 된다. 이와 함께 고온 안정성이 우수한 perfluoromethylvinylether를 도입한 VDF/TFE/PMVE 삼원공중합체도 시판되고 있으며, 특허에는 TFE/VDF/HFP/PMVE 사원공중합체형 함불소 탄성체도 발표되고 있다.

대표적인 VDF 공중합체계 함불소 탄성체로서 시판되고 있는 여러가지 등급의 Viton®에서 공중합체 조성과 경화방법 및 물성들을 표 4에 비교하였다.

2.1 중합

일반적으로 함불소 유기탄성체는 고압 단량체 가스 하에서 자유라디칼 유화중합법에 의해 제조된다.²⁰ 단량체는 중합중에 기체상으로 존재하기 때문에 기상-액상간의 물질전달 속도가 중합속도론의 속도결정단계이다. 이 경우에 유용한 반응속도와 좋은 생산성을 얻기 위해서는 충분한 교반이 필요하므로 알맞은 반응기 설계가 고려되어야만 한다. 중합개시제로 암

모늄 퍼옥사이드같은 유기 혹은 무기 과산화물이 사용될 수 있으며, 무기 개시제의 경우는 일반적으로 $-CH_2OH$ 와 $-CF_2COOH$ 같은 이온성 사슬 말단을 형성하여 중합반응동안 라텍스의 안정성을 도와주므로 유화제를 반드시 사용할 필요는 없다.¹⁸ 개시제에 의한 이온성 사슬 말단은 형태학적 특성, 기계적 물성같은 고분자 성질에 중요한 영향을 끼친다. 한 예로 같은 분자량의 고분자들 중에서 이온성 사슬 말단이 증가함에 따라 더 높은 점도가 얻어진다. 무기 개시제를 사용할 경우 이러한 현상을 막기 위하여 분해되는 개시제의 양을 최소화하고 사슬이동제를 사용한다. 좋은 가공성을 얻기 위해 적당한 분자량 분포가 필요하며, 이 경우 단량체와 첨가제가 지속적으로 반응기에 투입되고 적당한 시간 후에 반응을 멈추고 고분자를 방출한다. 중합반응을 시뮬레이션하는 수학적 모델링이 중합 변수를 결정하기 위해 사용될 수 있으며, 원하는 분자량분포를 얻기 위해 중합공정에 따라 중합 변수들을 조정할 수 있다.

2.2 가교

VDF계 함불소 유기탄성체는 이온성 경화에 의해 가교할 수도 있지만, 브롬이나 요오드같은 라디칼공격을 받을 수 있는 단량체를 같이 공중합하면 라디칼에 의한 경화도 가능하다.

표 4. 함불소 탄성체의 조성 및 경화방법에 따른 물성 비교

Fluoroelastomer			Viton®		Aflas® ^b	
Properties	A-500 ^a	B-600 ^a	GBL-200 ^b	GF ^b	GFLT ^b	
Monomers	VDF/HFP	TFE/VDF/HFP	TFE/VDF/HFP	TFE/VDF/HFP	TFE/VDF/PMVE	TFE/Propylene
Cure sites			I + Br	Br	Br	Br
Wt% fluorine	66	68.5	67	70	67	
Wt% hydrogen	1.9	1.4	1.6	1.1	1.1	4
Viscosity, ML 1+10/121 °C	50	65		65		50 ^d
Vulcanizate properties ^c						
Stress/strain at 23 °C						
100% modulus (MPa)	7.2	5.2	5.4	5.4	8.2	9.3
Tensile strength (MPa)	15.6	12.5	21.5	17.6	16.3	20.3
Elongation at break (%)	197	260	246	260	149	
Hardness, durometer A pts	78	72	71	76	73	
Compression set, method B	15	28	46	38	36	31 ^e
70 h at 200 °C						
T_g DSC (°C)			-16	-8	-24	0

^a Ionic(dihydroxy) cure. ^b Peroxide cure. ^c Press cure : 10 min at 177 °C. Post cure : 24 h at 232 °C. ^d MS/121 °C.

^e 22 h at 200 °C.

2.2.1 이온성 경화

VDF/HFP와 VDF/HFP/TFE 함불소 유기탄성체는 bisphenol-AF이나 diamine같은 이관능기를 갖는 친핵체로 가교할 수 있다. 1979년 Schmiegell은 ^{19}F -NMR 연구를 통하여 base-sensitive site로써 N212와 N213(1-VDF, 2-HFP, 3-TFE)의 단량체 배열을 확인하였다. 이러한 자리에서 염기 존재하에 이중결합이 생성되고 가교제의 친핵성 반응에 의하여 가교된다.²¹ 다음의 반응 메커니즘이 최근 Arcella 등의 ^{19}F -NMR, ^1H -NMR, FT-IR 연구에 의해 제시되었다(그림 4).²²

- 1) 3차 불소의 제거반응에 의한 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-$ 의 형성
- 2) 불소이온의 촉매작용에 의한 이중결합의 이동과 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 의 형성
- 3) $-\text{CH}=\text{CF}-$ 에 대한 친핵성 첨가반응
 - a) 새로운 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-$ 이중결합 형성과 알릴 위치 불소의 제거반응
 - b) 원래의 이중결합으로부터 부가반응과 불소의 제거반응

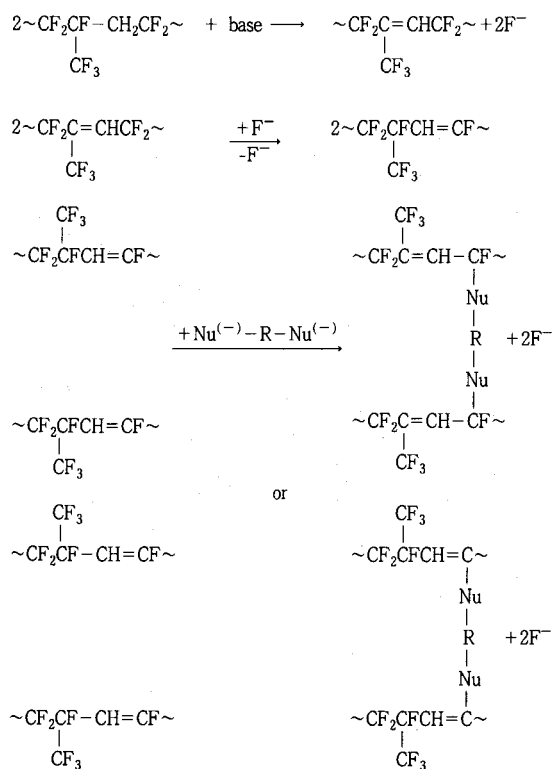


그림 4. Reaction mechanism for ionic curing.

Amine-cure에서는 고온에서 불안정하며 가수분해성이 큰 가교결합이 형성되며, polyhydroxy-cure의 경우에는 매우 안정한 가교결합이 형성된다고 보고되어 있다.

2.2.2 라디칼 경화

이온성 가교반응에서는 dehydrofluorination에 의하여 가교에 필요한 양 이상의 이중결합을 존재하게 하며 가교반응 후에도 이중결합은 남게 된다. 이온성 가교된 탄성체에서 형성된 과잉의 불포화기는 염기성 기질에 의해 계속 친핵성 공격을 받는 약점으로 작용한다. 예를 들어 염기성 첨가제를 담고 있는 새로운 오일이나 연료의 경우에 이는 심각한 문제이다. 라디칼 경화는 가교반응 후에 이러한 불포화기의 문제를 피할 수 있다.

이 반응은 성형조건에서 열적으로 분해하는 퍼옥사이드에 의해 라디칼 메커니즘으로 진행된다. 이 반응을 위한 경화 반응자리는 중합과정에서 관능성 단량체를 같이 첨가함으로써 마련된다. 브롬을 함유한 함불소 탄성체는 Br-fluoroolefine이나²³ Br-fluorovinylether를²⁴ 가교성 단량체로 같이 중합하여 얻어진다. 이러한 함불소 탄성체는 매우 안정한 네트워크를 형성하지만 과다의 성형 fouling에 기인한 성형 단점이 개발의 제한 요소이다. 근래 요오드를 함유한 함불소 탄성체의 개발에 의해 성형 문제는 감소하였고, 따라서 사출성형과 같은 성형과정의 기술적인 진보를 할 수 있었다. 연쇄이동제로 사용되는 I-fluorocarbon 물질 존재하에서 중합을 수행함으로써 사슬 말단에 요오드를 도입할 수 있다.²⁵ I-함불소 탄성체는 Br-함불소 탄성체보다 열안정성면에서는 떨어지지만, 성형특성 뿐만 아니라 우수한 sealing 특성도 나타낸다. 그림 5에 라디칼 경화 메커니즘을 나타내었다. 라디칼 source로는 퍼옥사이드(예로 2,5-dimethyl-2,5-di-*t*-butylperoxyhexane)와 경화조제로서 triallyl isocyanurate나 triallyl cyanurate가 많이 쓰여진다.

3. TFE 공중합체 함불소 탄성체

3.1 Perfluoroelastomer^{3,4}

완전히 불소로 치환된 perfluoroelastomer는 함불소 탄성체 발전상의 최고점을 나타내며, 고분자의 골격이 단지 탄소와 불소로 이루어져 있음으로 인하여 매우 우수한 화학적 불활성과 열안정성을 가진

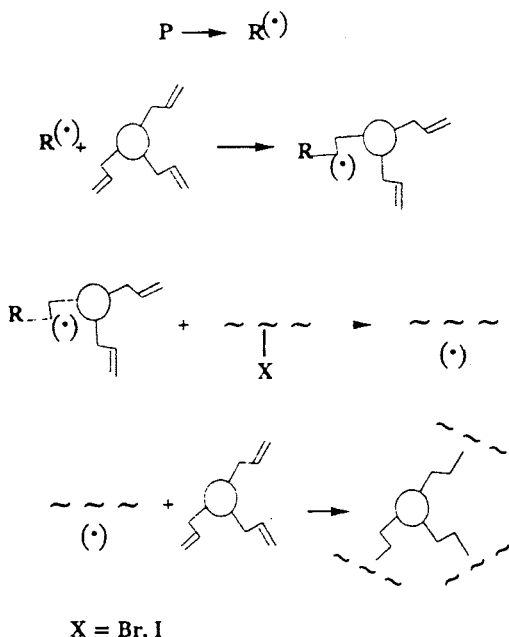


그림 5. Reaction mechanism for radical curing.

다. PTFE의 특성과 탄성체로서의 탄성 및 밀폐력이 합하여져 산화 환경과 고온에서 우수한 보호기능의 탄성체 특성을 지니게 된다. Perfluoroelastomer는 거의 모든 용매와 화학물질에 대해 팽윤 저항성이나 분해 저항성 등이 뛰어나다. 현재 상품화되어 있는 대표적인 perfluoroelastomer로는 Perlast®와 Kalrez®가 있다. 그림 1(TFE-PMVE-Cure site monomer)과 그림 2(FFKM)에서 보인 바와 같이 Kalrez® 4079의 경우는 316 °C에서 견딜 수 있는 유일한 탄성체이다. 몇가지의 Kalrez® 제품들이 고온에서 견딜 수 있는 이유는 그들의 가교반응에 bisphenol AF와 triazine의 시스템을 사용함으로써 가능해진다. 최근에 등장한 Perlast®는 Kalrez®와 비슷하나 적용온도 범위에서 약간의 차이가 있다. 저온에서의 유연성면에서는 Perlast®가 Kalrez®보다 우수하며, Perlast®의 상한 온도는 VDF계 탄성체와 비슷하다(대략 200 °C 정도). 그림 2를 보면 함불소 탄성체가 다른 일반적인 탄성체와 비교하여 매우 안정한 열적 성질을 보이며, 이 중에서 특히 perfluoroelastomer가 가장 뛰어난 것을 알 수 있다.

3.1.1 중합

상업적으로 시판되는 perfluoroelastomer Kalrez®는 그림 6과 같은 구조의 TFE와 perfluoro(alkyl vinyl ether)의 공중합체에 기초한 탄성체이다. 보

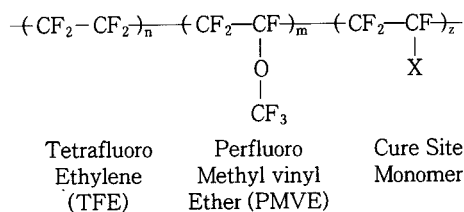


그림 6. Perfluoroelastomer backbone.

편적으로 불소화 에테르 단량체는 양호한 중합특성을 가진 perfluoro(methyl vinyl ether)(PMVE)가 주로 사용된다. PMVE가 아닌 고분자량의 perfluoro(alkyl vinyl ether)가 TFE와 공중합 탄성체를 만들 수 있으나 중합속도가 느림으로 인하여 우수한 탄성특성을 나타내는데 필요한 만큼의 perfluoro(alkyl vinyl ether)를 가진 고분자량의 탄성체를 합성하기가 매우 어렵다. 제3의 단량체(cure site monomer, CSM)가 가교자리를 만들기 위해 중합시에 소량(약 0.5 mol%) 도입된다. 산화환원 개시제나 열분해 라디칼 개시제를 사용하여 단량체 압력하에서 교반하면서 중합되며, 산화환원 개시제는 고분자량을 만드는데 더 효과적이거나 말단이 강한 이온성을 띠며 따라 가공상의 문제점이 있다.

3.1.2 경화

Perfluoroelastomer는 적용되는 가교 반응에 따라 크게 분별된다.²⁶ 이들 중에서 니트릴(nitrile), 퍼옥사이드(peroxide), 이관능성 친핵체(dinucleophile), 광조사(irradiation) 경화 시스템이 일반적으로 쓰여진다. 니트릴 경화 시스템은 니트릴 cure site monomer를 도입시키는 것이며 매우 열적으로 안정한 perfluoroelastomer를 제조하는데 사용된다. 이러한 가교 메커니즘을 사용한 탄성체(Kalrez® 4079)는 300 °C를 넘는 온도에서도 사용이 가능하다. 가교는 니트릴기가 있는 alkyl tin 화합물의 촉매 작용에 의해 개시되며 결국 triazine 가교구조를 만든다. 그러나 이 시스템은 뜨거운 지방족 아민, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 뜨거운 수증기 등의 조건 하에서는 사용되지 않는다.²⁷

퍼옥사이드 경화 시스템은 VDF계 함불소 탄성체에서와 같이 브롬이나 요오드 가교자리를 갖는 perfluoroelastomer에 쓰이며, 열안정성보다는 내화학성이 필요한 적용분야에 사용된다. 최대 사용온도는 218 °C 정도이다.

이관능 친핵성 경화 시스템은 perfluorophenoxy나 수소 가교자리를 갖는 열에 안정한 bisphenol을

표 5. Perfluoroelastomer의 전형적인 물성⁴

Specific gravity(g/cm ³)	2.00
Tensile strength at break(MPa)	16.9
Elongation at break(%)	150
100% modulus(MPa)	7.2
Durometer hardness(Shore A)	75
Compression set resistance, 70 h at 204 °C(%)	25
Clash-Berg stiffness temperature (°C) (66.6 MPa torsional modulus)	-2
Brittle point(°C)	-50
Temperature of retraction(°C) TR-10	-1

사용한다. 이 경우 열안정성이 매우 뛰어나며 사용 온도는 288 °C 정도이다.

광조사 경화 시스템은 경화제를 별도로 사용하지 않고 전자빔이나 γ -선에 의해 가교되므로, 충전제나 화학물질이 없으므로 불순물에 대한 문제에 자유롭다. 그러나 강화 충전제가 없고 150 °C의 낮은 사용 온도로 인하여 특수한 sealing 용도로만 적용이 가능하다.

표 5에 전형적인 perfluoroelastomer의 특성을 나타내었다.

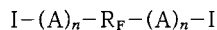
4. 합불소 열가소성 탄성체(Fluorinated Thermoplastic Elastomer)⁷

합불소 열가소성 탄성체(FTPE)는 일본에서 상업적으로 두 종류가 생산되고 있는데, 다중 블록 공중합체 구조를 가지며 재가공이 가능하다는 큰 장점을 가진다. 첫 번째 열가소성 합불소 탄성체로는 합불소 탄성체가 중앙 블록의 soft segment를 이루며, 다수의 합불소 플라스틱이 말단블록의 hard segment로 구성된 블록 공중합체 형태이다. 이는 불소화 단량체들이 블록 공중합할 수 있는 “pseudo-living” 라디칼 중합의 일종인 ‘요소이동중합(Iodine Transfer Polymerization)’의 개발에 의해 이루어졌다.³⁰ 이 형태의 FTPE는 1982년 Dai-el[®]이라는 상품명으로 Daikin Industries에 의하여 상업적으로 처음 소개되었다.³¹

또 다른 하나는 주 연쇄가 합불소 탄성체이고 결사슬이 합불소 플라스틱으로 구성된 그래프트 공중합체이다. 이는 초기에 그래프트 자리로써 주사슬에 퍼옥사이드기를 갖는 단량체를 도입하고 그래프트



↓ Monomer A



↓ Monomer B



그림 7. The scheme of iodine transfer polymerization.

중합을 하여 제조된다. 1987년에 Central Glass Co.에서 Cefral Soft[®]라는²⁸ 상품명으로 시판되기 시작하였다. 1995년 현재 이 두가지 종류의 열가소성 합불소 탄성체의 생산량은 대략 100톤 정도이다. 현재 이러한 FTPE에 대한 기술과 용도는 계속 연구 개발중이다.

4.1 블록 공중합형 FTPE

최초의 일반적인 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 styrene과 butadiene계 블록공중합체인 Kraton[®]으로서 음이온 “living” 중합에 의하여 개발되었다. 그러나 합불소 TPE의 경우에는 이와같은 중합방법에 의해서는 수 많은 노력에도 불구하고 성공적이지 못하였다. 반면에 라디칼 조건하에서 “pseudo-living” 중합의 성격을 나타내는 요소이동중합을 이용하여 합불소 TPE를 합성할 수 있게 되었다. 요소이동중합의 중합과정을 그림 7에 나타내었다. 전형적으로 단량체 A는 perfluoroalkyl diiodide(IRFI) 존재하에 적은 양의 퍼옥사이드로 중합을 개시하여 soft segment 블록을 형성하고, 다시 hard segment 블록을 형성하기 위해 단량체 B를 블록 공중합한다. 각 반응단계에서 탄소-요오드 결합은 안정하지만 활성 고분자 라디칼에 의해 쉽게 연쇄이동 반응을 한다. 그리하여 고분자 라디칼은 중합단계 동안 단량체와의 성장반응과 말단 요오드의 연쇄이동반응을 지속한다. 이와같은 방법으로 tri-block 공중합체를 쉽게 제조할 수 있고, 또한 이 과정에 의해 multi-block 공중합체도 제조 가능하다. Dai-El T-series[®]의 경우 soft segment로써 VDF/HFP 또는 TFE의 랜덤 공중합체가 보편적으로 사용되며, hard segment로는 poly(TFE-alt-ethylene)이나 poly(vinylidene fluoride)로 구성되어 있다.

그림 8에 블록 공중합체형 합불소 열가소성 탄성체의 도식적인 미세구조를 나타내었다. 결정성 영역을 구성하는 hard segment가 대략 25nm 이하의 작은 크기를 가짐에 따라 우수한 투명성을 나타낸다. 이들은 대부분의 화학물질에 좋은 저항성을 가

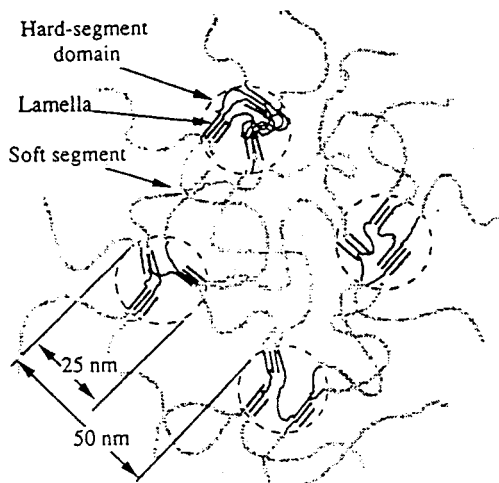


그림 8. 도식적인 블록 공중합체형 FTPE의 미세구조.

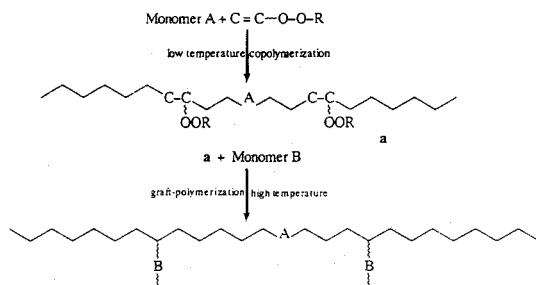


그림 9. The scheme of graft copolymerization.

지며 우수한 내후성을 보이나, 극성 용매에 용해되거나 팽윤되는 단점이 있다.

4.2 그래프트 공중합체형 FTPE

그래프트 공중합형 함불소 탄성체인 Cefral Soft®는 그림 9에 보이는 바와 같이 두 단계로 이루어진다고 보고되어 있다.^{28,29} 첫단계는 저온에서 VDF와 CTFE와 함께 불포화 퍼옥사이드[CH₂=CHCH₂OC(O)-O-O-t-Bu]를 사용하여 함불소 탄성체를 중합시킨다. 이때 불포화 퍼옥사이드 단량체는 적당한 공중합성을 가져야 하며, 퍼옥사이드의 열분해온도가 높아야만 한다. 두번째 단계에서 지속적으로 온도를 올리면서 결정성 그래프트 segment를 형성시키는데, 이때 주로 VDF를 사용하여 중합한다.

그림 10에 나타난 것과 같이 그래프트 공중합형 함불소 탄성체는 결가지의 PVDF가 응집하여 결정 영역을 형성한다. 그래프트 공중합체에서 PVDF hard segment의 양은 블록 공중합체의 경우에서 보다 많으며, 결과적으로 그들의 유연성은 함불소 탄

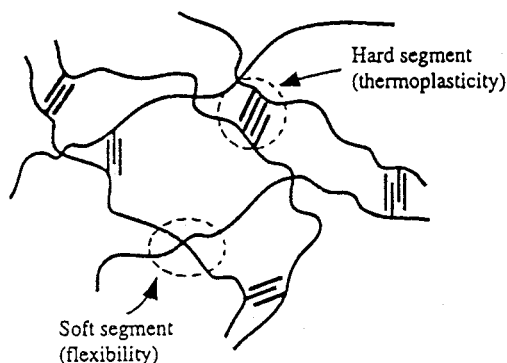


그림 10. 도식적인 그래프트 공중합체형 FTPE의 미세구조.

성체와 PVDF의 중간정도를 보이며 투명성은 감소한다. Cefral Soft®은 내화학성이 뛰어나고 기체투과성은 다른 열경화성 함불소 탄성체보다 우수하다. 또한 PVDF의 극성에 기인하여 극성 용매에 용해된다.

5. 기타 함불소 유기탄성체

5.1 TFE/Propylene

TFE와 프로필렌의 교체 공중합체로써 Asahi Class에서 1975년에 Aflas®라는 상품명으로 상업화되었다.³² 퍼옥사이드 경화방법으로 제조된다. 기존의 함불소 탄성체보다 보다 우수한 내열기성을 보이며, 산과 극성 용매에 대한 우수한 저항성을 가지고 있다. 모터 오일에 첨가된 아민계 부식방지제에 노출된 shaft seal 같은 용도에 사용된다. 탄화수소 단량체의 양이 늘수록 방향족 용매에서 팽윤 현상이 생길 수 있다. 이러한 TFE/PP계 함불소 유기탄성체의 특성을 표 4에 다른 열경화성 탄성체와 비교하였다.

5.2 TFE/Ethylene/Perfluoro(methyl vinyl ether)

1986년 DuPont사에 의해 개발되었으며, 브롬 가교자리를 통해 퍼옥사이드로 가교한다. H₂S를 함유하는 액상의 탄화수소와 아민계 부식방지제의 존재 하에서 고온에 노출되는 경우에 사용된다. TFE/PMVE와 TFE/propylene 탄성체보다 저온특성이 우수하며, TFE/propylene처럼 탄화수소에 대해 높은 팽윤을 보이지는 않는다.

5.3 TFE/VDF/HFP/Ethylene³³

Ausimont사에서 상업화하였으며, 염기에 약한 VDF 수소의 산도(VDF계 탄성체의 이온성 경화 가능이유)를 감소시키기 위해 5%의 ethylene을 함유하는 함불소 탄성체이다.

5.4 블렌드

함불소 탄성체는 특수목적에 의해 종종 다른 함불소 탄성체와 블렌딩한다. 예를 들어, green strength와 tear strength는 고점도와 저점도의 함불소 탄성체를 블렌딩함으로써 개선할 수 있다. 초기에는 비용적인 면에서 다른 탄성체와의 블렌드 연구에 수많은 특허와 논문이 발표되었다. 그러나 다른 탄성체와의 블렌드는 함불소 탄성체의 뛰어난 특성을 유지하기가 어렵기 때문에 널리 적용되지는 않고 있다.

5.5 액상 함불소 탄성체

함불소 유기탄성체는 대부분 고체형태로 사용되는 것이 일반적이다. 그러나 사용초기에는 이들의 장점이 두드러짐에도 불구하고 산업에 접목되는 속도는 느렸다. 주원인은 고가라는 점과 이들을 사용하기 위해 장비를 새로 갖추거나 몰드나 다이의 크기나 모양같은 제한적인 요소가 발생하였던 것이다. 액상 함불소 탄성체는 이러한 초기의 필요성에 의해 발전하기 시작하였고, 현재 자동차, 항공산업, 전기제품 등 여러 분야에서 접착제, 코팅제, 충전제 등으로 사용되고 있다.

이들은 크게 solvent-borne와 water-borne으로 나뉘어지며, solvent-borne이 훨씬 더 큰 시장을 차지하고 있다. 사용되는 고분자는 사용목적에 따라 선택되어지는데 VDF/HFP 공중합체는 유연성, 탄성, 내화학성, 열안정성 등의 면에서 일반적으로 사용되며, VDF/HFP/TFE 삼원공중합체는 특히 혹독한 조건하에 노출되는 경우 사용되지만 유연성, 탄성, 가공성 면에서 떨어진다. 사용목적에 따라 간단한 충전제와 금속 산화물이 첨가된다.

Solvent-borne 함불소 탄성체의 용매로서는 저분자량의 케톤과 에스테르가 좋은 용해도를 나타내며, 용매의 분자량이 증가할수록 용해도가 감소하고 용액의 점도는 상승한다. 용매와 고분성분의 비에 따라 유체의 특성을 바꿀 수 있다. 15%이하의 고형성분을 갖는 저고형성 코팅제는 매우 낮은 점도를 나타내므로 쉽게 스프레이할 수 있고 얇고 부드러운 필름을 형성할 수 있다. 경화는 대개 아민, 페놀, 퍼옥사이드로 이루어지며, 가교제의 양을 조절하여 원하는 특성을 얻을 수 있다.

6. 함불소 유기탄성체의 가공

6.1 Compounding

함불소 탄성체의 compounding은 다른 탄성체와 비교하여 상대적으로 간단하다. 일반적으로 첨가되는 구성성분들은 다음과 같다.

- 충전제, 가공조제, acid scavenger(metal oxide), 촉진 활성제(hydroxide), 가교제와 가교촉진제, 안료

각 첨가제의 양은 사용된 가교반응과 얻고자 하는 제품특성, 가공방법에 따라 달라지며, 표 6에 전형적인 compounding 성분들을 나타내고 있다. 혼합은 open-milling과 밀폐식 혼합기가 널리 사용된다.

6.2 성형(Moulding)

함불소 탄성체의 약 60%정도가 압축성형에 의해 제품을 만들고 있다. 금형은 함불소 탄성체의 수축율(2.5-3.0%)을 고려하여 설계하여야 한다. 일반적으로 scrap을 최소화하기 위해 preform을 먼저 만들고, 금형에 넣은 후 압축하고 가교시킨다. 금형의 온도는 170-200 °C사이이며 압축 가교 후 최종 제품의 물성을 고정시키고 향상시키기 위해 후경화가 필요하다.

초기의 함불소 탄성체는 사출성형이 어려웠지만, 분자량분포의 조절, 단량체의 비율과 배열, 고분자 말단에 관한 연구 등을 통하여 중합과 가교 기술이 발전되어 현재에는 우수한 사출제품을 만들 수 있게 되었다. 압축성형에 비하여 투자설비가 크지만, 고자동화, 저노동력, 공정운영의 용이성 면에서 대량생산을 할 경우 이 기술을 사용하게 하는 큰 원동력이다. O-ring, seal, gasket같이 대량으로 소모되고 생산되는 제품은 점진적으로 사출성형 생산방식으로 옮겨가고 있다. Barrel과 노즐의 온도는 70-100 °C 정도이고 금형의 온도는 180-220 °C 정도이다.

사출된 튜브나 호스는 전체 함불소 탄성체 제품의 10% 미만을 차지한다. 사용할만한 제품을 얻는데는 가교시 압력이 필요하기 때문에 사출의 경우 적절한 연속적인 공정상의 가교방법이 없다. 이러한 이유로 인하여 가교는 증기나 air autoclave에서 이루어진다. 또한 사출제품은 압축성형의 preform의 제조로도 유용하다.

7. 응용분야

자동차 산업과 항공산업, 군수산업, 화학 및 석유

표 6. 함불소 탄성체의 전형적인 배합 성분

Ingredient	Grade	phr	Notes
Crosslinker	Bisphenol AF	1-3	Nucleophilic cure
	Diamine	1-3	Diaminic cure
	TAIC	1-4	Peroxidic cure
Accelerator	Phosphonium salt	0.2-1	Phase transfer for nucleophilic cure
Acid scavenger	Magnesium oxide		Diaminic cure improves bonding
	* Low activity	10-15	
	* High activity	3-6	Steam and acid Resistance
Activator	Lead oxide		Also for peroxide cure
	Calcium hydroxide	4-6	Activates dehydrofluorination
Black filler	MT N990	10-50	Best cost/performance compromise
	SRF N765	10-30	Better hot tear
White filler	Calcium silicate	10-40	General-purpose
	* Untreated		improved metal bonding
	* Epoxy silane treated		Steam and temperature Resistance
Pigments	Barium sulphate	20-50	
	Iron oxide	1-5	Red/brown compounds
	Chromium oxide	1-5	Green compounds
	Organic pigments	0.5-3	Large range
Processing aids	Carnauba wax	1-1.5	
	Low MW polyethylene	0.5-1	
	Organosilicone Compound	0.5-1.5	
	Perfluoropolyethers	0.5-2	

화학산업과 같이 열안정성과 내화학성이 반드시 필요한 산업에서 중요한 역할을 하고 있으며 그 응용범위를 넓혀가고 있다. 자동차 산업에서는 엔진이나 엔진 주변의 부품에 많이 사용되며 그 용도는 다음과 같다: shaft seal, valve stem seal, O-ring, engine head gasket, filter casing gasket, 연료 펌프의 diaphragm, water pump gasket, 연료 호스 등. 또한 항공산업과 군수산업에서도 shaft seal, 수압 호스, O-ring, 전기 연결장치, 방화벽의 gasket, 엔진 윤활제 트랩, 연료탱크, 각종 튜브 등으로 응용되며, 화학 및 석유화학산업에서는 O-ring, expansion joint, diaphragm, blow-out preventer, valve seat, gasket, 각종 호스, 안전복 및 안전 장갑 등에 사용된다.

특히 perfluoroelastomer의 경우는 황산, 암모늄 하이드록사이드 등 강한 화학물질을 사용하고 적은 양의 불순물조차도 영향을 크게 받는 반도체산업에서 공정장비에 적용되고 있다. 표 7에 각종 산업에 대한 perfluoroelastomer의 장점을 기술하였다.

표 7. 산업별 Perfluoroelastomer의 독특한 장점

산업 형태	장 점
반도체 제조	용출, 추출, aggressive chemicals에 대한 저항성
화학공정	내화학성, 증기에 대한 저항성, fugitive emission의 조절, 기계적 밀봉
식품가공	내화학성, 내추출성, 침식성 세척제에 대한 내성
의약품	용출, 추출, aggressive chemicals에 대한 저항성
가스터빈 제조	윤활제와 첨가제에 대한 내성
운송	내화학성, 세척물질에 대한 내성
도료, 염료, 락카	내용매성
농화학	내화학성

1994년 함불소 탄성체에 대한 전세계시장은 약 9,000-10,000 tons이었다. 이중의 60%는 자동차산업에, 10%는 화학과 석유화학산업에, 10%는 항공

산업에, 그 외로 20% 정도가 여러분야에 사용되었으며, 새로운 용도와 기존 탄성체의 대체품으로 용도가 확산되어감에 따라 연평균 성장률은 5-8% 정도를 나타내고 있다.

8. 결 론

함불소 유기탄성체는 뛰어난 내화학적, 열안정성으로 인하여 현재 응용되는 분야 이외에도 새로운 적용분야의 개발과 기존의 탄성체 제품을 대체하면서 지속적인 발전을 해오고 있다. 다만, 함불소 유기탄성체의 단점이라면 가격면에서 기존의 탄성체보다 고가라는 것이다. 또한 본고에서 논하지는 않았으나, fluorinated polyurethane, fluorinated polyepoxide 등 불소-탄소결합의 장점을 이용한 여러 가지 고분자가 상품화되었으며 연구되어지고 있다. 그러나 국내의 사정은 함불소 유기탄성체뿐만 아니라 불소분야에 대한 산업이나 학문적 연구가 선진국에 비하여 초보적인 수준에 그치고 있다. 따라서 함불소 탄성체의 국산화는 학술적 및 기술적 측면뿐만 아니라 경제적 측면에서도 매우 중요하다.

참 고 문 헌

1. V. Arcella and R. Ferro, "Fluorocarbon Elastomer", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 71, John Wiley, Chichester, 1997.
2. S. Bowers, "Processing of Fluoroelastomers", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 115, John Wiley, Chichester, 1997.
3. P. Cummings, "Perlast Perfluoroelastomer", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 207, John Wiley, Chichester, 1997.
4. J. B. Marshall, "Kalrez-Type Perfluoroelastomers-Synthesis, Properties and Applications", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 349, John Wiley, Chichester, 1997.
5. E. W. Ross, Jr. and G. S. Joover, "Liquid Fluoroelastomers", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 421, John Wiley, Chichester, 1997.
6. J. Scheirs, "Perfluoropolyethers(Synthesis, Characterization and Applications", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 435, John Wiley, Chichester, 1997.
7. M. Tatemoto and T. Shimizu, "Thermoplastic Elastomers", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 565, John Wiley, Chichester, 1997.
8. A. van Cleeff, "Fluoroelastomers", in "Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications", J. Scheirs ed., p. 597, John Wiley, Chichester, 1997.
9. H. Schroeder, "Advanced in Fluoroelastomers", in "High performance Polymers: Their Origin and Development", R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum, eds., p. 389, Elsevier, New York, 1986.
10. M. M. lynn and A. T. Worm, "Fluorocarbon Elastomers", in "Ency., Polym. Sci. Eng.", H. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges & J. I. Kroschwitz, eds., vol. 7, p. 269, John Wiley, New York, 1985.
11. R. J. Plunkett, U.S. Patent 2,230,654 (1941).
12. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, O. K. Johansson, J. C. Saylor, and E. D. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 783 (1960).
13. S. H. Rose, *J. Polymer Sci., B*, **6**, 837 (1968).
14. G. S. Kiker and T. A. Antkowiak, *Rubber Chem. Tech.*, **47**, 32 (1974).
15. M. E. Conroy, F. J. Honn, L. E. Robb, and D. R. Wolf, *Ruber Age*, **76**, 543 (1995).
16. J. S. Rugg, and A. C. Stevenson, *Rubber Age*, **82**, 102 (1957).
17. "Modern Fluoropolymers", J. Scheirs ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
18. A. L. Logothetis, *Prog. Polym. Sc.*, **14**, 251 (1989).
19. G. Ajroldi, M. Pianca, M. Fumagalli, and G. Moggi, *Polymer*, **30**, 2180 (1989).
20. W. M. Grootaert, C. H. Millet, and A. T. Worm, "Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology", 4th edn, vol. 8, p. 990, Wiley, New York, 1995.
21. W. W. schmiegel, *Angew. Makromol. Chem.*, **76/77**, 39 (1979).
22. V. Arcella, G. Chiodini, N. Del Fanti, and M. Pianca, *Paper 57 presented at the 140th ACS Rubber Division Meeting*, Detroit, Mich., 1991.
23. D. Apotheke and P. J. Krustic, US Pat. 4,035,586 (1990).
24. V. Arcella, G. Brinati, P. Bonardelli, and G. Tommasi, US Pat. 4,745,165 (1988).
25. M. Tatemoto, *IX Intern Symp. on Fluorine Chem.*, Avignon, 1979.
26. A. L. Logothetis, "Fluoroelastomers", in "Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications", R. E. Banks ed., p. 373, Plenum Press, New York, USA, 1994.
27. Kalrez® 2035 Ethylene Oxide and Propylene Oxide

- Service, DuPont Dow Elastomers Product Literature # H-58375, DuPont Dow Elastomers, Newark, DE, USA, 19711 (1994).
28. C. Kawashima, "Fusso Jushi Handbook", T. Satokawa ed., *Nikkan Kogyo Shinbun*, p. 671, Tokyo, 1990.
 29. C. Kawashima, Kokai Tokkyo Koho JP 58-206645 (1983). E. Katoh, C. Kawashima, and I. Ando, *Polymer J.*, **27**, 645(1995). C. Kawashima, *Proc. Symp. New Fluorine-containing Materials*, p. 52, Tokyo, May 9, 1985.
 30. M. Tatamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 765 (1992): M. Oka and M. Tatamoto, "Contemporary Topics in Polym. Sci.", vol. 4, p. 763, Plenum Press, New York, 1985.
 31. M. Tatamoto, *Intern. Polymer Sci. and Technol.*, **12**, 4, T/85-T/91 (1985); translated from M. Tatamoto, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **57**, 761 (1984).
 32. M. Hisasue, G. Kojima, H. Kojima, and M. Yamakage, Japanese Patent JS 52041662 (1977).
 33. M. Albano, V. Arcella, G. Brinati, G. Chiodini, and A. Minutillo, US Patent 5,264,509 (1993).
 34. M. C. Gabriele, *Plastics Tech.*, **58**, March (1991).