

Perfluorocyclobutane (PFCB) Ring을 포함하는 불소고분자

김 동 유 · 이 세 은 · 심 화 섭

1. 서 론

불소 화합물은 일반 유기 화합물과 비교해 볼 때, 매우 독특한 성질들을 보인다. 이것은 불소 원소의 특성에 대부분 기인한다. 표 1에 다른 원소와 불소 원소의 기본적인 성질을 비교하여 나타내었다. 불소가 탄소와 결합하면 불소 원소의 큰 전기 음성도로 인하여 결합 전자는 불소 원자핵 가까이 강하게 근접하여 분극률이 작은 결합이 형성된다. 따라서 이러한 적은 분극률로 인하여 유기 불소 화합물은 낮은 유전률과 굴절률을 보이며, 다른 물질과의 분자간 상호 작용이 약하기 때문에 비점착성, 발수성, 윤활성 등의 특성을 나타낸다. 또한, 불소 원소의 원자 반경이 수소 원자의 원자 반경보다는 크나 타 원소에 비해 작기 때문에 거리가 짧은 결합이 이루어질 수 있어 에너지가 큰 안정한 결합이 형성될 수 있다. 이로 인하여 불소 화합물들은 내열성,

내약품성 및 내후성 등의 특성을 보인다.¹⁻³

불소를 함유한 고분자들의 경우에도 위와 같은 전형적인 불소 화합물의 고유 특성들을 보인다. 따라서, 최근 들어 이와 같은 특성들을 요구하는 광 및 전자 재료 등의 특수 기능성 수지로써 새로운 불소 고분자의 개발이 요구되고 있다. 본고에서는 새로운 불소 고분자로 각광 받고 있는 perfluorocyclobutane(PFCB)을 함유하는 불소고분자의 최



이세은

2001 중앙대학교 화학공학과 (학사)
2001~광주과학기술원 신소재공학과
현재 석사과정



김동유

1986 서울대학교 공업화학과 (학사)
1988 서울대학교 공업화학과 (석사)
1989~KIST 고분자화학 연구실 연구원
1991
1997 Univ. of Massachusetts Lowell
화학과 (박사)
1997~Univ. of Massachusetts Lowell,
1999 Center for Advanced Materials (Post Doc)
1999~광주과학기술원 신소재공학과
현재 조교수



심화섭

2001 충남대학교 정밀공업화학과 (학사)
2001~한국화학연구원 계면공학팀
연구원
2002~광주과학기술원 신소재공학과
현재 석사과정

Fluoropolymers Containing Perfluorocyclobutane(PFCB) Rings

광주과학기술원 신소재공학과 (Dong-Yu Kim, Se-Eun Lee, and Hwa-Sub Shim, Dept. of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science Technology (K-JIST), 1 Orong-dong, Buk-gu, Kwangju 500-712, Korea)

표 1. Atomic Physical Properties of Selected Elements

Atom	IP (kcal/mol)	EA (kcal/mol)	α_p (Å ³)	r_v (Å)	χ_p
H	313.6	17.7	0.667	1.20	2.20
F	401.8	79.5	0.557	1.47	3.98
Cl	229.0	83.3	2.18	1.75	3.16
Br	272.4	72.6	3.05	1.85	2.96
I	241.2	70.6	4.70	1.98	2.66
C	240.5	29.0	1.76	1.70	2.55
O	314.0	33.8	0.82	1.52	3.44

IP, ionization potential; EA, electron affinity; α_p , atom polarizability; r_v , van der Waals' radius; χ_p , electronegativity (Pauling).

근 연구 동향을 요약 기술하였다.

2. 본 론

2.1 불소화 올레핀의 Cyclodimerization

Dupont사의 Lewis와 Naylor에 의해서 불소화 올레핀의 cyclodimerization이 처음 보고되었다.⁴ Polytetrafluoroethylene (PTFE)⁵을 연소하면 octafluorocyclobutane이 생성된다. 주요 연소 생성물은 tetrafluoroethylene이지만, 두 분자가 결합하여 cyclobutane을 형성하는 것으로 추정된다 (그림 1).⁶

대기압하에서 tetrafluoroethylene에 직접적으로 열을 가해주면 octafluorocyclobutane이 형성된다. Tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, 그리고 1,1-dichloro-2,2-difluoroethylene 같은 화합물들은 그들 자체 또는 다른 불소화 올레핀, 그리고, 다른 불포화 화합물과 고리 부가 반응에 의해서 cyclobutane을 형성한다. 이 경우 할로젠 원소를 수소, 알킬기, 또는 perfluoroalkyl기로 바꾸는 것은 반응성을 현저히 떨어뜨린다.⁷ 현재 고리 부가 반응은 두 단계의 biradical 메커니즘에 의해서 진행되는 것으로 알려져 있다.⁴ $\text{CF}_2=\text{CFX}$ (X = Cl, Br)의 경우에 가능한 biradical 중에서도 하나가 더 안정하다. 왜냐하면, 불소보다는 염소나 브롬

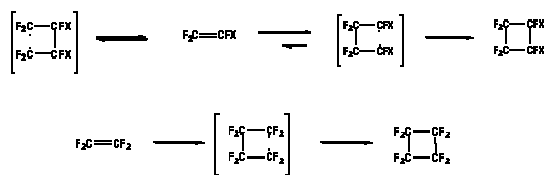


그림 1. 불소화 올레핀의 cyclodimerization 반응 메커니즘.

이 화합물에 치환되어 있을 경우에 생성된 라디칼이 보다 안정하기 때문이다. 그래서 주로 형성되는 생성물은 보다 안정한 biradical에 의한 것이다.

2.2 Cyclodimerization을 이용한 중합과 분석

최근에 Dow chemical사의 Babb와 그 공동 연구자들은 불소를 포함하는 고분자를 만드는 새로운 합성법을 개발하였다.^{8,9} 이 합성법에서는 trifluoro-vinyl ether (TFVE)를 말단기로 갖는 단량체나 올리고머를 사용하여, 열에 의해 말단기가 이량화되면서 perfluorocyclobutane (PFCB) 고리를 형성하면서 불소 포함 고분자가 합성된다. PFCB 고리를 형성하는 단량체들은 일반적으로 -OH기를 갖는 방향족 물질로부터 합성된다. 그림 2에서 보는 바와 같이 PFCB 고분자를 합성하는 방법은 단량체 합성의 두 단계 및 열에 의한 중합의 3단계로 이루어진다.⁹ 첫 번째 단계는 불소-알킬화인데, 이온사슬 메커니즘 (그림 3)에 의해 반응이 이루어진다.

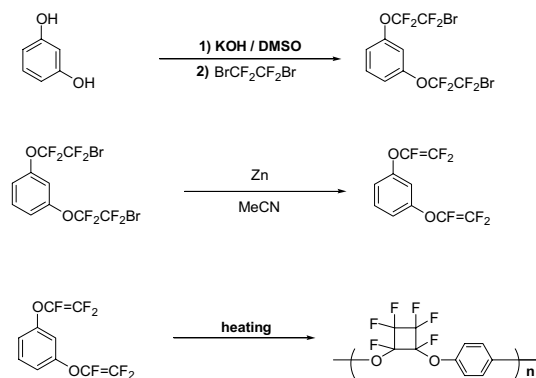


그림 2. PFCB polymer의 합성 방법.

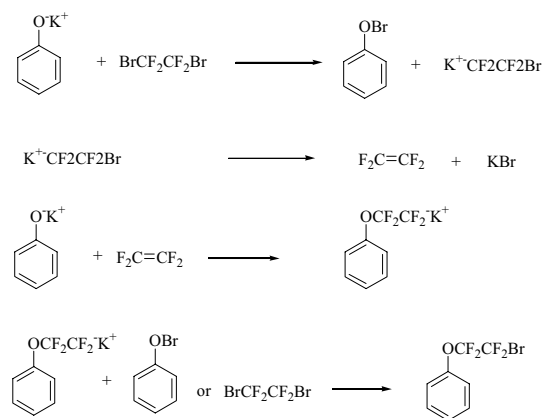


그림 3. 페놀의 불소-알킬화 반응.

그림 3에서처럼 phenoxide ion이 1,2-dibromo-tetrafluoroethane을 천천히 공격하나 성장단계에서 tetrafluoroethylene과 빠르게 반응한다. 이 과정에서 두 개의 부산물이 생성되는데, 그 중 하나는 물이나 다른 proton source 물질의 존재 하에서 일어나고 다른 하나는 크게 활성화되어 있는 방향족 화합물인 resocinol의 두 개의 칼륨염에 의한 전자 친핵성 치환반응에 의해 일어난다. 또한, 만약 반응 온도가 30 °C 이상으로 올라가면 aryl hypobromine의 부산물이 형성된다. 일반적으로 생성물은 컬럼크로마토그래피에 의해 부산물에서 분리, 정제할 수 있다.¹⁰ 2번째 단계는 bromotetrafluoroethyl ether가 아연과 반응하여 TFVE를 형성한다. 이 후의 분리법은 첫 번째 단계와 동일하다.

열을 가해주면, TFVE는 증가된 이중결합의 strain과 낮은 파이결합 에너지로 인해 보통 피상 중합 또는 용액 중합법에 의하여 head-to-head 고리부가 (cycloaddition)를 겪으며 중합이 이루어진다. 상기 반응은 단계 성장 부가 반응으로써 중합 과정 중 부산물이 생성되지 않고, 촉매나 개시제가 필요하지 않는 점이 특징이다.¹¹

단량체 및 고분자의 합성은 ¹⁹F-NMR 등으로 확인할 수 있다. **그림 4**에서 보듯이 단량체 말단기의 경우 환경이 다른 세 가지 종류의 불소가 확인되고, 중합이 되면, -130 ppm 정도에서 perfluorocyclobutane 고리에 해당하는 피크들을 관찰함으로써 중합이 이루어진 것을 확인할 수 있다.⁹

또한, FT-IR에 의하여, 단량체의 1838 cm⁻¹에서 나타나는 perfluorinated C=C stretching 피크가 사라지고, 중합이 진행되면서 957 cm⁻¹에서 perfluorocyclobutane ring의 피크가 나타나는 것으로 단량체가 고분자로 중합됨을 알 수 있다.¹² 보

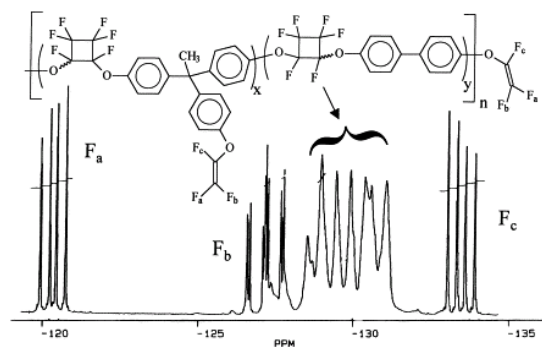


그림 4. 단량체와 고분자의 ¹⁹F-NMR.

통 단량체의 DSC thermogram을 보면 160 °C 근처에서 중합에 의한 발열이 시작되면서 240 °C 근처에서 최대 발열을 보인다 (**그림 5**).¹⁰ 지금까지 보고된 PFCB 고분자의 구조를 **그림 6**에 나타내었다.^{13,14}

3. PFCB 고분자의 특성

그림 7에서 보는 것처럼 고리가 형성될 때는 좀 더 안정한 biradical이 생성되어 주로 head-to-head 고리부가 일어나면서 cis-와 trans-PFCB lin-

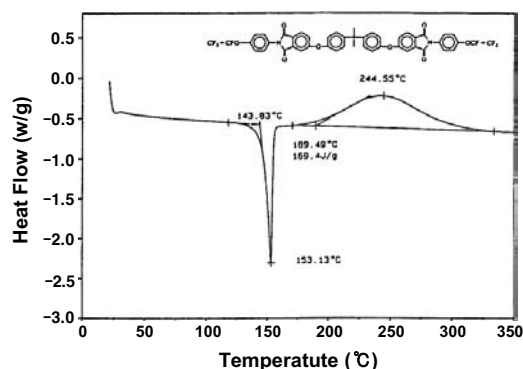


그림 5. TFVE-terminated imide trimer의 DSC thermogram.¹⁰

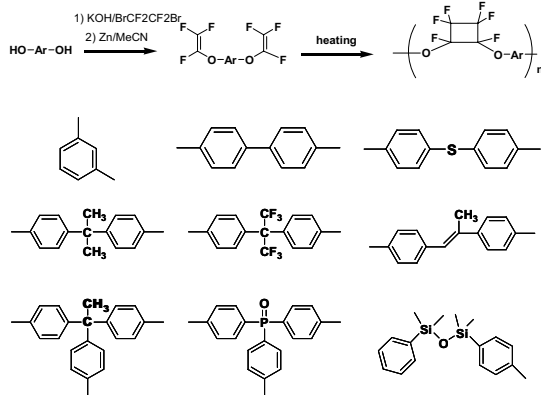


그림 6. 지금까지 보고된 PFCB polymer의 예.

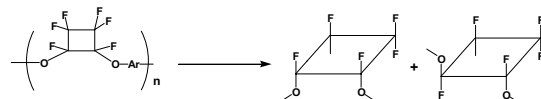


그림 7. cis-와 trans-PFCB linkage.

kage가 같은 비율로 생성되는 것으로 알려져 있다.⁹ 따라서, 대부분의 PFCB 고분자는 무정형 고분자이며, wide angle X-ray diffraction (WAXD)에 의해 무정형임이 실험적으로 확인되었다.¹² 특히 α -메틸스티렌 구조를 포함하는 단량체는 액정성을 보이는 것으로 보고되었다.¹⁵

현재 상업화된 전불소화된 무정형 고분자는 CYTOP과¹⁶ TeflonAF가¹⁷ 있으며, 이들 고분자는 고가일 뿐만 아니라, 열적 또는 기계적 안정성에서 낮은 물성을 보인다. 따라서, 이러한 단점을 극복할 수 있는 부분적으로 불소가 치환된 불소고분자의 개발이 활발하며, 이중 PFCB 고분자는 구조상 무정형이며 다양한 굴절률의 제어가 가능하며 열적으로 매우 안정하기 때문에 최근 광학 소재로 매우 각광받고 있다 (표 2).^{9,12}

PFCB 고분자는 표 2에서 보듯이 높은 분자량을 가지기 때문에 높은 T_g 와 열적 안정성을 보인다. PFCB 고분자는 biphenyl을 포함하는 선형 BPFCB 고분자와 가교 가능한 TPFCB (1,1,1-triphenyl ethane perfluorocyclobutyl ether) 고분자 두 종류가 있다. 특히 가교 가능한 3개의 TFVE- moiety를 가진 단량체로부터 합성된 PFCB 고분자는 분해 온도가 400 °C를 넘는 높은 열적 안정성을 갖는다. 가교된 TPFCB 고분자의 기계적 성질을 표 3에 나타내었다. TPFCB의 유리 상수는 2.3- 2.4정도로 보고되었으며, Young's modulus는 1.21 ± 0.01

GPa로써, 1.15 ± 0.03 GPa인 BPFCB가 약간 크고, BPFCB가 8.6%에서, TPFCB가 5.2%에서 비슷한 파괴 신도를 보여주었다. DMTA 측정으로 BPFCB의 T_g 는 163 °C, TPFCB는 340 °C로 높음을 알 수 있었다. TPFCB는 가교로 인해 조금은 brittle해지나, T_g 가 높아지고 높은 온도에서의 기계적 성질이 증가된다.

PFCB 고분자에서 가교는 쌍극자와 원자의 분극률을 증가시키기 때문에 유전 상수를 증가시키고, 자유 부피(free volume)의 증가로 인해 수분 흡수도 증가된다. 또한, 열팽창계수와 강도도 좀 더 균일해진다. 복굴절률의 결과로는 PFCB가 광학적으로 isotropic하나 열팽창계수와 강도면에서는 anisotropy한 것을 보여준다. 이것은, 복굴절률 같은 광학적 성질에서는 단거리 분자 배열에 의해 조절되고, 반대로 열적, 그리고, 기계적 성질에서는 장거리 분자 배열에 의해 조절되기 때문이라고 추측된다.¹²

4. PFCB 고분자의 응용

요즘 광통신 분야에서 고분자 광도파로가 저가와 쉬운 공정 등의 장점으로 인해 많이 연구되고 있다. 고분자 광도파로를 개발하기 위해서는 우선 물질의 광통신 영역에서의 광손실이 작아야 되고, 열적 안정성 및 낮은 복굴절률이 요구되어진다. 이러한 요구에 부합되는 PFCB 고분자는 무정형이며 저유전상수와 높은 열적 안정성의 우수한 특성을 나타내므로 광통신 분야에서 차세대 재료로써 각광받고 있다. 특히 가교 가능한 TPFCB 고분자를 사용하여 1550 nm에서 단일 모드 광도파로 소자가 제작되었다.¹⁸ PFCB 고분자는 스핀코팅으로 쉽게 필름을 만들고, 후에 열을 가하여 쉽게 가교시킬 수 있다. 또한, 쉽게 휘발되거나, 가교시킬 때, 부반응이 일어나지 않고 가교 후, 유기 용매에 쉽게 녹지 않아 소자 제작 시 매우 유용한 물질로 보고되었다. 알려진 대로 straight rib 광도파로 소자를 제작하여, 광손실을 측정한 결과, 1515-1565 nm에서는 0.25 dB/cm 이하였고, 1550 nm에서 0.2 dB/cm의 최소 광손실을 보였다. 현재 다양한 PFCB 고분자를 합성하여 이를 광도파로 소자에 적용하는 연구가 활발히 진행중이다. 예를 들어 선형과 텐드릭틱 PFCB를 합성하여 PDS(photothermal deflection spec-

표 2. PFCB 고분자의 열적 및 광학적 성질

	M_n	M_w/M_n	T_g (°C)	T_d (°C)	n (800 nm)	Δn	k (10 Hz)
TPFCB	-	-	350	434	1.495	0.001	2.35
BPFCB	50000	2	165	432	1.510	0.005	2.41
6F-BPA	60000	1.9	120	-	1.3-1.4	-	-
1-co-2	8000/3200	5	220	-	1.505	-	-

표 3. 가교된 PFCB 고분자의 기계적 성질

Tensile strength (MPa)	66.0 ± 1.4
Tensile modulus (MPa)	2.270 ± 79
Flexural strength (MPa)	74 ± 12
Flexural modulus (MPa)	2.320 ± 13
% Elongation (break)	4.1
T_g (DMA)	380 °C
Dielectric constant (10 kHz)	2.35
Dissipation factor (10 kHz)	0.0004
% Water absorption (24 h)	0.021
Refractive index (800 nm)	1.495

troscopy)를 이용하여 광손실을 측정된 결과 1330 nm에서 0.3 dB/cm, 1550 nm에서 0.45 dB/cm로 낮은 광손실을 보여 주었고, 가공 가능한 고분자들이므로 높은 열적 안정성 ($T_g = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, $T_d = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상)을 보여 주었다.¹⁸⁻²⁰

또한, TPFCB와 BPFCB, 그리고 6F-BPA PFCB를 공중합하여 열광학 소자에 적용하려는 연구가 진행중이며, RIE(reactive ion etching) 공정을 거치지 않고 단지 광평판적으로 인쇄되는 silicon master만 사용하여 직접적으로 0.5 μm 의 선굴곡을

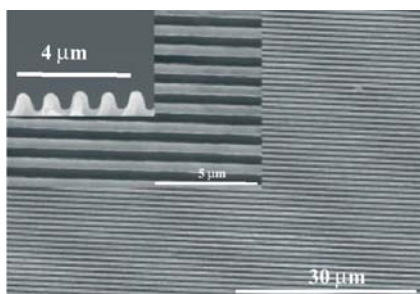


그림 8. PFCB 고분자를 이용한 soft-lithography에 의한 pattern 사진.

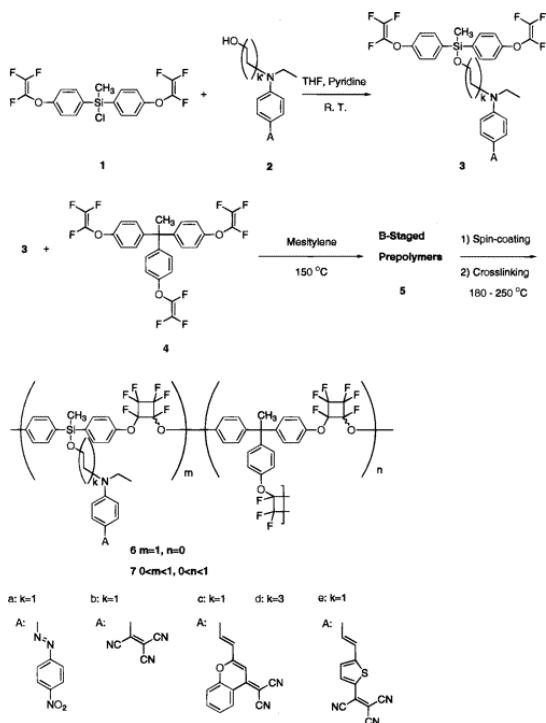


그림 9. NLO PFCB 고분자의 합성과 구조.

만들어 광도파로 micromolding에 적용한 경우도 보고되었다 (그림 8).²⁰⁻²²

또한, 이차 비선형 광학 소자 (second order non-linear optics)에 응용하고자 새로운 NLO PFCB 고분자의 합성이 보고되었다. 이 고분자는 라디칼 중합에 의해 성공적으로 합성되었으며, PFCB 고리를 포함함에 따라 훌륭한 가공성, 작은 복굴절률 (0.002-0.004), 낮은 광손실 (2-3 dB/cm), 그리고, 높은 열적 안정성 ($>180\text{ }^{\circ}\text{C}$)을 보였다 (그림 9).²³

Hole-transporting 물질로 side chain에 triphenylamine (TPD)을 포함하는 PFCB 고분자도 보고된 바 있다. Blue emitter로 fluorene과 binaphthyl 공중합 고분자를 사용하고, HTL로 TPD-PFCB 고분자를 이용해서 blue light-emitting PLED 소자를 만들어 측정된 결과 6.5 V turn-on voltage, 3070 cd/m^2 , 그리고, 0.82% 외부 quantum efficiency를 보여주었다. 현재 더 나은 hole transfer와 emitter물질로의 응용을 위해 연구 중인 것으로

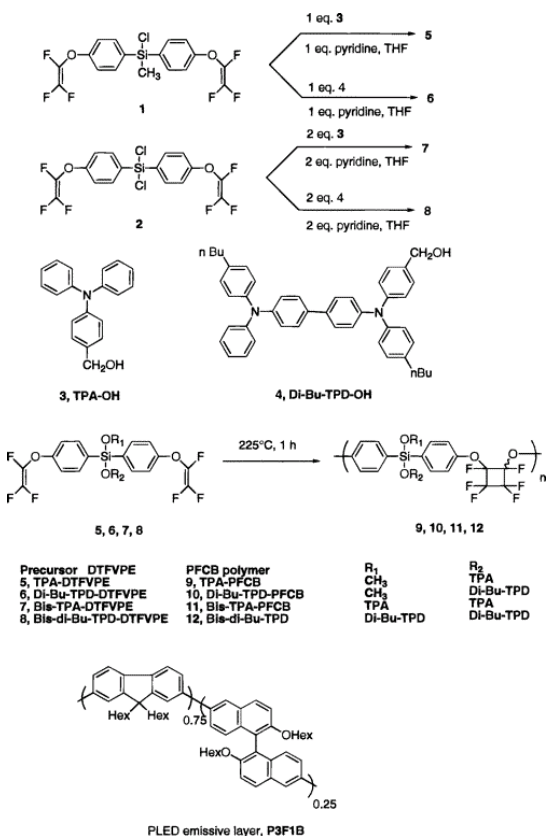


그림 10. Hole-transporting PFCB 고분자의 합성과 구조.

보고된다 (그림 10).²⁴

Smith 등은 처음으로 PFCB linkage를 갖는 LC (liquidcrystal) 고분자를 합성하고 분석하였다. 메틸스틸벤을 포함하는 PFCB 고분자는 lyotropic LC 고분자이며, 불소로 인해 낮은 표면 에너지를 갖게 되어 homeotropic 배향 성질을 보인다 (그림 11).^{15,25}

본 연구실에서는 나프탈렌을 포함하는 PFCB 고분자를 합성하여 plastic optical fiber (POF)로 만들어 광손실 스펙트럼을 600 nm에서 1600 nm까지 측정하였는데 그 결과는 그림 12와 같다.

5. 결 론

본고에서는 PFCB 고리를 갖는 고분자의 합성과 이들의 다양한 성질과 응용에 관하여 살펴보았다. PFCB 고분자는 불소로 인한 독특한 성질을 바탕

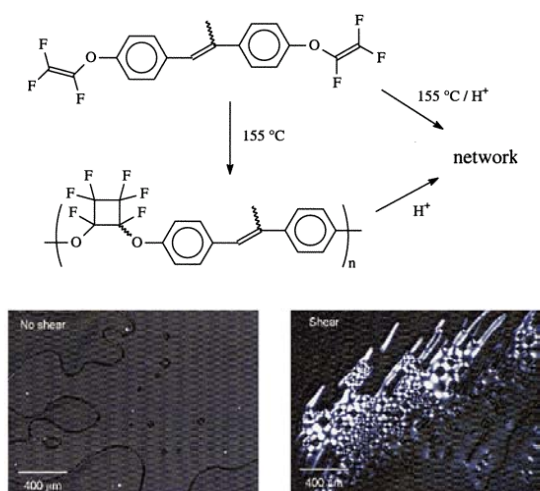


그림 11. LC PFCB 고분자의 구조와 편광현미경 사진.

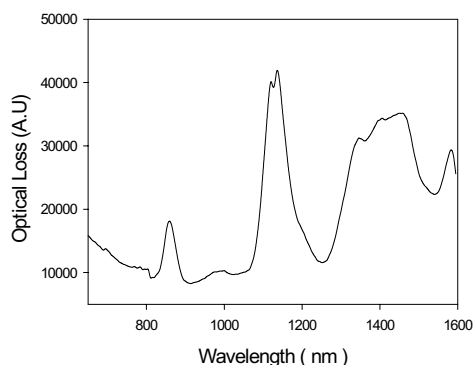


그림 12. PFCB POF의 광손실 스펙트럼.

으로 여러 분야에 적용이 가능한 신소재로 관심을 끌고 있다. 특히, 광통신 영역에서의 낮은 광손실과 다양한 굴절률 조절성, 낮은 복굴절률 등과 같은 좋은 광학적 성질과 높은 열적 안정성으로 인해서 광학 소재로의 응용은 앞으로 무궁무진하다 할 수 있다. 본문에서 소개한 바와 같이 미국의 다우 케미칼사에서 시작된 차세대 신소재인 PFCB 고분자의 연구는 세계적으로 활발히 진행되고 있으나, 국내에서는 일부만이 연구/개발사업을 진행하고 있다. 앞으로 이 고분자를 이용한 좋은 광소자를 제작하는 연구를 기대해 본다.

감사의 글 : 본 연구를 수행하도록 지원해 준 교육부(BK 21), 산업자원부, 과학기술부 (NRL)에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. M. Reed, "Fluorine Chemistry", ed. by H. G. Bryce, Academic Press, New York, 1964.
2. R. E. Banks and B. E. Smart, "Organo Fluorine Chemistry", ed. by J. C. Tatlow, p. 58, Plenum Press, New York, 1994.
3. P. R. Resnick and W. H. Buck, "Modern Fluoropolymers", ed. by J. Scheirs, p.1, Wiley, New York, 1997.
4. E. E. Lewis and M. A. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1968 (1947).
5. R. J. Plunkett, U.S. Patent 2,230,654 (1941).
6. G. Hougham, P. E. Cassidy, and K. Johns, "Fluoropolymers 1 Synthesis", ed. by T. Davidson, p. 25, Plenum, New York, 1999.
7. J. D. Roberts and C. M. Sharts, *Org. Reactions*, **12**, 1 (1962).
8. D. A. Babb, B. Ezzell, K. Clement, W. Richey, and A. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **31**, 3465 (1993).
9. D. W. Smith D. A. Babb, H. V. Shah, A. Hoeglund, R. Traiphol, Dv. Perahia, H. W. Boone, C. Langhoff, and M. Radler, *J. Fluorine Chemistry*, **104**, 109 (2000).
10. W.-S. Choi and F. W. Harris, *Polymer*, **41**, 6213 (2000).
11. D. W. Smith and D. A. Babb, *Macromolecules*, **29**, 852 (1996).
12. H. C. Liou, P. S. Ho, and A. Mckerrow, *J. Polym.*

- Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1383 (1998).
13. J. Rizzo and F. W. Harris, *Polymer*, **41**, 5125 (2000).
14. D. A. Babb, H. W. Boone, D. W. Smith, Jr., and P. W. Rudolf, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2005 (1998).
15. D. W. Smith, H. W. Boone, R. Traiphol, H. Shah, and D. Perahia, *Macromolecules*, **33**, 1126 (2000).
16. N. Sugiyama, "Modern Fluoropolymers", ed. by J. Scheirs, p. 541, Wiley, New York, 1997.
17. P. R. Resnick and W. H. Buck, "Modern Fluoropolymers", ed. by J. Scheirs, p. 397, Wiley, New York, 1997.
18. G. Fishbeck, R. Moosburger, C. Kostrzewa, A. Achen, and K. Petermann, *Electronics Letters*, **33**, 518 (1997).
19. M. Hong and S. Wong, *Polym. Prep.* (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), **43**, 2 (2002).
20. D. W. Smith, S. Chen, and C. M. Topping, *Polym. Prep.* (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), **43**, 2 (2002).
21. H. Shah, D. Smith, J. Ballto, and S. Foulger, *IEEE Photonics Tech Letters*, **12**, 1650 (2000).
22. D. W. Smith, S. Chen, and S. M. Kumar, *Adv. Mater.*, **14**, 1585 (2002).
23. Hong Ma, Jianyao Wu, Peter Herguth, Baoquan Chen, and Alex K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **2**, 1187 (2000).
24. Sen Liu, Xuezhong Jiang, Hong Ma, Michelle S. Liu, and Alex K. Y. Jen, *Macromolecules*, **33**, 3514 (2000).
25. R. Traiphol, H. Shah, D. W. Smith, and D. Perahia, *Macromolecules*, **34**, 3954 (2001).