

## 불소고분자 필름

홍영택 · 이재홍 · 김용석

### 1. 서론

불소는 전기음성도가 크고 전자밀도가 높으며 원자반경이 작다. 이러한 특징으로 특이한 물성의 불소원자를 함유하고 있는 불소함유화합물은 화학적 안정성, 내열성, 내후성 등이 탁월하여 고부가가치의 엔지니어링 수지 및 필름, 윤활제, 도료 등에 사용하고 있으며, 비점착성, 낮은 표면장력, 우수한 발수성, 낮은 굴절률 등의 특성을 보임으로 발수제, 코팅제, 오염방지제, 광학소재, 기능성 염료, 전자소재 등에도 사용범위가 점차 확대되고 있다.<sup>1-5</sup>

처음 상업화된 불소고분자는 polytetrafluoroethylene (PTFE)으로서 1930년대 말 미국의 Du Pont 사에 의하여 개발되었다. 고분자량의 PTFE는 용융점도가 매우 높아 압출 및 사출 성형 등 일반 성형가공법으로 필름을 만들기 어렵고 소결(sintering) 후 정밀연속가공(skiving) 등에 의하

여 생산된다. 1960년대 Du Pont은 PTFE보다 낮은 용융점도를 가져 용융가공이 가능한 불소계 공중합체인 tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP)를 개발하였다. 1970년대 초 tetrafluoroethylene perfluoroalkylvinylether copolymer (PFA)를 개발하였고 그 후 1970년대와 1980년대에 tetrafluoroethylene-ethylene copolymer (ETFE), chlorotrifluoroethylene-ethylene copolymer (ECTFE), polychlo-



이재홍

1980 서울대학교 공업화학과 (학사)  
1982 서울대학교 공업화학과 (석사)  
1986 서울대학교 공업화학과 (박사)  
1990~1991 영국 UMIST 연구원  
1986~현재 한국화학연구원 고분자 나노소재 연구팀장



홍영택

1982 한양대학교 공업화학과 (학사)  
1984 한양대학교 공업화학과 (석사)  
1999 한국과학기술원 화학공학과 (박사)  
2001~2002 미국 Virginia Polytechnic Institute & State University 화학과 (Post-Doc.)  
1984~현재 한국화학연구원 화학소재연구부



김용석

1994 연세대학교 화학과 (학사)  
1996 포항공과대학교 신소재공학과 (석사)  
2001 포항공과대학교 신소재공학과 (박사)  
2002~현재 한국화학연구원 화학소재연구부

### Fluoropolymer Films

한국화학연구원 고분자 나노소재 연구팀 (Young-Taik Hong, Jae Heung Lee, and Yong Seok Kim, Advanced Materials Division, Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-606, Korea) e-mail: ythong@kriect.re.kr

rotrifluoroethylene (PCTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF) 및 poly(vinyl fluoride) (PVF) 등을 각각 상업화하였다. 1990년도 기준으로 약 11.2 million lb (\$167 million)의 불소필름이 미국 (44%), 일본 (32%), 유럽 (24%) 순으로 소비되었으며 그 중 PTFE 필름이 가격기준으로 53% 정도로 가장 많이 사용되었다. 그 후 PTFE 필름은 매우 완만하게 증가한데 비해서 다른 불소 필름의 사용량은 급격히 증가하였다. 참고로 2001년 일본에서의 불소필름의 생산현황 및 시장 점유율을 표 1에 정리하였다.<sup>6</sup>

불소필름은 전기·전자산업 뿐만 아니라 진공 bag, 복합체 제조 시 이형필름, 식품포장, 화학공정 장비, 의료기기, 비행기 내장재, 자동차 부품, 건축물 외장재 및 의류산업 등의 다양한 응용분야를 가지고 있다. 일반적으로 불소필름은 내열성과 내약품성, 전기절연성, 저마모성, 난연성, 비점착성 및 일부 필름은 투명성 등의 특징을 가지고 있으나, 가공성이 나빠서 대부분 가격이 고가이며 내충격성이 다소 떨어진다. 따라서 대부분의 범용 고성능 필름 보다는 좋은 물성을 나타내지만 폴리이미드 등의 특수 열가소성 필름에 비해서는 가격 대비 성능면에서 다소 불리하며 물성, 가격, 가공성 및 성능면에서 뚜렷한 차이를 나타낸다. 즉 PTFE, PFA, PEP 등의 필름은 실온에서는 비슷한 물성을 나타내지만 PTFE 필름은 고온에서 좀 더 우수한 물성

을 나타낸다. 불소필름의 물성은 화학구조 뿐만 아니라 (그림 1) 막 제조방법에 따라서 달라지며 사용환경 및 내구성 등이 고려되어야 한다.

예를 들어 수분 차단성은 온도가 증가함에 따라 감소하며, 필름 제조 시의 잔류 스트레스와 사용 시 온도변화는 재료의 내환경 스트레스 크랙성 (stress crack resistance, SCR)을 감소시킨다. 따라서 재료를 선택하는데 있어서 서로 상반된 물성이 연계되어 있음을 고려해야 하는데 일반적으로 결정화도가 높으면 필름의 가스 차단성은 향상되나 SCR은 감소한다. 주요 불소필름 및 수지 생산회사를 표 2에 정리하였다. 불소고분자 연관 기술의 선두 주자인 미국의 Du Pont은 세계 불소필름과 수지시장 점유율이 1위이며 1995년까지 세계 생산량의 약 70%를 점하고 있으나 대부분의 핵심 특허들이 1990년대에 만료됨에 따라 Ashimont, Daikin Industry 및 ICI 등 다른 회사들도 참여하여 불소수지와 필름의 시장을 넓혀가고 있다.

본 고에서는 불소고분자 필름의 특징 및 가공기술, 용도를 중심으로 개괄적으로 설명하고자 한다.

표 1. 일본의 불소필름 생산현황 및 시장 점유율 (2001년, 단위: ton, %)

| Company         | PTFE            | PFA          | PEP          | ETFE          | PCTFE | PVDF         | PVF          | 합계              |
|-----------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|-------|--------------|--------------|-----------------|
| Nitto Denko     | 580<br>(35.6)   | -            | -            | 30<br>(2.8)   | (일부)  | -            | -            | 610<br>(19.6%)  |
| Du Pont-Sheply  | -               | 5<br>(12.5)  | 10<br>(9.1)  | -             | -     | -            | 140<br>(100) | 155<br>(5.0)    |
| Asahi Glass     | -               | -            | -            | 800<br>(75.5) | -     | -            | -            | 800<br>(25.6)   |
| Toray           | -               | -            | 70<br>(66.6) | 150<br>(14.2) | -     | -            | -            | 220<br>(7.1)    |
| Kureha Chemical | -               | -            | -            | -             | -     | 80<br>(57.1) | -            | 80<br>(2.6)     |
| Daikin Industry | -               | 5<br>(12.5)  | 30<br>(27.3) | 40<br>(3.8)   | -     | -            | -            | 75<br>(2.4)     |
| 기 타             | 1,050<br>(64.4) | 30<br>(75.0) | -            | 40<br>(3.8)   | -     | 60<br>(42.9) | -            | 1,180<br>(37.7) |
| 합 계             | 1,630           | 40           | 110          | 1,060         | (일부)  | 140          | 140          | 3,120           |

자료 : 일본 失野 經濟 研究所, 高機能 フィルム 市場の 展望と 戰略 (2002).

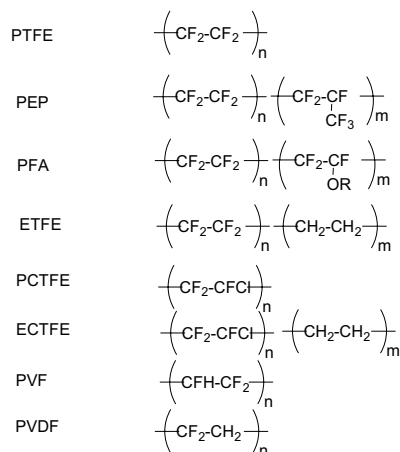


그림 1. 상업화 된 불소필름의 화학구조식 및 Du Pont사의 PVF 불소필름 <Tedlar®>.

표 2. 불소필름 및 수지 생산업체

| Supplier                | PTFE | FEP | PFA | ETFE | ECTFE | PCTFE | PVF | PVDF |
|-------------------------|------|-----|-----|------|-------|-------|-----|------|
| A.D. Tech               | C    |     |     |      |       |       |     | C    |
| Airtech International   | F,C  |     |     |      |       |       |     |      |
| Allied-Signal           |      |     |     |      | F     | F     |     |      |
| American Durafilm       | C    | C   | C   | C    |       |       |     |      |
| Atochem (Elf Aquitaine) |      |     |     |      |       | R     |     | R,F  |
| Atomergic Chemetals     |      |     |     |      |       |       |     | F    |
| Ausimont (Montedison)   | R    | R   |     | R    | R     | R     |     | R    |
| Chemical Fabrics        | F,C  | F,C | F,C |      |       |       |     |      |
| Daikin Industries       | R    | R   | R   | R    |       | R     |     | R    |
| DeWal Industries        | C    |     |     |      |       |       |     |      |
| Du Pont                 | R,F  | R,F | R,F | R,F  |       | F     | F   |      |
| Furon                   | F,C  | F,C | F,C |      |       |       |     |      |
| Hoechst Celanese        | R    |     | R   | R    |       |       |     |      |
| ICI                     | R    | R   |     |      |       |       |     |      |
| Norton (Saint-Gobain)   | F,C  | F,C |     |      | F,C   |       |     | F,C  |
| Solvay                  |      |     |     |      |       |       |     | R,F  |
| 3M                      |      |     |     |      |       | R,F   |     |      |
| Westlake Plastics       |      |     |     |      | F     |       |     | F    |

C=Converted film, F=Film, R=Resin.

## 2. 불소고분자 필름의 특징 및 용도<sup>7-9</sup>

### 2.1 PTFE 필름

PTFE 필름은 260 °C 이상의 온도에서 사용이 가능하나 더 가열 시에도 용융되지 않으며 323 °C 이상의 높은 온도로 가열 시에는 자기 보호형 겔이 된다. 마모계수는 모든 재료 중에서 가장 낮으며 표면장력이 낮은 특성으로 진공 백 혹은 복합화 작업 시 이형필름으로 사용될 수 있다. 또한 PTFE는 가장 낮은 유전상수를 가지고 있어 저유전 절연 재료의 응용이 가능하다. 또한 뛰어난 내약품성을 나타내지만 인장강도, 내마모성, 내크리프성 등 기계적 물성은 많은 엔지니어링 플라스틱보다 좋지 않으나 유리섬유, 탄소섬유 및 그래파이트 등을 첨가하여 향상시킬 수 있다. 일반적으로 PTFE는 tetrafluoro ethylene (TFE)의 라디칼 중합에 의해서 제조되며 높은 용융점도 때문에 용융압출 등의 일반 성형법에 의하여 필름으로 성형하기가 어렵다. 대신에 미세 PTFE 분말을 naphtha 등과 같은 가공조제를 첨가 혼합하여 paste상을 만들고 이것을 압출한 뒤 소결하는 방법으로 제조한다. PTFE필름의 수요는 점점 증가하는 추세이며 가장 많이 사용되며 가장 고가로 고온 환경에서 물성을 유지할 수 있는 재료의 필요성에 의하여 결정되며 PTFE 필름은 주로 전압 조절기, 모터, PCB 및 전자 부품

등의 절연재 혹은 고전압 케이블에 주로 이용된다. 또한 레이돔 (radome)과 같은 고성능 유리섬유 복합체 제조 시의 이형필름 및 진공 bag 등의 제조 시 244 °C 이상의 압력반응 온도 견딜 수 있는 이형필름으로 이용되며, 257 °C 이상의 온도에서 연속적으로 사용할 수 있는 PTFE pipe-thread sealant tape, wire 및 PTFE tubing insulation 등으로 이용된다. 다른 용도로는 고무에 적층하여 gasket 혹은 die cut washer 등에 이용된다. 일본에서는 PTFE 필름의 절연성, 표면 평활성, 이형성 등의 물성을 활용하여 화학공업, 식품공업에서 점착 필름용으로 응용되어 시장이 꾸준히 증가하고 있다.

PTFE 필름 및 수지의 공급업체로는 Du Pont의 PTFE 수지 및 필름인 <Teflon®>이 가장 시장 점유율이 가장 높으며 열화방지를 위하여 370 °C 이하의 온도에서 <Teflon® 7B>수지를 이용하여 주로 paste-extrusion 혹은 casting of dispersion 방법으로 필름을 제조하고 있다. 그 밖에 Ashimont의 <Halon®> 및 <Algoflon®>, Daikin Industry의 <Polyflon®>, Hoechst Celanese의 <Hostaflon®>, 및 ICI의 <Fluone®> 등의 상품명으로 개발된 제품들이 있다.

### 2.2 FEP 필름

PTFE 필름에 비해 FEP 필름의 유리한 점은 훨씬 낮은 용융점도로 인해 열가소성 플라스틱과 같은 성형이 가능하다는 점이다. FEP 필름은 투명하며, 자체적으로 열에 의한 용착성 (heat-sealability)이 있으며 금속 접합성 및 내방사선성 및 내환경성 등이 우수하다. PTFE 필름과 같이 FEP 필름은 화학적으로 안정하고 낮은 유전상수를 가지고 있으며 금속, 유리, 다른 고분자 필름 등과 적층이 가능하다. 이와는 반대로 불리한 점으로는 200 °C 정도의 상대적으로 낮은 연속 사용온도를 들 수 있으며 내마모, 내마찰 특성 및 내크리프성이 좀 더 낮다. FEP 수지는 TFE와 hexafluoropropylene 등의 공중합으로 제조되며 압출 및 사출성형을 위한 pellet 상이나 유동화, 정전기 코팅을 위한 분말상, 코팅을 위한 수분산상 형태로 이용이 가능하다. FEP 필름의 높은 기계적 성질로 PTFE 보다 화학공정 장비의 응용면에서 유리하며, FEP의 유연성과 복잡한 형상의 좋은 적응성으로 열경화성 복합체 제조 시 이형필름으로 사용함에 있어서 오염이 방지되는 역할도 한다. 또한 내방사선성이 좋아 레

이동 혹은 태양에너지 흡광체 등에 이용된다. 또한 FEP는 다른 고분자와의 코팅 시에도 유용하게 이용되는데 일례로 Du Pont사의 폴리이미드 필름 중 FN 시리즈는 FEP가 코팅되어 있는 제품으로 내화학 약품성, 수분 차단성 및 열융착성이 향상된다. 유사하게 Airtech International사의 이형 필름용 PTFE와 폴리이미드는 FEP가 한쪽 면에 코팅된 형태로 ribbon cable, PCB, tubing, heater cover 등에 응용되고 있다. FEP 필름의 수요는 PTFE 필름보다 급격하게 증가하고 있는데 그 이유는 가공성 좋고 넓은 산업분야로의 응용성이 좋기 때문이다. 미국의 Du Pont은 FEP 수지와 필름을 생산하고 있으며 필름은 <Teflon® FEP 160> 수지를 이용한다. 일본의 Mistui Petrochemical Industry, Ashimont 및 Daikin Industry <Neoflon®> 등에서 FEP 수지를 생산한다.

### 2.3 PFA 필름

1970년대 초 미국의 Du Pont사는 perfluoro-alkoxy 측쇄를 갖는 TFE 공중합체를 생산하였는데 PTFE 물성에 비해 실온에서의 물성을 떨어뜨림 없이 압출과 사출성형이 가능하게 한다. 최대 260 °C의 연속사용 온도를 갖는 PFA는 FEP보다 열적, 기계적 물성이 매우 약간 높으나 기타 다른 물성 즉 우수한 투명성, 적용성, 내화학 약품성, 비점착성 등은 FEP와 유사하다. 또한 PFA 필름은 금속을 적층하여 투과도 감소와 열적 특성을 조절할 수 있다. Du Pont은 한쪽 방향으로 배향시킨 T<sup>2</sup> 라는 필름을 개발하였는데 비배향 PFA 필름보다 질감성, 인장강도, 강직성 및 기체 차단성 등의 물성이 좀 더 우수하고, UV 안정성도 우수하다고 알려졌다. PFA 필름은 FEP 필름보다 고가이고 밸브, 파이프, 탱크, 열교환기 등의 화학산업 및 식품산업 장비용으로 수요가 많으며 wire 및 전선을 포함하는 절연용, 전자 회로용 등으로 신규용도가 개발되고 있다. 미국의 Du Pont은 PFA 수지 및 필름을 생산공급하고 있으며 필름은 Teflon® PFA-350 수지를 이용한다. 그 밖에 Hoechst Celanese <Hostaflon®> 및 Daikin Industry <Neoflon®> 가 수지를 생산하고 있다. 이상에서 언급된 불소필름의 응용분야를 표 3에 정리하였다.

### 2.4 ETFE 필름

ETFE는 에틸렌과 TFE의 공중합체이며 ETFE 필름은 FEP 및 PFA 필름과 전체적으로 물성은 비슷하나 질감성과 인장강도가 좀더 우수하고 내열성

표 3. PTFE, FEP 및 PFA필름의 응용분야

| Applications                                   | PTFE | FEP | PFA |
|------------------------------------------------|------|-----|-----|
| <b>Electrical/Electronic</b>                   |      |     |     |
| Hookup wire                                    | C    | C   |     |
| Coaxial cable tapes and jackets                | C    |     |     |
| Interconnecting wires                          | C    |     |     |
| Computer cables                                | C    |     |     |
| Electrical tapes                               | C    |     |     |
| Spaghetti tubing                               | C    |     |     |
| Oil well logging cables                        |      | C   |     |
| Wires and cables                               |      | C   |     |
| Radomes                                        |      | C   |     |
| Flexible printed circuits                      |      | C   | E   |
| Flat cable substrates                          |      | C   | E   |
| Plenum cables                                  |      | C   |     |
| Solar collectors                               |      | C   |     |
| Standoff insulators                            |      |     | E   |
| Bushings                                       |      |     | E   |
| Connector inserts                              |      |     | E   |
| Heat-shrinkable wire and coaxial cable jackets |      |     | E   |
| <b>Composite Fabrication</b>                   |      |     |     |
| Release and bagging films                      | C    | C   |     |
| <b>Chemical Process Equipment Lining</b>       |      |     |     |
| Valves                                         |      | C   | C   |
| Pipes                                          |      | C   | C   |
| Tanks                                          |      | C   | C   |
| Heat exchangers                                |      | C   | C   |
| Expansion joints                               |      | C   |     |
| <b>Packaging bags</b>                          |      |     |     |
| Toxic waste bags                               |      | C   |     |
| Biological sampling and storage bags           |      | C   |     |
| <b>Food Processing</b>                         |      |     |     |
| Conveyor belts                                 |      | C   |     |

C=Current application, E=Emerging or potential application

성, 내충격성, 내클리핑성 등이 좀더 우수하다. 연속 사용온도는 -65 °C부터 175 °C이며, 투명하고, 기계투과특성이 낮으며 내열화성, 내후성 등이 좋다. 그 밖에 열융착성, 열성형성, 열적충성, 인쇄성 및 접착제와의 접착성 등이 우수하고 방사선 경화에 의하여 ETFE의 열적 특성은 395 °C에서 10분 동안의 납땜 공정에 견딜 수 있는 수준까지 상승한다. 불꽃등에 노출 시 필름은 타지는 않으나 지지층을 보호할 수 있는 탄소성분의 물질로 분해된다. PTFE를 제외한 ETFE 필름은 모든 불소계 필름 중에서 가장 좋은 신율을 나타내며 열과 화학약품에 대한 뛰어난 안정성을 나타낸다. Du Pont에서 개발한 T<sup>2</sup> ETFE 필름은 한쪽 방향으로 배향시킨 필름으로 기계적, 전기적 물성이 우수하다. ETFE

필름의 용도는 다른 불소계 필름과 유사하나 좀더 가혹한 환경에 사용되는데 wire나 cable 절연재 및 화학공정 장비에 있어서 부품 보호용으로 주로 이용된다. 그밖에 마이크로웨이브 혹은 레이더용 유리창 및 막 분리 산업에 응용된다. 1970년대 부터 미국의 Du Pont사에 의하여 수지와 필름 <Tefzel®>로 공급하고 있으며 필름은 <Tefzel® 200>으로 제조한다. Aushimont <Halon ET®>, Daikin Industry <Neoflon®> 및 Hoechst Celanese가 ETFE 수지를 생산하고 있다. 최근 일본의 Ashai Glass는 <아프론 CPO>를 독자기술로 개발하였다. <아프렉스>라는 ETFE 필름으로 가공하여 주로 내후성, 오염제거성, 내열성, 강도 등의 고기능성을 활용하여 고내구성의 농업용 필름, 시스템 키친 등의 건축 내·외장재, 디스플레이 용도에 적용하고 있다. 특히 비점착성을 살린 기능성 이형지를 중심으로 방벽소재 및 광투과성 유지, 방오염성, 강도, 윤설성 등의 장점을 이용한 농업용 필름으로 응용되고 있다.

## 2.5 PCTFE 필름

PCTFE는 단량체인 chlorotrichloroethylene (CTFE)를 라디칼 중합으로 제조하며 ECTFE와 같이 PCTFE는 내방사선성, 화학적 불활성, 내열성이 우수하고 투명필름 중 가장 낮은 수증기 투과도를 나타낸다. 실온에서 대부분의 화학약품에 대하여 반응성이 없으나 92 °C 이상의 온도에서 염소계 용매에 의하여 팽윤되거나 녹을 수 있다. 높은 용융점도로 성형 중에 분해하는 경향이 있어 가공이 어려우나 PCTFE 수지는 용융성형이 가능하다. PCTFE 필름은 군사용 난연성 시험을 통과할 정도로 난연성이 매우 우수하며 1/8인치 두께 내에서는 광학적으로 투명하다. 또한 PCTFE 필름은 반결정성이며 결정화도는 주물성형 혹은 압출성형 후 어떻게 냉각하느냐에 따라서 달라진다. 예를 들어 급랭한 경우에는 45%의 결정화도를 갖고 천천히 냉각한 경우는 65%의 결정화도를 갖는다. 결정화도가 낮으면 낮을수록 필름의 투명성과 질감성은 커지나 기체 또는 액체 차단성과 강직성은 감소한다. PCTFE 수지는 주로 전기부품, 개스킷 및 쉘 등에 이용되며 PCTFE 필름은 의약품 등의 높은 수분 차단용 포장재, 액화산소 탱크 부속품 등에 이용된다. 또한 초청정 혹은 가혹한 환경에 관련된 다양한 전기 및 일반 산업용 포장재, 즉 membrane switch panel, clean room packaging, LCD, PTP

포장, 비행기 조종사용 의자, PET 혹은 PE와 적층 필름 형태로 군사장비 보관 시 수분 차단재로 이용된다. 또한 유연한 샌드위치형 PCTFE 필름 속에 밀봉된 인 결정은 비상시 연기가 가득한 경우, 승객을 안내할 수 있는 충분한 빛을 낼 수 있어 극장이나 다른 공공 장소의 비상 등에 이용될 수 있다. 또한 인은 수분에 민감하므로 수증기 차단용 및 전자기기 절연재로서 투명한 PCTFE 필름의 층 사이에 밀폐하여 이용된다. Aushimont, Atochem, Daikin Industry <Daiflon®> 및 3M <Kel-F®> 등은 PCTFE 수지를 제조 공급하며 Du Pont, 3M <Kel-F®> 및 Allied Signal <Aclar®> 등에서 필름으로 생산한다. 이상 앞에서 언급된 불소필름의 응용분야를 표 4에 정리하였다.

## 2.6 PVF 필름

PVF 필름은 높은 결정성을 가져 FEP 필름보다 좋은 인장특성 및 낮은 기체투과성을 나타낸다. PVF 필름은 우수한 내마모성, 인장변형 저항성, 내후성, 굴곡강도, 이형성, 자외선 차단성 등의 물성을 가지고 있으며 합판, 비닐, 하드보드, 플라스틱 및 금속박 등의 다양한 종류의 재료와 적층이 가능하다. 따라서 비행기 내장 판넬, 건축물의 내외장재, 흡음재, 자동차 외장 panel, 예폭시 기관과 다층기관 제

표 4. ETFE, ECTFE 및 PCTFE 필름의 응용분야

| Applications                                               | ETFE | ECTFE | PCTFE |
|------------------------------------------------------------|------|-------|-------|
| <b>Electrical/Electronic</b>                               |      |       |       |
| Wire and cable                                             | C    | C     |       |
| Instrument membranes                                       | E    |       |       |
| Rader and microwave windows                                | E    |       |       |
| Electrical tape                                            |      | E     |       |
| Flat cable and capacitor insulation                        |      | E     |       |
| Fuel cell diaphragms                                       |      | E     |       |
| <b>Composite Fabrication</b>                               |      |       |       |
| Release films                                              |      | E     |       |
| <b>Chemical Process Equipment Lining</b>                   |      |       |       |
| Vessel lining                                              | E    |       |       |
| Pumps and valves                                           | C    | C     |       |
| <b>Packaging</b>                                           |      |       |       |
| Liquid oxygen tank fittings                                |      |       | E     |
| Pharmaceuticals                                            |      |       | E     |
| Military equipment                                         |      |       | E     |
| <b>Aircraft</b>                                            |      |       |       |
| Cabin materials                                            |      | E     |       |
| Electroluminescent interior lighting                       |      |       | C     |
| C=Current application, E=Emerging or potential application |      |       |       |

조 등에 PVDF 이형필름이 이용된다. 기타 태양전지의 photovoltaic module, solar collector 및 옥외 표시물, 도로표지판 등에 사용된다. PVF는 Du Pont에서 <Tedlar®>란 상품명으로 필름상으로 공급되며 (그림 1), 내후성, 기계적 물성 및 내화학약품이 우수한 배향된 <Tedlar®> 필름과 다양한 형태로의 적용성, 내화학약품성, 내구성 및 착색성 등이 우수한 비배향 <Tedlar® SP> 등의 그레이드가 있다. 이들의 기본 물성을 표 5에 정리하였다.

## 2.7 PVDF 필름

고분자량의 PVDF는 PTFE, PFA, PEP 보다도 큰 내구성, 인장강도, 내크리핑성을 갖는다. PVDF 수지의 밀도는 1.78 g/cm<sup>3</sup>로서 PTFE 보다 낮으나 유전상수와 유전체 감쇄계수 (loss factor), 산소 중에서 연소하지 않으며 뛰어난 내화학성 및 UV 안정성을 나타낸다. 연속사용 온도 범위는 -4 ℃에서 150 ℃ 이며 다른 불소필름 보다 좋은 기계적 물성을 갖고 있다. PVDF 수지는 pellet, 분말 및 유기용매 분산상으로 응용되며 압출 및 사출성형, 이송성형 등의 일반 가공이 가능하고, 분말상 혹은 분산상 형태로 코팅용으로 응용될 수 있다. PVDF의 유일한 물성은 다른 불소필름이 적용될 수 없는, 많은 응용이 가능한 초전성 (pyroelectric) 및 압전성 (piezoelectric) 필름으로 가공된다. 이와 같은

필름은 열적으로 혹은 기계적으로 스트레스를 받으면 자발적으로 전기적 신호를 야기한다. 즉 필름에 전기장이 걸리면 열적, 기계적 응답을 하게 된다. 전자는 센서용으로 응용이 가능하고 후자는 고성능 오디오 스피커 등으로 응용될 수 있다. 압전성 필름은 GHz 수준까지 주파수 응답성을 가지며, 물질 내에서는 변화에 대한 응답속도가 빠르다. 압전성 혹은 초전성을 갖는 필름은 가공을 통하여 양극성 (bipolarity)을 얻을 수 있다. PVDF 필름은 파이프, 밸브, 저장탱크, 가스 세정기, 반응기, 화학공장의 열교환기 등의 라이닝으로 응용되며 PVDF로 라이닝 된 전해 도금용 반응기는 고온에서 부식성이 큰 유체를 사용할 수 있다. 또한 의약 혹은 반도체 산

표 6. PVF 및 PVDF 필름의 응용분야

| Applications                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | PVF    | PVDF                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------|
| <b>Aircraft</b><br>Laminates for interior panels                                                                                                                                                                                                                                                                                 | C      |                                                    |
| <b>Construction</b><br>Architectural facings                                                                                                                                                                                                                                                                                     | C      | C                                                  |
| <b>Automotive</b><br>Exterior automobile and truck surfaces                                                                                                                                                                                                                                                                      | C      |                                                    |
| <b>Electrical/Electronic</b><br>Epoxy circuit boards<br>Multilayer boards<br>Plenum cable jackets<br>Heat-shrinkable cable<br>Aircraft hookup wire                                                                                                                                                                               | C<br>C | <br><br><br>E<br>E<br>E                            |
| <b>Chemical Process Equipment Lining</b><br>Storage tanks<br>Valves<br>Scrubbers<br>Reactors<br>Heat exchangers<br>Semiconductor processing equipment<br>Pharmaceutical processing equipment                                                                                                                                     |        | <br>C<br>C<br>C<br>C<br>C<br>C<br>C                |
| <b>Consumer Apparel</b><br>Breathable, waterproof fabrics for sports apparel                                                                                                                                                                                                                                                     |        | E                                                  |
| <b>Piezoelectric Sensors and Control Devices</b><br>Orthopedic motion control systems<br>Medical device switches and monitors<br>Medical ultrasound devices<br>Heat-activated light switches<br>Tactile robot sensors<br>Wide-area sonar devices<br>Fluid flow meters<br>Respiration monitors<br>Transducers<br>Audio amplifiers |        | <br>E<br>E<br>E<br>E<br>E<br>E<br>E<br>E<br>E<br>E |

C=Current application, E=Emerging or potential application

표 5. Du Pont <Tedlar®> PVF 필름의 물성<sup>10</sup>

| Property                        | Typical Value*       |                         | Test Methods   |
|---------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------|
|                                 | Tedlar® <sup>a</sup> | Tedlar® SP <sup>b</sup> |                |
| Tensile Strength (MPa)          | 90                   | 41                      | ASTM D 882-80  |
| Tensile Modulus (MPa)           | 2,075                | -                       | ASTM D 882-80  |
| Elongation (%)                  | 95(min)              | 200(max)                | ASTM D 882-80  |
| Impact Strength (KJ/m)          | 90.3                 | -                       | ASTM D 3420-80 |
| Tear Strength (MD) (kN/m)       | 163                  | 550                     | ASTM D 1044    |
| Moisture Absorption (%)         | <0.5                 | <0.5                    | ASTM D 570     |
| Coefficient of Friction         |                      |                         | ASTM D 1894    |
| Film/Metal (m/m <sup>2</sup> K) | 0.21                 | 0.21                    |                |
| Shrinkage, Max(TD) (%)          | 5(170 ℃)             | 2(170 ℃)                | ASTM D 1204    |
| Temperature Range               |                      |                         |                |
| -Continuous Use                 | -72~107 ℃            | -72~107 ℃               | ASTM D 1894    |
| -Short Cycle (Release)          | up to 175 ℃          | up to 175 ℃             | ASTM D 1894    |
| Specific Heat (cal/g℃)          | 0.24                 | 0.24                    | TA             |
| Dielectric Constant             | -                    | 7                       | ASTM D 151-81  |
| Specific Gravity (g/cc)         | 1.39                 | -                       | ASTM D 1505-68 |
| Weatherability                  | -                    | Excellent               | Weatherometer  |

\*Du Pont <Tedlar®> 1.0 mil, Transparent Type 3.

<sup>b</sup>Du Pont <Tedlar® SP> 1.0 mil, Transparent, High Gloss, TTR10AH9.

업용 파이프, 펌프, 필터 및 부품과 같은 고순도, 고온에서 부식성이 큰 화합약품과 관련되어 주로 응용된다. 또한 PVDF 필름은 옥외 스포츠 의류용으로 일명 숨쉬는 방수 섬유 시장을 빠르게 잠식하고 있다. 예를 들어 Micropore사의 <Microtech®>는 얇은 다공성 PVDF로 보강된 직물로서 평방 인치 당 수 백 만개의 미세기공은 수증기가 바깥으로 나갈 수 있으나 외부의 수분이 물질을 투과하는 것을 막아준다. <Microtech®>은 Atochem의 <Kydar® Flex 2800> PVDF 필름을 사용하는데 이것은 숨쉬는 섬유로 처음 개발된 PTFE-backed Gore-Tex와 유사하다. Atochem은 미국 내 가장 큰 PVDF 수지 <Kynar®> 및 필름 <Floraflon®> 공급 업체이며 Aushimont는 PVDF를 생산하던 Pennwait Plant를 매입하여 단량체인 vinylidene fluoride를 생산하며 Solvey 및 Daikin Industry 역시 PVDF 수지를 <Solef®>와 <Neoflon®>란 상품명으로 각각 생산하고 있다. 미국 Atomergic Chemicals에서 센서, 변환기 및 연관 부품용 압전성 및 초전성 PVDF필름을 생산하고 있다. PVF 및 PVDF 필름의 응용분야를 표 6에 정리하였다.

## 2.8 Microporous 불소고분자 필름

미세기공을 갖는 불소고분자 필름은 주로 25~50 μm의 두께로 수증기는 잘 투과하나 물이나 에어로졸 및 박테리아 등은 투과할 수 없어 주로 방수 섬유 및 보호용 의류로 사용된다. 의류용 봉합사나 이식 조직체, 전자회로기관, 기액 분리 필터, 배터리용 선펴레이터 등으로도 응용된다. 1976년 W. L. Gore and Associates에서 <Gore-Tex®>라는 상품명으로 처음 상업화하였으며 경쟁하고 있는 일반 미세기공 필름과 함께 미세기공 불소필름의 생산회사 및 제품을 표 7에 정리하였다.

## 2.9 불소고분자 전해질막

불소계 이온교환수지 및 고분자 전해질막 필름은 열적 안정성이 우수하고 용매에 대한 저항성이 좋으며 높은 이온전도도를 부여할 수 있어서 전기분해법에 의한 가성소다 제조와 유기합성의 촉매반응을 위하여 개발되었다. 그 중 대표적인 것으로는 <Nafion®>이란 상품명으로 1960년대 미국 Du Pont이 개발한 perfluorosulfonate ionomer막 형태의 필름은 51~254 μm의 두께로 공급되며 TFE와 sulfonated perfluorinated vinyl ether 공중합에 의해서 제조된다. 이들의 물성은 표 8에 정리하였다. <Nafion®>은 염수의 전기분해로 가성소다와 염수

표 7. Microporous 필름

| Microporous FP Films Supplier                                                                                                                                                           | Film Trade Name | Base Fluoropolymer     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------|
| Garlock                                                                                                                                                                                 | Klimate         | PTFE                   |
| Gelman                                                                                                                                                                                  | Repel           | Urethane fluoropolymer |
| W.L. Gore                                                                                                                                                                               | Gore-Tex        | PTFE                   |
| MicroPore                                                                                                                                                                               | Kynar Flex      | PVDF                   |
| Mupor                                                                                                                                                                                   | Mupor           | PTFE                   |
| Nitto Electric Industrial                                                                                                                                                               | Microtex        | PTFE                   |
| Other Microporous Films Supplier                                                                                                                                                        | Film Trade Name | Base Polymer           |
| Consolidated Thermoplastics                                                                                                                                                             | Espoir          | Filled polyolefin      |
| Exxon                                                                                                                                                                                   | Exxair          | Polyolefin             |
| Hoechst Celanese                                                                                                                                                                        | Celgard         | PP, PE                 |
| Porvair                                                                                                                                                                                 | Permair         | Polyurethane           |
| Teijin                                                                                                                                                                                  | Neozoic         | Polyurethane           |
| Tempo-Shain                                                                                                                                                                             | Neptune Plus    | Cross-linked acrylic   |
| 3M                                                                                                                                                                                      | Thintech        | Polyolefin             |
| Tokuyama                                                                                                                                                                                | Porum           | Filled PE              |
| 1. 3M is discontinuing its Thintech business.<br>2. Consolidated thermoplastics has discontinued Rex Tex film.<br>It distributes the Japanese-made product Espoir in the United States. |                 |                        |

표 8. Du Pont의 불소고분자 막<Nafion®>의 물성<sup>10)</sup>

| Property                                                               | Typical Value        | Test Method |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|
| Tensile Modulus (MPa)                                                  |                      |             |
| 50% RH, 23 °C                                                          | 249                  | ASTM D 882  |
| water soaked, 23 °C                                                    | 114                  |             |
| water soaked, 100 °C                                                   | 64                   |             |
| Tensile Strength, (MPa)                                                |                      |             |
| 50% RH, 23 °C                                                          | 43                   | ASTM D 882  |
| water soaked, 23 °C                                                    | 34                   |             |
| water soaked, 100 °C                                                   | 25                   |             |
| Elongation Break, (%)                                                  |                      |             |
| 50% RH, 23 °C                                                          | 225 in MD, 310 in TD | ASTM D 882  |
| water soaked, 23 °C                                                    | 200 in MD, 275 in TD |             |
| water soaked, 100 °C                                                   | 180 in MD, 240 in TD |             |
| Specific Gravity                                                       | 1.98                 | -           |
| Conductivity (S/cm)                                                    | 0.083                | *           |
| Acid Capacity (meq/g)                                                  | 0.89                 | -           |
| Water Uptake (%)                                                       | 38                   | ASTM D 570  |
| Thickness Change (%)<br>(from 50% RH, 23 °C to<br>water soaked, 23 °C) | 10                   | ASTM D 756  |

\* J. Phys. Chem., 95 (15), 6040 (1991).

를 얻는 chloralkali process에 주로 이용되며 오페수 처리, 식품공업, 초순수 제조공업 등에 응용된다. 또한 최근 에너지 전환 공정용으로 활발히 연구되고 있는 연료전지용 분리막이나 고분자 전해질 연

료전지 (PEMFC)의 전해질막, 반도체 세척용, 초순수 제조용 전기분해막 등의 미래산업의 핵심소재로 응용범위가 확대되고 있다.

특히 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸어 주는 연료전지는 차세대 에너지원으로 각광받고 있는데 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)는 수소이온 교환막을 두 전극 사이에 접합시켜 사용하며 높은 전류 밀도와 100 °C 이하의 작동온도로 휴대용, 수송 기기용, 가정용 전원으로 주목받고 있다. 이와 같은 불소고분자 전해질막은 고분자전해질 연료전지의 핵심소재인 수소 이온교환막으로서 응용연구가 활발히 진행되고 있으며 Du Pont <Nafion®> 이외에도 Tokuyama Soda의 <Neosepta-F®>는 술폰산 그룹을 카르복실산으로 변형하였고 Asahi Chemical의 <Aciplex-S®>는 공중합체와 히드라진을 반응시킨 후 산화하는 방법으로 제조하였다. 또한 Asahi Glass의 <Flemion® (R,S,T)>는 perfluorocarboxylic acid를 단일상 혹은 라멜라형으로 제조하였다. Dow Chemical에서는 <Nafion®>에 비해 겹가지가 짧은 형태의 <XUS®>를 상업화 하였으나 현재는 생산이 중단된 상태이다. 그 밖에 W. L. Gore and Associates에서 다공성 PTFE 막 <Gore-Tex®>에 <Nafion®>과 같은 이온교환 수지를 합침시킨 <Gore-Select®>는 PTFE가 지지체가 되어 <Nafion®>과 비교 시, 치수안정성과 기계적 강도가 향상되어 25 µm 이내로 박막화가 가능함에 따라 10배 이상의 이온 전도 성능을 갖는 전해질막을 얻을 수 있다. Nafion계 복합 전해질막으로는 phosphotungstic acid, zirconium phosphate 등과 같은 heteropolyacid를 첨가한 복합 전해질막 등이 고온에서도 높은 수소 이온전도성을 가지고 있는 것으로 알려져 연료전지용 수소이온 전달막으로 상용화하기 위해 많은 연구가 진행중이다.

### 3. 결론

불소고분자 필름에 대하여 물성 및 용도에 대하여 개략적으로 정리하였다. 불소고분자 필름은 내열성, 투명성, 내약품성, 전기절연성, 저마모성, 난연성, 비점착성 및 내후성 등이 우수하여 이를 이용한 기능성 필름이나, 다른 고분자와 함께 복합화함으로

써 신규용도가 꾸준히 증가하고 있다. 특히 점착성 PTFE 필름, 방습성 PCTFE 필름, 자외선 차단용 PVF 필름, 농업용 ETFE 필름, 건축용 필름 등의 구조용 필름재료 뿐만 아니라 연료전지용 수소이온 전달막, 전해질막, PCB 기판재료, 정보산업용 표지, 기록, 저장용 재료 등 IT 산업용 재료로서의 응용이 기대된다.

그러나 아직 국내 불소화학 관련 연구는 KIST, 한국화학연구원, 울산화학 등을 중심으로 기초 단량체 제조기술, PTFE 중합기술 등의 일부 연구를 수행하여 일부 불소 단량체 등을 생산하고 있으나 수지 중합기술 및 가공기술은 초보적인 수준에 불과하며 다양한 기초원료의 국산화와 함께 전 산업 분야로의 응용 가능성을 체계적으로 연구하고 이를 바탕으로 불소고분자 수지제조, 가공 및 필름 등에 대한 연구를 시작한다면 수입대체 효과는 물론 외국과의 기술격차를 줄일 수 있고 전기, 전자, 항공, 통신, 의료 기기 등 부가가치가 큰 산업의 발전을 이룰 수 있다고 사료된다.

### 참 고 문 헌

1. John Scheirs, "Modern fluoropolymers", Wiley, Victoria, Australia, 1997.
2. J. U. Won, J. P. Joen, and B. J. Lee, *Polymer Science and Technology*, **13**(6), 724 (2002).
3. Irvin I. Rubin, "Handbook of plastic materials and technology", Robinson plastic corporation.
4. James. E. Mark, "Polymer data handbook", Oxford, New York, 1999.
5. Olagoke Olabisi, "Handbook of Thermoplastics", Marcel Dekker, New York, 1997.
6. 田村 一雄, 船木 知子, "高機能 フィルム 市場の展望と 戦略", 2002.
7. Peter W. Kopf, James L. Racich, Authur D. Little, Burlington, 1992.
8. Sina Ebnesajjad, "Fluoroplastics" (PDL Handbook series), 2000.
9. Fuji Chimera Research Institute, "機能性 高分子 フィルムの 現状と 将来展望", 2002.
10. Du Pont, Technical Information (www.dupont.com).