

친전자성 불소치환 직접플루오르화 반응에 의한 Perfluoropolyether 중간체의 합성

윤석민 · 임재원 · 정의경 · 박인준* · 이영석[†]

충남대학교 정밀응용화학과, *한국화학연구원 바이오리파이너리센터
(2010년 10월 18일 접수, 2010년 11월 11일 수정, 2010년 11월 18일 채택)

Synthesis of a Perfluoropolyether Intermediate via Electrophilic Fluorine-Substituting Direct Fluorination

Seok-Min Yun, Jae Won Lim, Euigyung Jeong, In Jun Park*, and Young-Seak Lee[†]

Department of Fine Chemical Engineering & Applied Chemistry,
BK21-E2M, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Research Center for Biorefinery,

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received October 18, 2010; Revised November 11, 2010; Accepted November 18, 2010)

초록: 본 연구에서는 hexafluoropropylene oxide(HFPO)의 개환중합 및 메틸에스테르화 반응을 통하여 CH₃ 말단 관능기를 가진 perfluoropolyether(PFPE) 중간체(TP-COOCH₃)를 합성하고, 이를 친전자성 불소치환 직접플루오르화법을 통하여 CF₃ 말단 관능기를 가진 PFPE 중간체(TP-COOCF₃)를 합성하였다. 또한 반응조건인 용매의 양, 혼합가스 불소 부분압 및 반응시간이 TP-COOCF₃ 합성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 실험결과, 플루오르화 반응은 온화한 조건에서 장시간 진행되는 것이 부반응을 최소화하여 전환율을 향상시키는 것으로 나타났다. FTIR, NMR 결과로부터 TP-COOCH₃의 말단 CH₃ 관능기가 친전자성 불소치환 직접플루오르화를 통하여 CF₃ 관능기로 치환되어 최종 생성물인 TP-COOCF₃가 95.4%의 전환율로 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: This study reported the synthesis of perfluoropolyether intermediate (TP-COOCF₃) having a CF₃ functional group via electrophilic fluorine substituting direct fluorination from PFPE intermediate (TP-COOCH₃) having a CH₃ functional group, which was synthesized by the ring opening polymerization and methyl esterification of HFPO. The effects of reaction conditions such as the amount of solvent, fluorine partial pressure, reaction time, were investigated. The results showed that the yield of fluorination reaction became the highest when the reaction was carried out in a mild condition for a long reaction time, which also minimized side reactions. The sample was characterized by FTIR and NMR, which confirmed the synthesis of the final product, TP-COOCF₃, via direct fluorination converting CH₃ of TP-COOCH₃ to CF₃ of TP-COOCF₃ with 95.4% yield.

Keywords: hexafluoropropylene oxide, perfluoropolyether, liquid-phase direct fluorination.

서 론

불소계 고분자 소재는 탄화수소계 화합물이 구현할 수 없는 우수한 물성 및 특성을 나타내기 때문에 전자, 디스플레이, 반도체, 메모리, 자동차 등의 핵심소재로서 관심이 집중되고 있다. 불소계 고분자 소재 중에서 perfluoropolyether(PFPE)는 열 및 산화 안정성이 뛰어나며, 기계적 안정성 및 내부식성 등의 우수한 물성 및 특성을 나타내기 때문에 진공펌프 유체, 특수 그리스 및 고성능 윤활제로 널리 이용되고 있다.¹⁻⁷ PFPE는 출발원료인 hexafluoropropylene oxide

(HFPO), tetrafluoroethylene(TFE) 및 hexafluoropropylene(HFP) 등의 광산화, 개환중합 및 플루오르화 반응을 통하여 제조되며, 대표적인 PFPE의 종류에는 듀폰사의 Krytox,⁸ 솔베이사의 Fomblin,⁹ 다이킨사의 Demnum¹⁰ 등이 있다.

듀폰사의 Krytox는 1966년에 합성된 대표적인 PFPE로 출발원료인 HFPO의 음이온 중합에 의해 제조된다.¹¹ HFPO는 PFPE의 대표적인 출발원료로 불소계 화합물에 대한 열적 내구성, 화학적 안정성 및 내마모성을 증가시키는 효과로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다.¹² 현재 국내에서는 PFPE의 합성에 있어서 핵심원료인 HFPO, TFE 및 HFP 등의 양산확보가 용이하지 않아 연구가 거의 진행되지 못하였으나, 최근 한국화학연구원(KRICT)과 한국과학기술연구원(KIST)을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

중심으로 HFPO, TFE 및 HFP 등의 원료를 확보하게 됨에 따라 많은 연구가 진행되고 있다.¹³ 하지만 국내에서는 아직 플루오르화 반응을 통해 PFPE를 제조하기 위한 말단기 변환기술에 관한 연구가 미흡한 실정이다. 또한 직접플루오르화의 반응조건인 용매의 양, 혼합가스 불소 부분압 및 반응시간 등이 말단기 변환에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 문헌에 보고된 바가 없다.

따라서, 본 연구에서는 PFPE의 합성을 위한 선행연구로서 HFPO의 개환중합 및 메틸에스테르화 반응을 통하여 CH₃ 말단 관능기를 가진 PFPE 중간체(TP-COOCH₃)를 합성하고, 이를 친전자성 불소치환 직접플루오르화법을 통하여 CF₃ 말단 관능기를 가진 PFPE 중간체(TP-COOCF₃)를 합성하였다. 또한 친전자성 불소치환 직접플루오르화의 반응조건인 용매의 양, 혼합가스 불소 부분압 및 반응시간 등이 PFPE 중간체 합성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고, 그에 따른 합성 메커니즘을 규명하고자 한다.

실 험

시약 및 재료. 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(perfluoropropoxy) propanoyl fluoride(이하 TP-COF라 명함)를 합성하기 위하여 사용된 HFPO(99.9%)와 HFP(99.9%)는 3M사로부터 구입하였으며, tetraethylene glycol dimethylether(TG, 99%)와 cesium fluoride(CsF, 99.9%)는 Aldrich사로부터 구입하였다. 또한 메틸에스테르화 반응을 위하여 사용된 메탄올과 직접플루오르화시 용매로 사용된 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane(R-113, 99.9%)는 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다.

TP-COOCH₃ 합성. TP-COF는 금속 불화물을 사용하여 HFPO 개환중합에 의하여 중합체를 얻을 수 있다. HFPO의 개환중합 및 메틸에스테르화 반응 합성 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. CsF와 TG를 1 : 2의 몰비로 1 L 스테인레스 반응기에 투입하여 교반시킨 후, 239 ± 3 K에서 1.0 몰의 HFP를 주입한 후, 3.0 몰의 HFPO를 10.0 g/hr의 속도로 반응기에 주입하여 TP-COF를 합성하였다. 또한 위 생성물인 TP-COF 1.0 몰에 메탄올 4.0 몰을 첨가하고 4시간 동안 교반한 후 진공건조를 실시하여 최종적으로 TP-COOCH₃를 합성하였다. 구체적인 합성방법 및 장비는 저자 등의 이전 논문¹⁴ 상세히 기술하였다.

친전자성 불소치환 직접플루오르화 법에 의한 TP-COOCF₃ 합성. 본 실험에서 사용된 친전자성 불소치환 직접플루오르화 합성 장치의 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 직접플루오르화 장치는 HF absorber, buffer tank, F₂ gas cylinder, 냉각트랩(liquid nitrogen system), autoclave, circulator 및 진공펌프 등으로 크게 구성된다. 반응기는

플루오르화 반응의 영향을 최소화하기 위하여 sus-316으로 구성하였다. 친전자성 불소치환 직접플루오르화 반응조건은 Table 1에 나타내었고, 친전자성 불소치환 직접플루오르화에 의하여 CF₃ 말단 관능기를 가진 TP-COOCF₃ 합성방법(No. 2)을 간단히 설명하면 다음과 같다. 먼저 autoclave(1 L)의 내부와 가스출구의 온도는 각각 298 및 263 K로 유지한 후 TP-COOCF₃(5 g, 0.015 mol)와 R-113(100 g, 1.076 mol)을 반응기에 넣고 1시간 교반하였다. 교반 후 질소가스를 5.0 L/hr의 속도로 1시간 주입한 뒤, 혼합가스 불소 부분압이 0.2(F₂ : N₂=2 : 8)인 혼합가스를 동일 유량으로 20시간 주입하여 직접플루오르화 처리를 실시하였다. 마지막으로 질소가스를 1시간 주입하여 잔류 혼합가스를 제거하여 반응을 완료하였고, 여과 및 진공건조를 실시하여 최종 생성물인 TP-COOCF₃를 합성하였다. ¹⁹F NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): -83.28(s, 3F), -130.82(m, 2F), -82.74(m, 5F), -132.12(t, 1F), -81.08(m, 5F), FTIR(KBr, cm⁻¹): ν=2950, 2350, 1788, 900~1400. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.18(Figure 5).

분석. TP-COOCH₃ 및 TP-COOCF₃의 전환율은 HP-PONA capillary 컬럼을 장착한 gas chromatography(GC, DS 6200, FID, Donam Inc.)를 사용하여 확인하였다. TP-COOCH₃ 및 TP-COOCF₃의 말단 작용기는 KBr법을 이용하여 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR, FTS-175C, Bio-Rad Laboratories, Inc.)

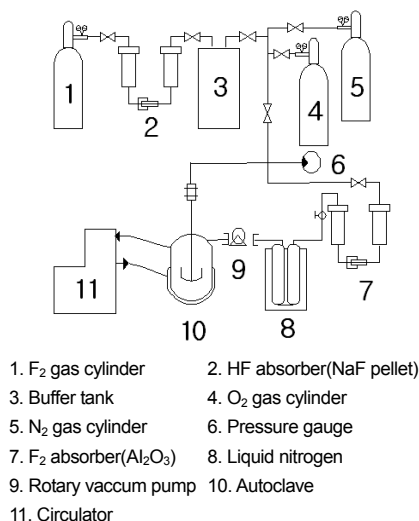


Figure 1. Schematic diagram of electrophilic fluorine substituting direct fluorination apparatus.

Table 1. Summary of Reaction Conditions for Synthesis of TP-COOCF₃

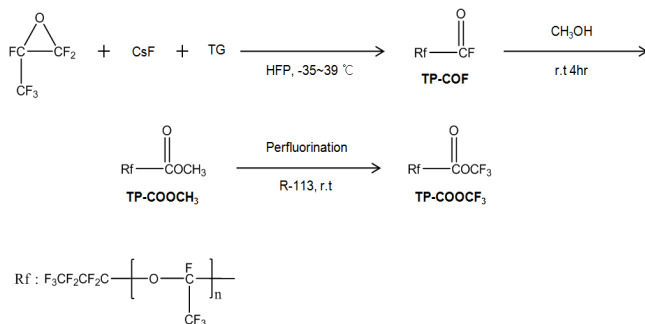
No.	TP-COOCH ₃ g(mol)	R-113 g(mol)	F ₂ Partial pressure	F ₂ /N ₂ Feeding rate (L/hr)	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Time (hr)	Conversion by GC (%)
1	5(0.015)	100(0.538)	0.2	5	278	0.1	20	68.2
2	5(0.015)	200(1.076)	0.2	5	278	0.1	20	95.4
3	5(0.015)	300(1.614)	0.2	5	278	0.1	20	83.1
4	5(0.015)	200(1.076)	0.2	5	278	0.1	10	71.4
5	5(0.015)	200(1.076)	0.2	5	278	0.1	5	28.6
6	5(0.015)	200(1.076)	0.4	5	278	0.1	20	60.7

분석을 통해 확인하였다. 또한 분자구조 및 합성어부는 tetramethylsilane (TMS)과 trichlorofluoromethane (CFCl₃)을 기준으로 proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR, JNM-AL400, JEOL Ltd.) 및 fluorine nuclear magnetic resonance (¹⁹F NMR, JNM-AL400, JEOL Ltd.) 분석을 통해 확인하였다.

결과 및 토론

TP-COOCF₃의 합성. Scheme 1은 친전자성 불소치환 직접플루오르화를 통해 새로운 구조와 물성을 갖는 TP-COOCF₃의 합성계획을 나타낸 것이다. Scheme 1에 나타난 바와 같이 TP-COF는 금속 불화물을 이용하여 HFPO 개환중합에 의하여 중합체를 얻을 수 있다.¹⁵ 또한 메탄올의 첨가에 의한 메틸에스테르화 반응을 통해 TP-COOCF₃를 합성하였다. 최종적으로 친전자성 불소치환 직접플루오르화를 통해 TP-COOCF₃를 합성하였다. 직접플루오르화는 메틸에스테르화 반응을 통하여 부분적으로 과불소화되어 있는 TP-COOCF₃와 R-113를 혼합하여 실시하였고, 반응조건 중 불소화 유량, 반응온도 및 압력은 기초연구를 통하여 각각 5 L/hr, 278 K, 0.1 MPa로 고정하였다. 실시된 친전자성 불소치환 직접플루오르화에 관한 상세한 반응조건 및 GC 분석에 의한 전환율은 Table 1에 나타내었다.

TP-COOCF₃ 합성 시 용매 R-113의 양이 친전자성 불소치환 직접플루오르화에 미치는 영향은 Table 1(No. 1, 2 및 3)을 통해 확인할 수 있다. 실험결과, TP-COOCF₃ 5 g(0.015 mol)에 대하여 R-113의 양을 100 g(0.538 mol) 첨가하는 것보다 200 g(1.076 mol) 및 300 g(1.614 mol)을 첨가하였을 때 전환율이 각각 95.4, 83.1%로 더 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 PFPE는 우수한 화학적 특성을 가지고 있어 강산이나 강염기 등의 산화제와 환원제에 대해 화학적으로 안정하지만, Henne 등은¹⁶ 고온에서 Lewis 산에 의해 에테르결합이 절단된다고 보고하였다. 따라서, R-113의 양이 적을 경우에는 친전자성 불소치환 직접플루오르화 시 불소가스와 TP-COOCF₃의 격렬한 반응으로 에테르결합이 절단되는 부반응이 발생하여 낮은 전환율을 나타내는 것으로 여겨진다. 또한, 상대적으로 R-113의 양이 많을 경우에는 불소가스와 TP-COOCF₃의 접촉을 억제하는 효과로 인하여 낮은 전환율을 나타내는 것으로 보여진다. 혼합가스 불소 부분압이 친전자성 불소치환 직접플루오르화에 미치는 영향은 Table 1(No. 2, 6)을 통해 확인할 수 있다. 혼합가스 불소 부분압을 0.2에서 0.4로 2배 증가하였을 때 전환율은 60.7%로 오히려 더 낮아지는 경향을 나타내었다. 이러한



Scheme 1. Synthesis of TP-COOCF₃ by electrophilic fluorine-substituting direct fluorination.

현상은 친전자성 불소치환 직접플루오르화 시 과량의 불소가스와 TP-COOCF₃의 격렬한 반응으로 에테르결합이 절단되는 부반응이 발생하여 낮은 전환율을 나타내는 것으로 여겨진다. 한편, Table 1(No. 2, 4, 5)에서 나타난 바와 같이, 5 내지 10시간 반응 시에는 5시간의 반응시간 증가 시 전환율 증가가 각각 28.6, 42.8%로 높은 반면 20시간 반응 시에는 10시간의 반응시간 증가에도 전환율 증가가 24.0%로 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 TP-COOCF₃의 말단 CH₃가 CHF₂ 관능기로 치환되어 나타나는 분극현상에 의하여 발생하는 CHF₂의 F와 F₂간의 반발력과 CHF₂의 불소 원자반경이 수소에 비하여 두 배정도 크기 때문에 나타나는 입체장애효과로 인하여 CF₃의 생성을 억제하는 것으로 보여지며, 그에 따른 가능한 반응 메커니즘을 Figure 2에 나타내었다.

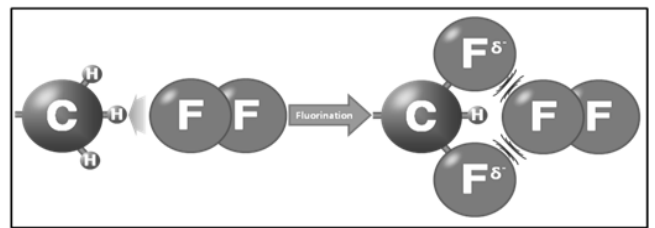


Figure 2. Reaction mechanism of TP-COOCF₃ via electrophilic fluorine substituting direct fluorination.

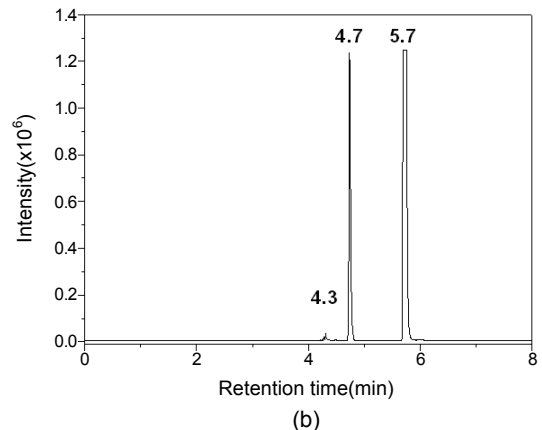
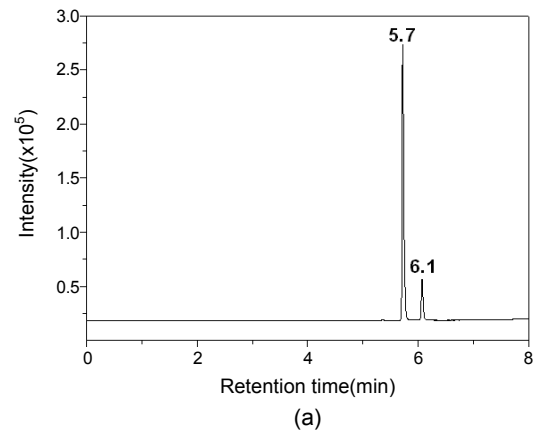


Figure 3. Gas chromatograms of (a) TP-COOCF₃; (b) TP-COOCF₃.

GC 및 FTIR 분석. 상기와 같은 실험으로부터 합성된 TP-COOCH₃와 직접플루오르화된 TP-COOCF₃(No. 2)의 전환율은 HP-PONA capillary 컬럼을 장착한 GC 분석을 통하여 면적 %로 계산하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에 보여지는 바와 같이 용매 R-113의 특성피크는 retention time 5.7분에서 관찰되었고, 메틸에스테르화 반응을 통해 합성된 TP-COOCH₃(Figure 3(a))는 retention time 6.1분에서 99.8%의 전환율을 가지는 것으로 나타났다. 반면, 직접플루오르화된 TP-COOCF₃(Figure 3(b))의 경우에는 retention time 4.7분에서 가장 높은 95.4%의 전환율을 나타내었다. 또한 PFPE-CHF₂의 특성피크는 retention time 4.3분에서 4.6%의 전환율을 나타내었다. 따라서, 본 실험에 있어서 TP-COOCF₃ 합성을 위한 최적의 친전자성 불소치환 직접플루오르화 조건은 TP-COOCH₃ 5 g (0.015 mol)에 대하여 총 압력을 0.1 MPa로 하여 혼합가스 불소 부분압을 0.2(F₂: N₂=2 : 8)로 하고, R-113 양을 200 g(1.076 mol)으로 하여 20시간 반응하였을 경우, 가장 높은 95.4%의 전환율을 나타내었다.

친전자성 불소치환 직접플루오르화 반응시간(No. 2, 4 및 5)이 TP-COOCH₃의 말단 작용기에 미치는 영향을 조사하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보여지는 것처럼 TP-COOCH₃의 특성피크인 말단 CH 그룹이 2970 cm⁻¹에서 나타났고 900~1400 cm⁻¹에서 CF 그룹이 관찰되었다. 또한 직접플루오르화된 TP-COOCF₃는 반응시간이 증가할수록 말단 CH 그룹의 관능기가 점점 감소하는 경향을 나타내었고, 최종적으로 반응시간이 20시간인 경우(Figure 4(d))에 말단 CH 그룹의 관능기가 모두 사라진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 FTIR 결과는 TP-COOCH₃의 말단 CH 그룹의 관능기가 친전자성 불소치환 직접플루오르화의 영향으로 인하여 CF 그룹의 관능기로 치환되었다는 것을 의미한다. Rozel 및 Olah 등은^{17,18} 지방족 화합물의 CH결합이 친전자성 불소에 의하여 CF결합으로 치환반응이 일어난다고 보고하였으며, 이와 유사한 친전자성 불소치환 직접플루오르화 반응 메커니즘을 Scheme 2에 나타내었다. Scheme 2에 나타난 것처럼 불소가스에 의한 직접적인 치환반응 후 입체구조적으로 보호된 수소 원자는 라디칼 재배열 과정을 거쳐 치환된다. 따라서, 본 실험의 경우 TP-COOCH₃의 말단 CH₃ 관능기를 CF₃ 관능기로 치환하기 위해서는 온화한 조건에서 장시간의 반응을 진행시켜야 하는 것으로 판단

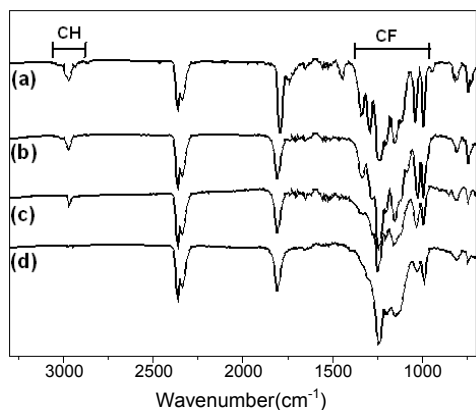
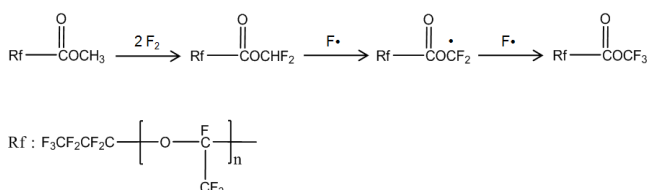


Figure 4. FTIR spectra of TP-COOCH₃ and fluorinated TP-COOCH₃ after different reaction times: (a) TP-COOCH₃; (b) TP-COOCF₃-5 h; (c) TP-COOCF₃-10 h; (d) TP-COOCF₃-20 h.

된다.

NMR 분석. 친전자성 불소치환 직접플루오르화 반응시간(No. 2, 4 및 5)에 따른 TP-COOCH₃의 분자구조는 ¹H NMR 분석을 통해 확인할 수 있으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 보여지는 바와 같이 TP-COOCH₃의 특성피크인 OCH₃는 3.64 ppm에서 관찰되었다. 또한 직접플루오르화 반응시간이 증가함에 따라 초기 OCH₃의 관능기는 점점 사라지는 경향을 나타내었고, 새로운 CH₂F, CHF₂의 특성피크가 각각 5.82, 7.18 ppm에서 관찰되었다. 최종적으로 반응시간이 20시간인 경우(Figure 5(d))에는 7.18 ppm에서 소량의 CHF₂ 특성피크를 제외하고 모두 사라진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 ¹H NMR 분석 결과는 TP-COOCH₃의 말단 CH₃ 그룹이 친전자성 불소치환 직접플루오르화의 영향으로 인하여 CF₃ 그룹으로 치환되었다는



Scheme 2. Reaction mechanism of TP-COOCF₃ by electrophilic fluorine substituting direct fluorination.

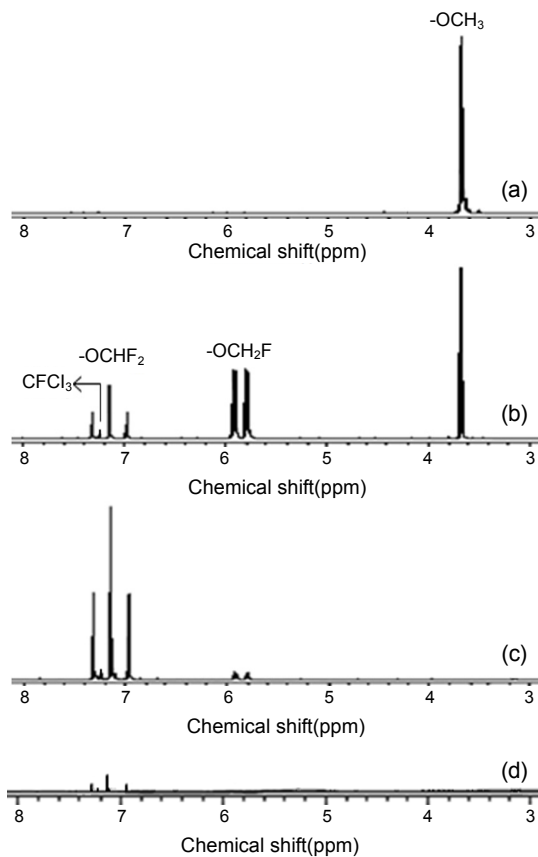


Figure 5. ¹H NMR spectra and peak assignment of TP-COOCH₃ and fluorinated TP-COOCH₃ after different reaction times: (a) TP-COOCH₃; (b) TP-COOCF₃-5 h; (c) TP-COOCF₃-10 h; (d) TP-COOCF₃-20 h.

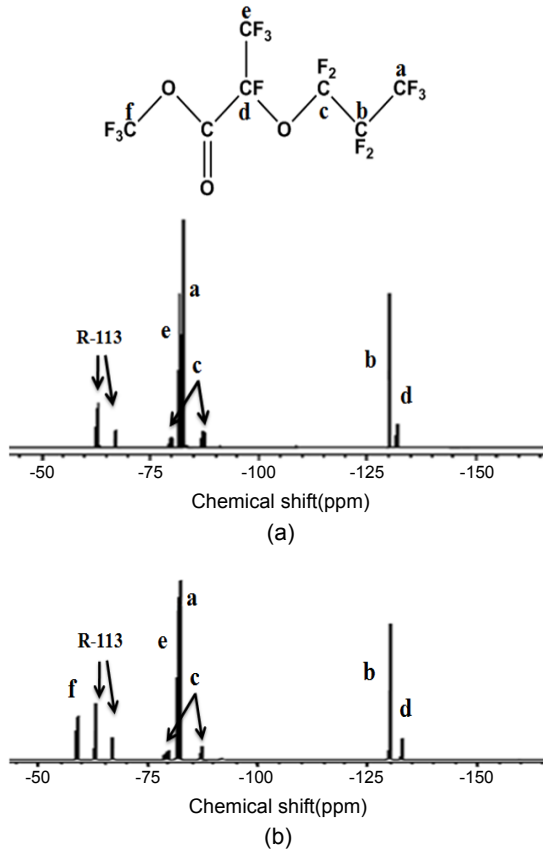


Figure 6. ^{19}F NMR spectra and peak assignments of (a) TP-COOCH₃; (b) TP-COOCF₃.

것을 의미한다.

TP-COOCH₃과 직접플루오르화된 TP-COOCF₃의 분자구조 및 합성여부는 ^{19}F NMR 분석을 통해 확인하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)는 메틸에스테르화 반응을 통해 합성된 TP-COOCH₃의 특성피크를 보여주고 있다. 각각의 피크는 (a) -83.28 ppm(CF₃CF₂, s, 3F), (b) -130.82 ppm(CF₃CF₂, m, 2F), (c) -82.74 ppm(CF₃CF₂CF₂, m, 2F/OCF(CF₃)COF, s, 3F), (d) -132.12 ppm(OCFCF₃, t, 1F), (e) -81.08 ppm(OCF(CF₃)CF₂, m, 3F/OCF(CF₃)CF₂, m, 2F)에서 관찰되었다.^{19,20} 또한 친전자성 불소치환 직접플루오르화를 통하여 합성된 TP-COOCF₃는 Figure 6(b)에 나타난 것처럼 TP-COOCH₃의 대부분의 피크와 유사하였고, TP-COOCF₃의 특성피크인 CF₃는 (f) -59.12 ppm에서 관찰되었다. 이러한 ^{19}F NMR 분석 결과는 FTIR 및 ^1H NMR 분석결과를 이용하여 기술한 바와 같이 친전자성 불소치환 직접플루오르화를 통하여 CF₃ 말단 관능기를 가진 신규 PFPE 중간체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 친전자성 불소치환 직접플루오르화법을 이용하여 CF₃ 말단 관능기를 가진 perfluoropolyether 중간체(TP-COOCF₃)를 합성하고, 반응조건인 용매의 양, 혼합가스 불소 부분압 및 반응시간이 TP-COOCF₃ 합성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 실험결과, TP-

COOCF₃ 5 g(0.015 mol)에 대하여 R-113의 양을 100 g(0.538 mol) 첨가하는 것보다 200 g(1.076 mol) 및 300 g(1.614 mol)을 첨가하였을 때 전환율이 각각 95.4, 83.1%로 더 높은 것으로 나타났다. 또한 혼합가스 불소 부분압을 0.4로 2배 증가시켰을 때 전환율이 60.7%로 오히려 더 낮아지는 것으로 나타내었다. 따라서, TP-COOCF₃를 합성하기 위해서는 온화한 조건에서 장시간의 반응을 진행시켜야 하는 것으로 판단된다. 실제로 GC, FTIR, ^1H NMR, ^{19}F NMR 결과로부터 확인된 최적의 친전자성 불소치환 직접플루오르화 조건은 반응시간 20 h, 총 압력 0.1 MPa, 불소화 분율 0.2(F₂:N₂=2 : 8), R-113양 200 g(1.076 mol)인 것으로 가장 높은 95.4%의 전환율을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. B. Bhushan, *Trans. ASME. J. Tribol.*, **114**, 420 (1992).
2. S. W. Chun, S. H. Park, W. Kim, and H. J. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 51 (2002).
3. E. Y. Park, S. G. Lee, J. W. Ha, I. J. Park, S. B. Lee, and Y. T. Lee, *Polymer(Korea)*, **32**, 397 (2008).
4. R. L. Fusaro, *Lubr. Eng.*, **51**, 182 (1995).
5. T. W. Del Pesco, "Perfluoropolyethers", in *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Liquids*, R. L. Shubkin, Editor, Marcel Dekker, New York, p 145 (1993).
6. S. H. Park, S. W. Chun, D. J. Perette, F. E. Talke, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **23**, 73 (1999).
7. J. H. Lee, S. W. Chun, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **31**, 278 (2007).
8. Dupont, G. B. Patent 904,877 (1962).
9. D. Sianesi, V. Zamboni, R. Fontanelli, and M. Binaghi, *Wear*, **18**, 85 (1971).
10. Y. Ohsaka, *Petrotech(Tokyo)*, **8**, 840 (1985).
11. W. H. Gumprecht, "The preparation and thermal behavior of hexapropylene epoxide polymers", in *Proceedings of the Fourth International Symposium on Fluorine Chemistry*, 1967.
12. W. H. Gumprecht, *ASLE Trans.*, **9**, 24 (1966).
13. J. W. Ha, I. J. Park, W. W. So, J. H. Kim, and S. B. Lee, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **6**, 1 (2003).
14. S. G. Lee, J. W. Ha, I. J. Park, S. B. Lee, and J. D. Lee, *Polymer(Korea)*, **32**, 385 (2008).
15. J. T. Hill, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A8**, 499 (1974).
16. G. V. Henne and S. B. Richter, *J. Chem.*, **77**, 4837 (1955).
17. S. Rozen and C. Gal, *J. Org. Chem.*, **52**, 4928 (1987).
18. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1987.
19. T. E. Karis, B. Marchon, D. A. Hopper, and R. L. Siemens, *J. Fluorine Chem.*, **118**, 81 (2002).
20. E. Murotani, S. Saito, M. Sawaguchi, H. Yamamoto, Y. Nakajima, T. Miyajime, and T. Okazoe, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 1131 (2007).