

염화불화탄소 (프레온)가스 안전대책에 관한 연구보고서

1990. 12.



한국산업안전공단
산업안전보건연구원
INDUSTRIAL SAFETY AND HEALTH RESEARCH INSTITUTE

머 리 말

바야흐로 세계는 고도산업사회의 문물을 음미 하면서 첨단기초과학을 바탕으로 날로 발전해 가고 있다.

따라서 한국의 산업발전도 예외는 아니어서 눈부신 경제성장을 거듭 해온것도 부인할 수 없는 사실이다.

특히 중화학공업과 기계공업의 발달로 인한 현대 문명의 이기는 괄목할만한 사실로 인정받고 있다. 한국의 화학관련 사업체는 약 6,600 여개사가 있고 이중 문제되고 있는 염화불화탄소(프레온)가스를 사용하는 업체수만해도 1,400 여개 업체에 이른다.

프레온 가스는 지상에서 비교적 안정한 화학물질로 알려져 있다.

지구상공 성층권(25~30 km) 위에서는 오존(O_3)가스가 존재하는데 이는 태양으로 흡수하여 지구상에 직접 오지 못하도록 완충작용을 하는 매우 고마운 가스이다.

그런데 프레온 가스가 성층권 영역으로 올라가서 자외선과 접할 경우엔 염소원자를 유리시켜 이것과 오존이 화학반응하여 오존층을 파괴시키므로 강한 자외선을 흡수할 수 없어 자생능력이 상실되어 많은 양의 강한 광선이 직접 지상에 오게되므로 지구전체 생태계에 심각한 영향을 미친다는 많은 보고가 있다.

예로서 실험쥐에 1년간 자외선을 조사하니 피부암이 발생하였으며 유전자(DNA)에 심각한 해를 준다는 것도 판명 됐을 뿐만아니라 식물에서도 큰 영향을 미쳐 소나무에 흡수되면 염록체가 파괴되어 누

렇게 변질되며 콩의 수확량은 약 25 % 만큼이나 수확이 감소된다는
보고도 있다.

이와 같이 생명체를 갖인 모든 생물들을 지구상에 자연그대로 보
존하기 위해서는 오존가스를 분해 소멸시키는 프레온가스의 사용을
제한하거나 대체물질을 개발하여 자생능력을 보존하므로 우리세대는 물
론 후손에 까지 자연을 승계시키는 슬기와 지혜를 가져야 할 것이
다.

1990. 12.

산업안전보건 연구원장

목 차

1. 개 요	7
2. 프레온가스의 특성	13
가. 일반적 성질	13
나. 특성 (유해위험성 및 안정성)	15
3. 프레온과 오존가스와의 화학반응 원리	17
4. 프레온 가스의 물리적 성질	19
5. 프레온 가스의 생리학적 영향	20
6. 오존 가스	21
① 물리 화학적 성질	21
② 인체에 미치는 영향	21
가. 폭로경위	21
나. 과폭로의 영향	21
다. 독 성	22
7. 염화불화 탄소 (CFC) 의 제법	23
가. 염화탄화수소중 염소와 불소의 치환반응	23
① 요 약	23
② 반응 예	23
③ 화학 반응식	24
나. 불화탄소 할라이드의 합성	25
① 요 약	25

② 반응 예	27
다. 프로로트리크로로메탄 (Fluorotrichloromethane) 및 디프로로디크로로메탄 (Difluorodichloromethane)의 제조	30
① 요 약	30
② 발명의 배경	30
③ 반응 예	32
라. Difluorochloromethane (디프로로크로로메탄) 의 제조	33
① 요 약	33
② 발명의 배경	34
③ 발명의 세부설명	35
④ 반응 예	36
마. Halo-Fluorine-Methane 의 제법	36
① 요 약	36
② 연구 결과	37
③ 반응원리 예측	38
④ 포스포늄 (Phosphonium) 염의 제조	39
바. 방향족 프로로 화합물의 제조	42
① 요 약	42
② 연구결과	44
③ 반응원리 (ClF_5 :Chlorine Pentafluoride)	44
④ 4 염화탄소와 Chlorine Fluoride와의 반응	47
사. HIFLON (하 - 론) 의 제조	49

① 요 약	49
② HIFLON (하 - 론)의 4 단계 제조방법	50
③ 하 - 론의 성질 (Properties of Hiflon)(PTFE)	52
④ 하 - 론이 온도에 미치는 영향.....	54
⑤ 하 - 론의 일반적 성질	55
⑥ 화학물질에 대한 저항성 (Chemical Resistance)	56
⑦ 하 - 론의 응용 (Application of Hiflon)	56
8. 염화불화 탄소 (CFC)의 측정	58
가. 남극상공에 존재하는 CFC-12(CF_2Cl_2)를 적외성 분광	
광도기에 의한 분석	58
① 요 약	58
② 분석결과	59
9. 결 론	63
참 고 문 헌	69

여 백

1. 개 요

1990 년대 에 들어서 국내 모든 산업의 급속한 발전에 따라 고도의 산업사회를 이룩한 것은 매우 고무적이고 바람직한 우리의 여망임에 틀림이 없다. 그러나 이와는 대조적으로 우리의 주변공간을 해치는 각종 오염문제로 산업안전보건 측면 뿐만아니라 인간의 생명마저 위협을 받는 각종 재해 요소들이 산재되어 있는 것 또한 간과 할 수 없는 매우 중차대한 일이라 하겠다. 특히 관련화학 및 화공기술, 전 산업부문에 있어서 이와 같은 문제는 더욱 심각하게 대두되고 있는 것이다.

한국이 지향하고 있는 2000 년대 선진국대열의 진입이라는 목표를 달성하기 위해서 우리의 산업발전은 더욱 가속화되어야 할 것이며 이에 병행하여 점차 증가되고 있는 다양한 환경오염문제는 물론 산업안전보건문제를 어떻게 극복할 것인지의 문제에 우리 모두의 지혜를 모아야 할 중대한 전환점에 직면하고 있는 것이다. 나라의 경제성장발전을 위해서는 과학의 힘은 필수불가피한 조건이 되며 공장에서 사용되는 모든 원자재는 물론 생산품 및 부산물로 하여금 우리의 생활공간이 오염되거나 파괴되는 경우가 상당수 있는데 이것은 전 기업체에서 사용하는 각종 유해, 위험 물질을 산업장으로부터 배출을 억제시키거나 혹은 대체물질을 개발하여 사용치 않으면 쉽게 풀어나

갈수 없으며 또한 산업안전보건 문제를 해결할 수 없을 뿐만 아니라 전 산업체에서 유해위험 및 독성 물질을 적당히 처리하여 사업장 밖으로 배출시킨다면 전국토의 오염 뿐만 아니라 지구 전체를 병들게하여 모든 생명체를 위협하게 될것이다. 생활환경을 오염시키는 오염원은 여러가지가 있겠으나, 산업폐기물 및 부산물 중에서 대기오염 수질오염 및 토양오염이 있으며, 지구의 성층권에 지각을 둘러싸고 있는 오존(O_3)층의 파괴범인 프레온(CFC)가스 사용은 한국에서만도 무려 1천4백여개회사에 이르고 있으며 더욱이 이들 물질은 환경보호 차원에서는 물론이고 국산 공산품의 대미수출 차원에서도 더욱 심각하게 대두되고 있다. 따라서 국내에서 프레온가스 사용규제는 불가피 해지고 있으나 이들물질의 제조 및 사용규제에 따른 대체물질의 개발은 시간상으로는나 기술적인 측면에 있어서 상당히 난점이 산재되고 있는 실정이다. 오존층 파괴물질에 대한 제조 및 사용규제를 목적으로 하고 있는 빈협약 및 몬트리올 의정서의 가입은 이제는 불가피한 막다른 골목에 이르게 된것이다. 즉 한국에서는 지금까지 규제물질의 수요를 감안하여 국제 협약가입을 마루어 왔으나 앞으로는 미가입국에 대한 가입국들의 무역규제등이 강화되어 더이상 지연할 수 없는 상황에 이른 것이다.

따라서 정부에서는 빠르면 91년하반기, 늦어도 92년 말까지는 국제 협약에 가입해야 하며 이를 대비하기 위해 금년중(90년도) 모법을 제정하고 91년 상반기까지 시행령 및 시행규칙을 준비할 방침이다. 그러나 사용규제에만 중점을 둔다고 문제의 해결책만은 아니다.

즉 공정개선을 통한 사용가스의 회수율을 높인다거나 이 가스와 맞먹는 대체물질을 개발하는 정책에 역점을 둔다면 문제의 해결책도 모색 될 것이다. 만일 정부가 사용제한 법을 제정하면 지금까지 거의 무제한으로 생산하여 사용해오던 냉장고, 냉동고, 에어컨디션, 세탁소의 솔벤트 각종 헤어 스프레이 등에 이용되는 가스는 점진적으로 생산 및 사용이 억제될 것이다. CFC가스는 지구성층권을 에워싸고 있는 오존층을 태양으로부터 오는 광선중의 자외선을 흡수시켜 완충작용을 하므로 지각에 강하게 조사되는 자외선을 적당량 공급시켜 주는 고마운 가스이다. 오존가스를 분해 시키는 주범으로 알려진것은 이미 1971년도 였다.

지구와 태양과의 거리는 약 1억 5천만 *km*이며 만일 오존과 완충제의 가스가 존재하지 않는다고 가정하면 지구의 평균온도는 섭씨 45℃이상이 될것이라는 보고도 있다. 또한 오존층을 경유하지 않고 자외선이 그대로 지상에 접촉된다면 지구의 모든 생명체는 살아남지 못한다는 보고도 있고 부분적인 영향을 받으면 우리 인간에게 피부암을 유발시킬 수도 있다. 한다.

오존은 지구의 대기권 전체에 불과 2%농도에 불과하며 지구상공 약 25~30 *km*의 성층권에 넓게 분포되어 있어 태양으로 부터 오는 자외선을 대부분 흡수하여 지구를 보호해 주고 있다.

그런데 프레온(Freon) 가스를 지상에서 사용한 후 부터 오존(Ozone) 층이 얇어지기 시작한 것이다. 특히 남극상공의 인공위성 사진 촬영 결과 커다란 구멍이 보일만큼 오존층이 얇아졌고 이런 동공현상은 해가 지날수록 더욱 커진다는 것이다.

성층권에 존재하는 오존 (O_3) 층에 인류의 관심이 쏠리기 시작한 것은 1974년 6월 미국 캘리포니아 대학 「로랜드」교수가 오존층의 파괴는 프레온 가스로 기인한다는 논문이 발표된 후부터 그 효시를 이루게 되었으며 1977년 5월 유엔환경계획기구 (UNEP) 이 오존층 문제 조정위원회를 발족 시킨후 미국에서는 1978년 3월 프레온 가스를 사용하고 있는 제품제조를 금지시켰다. 한편 네델란드, 캐나다, 노르웨이등은 1979~1981년에 같은 조치를 하였다 한다.

1987년 9월 캐나다 몬트리얼에서 의정서가 채택되었으며 그후 미항공우주국 (NASA) 에서 인공위성을 통해 1986년 남극에서 오존의 구멍은 프레온 가스가 낸다는 것을 알고 1989년 4월 헬싱키에서 처음 몬트리얼 의정서에서 약속한데도 모임을 갖고 금세기 안에 프레온 가스사용을 전면 폐기할 것을 촉구하는 선언을 하였으며 1990년 6월 27~6월 29일 3일간 런던에서 124개국이 모여 오는 서기 2000년까지 현재 사용중인 프레온 가스와 할로젠가스를 당초계획보다 앞당겨 전면 중지키로 의견에 일치를 본 것이다.

몬트리얼 의정서의 내용을 간추려 보면 프레온 가스의 생산량과 사용량을 86년을 기준으로 동결시키는 한편 95년까지 50%를 감축시키기로 결의했으나 지난 3년사이에 오존층 파괴현상이 급속도로 진전되어 추축량보다 약 2배가 됐다는 화학자들의 보고에 따라 오는 95년까지 50%감축, 97년까지 85%로 감소시킨후 2000년까지 CFC를 전면사용 금지키로 결정한 것이다.

한편 오존층에 프레온과 유사한 화학반응을 일으키는 하-론 물질

도 92 년 이후 생산과 소비를 동결시킬 것을 결의했던 것이다.

그러나 이번 결정은 프레온 대체물질을 개발하지 못한 나라의 산업에 큰 타격을 줄 것이라는 데 큰 문제점을 내포하고 있는 것이다. 특히 최첨단 산업으로 매우 각광을 받고 있는 반도체 산업을 비롯하여 전자와 자동차 산업을 이제 막 본격적으로 산업을 발전시켜 추진하고 있는 한국의 경우는 더욱더 큰 타격을 안겨 줄 것이 명백한 사실이다. 특히 전자 및 자동차 산업에 비상이 걸려 있다. 금년까지는 이들 특정 물질을 이용하는 제품에 대해 수출규제가 적용되지 않고 있으나 닥아오는 93 년 1 월부터는 프레온가스를 이용하는 냉장고, 자동차 전자부품 등의 수출이 규제되어 큰 타격이 예상되고 있다.

프레온 가스는 현재 각종 냉동기의 냉매, 반도체 등 정밀제품의 세척제로 널리 활용되며 향수 등 화장품과 살충제를 분사시키는 재료로도 쓰인다. 현재 프레온 가스 시장규모는 연간 모든 관련산업을 합하면 약 4 조원에 달하고 있으며 자동차 부품 하나만 부족해도 움직이지 못하듯이 이 가스의 공급량이 제한되면 전산업이 큰 피해를 입게 될 수도 있다.

올해 프레온 가스의 국내수요는 2 만 5 천 톤에 이르는데 몬트리얼 의정서에 가입할 경우 92 년의 사용한도는 2 만톤으로 약 25 %가 부족하게 된다.

이 가스가 국제적으로 규제를 받게 되자 각 선진국에서는 대체물질 개발에 적극적으로 서두르고 있다.

지난 87 년부터 미국 듀폰사는 1 억 5 천만 달러를 투자하여 연구 중이며 영국은 오는 91 년에 대체물질 생산공장을 완공 단계에 있

으며 일본도 민, 관 합동으로 대체물질 개발을 추진중에 있다. 그러나 각국에서 더 중요한 현황은 이 가스의 절감운동과 회수방안에 더 연구검토가 이루어지고 있는것을 볼때 우리나라도 대체물질 개발에 앞서 각 산업의 공정 개선을 통한 소비절감운동 및 회수방법을 하루속히 연구하여 사용금지되는 2000 년전까지 활용하도록 관련산업의 모든 기업주는 물론 연구원들은 노력을 아끼지 말아야 할 것이며 또한 과학적이고 체계적으로 대처해 나가기 위해 각계 각층 즉 정부 소속 유관연구단체, 학계 및 산업계 연구기관에 종사하는 관련인들이 연구검토한 지식과 경험을 총망라 하여 슬기롭게 대처해 나가지 않으면 안되리라 사료되는 바이다.

2. 프레온 가스의 특성⁽¹⁾

가. 일반적 성질

염화불화탄소 (Chlorofluoro Carbons, 약칭 CFC)란 탄화수소에 수소원자가 한개 또는 전부가 불소 (F_2)로 치환된 유기 화합물의 일종이며 또한 불소대신 염소 (Cl_2)나 브롬 (Br_2)로 치환된 화합물의 총칭으로도 사용된다.

예를 들면 크로로프로로 탄화수소나 (Chlorofluorohydrocarbon) 브롬오포로로 탄화수소 (Bromofluorohydrocarbon) 등도 프로로 탄화수소 (Fluorohydrocarbon)로 분류하고 있다.

제일 많이 사용되는 염화불화탄소중에 1931년에 소개된 디크로로디프로로메탄 (dichlorodifluoromethane)은 당시 냉동제로 각광을 받았던 암모니아 크로로메탄 및 아황산 (SO_2) 가스같은 물질보다는 매우 독성이 약하여 각광을 받아 왔다.

이들 CFC는 여러 화학제품제조에 사용되고 있는데 그 대표적인 것은 냉동제, 에어로솔, 추진제, 각종용제, 발포제, 소화제 (消火劑), 국소마취제 및 고분자 물질합성의 중간체 원료로서 사용되고 있다.

이들 CFC의 대표적인 생산품은 트리크로로프로로메탄 (CFC-11)과 디크로로디프로로메탄 (CFE-12)인데 4 염화탄소 (CCl_4)와 불산 (HF)과 염화불화 안티모니 촉매를 사용하여 생산할 수 있다.

표 1. 프레온 가스의 종류와 성질

Fluorocarbon	formula	m.w.	b.p. ¹ (°C)	Uses	TLVACGIH		STELACGIH	
					ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Trichlorofluoromethane/ FLUOROCARBON 11	CCl ₃ F	137.4	23.8	refrigerant, propellant, solvent, blowing agent	1,000	5,600	1,250	7,000
Dichlorodifluoromethane/ FLUOROCARBON 12	CCl ₂ F ₂	120.9	-29.8	refrigerant, propellant, blowing agent	1,000	4,950	1,250	6,200
Chlorotrifluoromethane/ FLUOROCARBON 13	CClF ₃	104.5	-81.4	refrigerant	-	-	-	-
Dichlorofluoromethane/ FLUOROCARBON 21	CHCl ₂ F	103	8.9	refrigerant	10	40	-	-
Chlorodifluoromethane/ FLUOROCARBON 22	CHClF ₂	86.5	-40.8	refrigerant	1,000	3,500	1,250	4,375
Trifluoromethane/ FLUOROCARBON 23	CHF ₃	70	-82	fire extinguishing agent, propellant	-	-	-	-
Tetrachlorodifluoromethane/ FLUOROCARBON 112	(CCl ₂ F ₂)	203.8	92.8	solvent	-	-	-	-
Bromotrifluoromethane/ FLUOROCARBON 13B1	CBrF ₃	149	-57.8	fireextinguishing agent, refrigerant	1,000	6,100	1,200	7,300
Dibromodifluoromethane/ FLUOROCARBON 12B2	CF ₂ Br ₂	210	24.5	polymer intermediate, fire extinguishing agent	100	860	150	1,290
Trichlorotrifluoroethane/ FLUOROCARBON 113	CCl ₂ FCFClF ₂	187	47.6	refrigerant, solvent, intermediate	1,000	7,600	1,250	9,500
Dichlorotetrafluoroethane/ FLUOROCARBON 114	(CClF ₂) ₂	171	3.6	refrigerant, propellant	1,000	7,000	1,250	8,750
Chloropentafluoroethane/ FLUOROCARBON 115	CClF ₂ CF ₃	155	-38.7	food aerosol propellant, refrigerant	-	-	-	-
Chlorodifluoroethane/ FLUOROCARBON 142b	CH ₃ ClF ₂	100.5	-9.5	refrigerant	-	-	-	-
Octafluorocyclobutane/ FLUOROCARBON C-318	F ₂ C-CF ₂ F ₂ C-CF ₂	200	-5.8	foodaerosol propellant, dielectric gas	-	-	-	-
Chlorotrifluoroethylene/ FLUOROCARBON 1113	CClF : CF ₂	116.5	-27.9	polymer intermediate	-	-	-	-
Tetrafluoroethylene/ FLUOROCARBON 1114	CF ₂ : CF ₂	100	-76.3	polymer intermediate	-	-	-	-
Fluoroethylene/ FLUOROCARBON 1141	CH ₂ : CHF	46	-72.2	polymer intermediate	-	-	-	-
Hexafluoropropylene/ FLUOROCARBON 1216	CF ₂ : CF ₂ CF ₃	150	-30.5	polymer intermediate	-	-	-	-
Bromochlorotrifluoroethane/ FLUOROCARBON 123B1	CF ₃ CHBrCl	197.4	50.2	anaesthetic	-	-	-	-
Difluoroethylene/ FLUOROCARBON 1131	CH ₂ : CF ₂	64		polymer intermediate	-	-	-	-

나. 특성 (유해위험성 및 안정성)

일반적으로 프로르탄화수소는 상용하는 크로로 및 부로모 탄화수소 화합물보다 낮은 독성을 가지고 있다. 왜냐하면 탄소 - 불소 결합은 탄소 - 염소 결합이나 탄소 - 취소 결합보다 더 안정성이 크기 때문이며 또한 지방성분을 용해시키는 성질도 적기 때문이다. 이러한 낮은 독성 때문에 프로로 탄화수소 사용의 선호도가 큰 것이다. 휘발성인 프로르 탄화수소는 어느정도 마취성이 있다. 예를 들어 디크로로디 프로르 메탄 (CCl_2F_2) 를 5 % 용량정도 흡입하면 사람에게 졸음증을, 만일 15 % 정도 흡입할 경우엔 의식불명을 일으키게 된다. 미국산업위생학회 발표 허용기준치는 1000 ppm 인데 이는 사람에게 마취정도를 실험한 데이터는 아니다.

프로로메탄이나 프로르에탄과 같은 포화탄화수소에 반복 폭로되는 경우엔 간이나 콩팥과 같은 장기에 영향을 미치는 것이 아니고 테트라프로르에칠렌이나 헥사프로르프로필렌과 같은 불포화프로르 화합물을 적당량 흡입할 경우엔 간이나 콩팥같은 장기에 나쁜 영향을 미치게 된다.

예로서 퍼프로르이소부치렌 (Perfluroisobutylene) 을 큰쥐에 4 시간동안 0.76 ppm의 농도로 폭로시키면 포스젠 가스에 폭로시켰을때 보다도 더 독성을 나타냈다는 보고도 있다.

많은 종류의 유기용제류의 증기와 마취제와 같이 휘발성의 탄화불소를 흡입하는 경우엔 심장병에 유발되지만 아드레나린이 충분히 분비되는 생체내의 특수환경하에서도 그러한 질병이 억제된다.

모든 염화불화탄소들은 불꽃이나 뜨거운금속에 접촉시킬 경우 열적분해가 일어난다.

크로로프로르탄소의 분해 생성물로서는 염산 및 불산 그리고 소량의 포스젠이 발생한다.

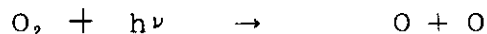
3가지의 중요한 fluorocarbon 은 트리크로로프로로메탄 (Trichlorofluoromethane), 디크로로디프로로메탄 (Dichlorodifluoromethane), 그리고 트리크로로트리프로로에탄 (Trichlorotrifluoroethene) 인데 이들은 유전적 돌연변이를 일으키는 성질이 없다는 것이 판명 되었다.

1974년에 Rowland 와 Molcn 등은 지구 성층권에 존재하는 오존가스를 탄화불소등의 가스가 열분해되어 발생하는 하론젠가스 (Cl_2, Br_2) 등에 의해 점진적으로 그 량이 감소되는 현상을 발표하였다. 오존층의 역할은 태양으로부터 발사되어 나오는 여러종의 복사선 중에서 특히 생물계에 유해한 강한 자외선 (U.V 선) 을 흡수하여 필터작용을 하는 가스층이다.

3. 프레온과 오존가스와의 화학반응 원리⁽²⁾

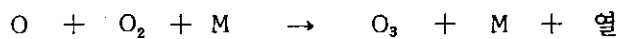
지각표면에서 약 25 ~ 30 km 고도 상공에 성층권 영역에는 비교적 많은 양의 오존가스가 존재하고 있는데 이 오존층은 다음과 같은 화학반응식에 따라 자외선 ($h\nu$)를 흡수하여 열(Heat)로 변환시키므로 지구상에 생명체를 보호하게 된다.

제 1 단계 반응 :



(산소분자) (자외선) (산소원자) (산소원자)

제 2 단계 반응 :

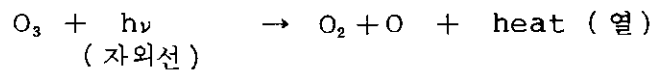


오존가스

M : 제 2 단계에서 유리된 에너지를 흡수할 수 있는 다른 입자.

제 3 단계 반응

제 2 단계에서 생성된 오존(O_3) 가스는 높은 에너지의 자외선과 상호작용을 한다.



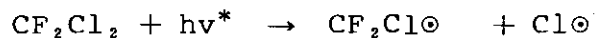
(* 생명체에 해로운 태양으로부터 나오는 자외선)

제 3 단계 반응에서 생성된 산소분자는 다시 2 단계 반응을 일으키며 (2), (3) 단계 반응이 반복되면서 이때 오존 (O_3) 가스는 에너지가 큰 자외선을 열로서 변환시켜 지각층을 보호하게 되어 지상에 존재하는

생물체의 생명을 동시에 보호하게 되는 것이다.

그러나 지구상에서 많은 량의 프레온가스 즉 트리크로로프로로메탄 (프레온 - 11) 디크로로디프로로메탄 (프레온 - 12) 을 사용할 경우엔 이들이 지구성층권으로 상승하게 되어 다음과 같은 연쇄반응으로 인해 오존층을 파괴하게 된다.

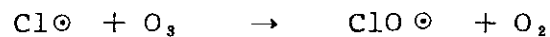
초기단계 반응



(프레온 - 12) (자외선)

(자유염소원자)

프레온 가스 - 12 와 자외선 ($h\nu^*$) 과 접하게 되면 초기단계로서 프레온의 자유탄소 - 염소결합이 분열되어 자유염소원자 ($\text{Cl}\odot$) 가 생성된 다음 전파단계 반응으로 오존과 반응한다.

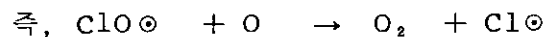


(오존)

(염소산소자유원자단)

즉 오존가스는 하나의 산소원자를 상실하여 산소분자로 된다. 즉 오존의 량이 감소하게 된다.

종결단계 반응으로 염소산소 자유원자단 ($\text{ClO}\odot$) 은 하나의 산소원자와 다시 반응하게 되어 산소분자와 다시 염소자유원자 ($\text{Cl}\odot$) 가 생성하게 된다.



이와 같이 전파단계와 종결단계가 반복되면서 성층권에 존재하는 오존층의 량이 점차 감소하게 되는 것이다.

4. 프레온 가스의 물리적 성질⁽³⁾

분자식 : $\text{C Cl}_3\text{F}$

명 칭 : 프레온 - 11, 냉매 - 11, 모노프로르트리크로로메탄, 트리크로로프로로메탄, 트리크로로 모노프로로메탄 등으로 불림

성 상 : 무색 액체 또는 가스

분자량 : 137.4

비 점 : 23.8°C

비 중 : 1.49

증기밀도 : 4.7 (공기 = 1로 할때)

녹는점 : -111°C

증기압 : 690 mm Hg (20°C 에서)

용해도 : 0.11 g (물 100 g 에 대해서)

증발속도 : 63 (butyl acetate = 1에 대해서)

반응성 :

가) 프레온 - 11 은 나트륨, 칼륨, 칼슘, 알루미늄, 아르신 및 마그네슘등과 같은 금속가루와 접촉하면 화학반응이 일어난다.

나) 프레온가스가 분해되면 염산, 포스젠 및 불산등과 같은 매우 독성이 강한 가스가 발생한다.

다) 액체프레온이 플라스틱및 고무와 접촉해도 화학반응을 유발한다.

연소 : 불에 안타

이 가스는 냄새가 없으므로 특별히 주의를 요함.

5. 프레온 가스의 생리학적 영향⁽⁴⁾

- 프로로트리크로로메탄 취급시 눈이나 피부에 접촉시키거나 호흡하는 경우나 입으로 액체를 흡입하는 경우 인체의 악영향을 미치게 된다. 삼켰을 경우나 이 프레온가스를 고농도로 단기간 폭로 됐을 경우 졸림이 오거나 의식불명, 심하면 사망하는 경우도 유발하며 어떤때는 심장의 고동을 불규칙적으로 뛰게 하거나 갑자기 정지시킬 수도 있다.
- 낮은 농도로 장시간 폭로되는 경우에는 피부에 큰 손상을 줄 수도 있다.
- 프레온 증기는 마취성이 있어 고농도에서 호흡할 경우엔 질식될 수도 있다.
동물실험 결과 큰 쥐에 4 시간 동안 66,000 ppm 에 폭로시키면 사망하게 된다.

6. 오존 가스

① 물리 화학적 성질 ⁽⁵⁾

분자식 : O_3

분자량 : 48

비 점 : $-112^{\circ}C$

비 중 : 측정불가

증기밀도 : = 1, 1.65

용 융 점 : $-192^{\circ}C$

용 해 도 : (물 100 g 에 대하여) 30 ppm

증발속도 : (부칠 아세테이트 = 1) 측정불가

반 응 성 : 오존은 정상상태에서 자동 분해되며, 분해는 많은 화학물질
고체표면에서 빠른속도로 반응한다.

오존가스는 강력한 산화력을 가진 물질이므로 유기물질이나 무기물
질등 산화할 수 있는 물질을 접촉하면 강력히 반응한다.

발화성질 : 인화점 및 발화성 측정불가

소화물질 : 주로 물 (H_2O) 스프레이

② 인체에 미치는 영향

가. 폭로경위

오존가스는 호흡기를 통해 인체에 영향을 미치게 되며 이때
눈, 코 또는 목을 해치게 된다.

나. 과폭로의 영향

작업자는 짧은기간 낮은 농도 일지라도 폭로되면 이상한 냄새를 감지하게 된다.

오존가스의 농도가 증가함에 따라 그것을 감지하는 사람은 감각기관이 둔해진다. 눈에 손상은 물론, 코와 목을 건조하게 하며 감기에도 잘 걸릴뿐만 아니라 두통이나 구토가 나며 가슴이 답할때도 있다. 이러한 증세가 몇일에서 몇주일 계속될 수도 있다. 그러다가 마침내는통 폭로량이 증가될 경우 폐에 큰 피해를 주게되어 사망하는 수도 있다.

다. 독성

오존가스를 호흡하면 호흡기관 전체를 매우 심하게 손상시키게 된다.

0.01에서 0.05 ppm의 아주 낮은 농도일지라도 독특한 냄새로 인해 쉽게 감지된다.

오존가스를 접촉하는 경우 눈이나 점막 일부를 손상시키며 폭로량이 많을 경우엔 「폐부종」을 야기시킬 수도 있다.

또한 오존가스는 이온화되는 복사선과 흡수한 모조 구실도 한다.

7. 염화불화 탄소 (CFC) 의 제법

가. 염화탄화수소중 염소와 불소의 치환반응⁽⁶⁾

① 요약

탄소수가 적은 지방족 염화탄화수소를 반응물로 출발하여 액체의 불화수소를 반응시켜 상응하는 염화불화 탄화수소를 제조할때 반응온도는 섭씨 275 ℃에서 최저 -425 ℃까지 조절해야 하며 불화금속을 촉매로 하여 제조할 수 있다. 이때 사용촉매로서는 불화알루미늄(AlF_3), 불화니켈(NiF_2), 불화크롬(CrF_3) 등이며 불산(HF)의 농도범위는 25 ~75% 범위를 사용 할 수 있다.

이때 합성된 염화불화탄화수소인 생산품은 냉동제나 거품제로 사용되거나 또는 고분자 화합물을 제조하기 위한 중간체로서도 이용된다.

② 반응 예

불산의 농도 퍼센트로서 가장 적절한 무게 퍼센트는 35 ~ 40 %가 매우 이상적이다. 그리고 불산의 반응 불비는 염화탄화수소 1 몰에 대해 1 ~ 1.5 몰의 불산이 치환반응에 적합하다.

또한 탄소수가 적은 염화탄화수소중에 탄소의 수는 1 ~ 4 개 있는 것이 가능하고 포화상태의 탄화수소는 물론이지만 이중결합을 한 불포화 탄화수소도 반응물로 쓰일 수 있다.

예를 들면

메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)인 염화탄화수소를 사용하여(CH_2ClF) 염화불화탄화수소 또는 불화탄화수소(CH_2F_2)를 합성할 수 있고

1. 2-dichloroethane($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) 을 써서 1-Chloro-2-Fluoroethane($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{F}$) 또는 1-Fluoroethylene($\text{CH}_2=\text{CHF}$) 를 합성할 수 있다.

Vinyl Chloride($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$) 을

Vinyl Fluoride($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$) 로 만들수도 있고 비닐리덴 크로라이드를 비닐리덴프로라이드로, 프로필렌크로라이드 $\rightarrow$ 프로필렌 프로라이드로, 부틸크로라이드 $\rightarrow$ 부틸프로라이드로 만들 수 있다.

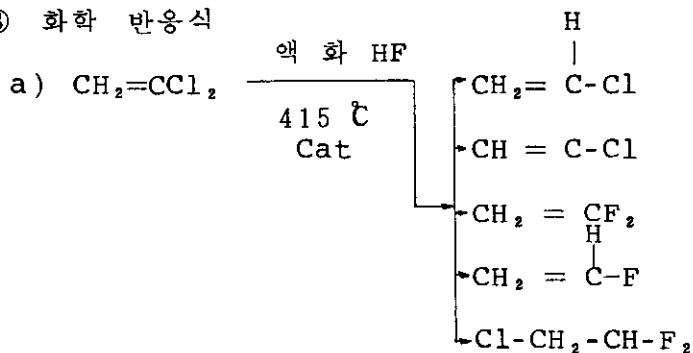
메틸렌크로라이드(CH_2Cl_2) 를 사용하여 CH_2ClF 또는 CH_2F_2 를 합성하기 위한 프로르화 치환반응 (Substitution Reaction of Fluorination) 을 조절하기 위한 중요한 요인(factor) 은 온도이다.

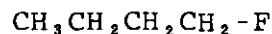
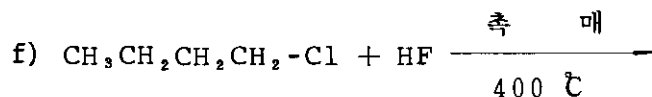
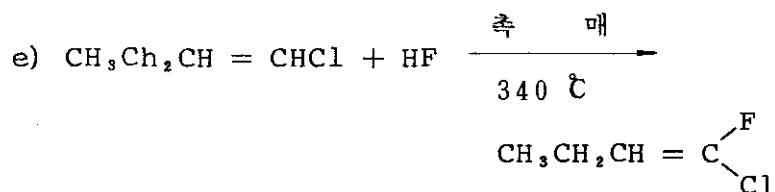
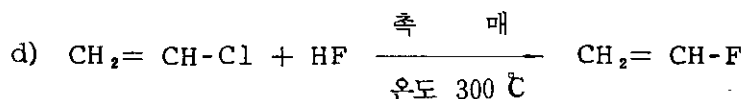
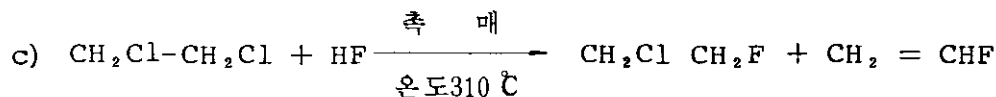
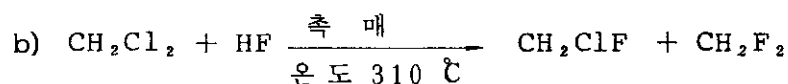
이때 이상적인 온도는 섭씨 300°C 에서 -400°C 이다.

정확한 금속프로르화합물의 조성은 알려져 있지 않으나 이 반응에서는 불화 알루미늄 불화니켈 또는 불화크롬 같은 화합물의 작은 알맹이를 반응시 반응부내에 접촉시키므로 촉매 역할을 하게 된다.

한편 실리콘(Si)은 촉매입자의 표면적을 넓히기 위해 사용되고 반응후에는 부산물로 4불화실리콘(Tetrafluoro Silicate) 으로서 제거된다.

③ 화학 반응식

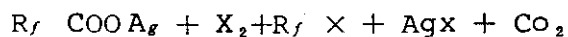




나. 불화탄소 할라이드의 합성⁽⁷⁾

① 요약

불화탄소 산이나 또는 그 유도체 화합물을 출발물질로하여 할로젠 프로로 설페이트 (X - SO₃F) 을 사용하여 불화탄소 할라이드를 합성하는 방법을 제시하였다. 이 방법이 제시되기 전에 불화탄소 할라이드 제법으로는 Hunsdicker 반응⁽⁸⁾으로 발표된 반응식은 다음과 같다.

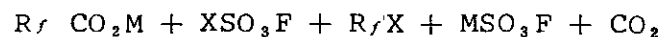


여기서 Rf 기능원자단은 Perfluoroalkyl radical 이고 X는 염소, 불소 또는 취소 등의 할로젠 원자이다.

이 반응에서는 은염 (Silver salt) 를 사용하기 때문에 공정 자체는 비용이 많이 들뿐만 아니라 고온에서 반응시키므로 매우 복잡한 반응원리로 진행되기 때문에 불편한 점이 많으므로 수율이 낮고 불순물도 있어 이러한 단점을 보완하기 위해 하로젠프로로 설펜이트 (XSO_3F) 을 사용하는 새로운 방법을 연구하게 되었다.

여기서 X 원자는 염소, 불소 또는 취소이며 이 반응물을 이용하는 반응은 온도를 높일 필요가 없어 비용이 저렴하게 들뿐만 아니라 은염 (Silver Salt) 를 사용하지 않으므로 반응이 단조로워서 수율 향상은 물론 순도도 높아 큰 이점이 있다.

이 반응식을 살펴보면 다음식과 같다.



여기에서 Rf (기능원자단) 는 탄소원자가 하나에서 10 개까지 있는 직선형 또는 가지형의 과프로로 알킬 원자단이고 M (금속) 은 알칼리금속 또는 수소원자이며 X (원자) 는 염소, 불소 또는 취소의 할로젠 원자이다. 이 반응의 최적의 온도조건은 0 ℃에서 50 ℃ 이내이다.

Hunsdiecker 반응은 프로로카본중에 탄소가 하나뿐인 화합물을 합성 할 뿐이었으나 하로젠 프로로설펜이트 ($\text{X-SO}_3\text{F}$) 를 사용하는 반응은 탄소가 10 개까지 달린 화합물 합성도 가능한 장점도 있다.

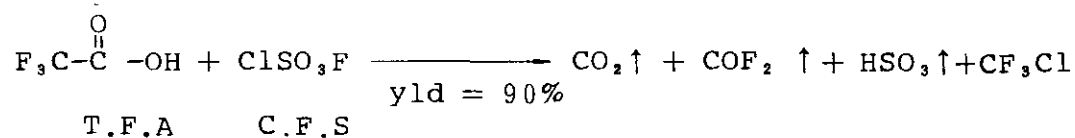
이는 마지막 기능원자단 (Terminal- CF_2X) 은 더 이상의 다른 원자 또는 원자단의 공격을 차단시키기 때문에 더 큰고리의 생성물은 합성이 불가하기 때문이다.

② 반응 예

예 1

3 불화식초산 30 ml를 반응용기인 Stainless Steel Cylinder에 넣은다음 Chlorofluoro-Sulfate (ClSO_3F)를 같은 당량가한 다음 부산물의 가스를 제거시킨후 -190°C 로 냉각시킨다. 다시 반응부를 상온으로 올린다음 50°C 에서 1시간 반응후 휘발성의 가스를 감압하에서 제거시키면 이때 제거되는 가스의 종류는 CO_2 의 CF_3Cl 및 소량의 COF_2 및 HSO_2F 가스이며 주생산물인 트리프로로크로로카본 (CF_3Cl)이 90%의 수득율로 얻어 졌다.

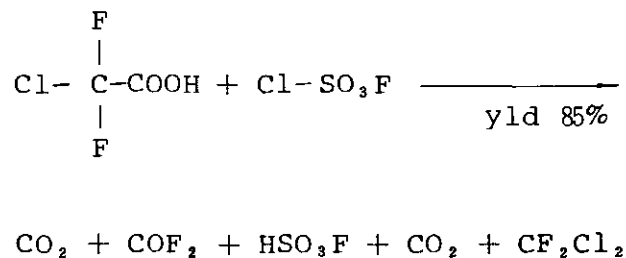
반응식 :



예 2

Chlorodifluoroacetic Acid를 출발물로 써서 dichlorodifluorocarbon을 생성하였다.

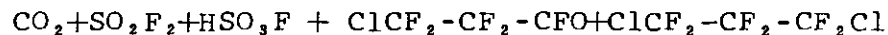
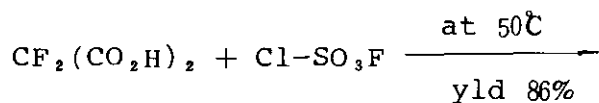
반응식 :



예 3.

perfluoroglutaric acid $\text{CF}_2(\text{COOH})_2$ 를 출발물로하여 탄소가

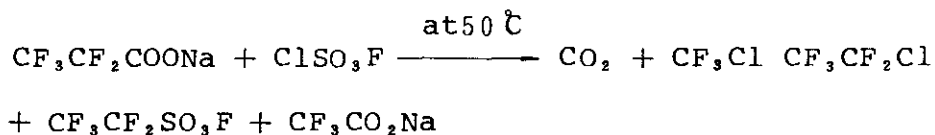
3 개 연쇄고리된 생성물을 합성하였다. 이때에 몇개의 불순물도 생성되었다.



$\text{ClCF}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (1,3-dichloroperfluoropropane) 주생성물이 86% 생성되었음.

예 4 .

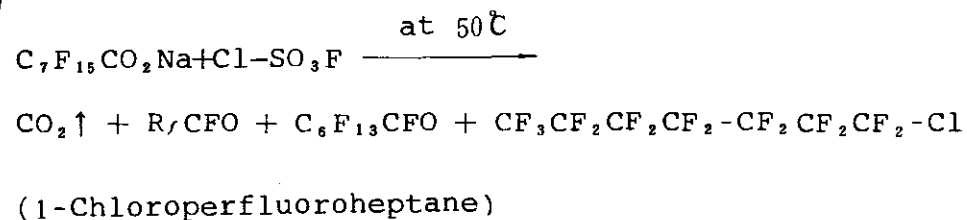
Sodium 1,2-pentafluoro acetate ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COONa}$) 와 ClSO_3F 를 반응시켜 1,1-Chloro difluoro 2-Trifluoro ethane ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$) 을 79 %의 수득율로 생성하였다.



예 5 .

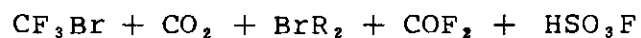
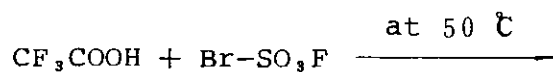
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{Na}$ (Sodium perfluorooctanate) 와 Chlorine fluorosulfate 를 반응시켜 1-Chloroperfluoro heptane 을 78 %수득율로 얻었다.

반응식



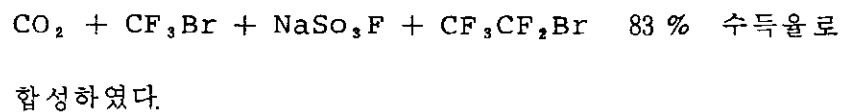
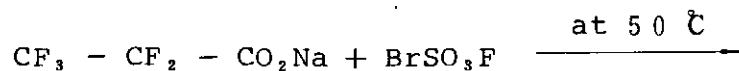
예 6 .

Trifluoroacetic acid 와 Bromine fluorosulfate 를 반응시켜 Bromofluoro-Carbon 을 88 % 수득율로 얻었다.



예 7 .

$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-COONa}$ (Sodium Perpropionate) 와 BrSO_3F (Bromine fluorosulfate) 를 반응시켜 1 - Bromo Perfluoroethane 을 제조하였다.



다. 프로로트릭로로메탄(Fluorotrichloromethane) 및 디프로로디크로로메탄(Difluorodichloromethane)의 제조⁽⁹⁾

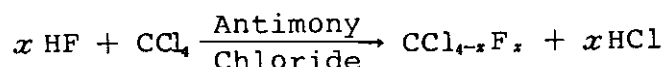
① 요약

프로로디크로로메탄(CHCl_2F)과 4 염화탄소(CCl_4)를 반응물로 하여 기체상에서 촉매(iron oxide와 회토류 금속 산화물)을 사용하여 반응시키면 Fluorotrichloromethane, Difluorodichloromethane, Difluorochloromethane 및 Chloroform을 얻을 수 있다.

② 발명의 배경

일반적으로 Fluorinated alkanes의 제조는 액체상에서 무수불화수소 가스와 Chloroalkanes과 촉매 존재하에서 반응시켜 생성하였다.

본 연구에서 반응은 4 염화탄소와 Haloalkane을 반응하여 합성⁽¹⁰⁾된 반응원리의 일반식은 다음과 같다.

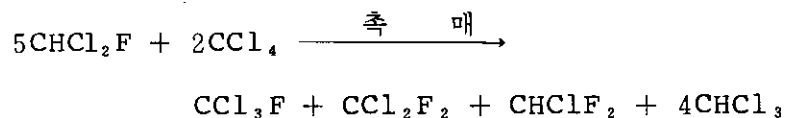


여기서 x 는 1에서 3의 자연수이고, 생성물은 혼합물로 얻어진다. 또한 각 생성물의 양은 가한 반응물의 몰비와 반응조건에 따라 각 생성물의 몰비가 달라진다. 3 불화염화탄소(CClF_3)와 같은 과프로로화합물은 불화수소의 증기압이 너무 커서 생성되는 불필요한 부산물이다. 반응물로 사용되는 무수 불화수소가스는 다루기 힘든 부식성을 지닌 화학약품이며 또한 부산물로 생성되는 염화수소 가스는 중화하여 제거해야 하며 최종적으로 Antimony chloride의 촉매는 수질오

염과 같은 환경공해를 유발할 수도 있으므로 매우 주의가 요하게 된다.

따라서 본 합성방법은 위에서 언급한 기술상의 난문제를 보완하여 새로운 합성법을 개발하게 되었다. 즉 인체에 매우 유독한 불화수소가스를 직접 사용하지 않으며 또한 부산물(副産物)로 발생하는 염화수소 가스도 생성되지 않는 새로운 방법을 개발하게 되었다.

합성방법 반응식을 보면 ;



2 염화불화메탄과 4 염화탄소를 반응물로 하여 3 염화불화메탄, 2 염화 2 불화메탄, 염화 2 불화메탄 및 크로로포름을 각기 제조할 수 있다.

이때 촉매로는 염화안티모니와 회토류금속 산화물을 사용한다. 반응 조건은 상압하에서 100℃로 반응시키고 미반응물인 디크로로프로메탄(CHCl_2F)은 다시 회수하여 사용하며 부산물로 생성한 크로로포름(CHCl_3)은 필요하면 다시 반응물인 CHCl_2F 로 만들어 사용이 가능하다.

사용되는 촉매는 미리 조제하여 사용한다.

촉매용액(a): 증류수 400ml 속에 Feric nitrate 9hydrate [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 244g을 녹인 용액.

(b): Rare earth Nitrates [$\text{La} \cdot \text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]의 66% 용액 100g

(c): 증류수 800ml 속에 28%의 암모니아수 160ml

촉매제조용 (a), (b)용액을 Separatory funnel 에 합하고 (c)용액인 암모니아 용액은 다른 Funnel 에 넣는다. 그리고 2ℓ - 비이커에 각 질산염 용액과 암모니아수 용액을 80℃로 가열한후 약 15분에 걸쳐 pH는 8.5~9.5로 조절하면서 합하여 1시간여동안 교반한다음 온도를 65℃로 냉각하면 침전물이 생성되며 이것을 Filter하여 건조하면 Cake 약 70g을 얻을 수 있다. 이것을 10 내지 20 mesh로 분쇄하면 철과 회토류 금속의 비율이 약 63:37의 비율로 촉매산화물이 얻어진다.

③ 반응예

예 1 ; 촉매를 반응부에 더하여 모래중탕에서 전열기로 150℃로 가열한 다음 2염화불화메탄과 4염화탄소를 유량기로 조절하면서 각각 $42\text{cm}^3/\text{sec}$ 와 $14\text{cm}^3/\text{sec}$ 의 양으로 기체상태를 유지하며 촉매와 접촉시키면서 반응을 시킨다. 이때 1기압상태를 유지하며 접촉시간은 약 3초이다. 생성된 액체를 가-스 크로마토그래프로 정량 분석한 결과는 다음표와 같으며 이때 3불화메탄 (CHF_3)은 약 0.3% 생성되며 염화 3 불화메탄 (CClF_3)은 생성되지 않는다.

표 3 ; 물비에 따른 반응결과

반 응 조 건	반 응 예			
	1	2	3	4
온도 (℃)	200	100	200	200
물비 $\text{CHCl}_2\text{F}/\text{CCl}_4$	3/1	3/1	3/1	3/1
반응시간 (sec)	3	3	1	3

표 4 ; 분석결과

생 성 물 조 성	(예) Mole %			
	1	2	3	4
CCl_4	2.9	2.2	2.0	8.1
CCl_2F	13.2	15.8	15.5	36.6
CCl_2F_2	8.6	4.4	6.0	5.8
CClF_3	0.0	0.0	0.0	0.0
CHCl_3	49.1	43.0	43.5	34.6
CHCl_2F	15.4	23.0	24.0	8.3
CHClF_2	10.5	11.2	8.8	1.5
CHF_3	0.3	0.4	0.2	0.0

예 2 ~ 4

반응예 1 에서와 같은 촉매를 사용하고 온도는 섭씨 200℃에서 이 염화불화메탄과 4 염화탄소를 같은 물 사용하여 반응시키면 과불화 생성물인 3 불화메탄 (CHF_3) 과 염화 3 불화메탄은 표 4 에서 본바와 같이 생성되지 않는다. (반응예 4)

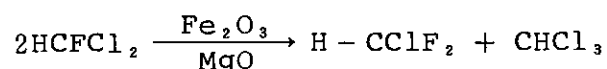
라. Difluorochloromethane (디프로로크로로메탄) 의 제 조 ⁽¹¹⁾

① 요 약

냉동제와 상용스프레이 목적으로 널리 사용되는 디프로로크로로 메탄 (HCClF_2) 를 지금까지 제조방법의 여러가지 단점을 보완해서 기체상

에서 높은 수율과 간단한 공정으로 합성된 방법⁽⁹⁾이 발표된 내용을 요약하면 프로로디크로로메탄을 사용하여 활성화된 철산화물 (Fe_2O_3)과 히토류 산화금속의 촉매를 사용하여 디프로크로로메탄과 크로로포름을 합성시킨후 이 두물질을 분별 증류하여 높은 순도로 목적물을 제조하였다.

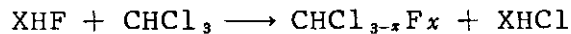
반응식 :



② 발명의 배경

이 방법이 발표되기 전에 디프로크로로메탄을 제조하는 공정은 기체상이 아니라 액체상에서 무수 불화수소가스 (HF)를 사용하여 Antimony dichloride(SbCl_3)를 촉매로 사용하여 제조하였는데 이때 주생성물을 얻기 위해서는 사용원료인 불산의 취급이 매우 위험하고 유해할 뿐만아니라 반응 공정에서 부산물로 생성되는 염화수소 가스가 또한 인체에 매우 유해하고 주생성물과 혼제되어 불순물이 많은 생성물로만 합성이 가능하였다. 또한 Trifluoromethane(CHF_3)은 매우 강한 조건으로 조절하여 적은 수율의 Dichlorofluoromethane (CHCl_2F)과 Difluorochloromethane(CHClF_2)의 주생성물과 염화수소 가스의 부산물로 얻어지는 방법⁽¹²⁾을 사용하였으나 본 방법이 개발된 이래 매우 완만한 조건으로 반응이 가능하고 Antimony dichloride와 같은 촉매를 사용하지 않으므로 염화수소 가스의 부산물이 발생치 않으며 또한 매우 유독한 불화수소가스도 사용하지 않으므로 매우 진보된 방법인 것이다.

중전방법 반응식을 보면 다음과 같다.



여기서 X는 1에서 3까지의 자연수이고 각, 생성물의 양은 반응조건과 첨가한 물질 몰비에 비례하여 달라질 수 있다.

③ 발명의 세부설명

본 연구에서 특이한 점은 촉매의 사용이다.

촉매의 사용은 산화철 (Iron oxide)과 다음과 같은 여러종의 희토류 금속을 잘 배합하여 사용해야 한다.

즉 Scandium, Yttrium, Lanthnum, Cerium, Praseodymium, Neodymium, Illinium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysoprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, 그리고 Lutecium 등이다.

이외에 다음과 같은 금속류도 소량 배합이 가능하다. Cobalt, Zirconium, Manganese, Thorium, 그리고 Aluminum, 또한 촉매에 다음과 같은 무기화합물을 동시에 배합 사용하므로 보다 효과적이다.

즉 Iron nitrate $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$

Lanthanum-RE nitrates

$[\text{La-RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

Ammonium hydroxide $[\text{NH}_4\text{OH}]$

그러나 실제로 사용되는 전형적인 촉매 및 그 중량 퍼센트는 다음 표 5와 같다.

표 5 ; 촉매 및 무게 퍼센트

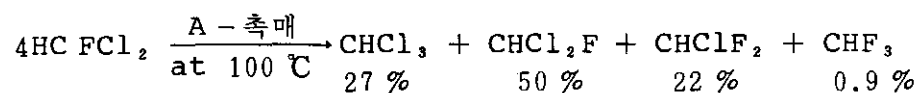
물 질 명	% (wt)
Fe_2O_3	0.02 %
중금속 (Pb + V + Ni + Cu)	0.01 %
MgO	0.05 %

④ 반응 예

예 1 .

활성화된 촉매를 반응부에 넣고 100℃의 모래 중탕기에서 가열한 다음 1기압하에서 반응물을 가스 크로마토 그래피 기기로 검출한 주생성물의 수율 및 부생성물은 각기 다음과 같다.

반응식 :



마. Halo-Fluorine-Methane 의 제법⁽¹³⁾

① 요 약

3불화요드화메탄 (CF_3I) 의 제조는 Hunsdiecker^(14,15) 반응을 통해 카르복실산은염이나 요드화칼륨 (KI) 과 산할로젠⁽¹⁶⁾ 으로부터 만들 수 있다. 그러나 이와같은 방법은 적당한 산이나 산염화물과 같은 물질에 대해 매우 제한된 방법이다.

고로 본 연구에서는 Halo-F-Methyl phosphonium 염 [$(\text{R}_3\text{P}^+\text{CF}_3\text{XY})\text{Z}^-$] 이 유용한 합성의 기초 물질로서 사용되며 또한 친핵성 시

약인 Fluoromethylene ylide⁽¹⁷⁾와 친전자성 시약인 Difluorocarbene⁽¹⁸⁾ (CH_2F_2)이 사용되었다.

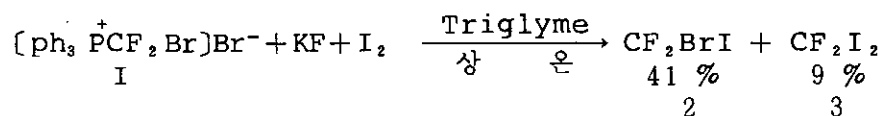
그러나 본 연구에서는 Halogen을 분해시켜 Halo-Fluorine Methyl 그룹을 제조하는 방법이 발표되었다.

② 연구 결과

Bromodifluoromethyltriphenyl phosphonium bromide와 무수 불화칼륨 (KF)을 요도 (I_2) 존재하에 용매인 Triglyme 속에서 반응시키면 41%의 Bromodifluoriodomethane과 9%의 Difluorodiodomethane이 각각 생성된다.

이것을 반응식으로 표시하면 다음 화학식과 같다.

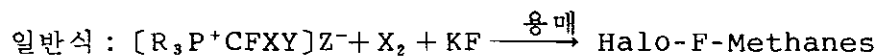
반응식(1)



이와같은 반응식으로 Halo-F-Methanes의 합성법은 표 6에 수록된 것과 같다.

Halo-F-Methanes 의 제조

표 6 ; 합성결과

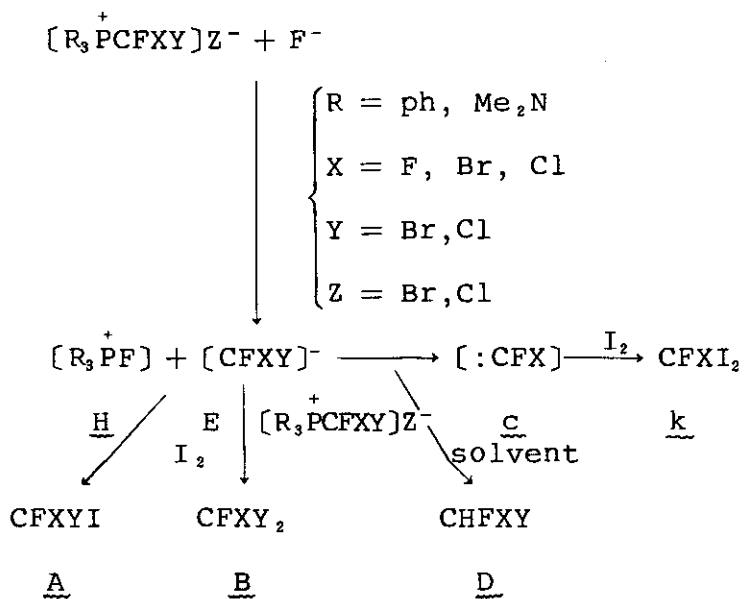


반응번호	Phosphonium 염	하로젠 (X_2)	용매	생성물 (%)
1	$[Ph_3PCF_2Br]Br^-$, 1	I_2	TG	CF_2BrI (41), CF_2I_2 (9)
2	$[Ph_3PCFBr_2]Br^-$, 4	I_2	TG	$CFBr_2I$ (31), $CFBr_3$ (12) $CHFBr_2$ (10)
3	$[(Me_2N)_3PCF_2Cl]Cl^-$, 5	I_2	TG	CF_2ClI (53)
4	$[(Me_2N)_3PCFCl_2]Cl^-$, 6	I_2	TG	$CFCl_2I$ (63), $CFCl_3$ (27)

③ 반응원리 예측

상기의 반응식에 따른 생성물의 반응 메카니즘을 예측하여 도시해보면 다음 반응식 (2)와 같다.

반응식 (2)



이 반응 Mechanism을 보면 먼저 phosphonium 염이 분해하여 Anion(E)과 Cation(H)으로 분리되며 분리된 Cation(H)은 요도 분자와 부가반응을 하여 A 화합물을 생성하며 한편 Anion(E)은 계속하여 Carbene(C)이 됐다가 곧바로 요도 (I_2)와 반응하여 k 화합물이 생성된다. E 화합물은 Phosphonium 염과 직접 반응하여 B 화합물이 생성되며 C인 Carbene에서 쌍을 이룬 전자가 제거되면 D 화합물이 생성된다.

표 6에서 본바와 같이 Halo-F-Methyl Group의 제조는 요도 (I_2)와 반응할때 가장 적절한 결과를 가져오며 또한 합리적인 방법이다.

반응(2)의 생성물인 Dibromiodofluoromethane($CFBr, I$)은 강하게 분해시키지 않고는 분리할 수 없으며 이러한 반응식(2)의 방법은 새롭고 매우 유용한 Halo-F-Methane의 합성법이다.

④ 포스포늄 (Phosphonium) 염의 제조

본 연구의 Halo-F-Methane의 합성은 이 Phosphonium 염을 직접 제조하여 반응에 이용되기 때문에 먼저 이것의 합성방법을 살펴 보고 다음에 주반응의 예를 수록하고자 한다.

염의 제조 예

예 1. Dibromofluoromethyl Triphenyl Phosphonium Bromide의 제조(4)

제조방법

250 ml 용 4구 Flask에 교반기 및 응축기를 부착시킨다음 건조한 질소가스를 주입시키면서 3 부름화 불화메탄 68 g(0.25 mole)과 건조된 Tetrahydrofuran(THF) 15 ml를 가한다. 그리고 Triphenyl Phosphine 65.5 g(0.25 mole)을 100 ml의 THF 용매에 녹인 용액

을 8.5 시간 이상동안 Funnel을 통해 반응온도는 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 를 유지하며 반응기에 가한후 반응 혼합물을 7 시간 환류시킨다음 다시 0°C 로 냉각하여 고형 생성물을 Filter 한다.

다음 생성되어 포집한 Cake는 냉각된 THF 60 ml 씩 3 회 세척한 다음 상온에서 진공 (0.05 mm Hg) 건조하면 4 의 생성물 116.5 g (88 %) 가 얻어진다. M.P = 206.5° , NMR data 적합.

예 2. Chlorodifluoromethyl tris(dimethylamino), Phosphonium Chloride 의 제조(5)

제조방법

예제 1 에서와 같은 장치에 Tris(dimethylamino) Phosphine 16.3 g (0.10 mole) 과 건조된 Triglyme 150 ml 를 가한다.

반응 Flask 를 0°C 로 냉각한 다음 2 염화 2 불화탄소 (CF_2Cl_2) 25 g 을 응축기를 통해 반응용기에 가한다.

반응혼합물을 12 시간 상온에서 교반한후 12.6 g (0.1 mole) 의 2 염화 2 불화탄소를 12 시간 간격으로 추가하여 가하고 최종 100.8 g (0.80 mole) 이 될때까지 가한다. 반응후에 용기를 0°C 로 냉각한 다음 백색의 결정체인 최종생성물을 Filter 하여 건조된 디에칠 에테르 100 ml 로 3 회 세척하여 상온에서 진공건조하면 25.1 g (88 %) 의 수득율로 백색결정이 얻어진다. M.P = 218° , NMR data 적합이 Phosphonium 염은 매우 인습성이 강하지만 유기용매인 에탄올이나 물에는 안정하다.

예 3. CF_2BrI 및 CF_2I_2 의 제조

Difluorobromomethyl Triphenyl Phosponium Bromide 의 제조는 동일 반응용기내에서 341 g (1.3 mole) 의 Triphenyl phosphonium($\phi_3\text{p}$) 과 294 g (1.4 mole) 의 2 부름화 2 불화메탄을 1.5 l 의 건조

Triglyme 에 녹인 용액속에 228 g (0.9 mole) 의 요도와 151 g (2.6 mole) 의 건조한 불화카리움 (KF) 를 가한후 반응시킨 여액을 굴곡진 Coulumn에서 분별처리하면 93.3 g(41 %) 의 2 불화요드화 브롬화메탄 (CF₂BrI) 이 얻어지며 이 생성물의 비점은 64.5 도에서 65.5° / 746 mm Hg 이며 또한 2 불화 2 요드화메탄 (CF₂I₂) 24.6 g (9 %) 가 얻어지며 이것의 비점은 92° / 744 Hg 이다.

예 4. CFBr₂I, CFBr₃, CFBrI₂ 및 CHFBr₂ 의 제조

100 ml 의 Tetraglyme 속에 25 g(0.047 mole) 의 Dibromofluoromethyl Triphenyl Phosphonium 을 녹인 용액속에 17.9 g(0.070 mole) 의 요도 (I₂) 와 건조한 8.2 g(0.141 mole) 의 불화카리움을 가하여 반응시킨 반응액을 ¹⁹F NMR 기기로 분석한 결과로서 생성된 화합물은 CFBr₂I 가 57%, CFBr₃ 가 15%, CFBrI₂ 가 13 %이며 10%의 CHFBr₂ 가 생성됨을 확인하였다.

그러나 실제 반응된 것은 동일용기내에 존재함을 확인했으나 (CFBr₂I), 불화 2 브롬화요드화메탄 (CFBrI₂) 과 불화브롬화 2 요드화메탄의 분리 는 성공하지 못하였다.

예 5. 2 불화염화요드화메탄 (CF₂ClI) 의 제조

Tris(dimethylaminophosphine 16.4 g(0.10 mole) 과 Triglyme 150 ml 속에 2 불화 2 염화메탄을 과량으로 녹인 용액으로부터 제조한 Chlorodifluoromethyl Tris(dimethylamino) Phosphonium Chloride(5)의 염 용액속에 요드 (I₂) 20.3 g(0.08 mole)과 건조된 불화카리움 (KF) 17.4 g(0.30 mole) 을 가하여 반응시킨후 그 반응액을 NMR 기로 분석하면 CF₂ClI (53%) 가 생성된다. 이 여액을 감압하에 증류하면 순도 약 90 % 의 CF₂ClI 를 34 % 수득율로 얻을

수 있으며 가스 크로마토 그래프에 따른 분석치는 이론치의 구조식과 잘 일치함을 알 수 있었다.

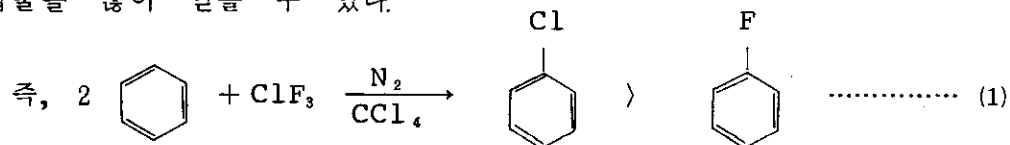
예 6 불화 3 염화메탄 (CFCl_3) 의 제조

80ml 의 Triglyme 속에 6 의 화합물인 Dichlorofluoromethyl tris(dimethylamino) Phosphonium chloride 염을 녹인 용액에 14.9g(0.059mole) 의 요드와 9.3g(0.16mole) 의 불화카리움을 가하여 반응시킨 후의 그 여액을 ^{19}F NMR 기기로 분석한 결과 63% 의 불화 2 염화요드화메탄 (CFCl_2I) 와 불화 3 염화메탄 (CFCl_3) 27% 가 생성됨을 알았다. 이 여액을 분별증류하면 최종생성물 (CFCl_2I) 31% 를 얻었으며 분석결과는 순품과 잘 일치하였다.

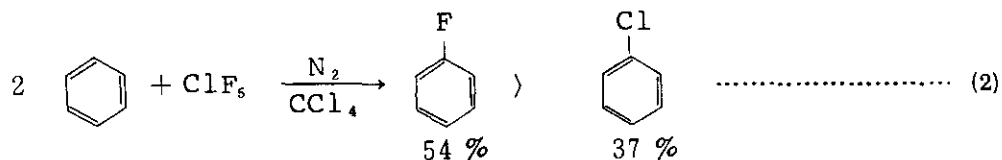
바. 방향족 프로로 화합물의 제조⁽¹⁹⁾

① 요 약

불화염소 [Chlorinefluoride(ClF)], 3 불화염소 (ClF_3), 3 불화브로민 (BrF_3) 그리고 5 불화요드 (IF_5) 와 같은 프로로화 할로젠 (Halogen fluorides) 화합물을 써서 벤젠과 같은 방향족 화합물의 치환반응은 매우 한정된 반응만이 가능하나 5 불화염소 (ClF_5) 화합물을 사용하여 치환반응을 시키면 촉매없는 액상에서도 방향족 프로로 화합물을 많이 얻을 수 있다.



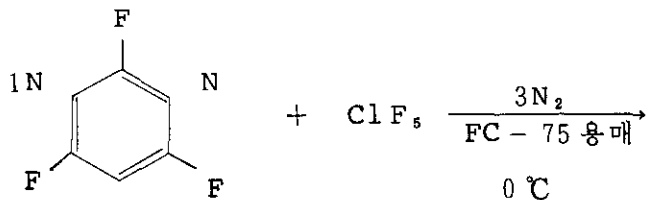
이 반응식(1)에서는 Chlorobenzene 이 많이 얻어지나 다음과 같은 반응식(2)에서는 생성물이 다르다.



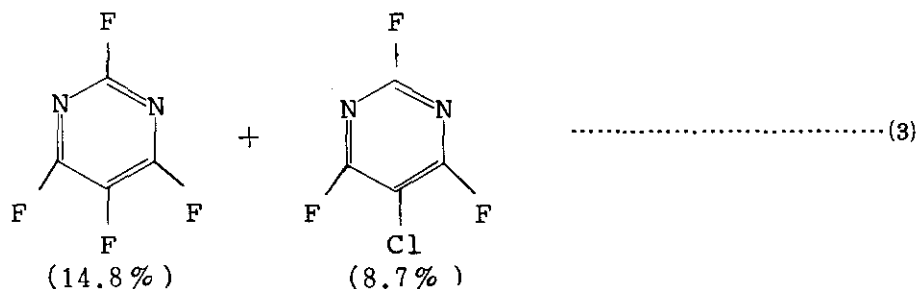
즉 반응식(2)에서는 Fluorobenzene이 54% 생성되고 Chlorobenzene이 37%만큼 얻을 수 있었다.

방향족 화합물중에서도 Heterocyclic Compound인 Pyrimidine 화합물도 프로로화합물이 많이 생성됨을 알 수 있었다. 반응식(3)

즉,



2.4.6 - Trifluoropyrimidine



2.4.5.6 - Tetrafluoropyrimidine, 5-Chloro-2.4.6-Trifluoropyrimidine이 각각 얻어짐을 알 수 있다. 반응식(3) 또한 4 염화 탄소 (CCl₄)를 ClF₅로 반응시키면 CFCl₃ ≫ CF₂Cl₂와 같이 Freon-11이 많이 생성되나 ClF₅를 사용하면 CF₂Cl₂ ≫ CFCl₃, Freon-

12가 훨씬 더 많이 생성됨을 알 수 있다.

② 연구결과

불소가스(F_2)를 직접 사용하는 Fluorination 반응은 매우 격렬하여 위험성이 따를뿐만 아니라 결합이 결렬되거나 부가반응이 일어나거나 또는 중합반응이 일어나는 사례도 있으나 본 연구에서는 온화한 조건하에서 새롭고 다양한 불화반응을 일으킬 수 있는 장점이 있는 것이다.

표 7에서는 Halogen Fluoride(XF_a , $a = 1 \sim 5$)를 사용한 방향족 화합물의 치환반응의 예이다.

표 7 ; 반응결과분석

사용불화할로젠	기 질	용 매	생 성 물	비 고
ClF	C_6H_6	CCl_4	C_6H_5Cl	
ClF_3	C_6H_6	CCl_4	C_6H_5Cl	
	C_6HF_5	HF	C_6ClF_5	
BrF_3	C_6H_6	CH_3CN	$C_6H_5BrF_2$	
	C_6HF_5	$CFCl_2CF_2Cl$	C_6BrF_5	
IF_5	C_6H_6	CCl_4	C_6H_5I	

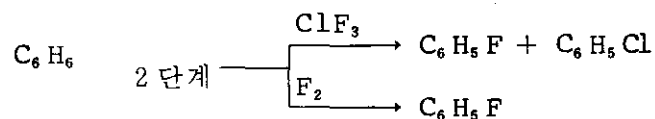
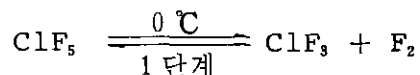
-Substitutive Aromatic Halogenation with Halogen Fluoride

③ 반응원리 (ClF_5 : Chlorine Pentafluoride)

ClF_5 를 이용한 앞서 지정한 반응식 (1), (2) 및 (3)의 반응 Me-

chanism을 관찰하면 다음과 같다.

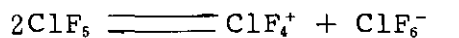
(a) ClF_5 의 해리를 통한 프로르화



이 반응원리를 보면 1 단계에서 먼저 ClF_5 가 분해되어 F_2 (불소) 가스가 생성된 후 제 2 단계 반응에서 벤젠과 모두다 반응하게 되어 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (Fluorobenzene)이 Chlorobenzene($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)보다 더 많은 양이 생성하게 된다는 것이다.

(b) ClF_5 의 자체 이온화 (Self-Ionization of ClF_5)

2분자의 ClF_5 가 서로 Fluoride(F^-)ion을 주고받아 활성화된 Fluorinating species (프로르화 반응종)을 생성하게 된다.



Meinert와 Gross⁽²⁰⁾ 등은 자체 이온화 반응의 서열을 규명하여 발표하였다.

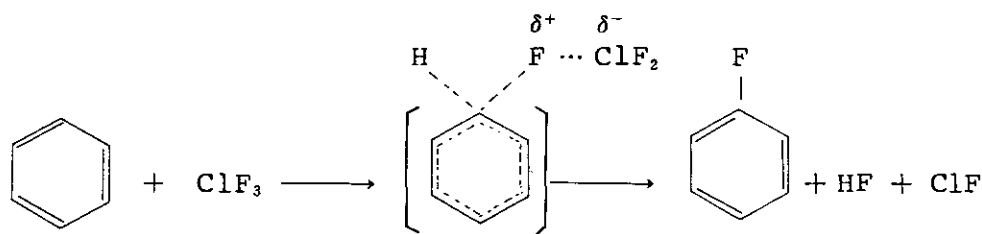
서열 : $\text{BrF}_3 > \text{IF}_5 > \text{BrF}_5 > \text{ClF}_3 > \text{ClF}_5$

Chlorine pentafluoride(ClF_5)의 자체 이온화 경향은 제일적이고 또한 4 염화탄소와 같이 중간크기의 이온화상수 (Dielectric Constant)를 갖는 용매를 사용하여 반응하게 되므로 ClF_3 보다

더 자체이온화가 억제된다.

(c) 천이착염 (Transition Complex)

Musgrave⁽²¹⁾ 는 방향족 화합물인 벤젠과 ClF_3 와 촉매없이 반응시킬때 Fluorination되는 과정에서 중간체로 생성되는 화합물로서 천이금속 화합물이 생성된다고 발표하였으며 이와같은 천이금속은 실제 분리할 수 없는 중간체이다. 반응식을 보면 다음식과 같다.

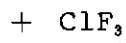
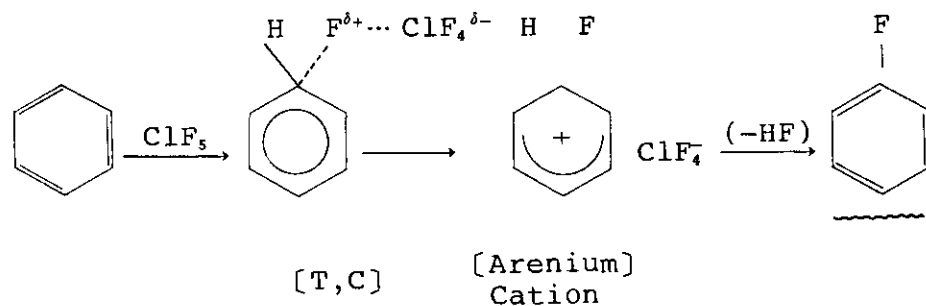


[Transition Complex]

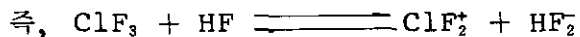
부산물로 생성된 Chlorine Fluoride(ClF)는 Chlorinating Agent로 사용되며 다음단계 반응에서 Chlorobenzene($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)을 생성한다.

이때 ClF 는 $\text{Cl}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$ 와 같이 분극화 현상을 일으키게 되는 이유는 F는 Cl보다 Electronegativity (전기음성도)가 크므로 F 주위에 더 Electron의 Cloudy하게 되어 Cl 주위에 Positive Charge를 띄게 되는 현상이 생기게 된다.

한편 Benzene과 ClF_3 와의 반응도 Transition Complex를 거쳐 Arenium Cation이 된후 Fluorobenzene이 생성된다.



생성된 Chlorine Trifluoride(ClF_3)는 HF와 다시 반응하여 Difluorochloronium ion(ClF_2^+)이 생성된다.



④ 4 염화탄소와 Chlorine Fluoride와의 반응

○ 일반적인 방법

기질 (방향족 화합물)을 4 염화탄소에 가하여 0℃로 한 다음 3,500 rpm으로 강하게 교반하면서 건조 질소를 약 15분간 반응기에 통과시켜 습기와 산소를 모두 제거시킨 다음 ClF_5 를 가할 때는 냉매중탕기 (-13℃, -78℃ & -134℃)를 사용하여 각각 반응부에 부착시킨다.

프로로화가 끝난 다음 다시 15분간 질소로 세척한 다음 찬 중탕기를 제거시킨 후 반응부를 25℃로 온도를 상승시킨다.

반응예 1. 낮은 농도의 ClF_5 사용

질소가스 3배 용량에 ClF_5 가스 1배 용량으로 희석된 가스를 1시간에 7.5℔씩을 4시간동안 159.5℔의 4 염화탄소에 12.34℔

(0.158 mole)을 녹인 용액에 서서히 가하여 반응시킨후 162g의 반응혼합액을 포화중조용액 100ml로 2회 세척하고 다음 100ml의 증류수로 3회 세척한 다음 무수 황산마그네시움염으로 탈수시킨후 적외선 분광 광도기와 질량 분석기로 분석한 결과는 다음 표8과 같다.

표 8; ClF_5 와 벤젠과의 프로르화 반응 분석결과

반 응 물	몰(Moles)수	생 성 물	수 율 (%)
ClF_5	0.0575	프로로벤젠	53.8
벤 젠	0.1580	P-크로로프로로벤젠	4.0
CCl_4 (ml)	100	O- "	2.6
몰비 (벤 / ClF_5)	2.75/1	크로로벤젠	36.5
소모된 벤젠	0.0842		

반응예 2. 고농도의 ClF_5 사용

질소와 ClF_5 의 혼합비율을 1:2로 한 혼합가스 23.41g(0.1795 몰)을 시간당 15.6g씩으로 조절하여 서서히 반응용기에 주입시킨다. 이때 미리 반응기 속에는 4염화탄소 233g에 녹인 벤젠 18.26g 용액을 0℃로 냉각하여 교반한다. 이때 반응혼합물 233g을 취하여 불화칼리움(KF) 17g을 가하여 교반시키면 부생성물인 불화수소(HF) 가스가 제거된다. 다음 표 9는 사용 반응물과 생성물을 기록한 Data가 수록되어 있다.

표 9; ClF_5 와 벤젠과의 프로르화 반응

반 응 물	몰(moles)수	생 성 물	수 율 (%)
ClF_5	0.1795	프로로벤젠	—
벤 젠	0.2338	O.P - 디프로로 벤젠	5.20
CCl_4 (ml)	150	P - 크로로프로로벤젠	12.7
몰비 (벤 / ClF_5)	1.30/1	O - "	3.9
소모된 벤젠	0.2338	크로로 벤젠	5.4

즉 Chlorine Pentafluoride(ClF_5)의 고농도와 벤젠과의 반응에서는 Fluorobenzene은 거의 생성되지 않으며 크로로벤젠과 오르쏘 및 파라의 크로로프로로 벤젠만이 생성됨을 알 수 있다. 다시 말해 같은 출발물을 사용한 반응일지라도 사용 몰(Moles)수가 다른 경우엔 생성품의 종류 및 수득율이 현격하게 차이가 있음을 알 수 있다.

사. HIFLON (하 - 론) 의 제조⁽²²⁾

① 요 약

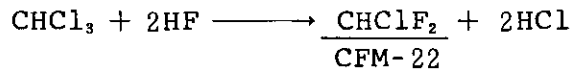
인도에 화학회사인 Hindustan Fluorocarbons Ltd.(HFL)사에서 제조한 TPA 500이라는 물질은 약어로 PTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene)라 명명되며 상품명을 HIFLON(하 - 론)이라 부른다. 같은 PTFE의 원료제품이라도 여러종류의 Hiflon이 있다. 즉 51A, 71, 81G 그리고 81F 등과 같다.

이들은 입자크기에 따라 다르며 51A는 400 마이크론, 71은 불규칙한 결정입자로서 35 마이크론 크기이며 81G는 550 마이크론인데 반해 81F는 매우 섬세한 가루로 된 물질이다.

② HIFLON (하-론)의 4 단계 제조방법

[제 1 단계 반응]

이것을 제조하기 위한 출발물은 CFM-22 (크로로디프로로 메탄) 이것을 합성하기 위한 제 1 단계 반응식은 다음과 같다.



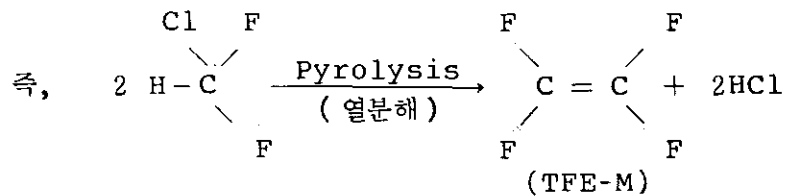
즉 크로로포름과 무수의 불화수소를 반응시키면 CFM-22와 염화수소가 부산물로 생성된다. 이 가스는 매우 유해하므로 찬물속에 포집하면 26~30%의 염산용액이 얻어지는데 여기에는 불순물로 불화수소 가스가 0.5%~1.0%가 함유되어 있다.

이와같은 불순물을 제거하기 위하여 CFM-22 (주생성물)을 물로 세척한 다음 중화한 후 습기가 없도록 건조하여 증류하면 99.99%의 순도로 최종생성물을 얻을 수 있다. 이 CFM-22는 감압하에 강판저장용 탱크에 액상으로 보관해야 한다.

[제 2 단계 반응]

TFE Monomer (TetraFluoroEthylene)

반응 첫단계에서 제조한 CFM-22를 높은 온도와 적절한 압력하에로 (furnace)에서 열분해시키면 부산물로 염화수소 가스가 생성되고 TFE Monomer가 생성된다.



이때 TFE는 매우 반응성이 강하여 출발물인 CFM-22와 반응하여 원하지 않는 불순물이 생성된다. 탄소수가 5 내지 6인 과불화 화합물이 생성된다.

이 반응의 주생성물인 TFE-M중에는 소량의 불순물도 포함되어 있으므로 이것을 제거하기 위하여 염기성 용액으로 세척하여 중화시킨 다음 습기를 제거하여 건조시킨다.

그리고 반응액중에서 미반응된 CFM-22를 증류제거후 TFE는 압력과 온도를 조정하여 증류하면 99.9999%의 순도를 갖는 물질로 얻을 수 있으며 이때 불순물은 1ppm이다. 매우 높은 순도의 TFE를 얻으므로 양질의 PTFE를 얻을 수 있으며 TFE나 또는 PTFE를 저장 보관시에 안정제를 가하여야 한다.

[제 3 단계 반응]

PTFE의 제조 (TFE Polymerisation)

TFE Monomer 가루를 반응부에서 Suspension하여 반응시키면 중합되어 PTFE가 생성되는데 이때 Granular 모양의 고체 입자가 형성된다. 이때 반응은 촉매와 화학약품을 사용하여 온도와 압력을 자동 조절하여 합성이 되며 PTFE의 분자량은 약 40만에서 부터 900만까지의 거대 분자를 형성한다.

중합반응은 불활성 가스인 질소 기류하에서 특수 처리한 DM수

(0.2microsiemens의 전도도를 갖음)로서 진행된다.

그러나 출발물인 TFE Monomer 속에 또는 극히 순수한 어떤 불순물이 존재하는 경우 질소속에, PTFE의 질이 저하될 뿐만아니라 안전 측면에서도 위험한 요소가 발생할 수 있다.

기타 주의할 사항은 CFM-22와 TFE Monmer의 순품을 요구하게 된다.

즉 CFM-22는 99.99% 이상이어야 하고 TFE는 불순물이 1ppm 이내이어야 한다.

[제 4 단계 반응]

조결정체인 PTFE를 Grinding machine에 잘 갈아서 약 400 microns 정도의 입자로 만든다. 모든 규정에 잘 맞도록 세척하여 젖은 PTFE를 철판 용기에 담아서 건조기로 보내 건조시킨 다음 얻어진 생산품을 시중에서는 할론 51A라 명명한다.

HIFLON 71의 입자크기는 50 micron이고, 81-G와 F는 입자크기가 550 micron이다. 즉, 성분은 같으나 물리적 입자 크기에 따라 그 명칭이 다른 것이다.

미세한 가루로 뺀아 잘 세척한후 젖은 상태의 PTFE를 철판에 담아 건조기로 이송후 건조가 완료되면 온도를 18℃로 냉각한다. 최종 건조 냉각된 PTFE 결정체를 균일하게 혼합하여 시판을 위해 포장한다.

③ 하-론의 성질 (Properties of Hiflon)(PTFE)

Plunkett 씨가 1938년에 PTFE (하-론)을 처음 사고로 인해 발견됐을 당시에는 CFM-22를 실린더 속에 오랜시간 보관할 경우엔

각종 유기용제에는 물론 산 (Acid) 에 대해서 견고하며 저항성 있는 송진모양의 물질로 변화되었다. 따라서 최근 생산되는 PTFE는 각종 용제와 산에 대한 강력한 화학적 작용을 받지 않는 물질로 잘 알려져 있으며 그의 성질은 다음과 같다.

- ① 화학적 불활성
- ② 열의 저항성
- ③ 우수한 유전성
- ④ 모든 일정한 유기용제에 대한 저항성
- ⑤ 우수한 성숙에 대한 저항성
- ⑥ 굳힘성 (Anti-stick properties)
- ⑦ 수분의 흡수성
- ⑧ 낮은 마찰계수 등이다.

그리고 일반적인 이 PTFE의 우수성과 특수성은 다음과 같다.

PTFE는 어떤 옆고리사슬 (branching chain) 이 없는 직선형 (Linear) Polymer 이다.

포리에치렌의 분자는 결정체 영역내에 평면형태로 존재하며 지그재그형이며 이러한 이유는 수소원자보다 큰 불소원자가 삽입되어 있기 때문이다.

결과적으로 탄소-탄소 결합 주위에 나선형으로 이루어진 불소원자가 지그재그형태로 꼬여 있다.

표 10; PTFE와 기타 불화중합체 (Fluorocarbon Polymer) 비교

종 류 물리적 인자	PTFE	FEP	PFA	TEFLEL
M.P (용융성) °C	325	250	300	270
상온에서 전성 (psi)	2,500-4,000	3,000-4,000	4,500	6,500
최대 연성	225 - 450	300	300	100 -300
굴곡성, 상온×10 ³ (psi)	40 - 300	95	100	200
마찰계수	0.02 - 0.16	0.25 - 0.44	0.23-0.229	0.40
화학약품 저항성	0.5	0.5	0.5	0.5
유전상수 60 ~ 10 Hz	2.1	2.1	2.1	2.6
복사선 저항성	낮 음	낮 음	낮 음	0.5

O.S : Means Outstanding

④ 하-론이 온도에 미치는 영향

- 이 PTFE는 기타의 플라스틱과 더불어 기계적 성질에 관해 상당한 온도의 영향을 가지고 있다.
- 20 °C에서 구멍난 PTFE는 측정할 수 있는 작은 구멍이 있다.
- 마찰계수는 다른 고체 플라스틱 보다 낮다. 문헌에 기록된 마찰계수는 보통 0.02 에서 0.10 까지 다양한 종류로 되어 있다.
- PTFE는 넓은 온도영역의 현격한 단열제이다.

- 용량의 저항도 (volume resistivity)는 10^{20} ohm을 능가하며 측정된 전류는 보통 유도전류 (Conduction Current)라기 보다 오히려 분극전류 (Polarisation Current)이다.
- 유도전력은 -60°C 에서 $+250^{\circ}\text{C}$ 의 온도와 10^{10} Herz 파장에서 무시된다.

⑤ 하-론의 일반적 성질

PTFE는 적절한 전성을 가지고 있는 견고하면서 유연한 비저항성의 물질이지만, 열과 화학적성질과 통과한 전류에 대하여는 우수한 저항성을 가진 물질이다. 그리고 $4^{\circ}\text{Kelvin degree} (-269^{\circ}\text{C})$ 에서 압력을 가하면 말랑말랑한 물질로 변화한다.

PTFE중에 탄소-불소 결합은 매우 안정된 결합이다. 더욱이 2개의 불소원자가 하나의 탄소원자에 붙어 있으므로 탄소-불소 결합거리가 $1.42\text{\AA}$ (옹스트룡)에서 $1.35\text{\AA}$ (옹스트룡)으로 감소하게 된다.

결과적으로 결합의 강도는 504 KJ/mole 만큼 강화되는 것이다. 기타 결합은 안정된 탄소-탄소 결합이므로 PTFE는 매우 열에 안정하여 가열할때 용융점은 327°C 이다.

PTFE의 성질은 고분자형태와 제조방법에 따라 다르게 된다. 중합체 (Polymer)는 입자크기와 분자량 크기에 따라 다양하며 이것은 쉬운 제조공정과 최종 생산품의 분자 구멍수에 영향을 주게 될 것이다. 한편 분자량은 결정체 모양과 많은 물리적 성질에 영향을 줄 것이다. 제조기술은 결정형태와 빈공간이 생성되는 요인도 된다.

보통 시판되는 Polymer의 평균분자량은 매우 크며, 약 40 만에서 900 만에 이른다. ICI 보고서에 따르면 분자량은 50 만 정도이다.

최종생산품의 결정체의 정도는 제조상의 온도의 냉각속도에 따라 다르게 된다.

즉 서냉은 결정정도를 크게 만들며 급냉은 반대 효과를 나타낸다. 낮은 분자량의 물질은 더 큰 결정도를 갖게 된다.

⑥ 화학물질에 대한 저항성 (Chemical Resistance)

- PTFE의 화학물질의 저항성은 모든 산 (Acids)과 용제에 대해 우수성을 지니고 있다.

- 그러나 상온에서 녹인 알칼리금속과 불소에 의해 몇몇 경우엔 PTFE와 반응하는 경우도 있다.

즉 액체 암모니아 용액중에 소듐 메탈 용액을 가지고 처리하면 PTFE는 표면이 변질된다.

- 기후에 대한 충분한 내후성이 있으나 높은 에너지 광선에 의해 분해될 수 있다.

- Polymer 자체는 물에 젖지 않으며 물을 흡수한 것을 측정할 수도 없다.

- 가스에 투과력은 매우 낮으며 수증기의 투과속도는 Polyethylene과 Polyethylene terephthalate와 같은 낮은 비중의 물질보다 약 절반에 불과하다.

⑦ 하-론의 응용 (Application of Hiflon)

- 화학적 응용

파이프, 펌프, 벨브, 개스킷, 교반기, 연결기, 실험장비, 필터기 등에 사용

- 기계적 응용

피스톤링, 베어링 등

- 전기구

항공기, 미사일, 우주선, 컴퓨터 중에 전선단열재

- 전자기구

산업용전선 단열제, 트랜지스터 소켓 등

이와 같이 각분야에서 엔지니어링 플라스틱으로 사용되므로 사용후의 폐품이나 사용도중 분해되어 사업장내에서나 밖으로 유출되어 대기에 혼합되어 성층권으로 올라가게 되면 오존가스를 분해시킬 수도 있으므로 불화염화탄소와 거의 같은 정도로 취급된다.

8. 염화불화 탄소 (CFC) 의 측정

가. 남극상공에 존재하는 CFC-12 (CF_2Cl_2) 를 적외선 분광 광도기에 의한 분석⁽²³⁾

① 요 약

1980 년 12 월과 1986 년 11 월에 남극 상공기지에서 우수한 적외선 분광 광도기로 CFC-12 의 증가량을 1161 cm^{-1} 에서 측정한 결과를 발표하였다.

즉 남극지방 상공에 있는 CFC-12 의량은 6 년동안 $1.24 \pm 0.15\%$ 인 반면 기타지역에서 그것의량은 $3.6 \pm 2.1\%$ 이었다. 따라서 같은기간동안 남극지방 상공에서 分析한 CFC-12 의량은 기타지역의 그것보다 적은 수치이다. 이때 分析한 시료중에는 산소와 질소는 물론 다음과 같은 기체들도 동시에 포함되어 측정한 결과이다. 즉 수분, 이산화탄소, 오존, 이산화질소, 메탄, 산화질소, 이산화질소 및 염소가스 등이다.

측정결과로 알 수 있는 사실은 2 염화 2 불화탄소 (CF_2Cl_2) 가스의량이 남극지방 상공에 적게 측정되었다는 것은 남극 대기상공 성층권에 존재하는 오존을 많이 분해했다는 증거이며 또한 지구전체에 기상변화를 일으킨 증거라는 사실이다.

② 분석결과

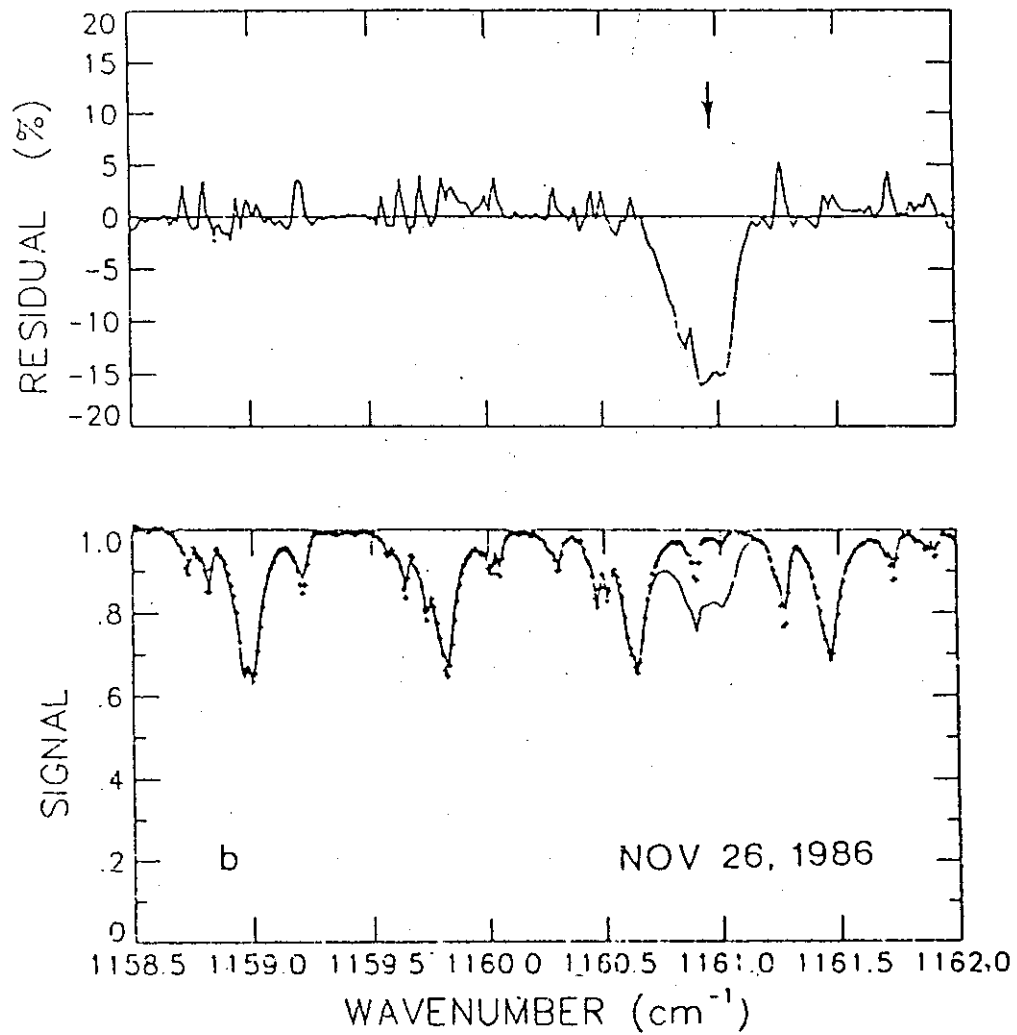


그림 1. 1980년 12월 5일 남극지방 상공에서 채취한 시료를 분해능이 0.02 cm^{-1} 인 IR 분석기기를 이용해서 CF_2Cl_2 중 ν_8 band Q 를 나타낸 IR Spectra 임.

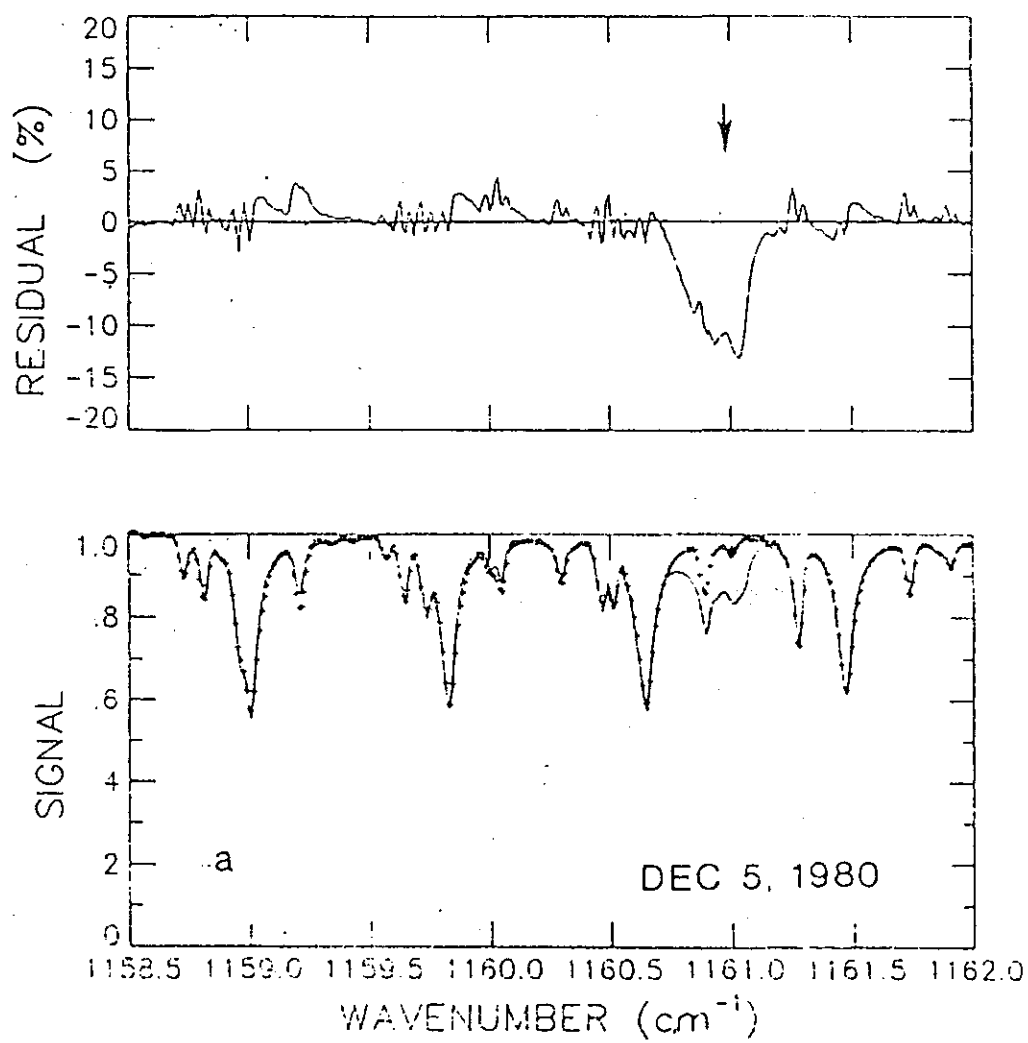


그림 2. 1986년 11월 26일 남극지방 상공에서 채취한 시료를 분석한 CF_2Cl_2 중 ν_s band Q의 IR Spectra 임.

그림 1 과 2 에서 본 IR Spectrum은 CF_2Cl_2 의 Q - band 에 대한 특징을 다음과 같은 영역 과장에서 나타낸 그림이다.

($1158.5 \sim 1162.0 \text{ cm}^{-1}$)

그러나 실제로는 $921 \sim 924 \text{ cm}^{-1}$: ν_6 band 의 여러가지 동위원소에서
도 나타남. ('80)

$1160 \sim 1162 \text{ cm}^{-1}$: ν_8 band 나타남. ('86)

즉 두과장 영역에서 band 가 나타나고 있으나 1160 cm^{-1} 부근의 band 가 920 cm^{-1} 부근의 band 보다 더 강한 흡수띠를 보이므로 그림 1 과 2 에서 표시한 IR 분석치는 1160 cm^{-1} 부근의 것만을 표시한 것이다.

이때 측정조건은 여러가지 온도의 영향도 고려되야 하나 여기서는 상온 (25°C) 에서 분해능이 $0.02 \sim 0.04 \text{ cm}^{-1}$ 인 기기를 사용하였다.

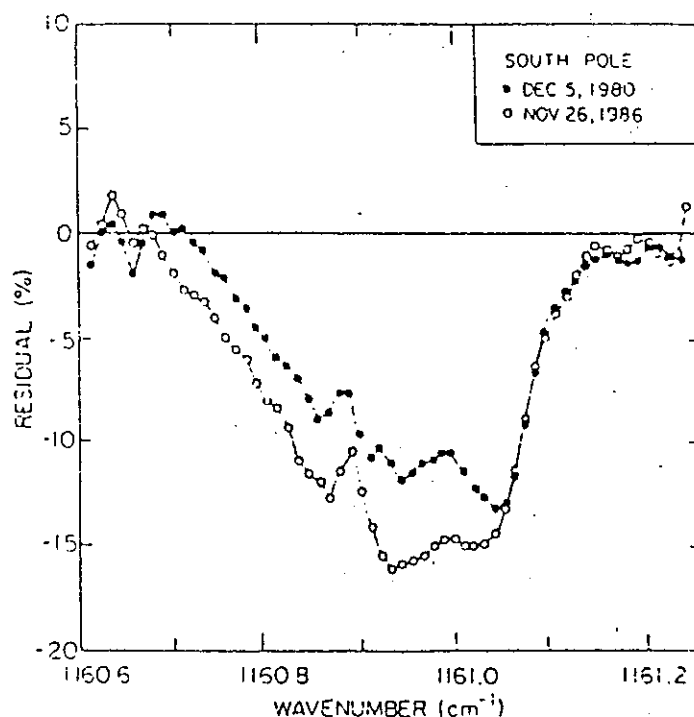


그림 3 ; 그림 1 에서 CF_2Cl_2 ν_8 band Q 로부터 잔류량을 IR 분석한 그림.

그림 3 은 1980 년과 1986 년에 각각 CF_2Cl_2 의 나머지 잔량을 $1160.6 \sim 1161.2 \text{ cm}^{-1}$ 파장영역에서 IR 분석기로 측정한 값으로서 알 수 있는 사실은 86 년에 측정치는 80 년도의 값보다 큰 Mimus 값을 가지므로 잔류량은 적은 것을 의미하므로 남극 상공 성층권에 존재하는 오존 (O_3) 가스와 더 많은 화학반응을 한다는 것을 지적하고 있다. 고로 오존가스의 분해가 80 년에 비해 86 년에는 점점 커짐을 의미한다는 것을 알 수 있다.

따라서 지구 전체에 분포되어 있는 수많은 기업체에서 배출되는 프레온 가스의 사용량을 대폭 감소시키거나 또는 사용을 금해야 함을 강력히 요구하게 되는 것이다.

9. 결 론⁽²⁴⁾

염화불화탄소 (CFC) 중에서도 주로 CFC- 11 과 CFC- 12 는 1985년도 부터 각종 절연체를 생산하기 위해 미국에서 사용하기 시작하였다. 이들 염화불화탄소를 중합하여 polyurethane 과 같은 polymer 를 제조하여 건설 기자재의 절연체로써 광범위하게 사용되고 있을 뿐만 아니라 또한 에너지를 효율적으로 관리할 수 있는 전기기구의 제작에도 사용된다.

건설업에서 polyurethane 은 절연성 지붕과 벽면 등에 사용되며 저장탱크와 같은 큰 구조물에도 사용된다. 그리고 단량체인 CFC- 11 및 12 등은 냉동액 및 동액으로도 사용되며 또한 냉동트럭이나 냉동차를 제조하는 원료로도 사용된다.

1970 년대 초에 화학자들은 염화불화탄소 물질로부터 유리한 하로젠 원자들이 지구 성층권에서 태양으로부터 나오는 자외선을 보호하는 오존층을 파괴한다는 데에 초점을 두어 관심을 쫓기 시작하였다. 염화불화탄소가스는 에어로솔에 추진제로서 또한 공기주머니를 만드는 약품으로써 냉동제는 물론 세탁제와 건조제 용매로서도 다양성 있게 활용되고 있다.

오존가스 분해설에 따르면 탄소원자에 수소원자 대신 하로젠 원자로 전부 치환된 염화불화탄소는 化學的으로 큰 안정도를 가지고 있기 때문에 대기압하에서는 분해되지 않으나 성층권에 들어가서 오존과 반응할 수 있는 유리 염소원자 (Cl[●]) 를 서서히 방출시킨다.

1978년에 미국 환경처 (EPA)는 에어로솔에 사용되는 염화불화탄소의 사용을 전면금지 하였다. 이러한 사용금지는 미국에서 극적인 일대변환이었고 전세계 나머지 국가들은 미국과는 입장을 달리하였다. 따라서 미국내에서만 염화불화탄소의 사용량이 감소하였으며 전세계 여타 국가들에서는 프레온가스의 생산은 감소되지 않았다. 따라서 最近 몇년이내에 염화불화탄소의 생산량은 1978년도 보다도 그 量이 증가하고 있는 실정이다.

1978-1987, 10년동안 오존가스 분해이론에 관하여 많은 연구가 계속되었다.

大氣化學의 복잡성 때문에 오존 분해이론에 관한 많은 의문점이 야기되고 있으나 오존층 파괴로부터 결과되는 건강상의 위험도는 매우 의심스러운 것이다.

1987년 9월에 유엔환경계획국 (UNEP)은 2000년까지는 염화불화탄화수소의 전세계적인 生産量의 50%만큼 감량할 것을 잠정적으로 제안하였다.

표 11은 탄소에 부분적으로 또는 전체적으로 수소 대신 할로젠원자로 치환된 염화불화탄화수소가 오존가스를 분해할 수 있는 분해능을 CFC-11 및 CFC-12와 상대적인 값을 기록한 data 이고 한편 온실효과 (Greenhouse Potential data)에 관한 값도 상대적으로 기록한 표이다.

여기서 온실효과란 적외선반사 (Reflecting Infrared Radiation)에 의한 복사열이 지구표면으로 되돌아 오므로써 지구표면의 온도가 상승하는 효과를 말함.

표 11 ; 오존분해와 온실효과 비교표

염화불화탄소명	오 존 분 해 율 *	온 실 효 과 율 **
CFC-11 (CFCl_3)	1.0	0.4
CFC-12 (CF_2Cl_2)	0.9	1.0
HCFC-22 (CHF_2Cl)	0.05	0.07
HCFC-123 (CF_3CHCl_2)	0.05 이하	0.1 이하
HCFC-124 (CF_3CHFCl)	0.05 이하	0.1 "
HCFC-134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$)	0	0.1 "
HCFC-141b (CFCl_2CH_3)	0.05 이하	0.1 "
HCFC-142b (CF_2ClCH_3)	0.05 이하	0.2 "
HCFC-152a (CHF_2CH_3)	0	0.1 "

* : CFC-11 과의 비교값

** : CFC-12 와의 비교값임.

표 11에서 볼 수 있듯이 오존가스를 분해하는 능력은 CFC-11을 기준으로 할 때 CFC-123, CFC-123a, CFC-124 및 CFC-141b와 같이 탄소수가 2개 연결된 탄화수소에 염소 또는 불소가 일부 치환된 염화불화 탄화수소가 약 5% 정도 이하의 오존가스 분해능을 가지고 있으므로 프레온, CFC-11 보다 훨씬 오존가스를 보호하는데 效率的이며 한편 온실효과를 비교한 표 11에서는 CFC-12를 기준으로 할 때 역시 탄소수가 2개인 염화불화탄화수소는 약 10% 이하의 영향을 미치므로 CFC-12 또는 CFC-11 보다 더 훨씬 지구의 온도를 상승시키지 못하게 하는데 효과적임을 알 수 있다.

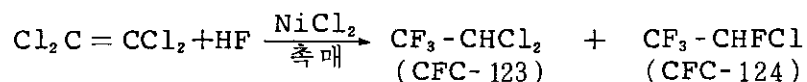
이러한 결과치는 CFC-11 및 CFC-12 와 같이 탄소수가 하나인 염화불화탄소보다 예기치 못했던 좋은 결과로써 확인한 값들이다.

이와같이 현재 한국에서는 물론 미국이나 일본 및 구라파 각국에서 사용하고 있는 CFC-11 및 CFC-12 와 같은 염화불화탄소의 사용규제를 위하여 미국에서는 1990 년 10 월 27 일 대기정화법 (Clean - Air Act) 을 미 의회에 통과하였는데 이는 자동차공업을 비롯하여 산업전반에 큰 영향을 미칠 것이 예상되며 국내 자동차업체는 자동차 정화기술을 개발하지 못할 경우 수출은 전면 중단위기를 맞게 될 것이 예상된다.

한편 업계 관계자들은 우리 정부가 지구 오존층을 파괴하는 화학물질의 보유 사용판매를 제한하는 몬트리얼 의정서에 1992 년에 가입하게 되면 對美 수출의 경우 사용되는 CFC 가스리터 (ℓ) 당 2.65 달러의 관세를 물게되어 수출이 실제로 불가능하게 될 것이다.

CFC 냉매가 공해가 전혀없는 HFC 로 전환되는데 따른 생산비 절감과 콤프레사오일 개발 성능 및 소비전력 등 효율성 제고가 시급히 해결할 과제로 남아 있을 뿐이다.

여기서 CFC 代替 HFC 란 CFC-123 및 124 를 말하는 것이며 이들 물질은 이미 미국의 유명한 화학회사인 듀폰사에서 개발을 서두르고 있어 거의 實用化 단계에 이르고 있다는 발표에 따른 화학반응식을 간략히 살펴보면 다음 식과 같다.



즉 테트라크로로 에틸렌을 원료로 하여 불화수소 가스를 첨가 반응시킬 때 염화낙셀을 촉매로 사용하면 CFC-123 또는 CFC-124가 주 생성물로 얻어지며 이들을 공업적 방법에 의해 분리 정제하면 순도높은 최종 생성물을 얻을 수 있다고 보도하고 있다.

앞으로 한국에서도 이들 대체물질을 개발하기 위하여 모방하려면 특허법에 따라 비싼 로열티 (Roylty)를 지불해야 하는 등 매우 어려움을 겪게 될 것이다.

따라서 한국과학기술원에 CFC 대체물질 개발 기술센타가 1990년 9월 28일 발족하여 지구 성층권에 존재하는 오존층을 보호하기 위해 냉장고 및 에어컨의 냉매, 전자제품의 가스류 등 20여가지 규제 물질의 사용량을 점차 줄여나가 2000년까지는 전면 사용을 금지하도록 되어 있다. 또한 지적소유권 보호가 점차 강화되고 있어 프레온 대체품의 대한 연구가 시급한 실정이며 현재 사용되고 있는 CFC를 회수 (Recovery) 및 분해 (Degradation) 하는 기술의 개발은 물론 대체품 이용기술을 비롯한 측정 및 특성 평가 등의 업무를 수행하므로 지구에 존재하는 生命體의 安全을 도모하는 계기를 마련해야 할 것이다. 따라서 年度別 전국 프레온가스 사용량을 조사한 결과에 따르면 1986년도에 총 사용량이 12,338톤이던 것이 1990년도에는 2배가 넘는 27,336톤이며 1992년부터는 몬트리얼 협약에 따라 사용량을 규제하여 38,653톤 사용하던 것을 47% 감소된 20,600톤을 사용해야 하며 1997년부터는 84% 감소한 10,300톤만을 사용해야 되므로 全國의 프레온가스 취급 사업장에 근무하는 모든 근로자와 사업주 및 기술진들은 各個 事業場의 安全保健 對策을

수립해야 함은 물론 우리가 살고 있고 또 살아갈 나라全體는 물론 지구의 安全을 위해서도 유해 위험 化學물질을 지혜롭게 活用하므로 우리 대대손손에게 쾌적하고 살기 좋은 환경을 자연 그대로 물려 줄 수 있는 슬기가 절실히 요망되는 것이다.

참 고 문 헌

1. Encyclopedia of Occupational Safety and Health vol I, 895
(1983)
2. T.W. Graham Solomons, Org. Chem. 3rd Ed. 165(1988)
3. Frank W. Mackison, Occupational Health Guidelines for Chem.
Hazards (Fluorotrichloromethane) (1990)
4. Encyclopedia of Occupational Safety and Health Vol II
p1579, (1983)
5. Frank W. Mackison, Occupational Health Guidelines for Chem.
Hazards (Ozone), (1990)
6. Fiske et al, U.S. Pat., 4,147,733 (1979)
7. Schuck et al, U.S. Pat., 4,222,968, Sep. 16 (1980)
8. M. Hudlicky, Chem. of Org. Fluorine Compounds, 2nd Ed.,
Halsted Press, 225(1976)
9. Rudershausen, U.S. Pat., 4,678,859 (1987)
10. Daudt et al., U.S. Pat., 2,005,705 & 2,005,708
11. Rudershausen, U.S. Pat., 4,837,370 (1989)
12. _____, U.S. Pat., 3,087,967
13. D.J. Burton et al., J. of Fluorine Chem., Vol 20, 89-97
(1982)

14. J.H. Simons et al., Fluorine Chem., Vol II Academic Press,
New York, 367 (1954)
15. A.M. Lovelace et al., Aliphatic Fluorine Compounds, New York
40, (1958)
16. C.G. Krespan, J. Org. Chem., 23, 2016(1958)
17. D.G. Naeae et al., J. Fluorine Chem., Vol I, 123(1971)
18. Ibid., J. Am. Chem. Soc., 95, 8467(1973)
19. MAX M. BoudAkian et al., J. of Fluorine Chem., 25, 435-446
(1984)
20. H. Minert and U. Gross, J. Fluorine Chem., 6, 1736(1967)
21. W.K.R. Musgrave, Advances in Fluorine Chem., Vol I, 21(1960)
22. O.P. NANGIA, Chem. Age of India, Vol 39, No 5, 322(1988)
23. Curtis P. Rinsland et al., Applied Optics, Vol 27, No 3, 627
(1988)
24. EUROPEAN Pat., No 330.988(A2)

화학 (기술자료 : 화학 90-081-6)

발행일 : 1990. 12.

발행인 : 원 장 金 元 甲

작성자 : 수석연구원 鄭 東 寅

발행처 : 한국산업안전공단
산업안전보건연구원

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

TEL : (032) 526-6485

(비매품)