

음이온 중합에 의한 고분자량 헥사플루오르프로필렌 옥사이드 중합체의 합성

이상구 · 하종욱 · 박인준[†] · 이수복 · 이종대*

한국화학연구원 바이오피아이너리연구센터, *충북대학교 화학공학과
(2008년 4월 7일 접수, 2008년 5월 6일 수정, 2008년 5월 6일 채택)

Synthesis of High Molecular Weight Poly(Hexafluoropropylene Oxide) by Anionic Polymerization

Sang Goo Lee, Jong-Wook Ha, In Jun Park[†], Soo-Bok Lee, and Jong Dae Lee*

Biorefinery Research Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology, Yuseong, Daejeon 305–343, Korea

*Department of Chemical Engineering,

Chungbuk National University, Cheongju 631–763, Korea

(Received April 7, 2008; Revised May 6, 2008; Accepted May 6, 2008)

초록 : 반응온도의 안정화, 용매 hexafluoropropylene (HFP) 투입량, 그리고 단량체 hexafluoropropylene oxide (HFPO)의 투입속도와 같은 반응조건이 HFPO 음이온 중합의 사슬확장과 사슬이동에 미치는 영향에 대해 연구하였다. Cesium fluoride(CsF)와 tetraethyleneglycol dimethylether(TG)를 사용하여 합성된 음이온 개시제를 이용한 HFPO의 음이온 중합반응에서, 안정적인 반응온도 $-35 \sim -36$ °C, 개시제 투입량에 대한 HFP 투입 몰비 31.5, 그리고 HFPO 투입속도 11.67 g/hr의 반응조건으로부터 평균분자량 14800의 고분자량 poly(HFPO)를 얻을 수 있었다. 반면, 불안정한 반응온도, 최적화되지 않은 용매의 투입량과 HFPO 투입속도는 중합물의 사슬이동을 증가시켜 중합체가 원활하게 성장하지 못하였다. 결론적으로, HFPO 음이온 중합반응에서의 사슬확장과 사슬이동은 반응온도의 안정화, 용매의 투입량과 단량체의 투입속도에 매우 민감하게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

Abstract : Chain propagation and chain transfer in anionic polymerization of hexafluoropropylene oxide were investigated under various reaction conditions such as the stabilization of reaction temperature, the amount of hexafluoropropylene solvent, and the feeding rate of hexafluoropropylene oxide monomer. Anionic initiator for the polymerization was synthesized from cesium fluoride and hexafluoropropylene oxide in tetraethyleneglycol dimethylether. It was possible to obtain a high molecular weight poly(HFPO) (M_w 14800) using the anionic initiator in conditions of stabilized reaction temperature, and optimized addition of solvent and monomer feeding (HFP/initiator mole ratio=31.5 and HFPO feeding rate=11.67 g/hr). Otherwise, chain transfer reaction in anionic polymerization was increased. From the results of molecular weight in various reaction conditions, it was found that chain propagation and chain transfer in anionic polymerization of HFPO were very sensitive to reaction conditions.

Keywords : hexafluoropropylene oxide, anionic polymerization, hexafluoropropylene oxide alkoxide.

서 론

탄소, 불소, 그리고 산소만으로 구성된 퍼플루오르폴리에테르(per-fluoropolyether, PFPE)는 열 및 산화안정성, 기계적 안정성, 부식 방지성 등의 우수한 특성을 가지고 있다. 또한 극저온 및 극고온에서 사용이 가능할 뿐만 아니라 윤활의 수명이 길기 때문에 진공펌프, 자동차, 정보저장용 하드디스크, 그리고 우주항공분야에서 고성능, 고부가가치 윤활제로 널리 이용되고 있으며, 각종 그리스, 이형제, 저굴절률 액체, 그리고 오일 등 다양한 분야로 응용 가능성이 확대되고 있다.^{1–9}

지금까지 보고된 PFPE의 종류 및 제조방법을 살펴보면, 테트라플루오르에틸렌(tetrafluoroethylene, TFE)의 광산화반응(photo oxidation)과 플루오르화 반응(fluorination)을 통해 제조되는 솔베이사의 Fomblin($\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_n\text{OCF}_3$),¹⁰ 헥사플루오르프로필렌(HFP)의 광산화 반응과 플루오르화 반응을 통해 제조되는 다이킨사의 Demnum($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_3$),¹¹ 그리고 헥사플루오르프로필렌 옥사이드(HFPO)의 음이온중합 반응과 플루오르화 반응을 통해 제조되는 듀폰사의 Krytox($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_3$)¹²로 크게 나눌 수 있다.

특히, 군사, 항공우주분야에 사용할 목적으로 개발된 듀폰사의 Krytox는 1966년 합성과 그 응용이 발견된 이후,¹³ 상업적으로 이용 가능

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ijpark@kriict.re.kr

Table 1. Summary of Experimental Runs for Anionic Polymerization of Hexafluoropropylene Oxide

No.	HFPO g(mol)	HFP g(mol)	Initiator ^a g(mol)	HFP/Initiator (mol ratio)	HFPO Feeding rate (g/hr)	RT (°C)	M_w (DP) ^b
#1	420.00(2.5298)	87.75(0.5849)	8.80(0.0134)	43.7	11.67	-35~-39	4200(25.3)
#2	420.00(2.5298)	87.75(0.5849)	8.80(0.0134)	43.7	11.67	-35~-36	8100(48.8)
#3	420.00(2.5298)	63.25(0.4216)	8.80(0.0134)	31.5	11.67	-35~-36	14800(89.2)
#4	420.00(2.5298)	38.61(0.2574)	8.80(0.0134)	19.2	11.67	-35~-36	6900(41.6)
#5	420.00(2.5298)	189.80(1.2652)	8.80(0.0134)	94.4	11.67	-35~-36	780(4.7)
#6	420.00(2.5298)	63.25(0.4216)	8.80(0.0134)	31.5	23.33	-35~-36	7000(42.2)
#7	420.00(2.5298)	63.25(0.4216)	8.80(0.0134)	31.5	46.67	-35~-36	1600(9.6)

^aInitiator : Anionic initiator synthesized from cesium fluoride and HFPO in tetraethyleneglycol dimethylether. ^b M_w (DP) : Calculation using ¹⁹F-NMR analysis.

한 윤활제로 개발되었으며 산업적 규모로 생산되고 있는 대표적인 PFPE로 알려져 있다.

일반적으로, Krytox의 원료물질로 사용되는 HFPO 중합물은 poly-ether나 nitrile 계통의 용매하에서 LiF, NaF, KF, CsF와 RbF 등 불화 금속의 높은 이온화 경향성을 활용한 음이온 중합반응을 통해 제조된다.^{14,15} 불화 금속을 직접 사용한 음이온 반응은 중합체의 분자량이 비교적 작기 때문에, 음이온 말단 작용기를 갖는 개시제와 용매 HFP를 통한 고분자량의 HFPO 중합물의 제조방법이 제안되었다.¹⁶ 하지만, HFPO 중합과정에서 반응온도의 안정화, 용매의 투입량, 그리고 단량체의 투입속도 등이 HFPO 중합체의 분자량에 미치는 영향에 대한 체계적 연구결과는 아직 문헌에 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 음이온 개시제의 합성과 반응온도의 안정화, 용매 HFP의 투입량, 단량체 HFPO의 투입속도가 HFPO의 사슬확장과 사슬이동, 그리고 이에 따른 HFPO 중합체의 최종분자량에 미치는 영향을 체계적으로 보여 줄 것이다.

실 험

시약. Cesium fluoride(CsF, Aldrich, 99.9%), tetraethylene-glycol dimethylether(TG, Aldrich, 98%), hexafluoropropylene oxide(HFPO, 3M, 99%)와 hexafluoropropylene(HFP, 3M, 99%)은 건조 및 정제를 통해 수분을 제거하였다. 수분제거 예로, 환류 자켓, 온도계, 그리고 시료채취 밸브가 장착된 100 mL 스테인레스 반응기에 CsF를 질소(99.9999%)분위기 하에서 넣고 180 °C, 10⁻² torr로 12시간 동안 감압 건조하였다. TG는 환류냉각기가 장착된 플라스크에 TG와 calcium hydride(CaH₂, Aldrich, 95%)를 질소분위기 하에서 투입하고, 140 °C, 10⁻² torr 감압 하에서 8시간 환류시킨 후 단증류 하였다. HFP 및 HFPO는 실리카 건조제 트랩 장치를 통해 잔존수분을 제거하였다.

음이온 개시제 합성. 감압 건조된 CsF(21.27 g, 0.14 mole)와 마그네틱 스티어링 바(octahedral, 25×8 mm)가 들어 있는 100 mL 스테인레스 반응기에 TG(31.27 g, 0.14 mole)을 질소분위기 하에서 투입하고, 교반기를 사용하여 10분 동안 강하게 교반한다. 환류장치를 이용해 반응기 온도를 32~33 °C로 유지한 후, 천천히 교반하면서 HFPO(58.10 g, 0.35 mole)을 2 kgf/cm²로 투입한다. 투입 완료 후, 잔존하는 HFPO가 충분히 반응에 참여하여 반응 전 압

력(0.05 kgf/cm²)과 동일해 질 때까지 온도 및 교반을 유지한다. 반응이 완료되면, 반응기에 장착된 시료채취 밸브를 이용하여 음이온 개시제 용액을 포집한다.

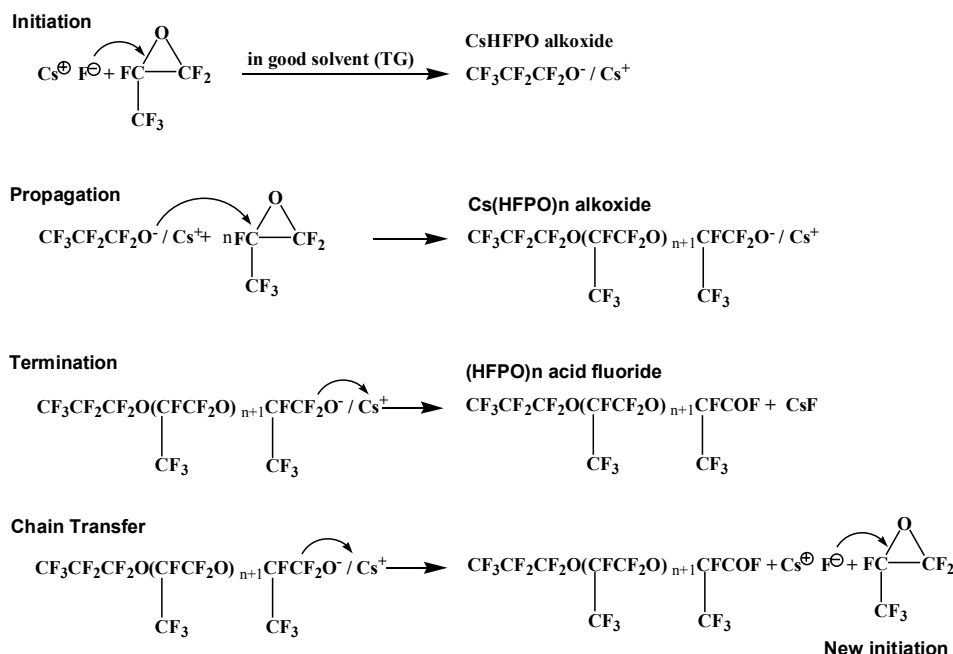
HFPO 음이온 중합. 반응온도의 안정화, 용매의 투입량, 단량체의 투입속도 등이 HFPO 중합체의 분자량에 미치는 영향을 관찰하기 위해 실시한 실험 내용은 Table 1에 정리하였다.

HFPO 음이온 중합 예로(#2), 감압 건조된 1 L 중합 반응기에 음이온 개시제 용액 8.80 g을 주입하고, 극저온 냉각 환류장치를 사용하여 반응기 온도를 -35 °C 이하로 내린다. 반응용매 HFP 87.75 g을 투입하고, 액화된 HFP(bp -29.4 °C)와 음이온 개시제의 원활한 분산을 위해 마그네틱 드라이버를 사용하여 10분 동안 200 rpm으로 교반시킨다. 반응단량체 HFPO 420 g을 반응온도 -35~-36 °C로 유지된 반응기에 일정한 유량으로 투입 액화(bp -27.0 °C)시킨다. HFPO 투입완료 후, 30분 동안 반응온도 및 교반속도를 유지한다. 반응 완료 후, 반응기 온도를 상온으로 서서히 올리면서 미반응 HFPO 및 용매 HFP를 반응기로부터 배출시킨 후 최종 생성물인 HFPO 중합체를 회수하였다.

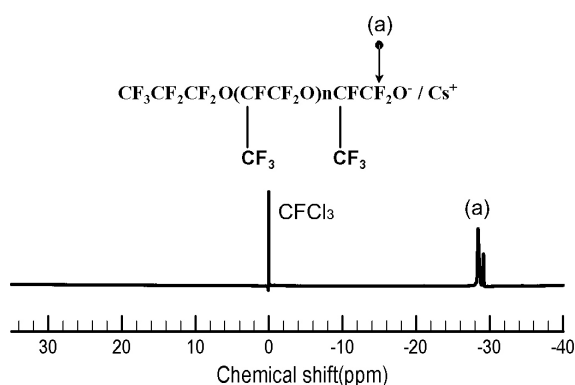
분석. HFPO 중합물의 말단 작용기 분석은 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)을 통해 확인하였다. FTIR spectrum은 reference로 KBr을 사용하여 Bio-Digilabs FTS-165에 의해 기록되었다. 음이온 개시제, HFPO 중합물의 화학구조 및 중합도는 ¹⁹F Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(¹⁹F NMR)를 통해 확인하였다. NMR spectrum은 lock solvent로 CDCl₃와 reference solvent로 CFCl₃를 사용하여 Bruker DRX-300에 의해 기록되었다. 실험조건은 flip angle 90°(or 180°), acquisition time 1.0 s, pulse delay 2 s, number scans 250, puls width 5 μs이다. 시료는 1,1,2-trichlorotrifluoroethane(R-113) 또는 hexafluorobenzene(C₆F₆)에 30 wt%로 용해시켰다.

결과 및 토론

Scheme 1의 반응기구에서 확인할 수 있듯이, HFPO 음이온 반응은 용매 내에서의 불화금속의 높은 이온화 경향성을 이용한 F⁻ 이온으로부터 시작된다.¹⁶ 하지만 고분자량의 중합물을 얻기 위해서는 안정적인 Cs(HFPO)_n 알콕사이드의 성장을 유도해야 한다. 이를 위해서는 불화금속의 이온화를 극대화할 수 있는 용매와 알콕사이드의 성



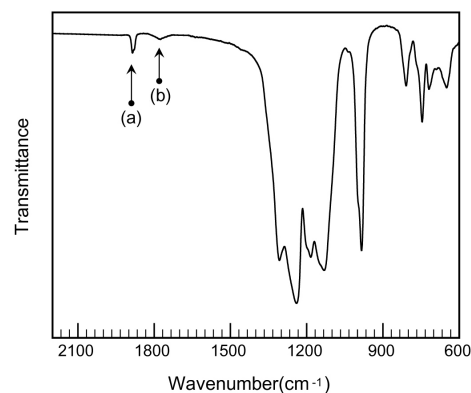
Scheme 1. Reaction mechanism of HFPO anionic polymerization.

Figure 1. ^{19}F -NMR spectrum of alkoxide group of anionic initiator.

장을 안정적으로 유도할 수 있는 용매가 요구된다.

일반적으로 TG는 CsF를 효과적으로 이온화할 수 있는 용매로 알려져 있다.¹⁷ 하지만, Cs(HFPO)_n 알콕사이드가 성장할수록 낮은 용해성과 그로 인한 사슬이동(chain transfer)의 증가로 인해 고분자량의 HFPO 중합물을 얻을 수 없기 때문에 높은 용해성을 갖는 액화 HFP가 용매로써 요구된다.¹⁸ 본 실험에서는 고분자량의 HFPO 중합체를 합성하기 위하여 용매 TG를 사용한 음이온 개시제 합성과 음이온 개시제, 액상의 HFP를 용매로 사용한 HFPO 음이온 중합의 2단계 반응으로 진행하였다.

음이온 개시제 합성. TG에 대한 Cs(HFPO)_n 알콕사이드의 낮은 용해성 때문에 제한적인 HFPO 투입량이 요구된다. 단일상의 TG와 알콕사이드 형태의 음이온 개시제를 합성하기 위해 CsF : TG : HFPO의 물비를 1:1:2.5로 투입하였고, 황갈색 단일 상의 음이온 개시제 용액을 포집하였다. Figure 1은 음이온 개시제의 말단기를 확인하기 위한 30~-40 ppm 영역에서의 ^{19}F -NMR spectrum으로,

Figure 2. FTIR spectrum of poly(HFPO) with an acid fluoride end group (No. #1) : (a) 1885 cm^{-1} and (b) 1770 cm^{-1} .

-28 ppm에서 말단 알콕사이드의 $-\text{CF}_2\text{O}^-$ 피크가 나타났다.¹⁶ 반면, 반응종료로 생길 수 있는 말단 acid fluoride의 $-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ 피크는 24 ppm에서 나타나지 않았다.¹⁶ 이는 알콕사이드 형태의 음이온 개시제가 성공적으로 합성되었다는 것을 의미한다.

만약 HFPO의 투입량을 증가시키면 Cs(HFPO)_n 알콕사이드는 성장을 하게 되고, 이로 인해 TG와 상분리되어 하층부로 이동된다. 하층부로 이동된 알콕사이드는 용매의 감소로 인한 $\text{F}^{\delta-}$ 의 이탈이 발생하게 되어 Scheme 1(termination)과 같이 (HFPO)_n acid fluoride와 CsF로 되어 개시제의 역할을 하지 못하게 된다. 반면, 새롭게 생긴 CsF는 투입되는 HFPO와 반응하여 새로운 음이온 개시제를 형성할 수 있지만, 이를 위해서는 낮은 용해성으로 인한 층 분리의 고립화 및 그로 인한 반응시간의 증가를 극복해야 한다.

HFPO 음이온 중합. HFPO 중합물의 FTIR spectrum(#1)은 Figure 2로 나타내었다. 중합물의 말단 acid fluoride의 $-\text{C}(=\text{O})\text{F}$

피크가 1885 cm^{-1} (a)에서 나타났으며, 분석 중 수분과의 반응으로 인해 말단이 acid로 되어 발생하는 -C(=O)OH 피크가 1770 cm^{-1} (b)에서 약하게 나타났다.¹⁹ 중합물의 ^{19}F -NMR spectrum과 화학이동에 따른 구조분석은 Figure 3에서 확인할 수 있다. 알콕사이드의 반응종료로 생기는 말단 acid fluoride의 -C(=O)F 피크가 24 ppm (i)에서 나타나고 있다. 또한 피크 (a), (c), (e), (f), 그리고 (h) 피크가 $-80 \sim -85\text{ ppm}$ 에서 밀집해서 나타나고 있다.^{16,20} 반면, 말단 알콕사이드의 $\text{-CF}_2\text{O}$ 피크는 -28 ppm 에서 나타나지 않았다.

말단 acid fluoride는 수분접촉으로 인해 -C(=O)OH 의 acid로 쉽게 변형될 수 있는 작용기이다. 이는 (i) 피크의 정량적 감소와 (g), (h) 피크의 화학적 이동을 가져오게 된다. 따라서 ^{19}F -NMR 정량분석을 통한 중합물의 중합도 계산을 위해서는 확실한 화학이동 및 수분 접촉으로 인한 피크의 변화가 없는 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 피크(-131 ppm , b)와 HFPO의 반복단위 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ 피크(-146 ppm , d)를 정량 비교해야 한다. 이를 통해서, 합성된 생성물의 중합도는 2+2(면적d/면적b)로 간단히 계산할 수 있으며 이를 Table 1에 나타내었다.

반응온도의 안정화로 인한 사슬확장 및 사슬이동의 영향은 Table 1의 #1과 #2를 통해 확인할 수 있다. 같은 조건 중 반응온도가 안정화된 #2의 경우, 상대적으로 높은 평균분자량을 가지고 있었다. 이러한 결과는 불안정한 온도로 인해 용매 HFP에 대한 $\text{Cs}(\text{HFPO})_n$ 알콕사이드 용해성과 유동성의 변화가 생기기 때문에 나타나는 것으로, 안정적인 반응온도가 사슬확장에 큰 영향을 준다는 것을 보여 주고 있는 것이다.

Figure 4는 용매 HFP의 투입량이 HFPO 알콕사이드의 사슬확장에 대한 영향을 나타낸 것이다. 음이온 개시제에 대한 HFP 투입 몰비 31.5를 적용한 실험인 #3의 경우, 14800의 상당히 높은 평균분자량을 나타내었다. 이는 안정적인 반응온도, 적절한 HFP 투입량 및 HFPO 투입속도로 인해, $\text{Cs}(\text{HFPO})_n$ 알콕사이드의 사슬확장이 원활하게 이루어지고 있음을 보여 주고 있다. HFP 투입 몰비 19.2와 43.7은 상대적으로 작은 평균분자량을 가지고 있으며, HFP 투입량

을 크게 증가시킨 #5의 경우, HFPO 알콕사이드가 증가하지 못하고 저분자량만이 존재하고 있음을 알 수 있다. HFP 투입 몰비 31.5로 진행된 실험결과와 비교해 볼 때, 적은 양의 용매 HFP를 투입한 #4는 중합중간체의 점도를 적절히 조절하지 못함으로써, 알콕사이드의 $\text{F}^{\delta-}$ 이온의 이탈현상이 증가되어 새로운 알콕사이드가 형성되는 과정이 반복되어 저분자량이 생성된 결과로 보아야 할 것이다. #2의 경우는 과량의 용매 HFP가 말단 알콕사이드의 $\text{F}^{\delta-}$ 이온의 이탈현상을 활성화시킴으로써 사슬이동이 발생하기 때문에 나타나는 결과로 보인다. 이러한 경향성은 #5를 통해서도 확인할 수 있다.

안정된 반응온도, 용매의 투입량 및 HFPO의 투입속도가 최적화 되어, 상당히 높은 분자량을 가지고 있는 #3을 기준으로 HFPO 투입속도가 사슬확장과 이동에 미치는 영향을 살펴보았다. Figure 5는 HFPO 투입속도와 중합물의 평균분자량과의 관계를 보여주는 것

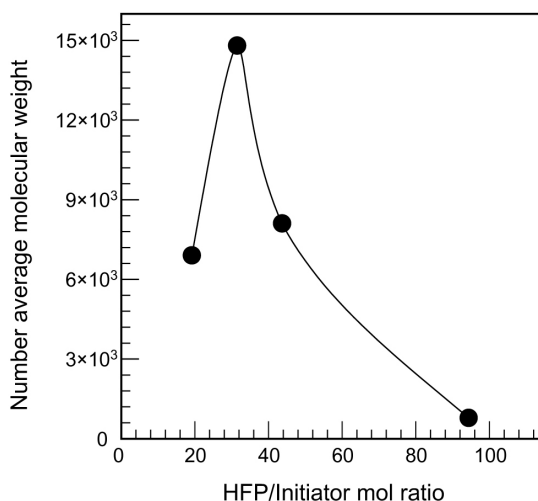


Figure 4. Effect of the amount of solvent HFP on the molecular weight of poly(HFPO) (HFPO feeding rate=11.67 g/hr).

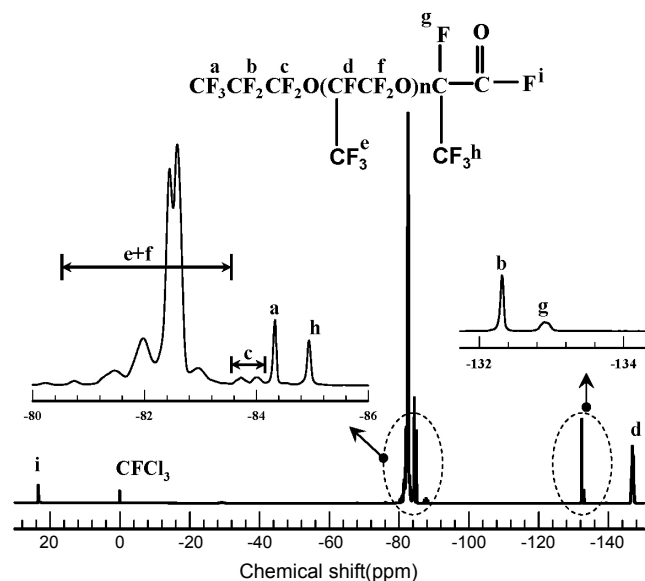


Figure 3. ^{19}F -NMR spectrum and peak assignment of poly(HFPO) with an acid fluoride end group (No. #7).

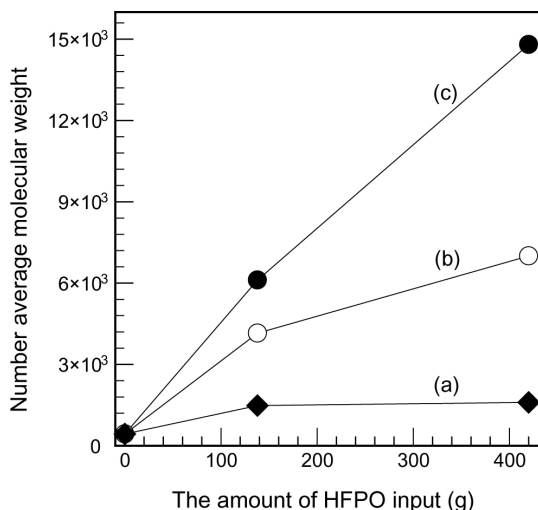


Figure 5. Effect of monomer feeding rate on the molecular weight of poly(HFPO) (HFP/initiator mol ratio=31.5) : (a) No. #7, (b) No. #6, and (c) No. #3.

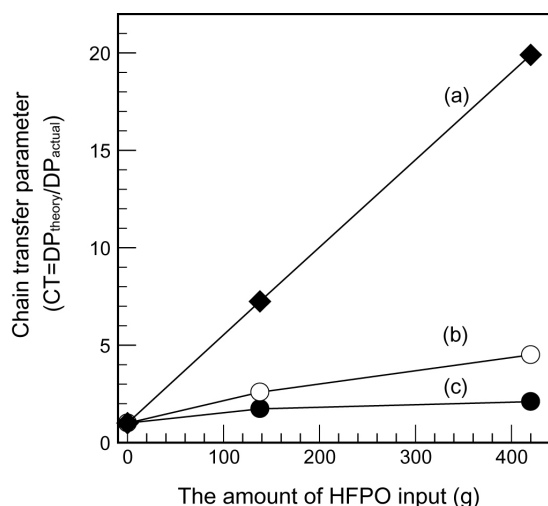


Figure 6. Effect of monomer feeding rate on the chain transfer parameter (HFP/initiator mol ratio=31.5) : (a) No. #7, (b) No. #6, and (c) No. #3.

로, 투입속도가 증가할수록 평균분자량이 감소하였다. 46.7 g/hr로 투입된 #7의 경우, 평균분자량 1600의 저분자량을 가지고 있음을 확인하였다.

이러한 결과는 사슬이동 파라미터¹⁶ 적용한 Figure 6을 통해서 확실히 알 수 있다. HFPO 138 g이 투입되었을 때의 CT 값은 #3=1.7, #6=2.6, #7=7.2로 각각 0.7, 1.6, 6.2몰의 새로운 알콕사이드가 생겼음을 의미한다. HFPO 투입속도가 가장 작은 #3은 최종적으로 2.1로 개시제 1개 당 1.1개의 새로운 알콕사이드만이 생성됨으로써 사슬확장이 원활히 진행된 반면, 투입속도가 가장 큰 #7은 최종적으로 19.9로 18.9의 새로운 사슬이 생겨 사슬확장이 거의 이루어지지 못하였다. 즉, HFPO 투입속도가 증가할수록 사슬확장보다는 사슬이동이 증가하고 있는 것을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 알콕사이드의 사슬확장 반응속도와 HFPO 투입속도의 불균형으로 인해 투입되는 HFPO 중 일부가 용매로 작용하여, 알콕사이드의 $F^{\delta-}$ 이온의 이탈현상을 활성화시키는 것으로 보인다.

결 론

본 연구에서는 음이온 개시제의 합성과 이를 이용한 HFPO의 음이온 중합으로 구성된 2단계 합성 반응에 있어서 반응온도의 안정화, 용매 HFP의 투입량, 단량체 HFPO의 투입속도 등이 HFPO 음이온 중합의 사슬확장과 사슬이동에 미치는 영향을 살펴보았다. 음이온 개시제의 경우, CsF:TG:HFPO의 몰비를 1:1:2.5로 투입하여 합성한 Cs(HFPO)_n 알콕사이드 음이온 개시제 용액은 황갈색 단일상을 나타내었고, 대부분 알콕사이드 형태의 말단기를 가지고 있음을 확인하였다. 또한, 이를 사용한 HFPO 음이온 중합에 성공적으로 적용되었다. HFPO 음이온 중합의 경우, 안정적인 반응온도 -35~-36 °C,

개시제에 대한 HFP 투입 몰비(mol ratio) 31.5와 HFPO 투입속도 (g/hr) 11.67에서 Cs(HFPO)_n 알콕사이드는 원활한 사슬확장을 하면서 평균분자량 14800의 고분자량을 나타내었다. 반면, 불안정한 반응온도에서는 사슬이동의 증가로 인해 평균분자량이 감소하였다. 용매의 양이 부족한 경우 중합중간체의 점도 상승으로 인해 사슬확장보다는 사슬이동이 증가되었으며, 용매의 양이 지나치게 많은 경우 알콕사이드의 $F^{\delta-}$ 의 이탈현상을 활성화시킴으로써 사슬이동이 증가하여 저분자량의 HFPO 중합체가 합성되었다. 또한, 알콕사이드의 $F^{\delta-}$ 의 이탈현상이 HFPO의 투입속도와 비례적으로 증가되어 사슬이동이 크게 증가하였다. 결론적으로, CsF, TG, 그리고 HFPO를 사용하여 제조된 음이온 개시제를 사용한 HFPO 음이온 중합반응은 반응온도의 안정화, 용매의 투입량과 단량체의 투입속도에 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 21C 프린터사업단의 불소계 윤활유 제조공정 개발 사업의 지원을 받아 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. M. Mate, *Tribol. Lett.*, **4**, 119 (1998).
2. B. Bhushan, *Trans. ASME. J. Tribol.*, **114**, 420 (1992).
3. L. Laurenson, N. T. M. Dennis, and J. Newton, *Vacuum*, **29**, 433 (1979).
4. M. Vertes, *Vacuum*, **44**, 769 (1993).
5. W. R. Jones and C. E. Snyder, *ASLE Trans.*, **23**, 253 (1980).
6. R. L. Fusaro, *Lubr. Eng.*, **51**, 182 (1995).
7. E. V. Zaretsky, *Tribol. Int.*, **23**, 75 (1990).
8. T. W. Del Pesco, "Perfluoropolyethers", in *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Liquids*, R. L. Shubkin, Editor, Marcel Dekker, New York, p 145 (1993).
9. B. Bhushan, *Wear*, **136**, 169 (1990).
10. D. Sianesi, V. Zamboni, R. Fontanelli, and M. Binaghi, *Wear*, **18**, 85 (1971).
11. Y. Ohsaka, *Petrotech(Tokyo)*, **8**, 840 (1985).
12. Dupont, G.B. Patent 904,877 (1962).
13. W. H. Gumprecht, *ASLE Trans.*, **9**, 24 (1966).
14. W. H. Gumprecht, "The preparation and thermal behavior of hexapropylene epoxide polymers", in *Proceedings of the Fourth International Symposium on Fluorine Chemistry*, 1967.
15. E. P. Moore, U.S. Patent 3,322,826 (1967).
16. J. T. Hill, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A8**, 499 (1974).
17. F. L. Arbogast, U.S. Patent 3,412,148 (1968).
18. H. S. Eleuterio, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A6**, 1027 (1972).
19. J. Pacansky, R. J. Waltman, and C. Wang, *J. Fluorine Chem.*, **32**, 283 (1986).
20. T. E. Karis, B. Marchon, D. A. Hopper, and R. L. Siemens, *J. Fluorine Chem.*, **118**, 81 (2002).