

Manufacture of Nylon-66

임 무 산 · 이 해 윤

1. 서 론¹

Polyamide(Nylon)이 Du pont에 의하여 처음으로 공업화된 지 50여년이 지났다. Polyamide의 역사는 1928년 Du pont에 입사한 W. H. Carothers(1886~1937)로부터 시작됐다. 그는 일련의 중축합 반응의 결과 중 냉연산이 가능한 섬유 형성성 거대 고분자를 얻게 되었고, Polyamide에 대하여 1931년에 특허를 출원, 1937년에 USP 2,130,948의 특허가 공고 되었다. Du pont은 이러한 Carothers의 기술연구의 내용으로 부터 더욱 공업적인 성공의 가능성이 있다고 생각하는 Polyhexamethylene adipate 즉 Nylon-66을 선정하여 개발에 성공하여, 1938년에 세계에 발표하였고, 1939년 부터 공장 생산을 개시하였다. 이러한 Nylon은 섬유 용도 중심으로 진후 급격한 발전을 이루었으나, plastic으로의 전개는 비교적 늦어졌다. 전쟁 중에 미국에서 군사용으로 다소 사용되었으나 본격적인 개발은 1950년 이후이다. 이 이외에도 다양한 Polyamide의 개발이 용도에 맞게 이루어졌다. 이러한 Polyamide의 개발 역사는 표 1²과 같다.

다양한 Polyamide 중 N-66은 EPR, Industrial Yarn, Apparel Yarn 등의 다양한 분야에 응용되고 있다. 국내의 경우, 자동차, 전자 등의 EPR용으로 5000여톤/년, Tire cord 등의 산업용 Yarn에 5000여톤/년, Parachute 등의 Apparel Yarn에 2000여톤/년 등의 수요가 있다. 향후 가능성이 중요하게 다루어지는 경향이 강해질 것으로 예상되므로, 가격의 한계를 극복하는 수요의 증가가 예상된다. 본 총설에서는 N-66에 대하여 원료부터 반응등의 제조기술, 용도 등에 대하여 개괄적으로 기술하고자 한다.

2. N-66 제조원료

N-66은 헥사메틸렌디아민(Hexamethylenediamine, HMDA)과 아디핀산(Adipic acid, ADA)으로 제조된다.

N-66의 Key 원료는 HMDA인데 HMDA의 Maker가 N-66의 Maker라 해도 과언이 아니다. 표 2에는 HMDA를 제조하는 세계의 주요 Maker를 나타냈다. Du pont, Monsanto, ICI, BASF, Rhone-poulenc등의 대 Maker가 있다. 표 3에는 ADA를 생산하는 주요 Maker를 나타내었다. HMDA와 ADA는 거의 같은 Maker에서 생산하고 있다. 표 4에는 HMDA와 ADA의 성질을 나타내었다. HMDA는 변질이 쉽게 되기 때문에 상업적으로는 헥사메틸렌디아민의 아디핀산염(AH salt)을 만들어서 취급한다. 그러면 HMDA, ADA와 AH salt의 제법을 간단히 살펴보자.

3. HMDA 제조방법

HMDA 제조방법은 여러가지가 있으나 실제 공업적으로 이용되는 것은 다음의 3가지 방법이다.

임무산

- 1974 서울대학교 섬유공학과 (B.S.)
- 1980 서울대학교 섬유공학과(M.S.)
- 1990 KAIST, 화학공학과(Ph.D.)
- 1973~ (주)코오롱 기술연구소 섬유연구실장



이해윤

- 1980 경북대학교 화학교육과(B.S.)
- 1982 경북대학교 화학과(M.S.)
- 1982 경북대학교 화학과(Ph.D.)
- 1982~ (주)코오롱 기술연구소 섬유연구실 책임연구원



Manufacture of Nylon-66

(주)코오롱 기술연구소(Moo San Rhim and Hae Woon Lee, Fiber R&D Lab., KOLON Ind. Inc.)

표 1. Polyamide의 개발 역사

년 도	회 사	상 세 내 용
1931	Du Pont	W. H. Carothers, Polyamide의 개발
1937	IG	P. Schack, Caprolactam의 중합 공정
1938	Du Pont	Nylon(纖維)발표
1939	Du Pont	Nylon(Nylon 66) 생산 개시
1942	IG	Nylon 6 생산 개시
1950~	Europe	Nylon 수지 본격적인 생산 개시
1955	Organico	Nylon 11 시판
1966	Huls, Emser	Nylon 12 시판
1969	Dynamit Nobel	투명 Nylon 시판
1972	Du Pont	Filler 혼입 Nylon 시판
1976	Du Pont	고충격성 Nylon 시판
1985	GE	Nylon계 Polymer Alloy 시판
1985	Du Pont	비정성 Nylon계 Polymer Alloy 시판

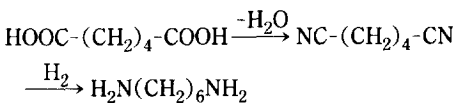
표 2. Hexamethyleneadipate의 主要 Maker

國名	회 사	生産能力 (1000t/Y)	製法	備考
미국	Du Pont	350	BD법	SNC-Butachimie 포함 舊 Polyamide Intermediates 포함
유럽	Monsanto	180	AN법	
	ICI	100	AA법	
	Rhone-Poulenc	150	AA법	
	BASF	150	BD법	
일본	旭化成 Toray	35	AN법	Lactam법
		6	Lactam법	

표 3. Adipic Acid 主要 Maker

國名	會社	生産能力 (1000t/Y)	製法
미국	Du Pont	350	Cyclohexane법
유럽	Monsanto	260	Cyclohexane법
	ICI	300	Cyclohexane법
	BASF	200	Cyclohexane법
	Rhone-Poulenc	200	Cyclohexane법
일본	旭化成	60	Cyclohexane법

3.1 아디핀산법³



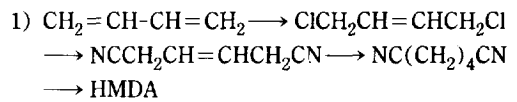
위의 반응식과 같이 ADA의 Ammonium 염을 촉매로 사용하여 탈수시키고, 이를 다시 수소 첨가반응시켜서 HMDA를 만든다.

표 4. Properties of Nylon 66 Intermediates

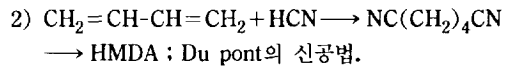
Property	Adipic acid	Hexamethylene-diamine
Form	White monoclinic crystal	White crystal
Melt temp.(°C)	152±0.1	40.87
Boiling pt.(°C)	265±1 (at 100 mmHg ^a)	200(at 760 mmHg) 132(at 90 mmHg) 82(at 10 mmHg)
Density(g/cc)	1.366	0.8477(liquid)
Ionization const.	K ₁ =4.6×10 ⁻⁵ (18°C) K ₂ =3.6×10 ⁻⁶ (18°C)	K ₂ =2.2×10 ⁻⁴ (25°C)
Solubility(g/100g water)	2.3 at 25°C 145 at 100°C	960 at 30°C
methanol	32 at 28°C	400 at 20°C
acetone	5 at 25°C	

^a Decomposes rapidly at elevated temperature

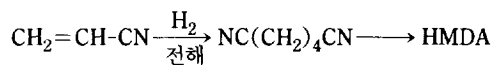
3.2 부타디엔법⁴



이 방법은 Butadiene에 Cl을 부가시킨 후, 시아노부텐, 아디포니트릴을 거쳐 HMDA를 만든다. (Du pont의 과거 제조법)



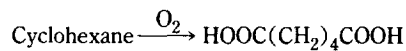
3.3 아크릴로니트릴법⁵



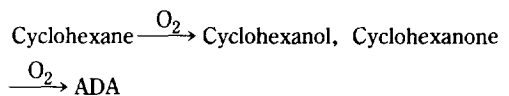
이 방법은 아크릴로니트릴을 전해 환원하여, 이를 다시 수소를 첨가시키는 방법이다. (旭化成法, Monsanto法)

4. ADA 제조방법⁶

4.1 Cyclohexane의 직접 산화법



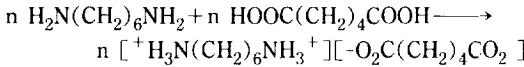
4.2 Cyclohexane의 2단계 산화법



위의 2가지 제법중 1번이 원리적으로 가장 간단하고 유

리한 것으로 보이나, 실제로는 수율의 문제가 있어서, 2번의 방법이 실제 생산에 적용되고 있다.

5. AH Salt 제조방법^{1,7}



HMDA와 ADA를 Alcohol 또는 물을 용매로 하여 혼합하면 AH salt가 얻어진다.

5.1 Alcohol법

Alcohol을 용매로 사용한 경우는 융점 183~184℃의 Salt가 결정으로 석출된다. 이 경우 실온에서도 혼합할 수 있으며 석출하는 것은 AH salt만이므로 품질이 좋은 염을 용이하게 얻을 수 있다. 즉 HMDA를 60~70% 용액으로, ADA는 20% 용액으로 하여 각각 끓는 MeOH에 용해하여 사용한다(결정법). 이때 발생하는 중화열은 MeOH을 Reflux함으로써 제거된다. Salt는 원심분리하고 MeOH로 세정한다. Salt는 소량의 Alcohol밖에 함유되지 않았으므로 수용액으로 하여 직접 중축합에 쓰여질 수 있는데, 종류수로 60% 용액을 만들어 사용한다.

5.2 Water법

물을 용매로 사용하는 경우는 ADA의 물에 대한 용해도가 낮으므로 50~70℃에서 Salt를 제조해야 하고(그림 1), Salt를 분리하기 위해서는 농축하든가 혹은 대량의 Alcohol을 가하여 석출시켜야 한다(표 5). 보통은 pH로 동 Mole 점을 Check하고 그대로 중축합시킬 수 있지만, 불순물은 그대로 Polymer 속에 혼입되므로 원료로써 사용하는 ADA와 HMDA는 충분히 정제한 것을 사용해야 한다. 물을 용매로 한 경우의 예를 들면, H₂O 400부를 약 50℃로 유지하며, ADA 156부를 용해한다. 다음에 HMDA 70% 수용액 124부를 교반하면서 서서히 가하여, Salt의 9.5% 농도에 있어서 pH가 7.60~7.66이 되도록 ADA 혹은 HMDA를 가하여 조정한다. pH 조정후 2.8부의 Active Carbon을 가하여 약 20분 동안 50℃로 유지하여 여과하면 약 33%의 Salt 용액이 얻어진다. ADA와 HMDA중 어느 한 성분이 과잉이면 산 혹은 염기의 말단기가 생성되어 반응 정지가 되므로 각 성분의 mole비를 잘 맞춰 주어야 하며, 일반적으로 HMDA의 휘발성을 고려하여 2% 과잉의 HMDA를 사용한다.

6. N-66 제조방법

AH salt를 사용하여 중합을 하는데 있어서의 몇가지 기본적인 요구조건은 다음과 같다.

표 5. Methanol중의 Nylon 66염의 용해도

온도(℃)	15	25	35	45	55
Methanol농도(%)					
100	0.407	0.481	0.560	0.841	1.25
90	—	3.56	4.76	6.55	10.1
80	—	10.7	14.0	19.9	24.4
70	—	—	26.1	30.7	—

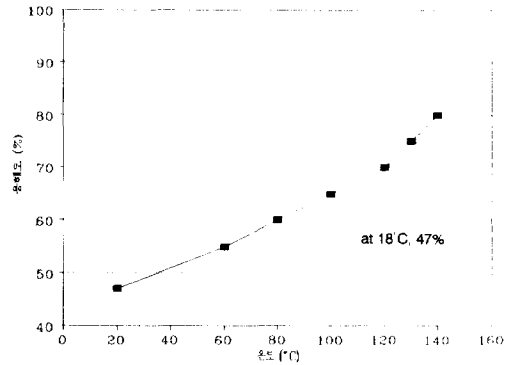
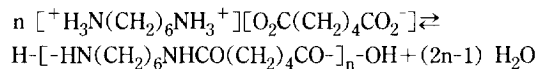


그림 1. 물에 대한 nylon-66의 용해도.

1. HMDA의 Loss를 줄이거나 조절할 수 있는 조건을 갖춘 AH salt 수용액 농도.
2. 균일한 분자량을 얻을 수 있는 조건하에서의 AH salt의 저분자 중합.
3. 균일한 수평균분자량, Normal MW 분포, 일정한 농도의 미반응 말단기를 가지는 수준의 최종 분자량을 갖는 Prepolymer의 중합.
4. Polymer의 산소와 고온에의 노출이 최소화되어 분해를 방지하여야 함.
5. Polymer내에 Delustrant를 첨가, 분산시키는 방법. 위의 조건을 만족시키는 중합은 Batch 혹은 연속중합에 의하여 가능하다. 다양한 반응방법이 있는데 예를 들면 Molten Salt를 직접 중합하거나,^{8,9} Molten HMDA와 ADA를 직접 중합할 수도 있다.^{10, 11, 12}

7. 제조방법^{13, 14}



중합법에는 상압법과 가압법이 있다.

7.1 상압법¹⁵

상압법은 Phenol, Cresol, Thimol등의 Nylon solvent에 AH salt를 투입하여 질소기류하에 가열, 중축합시킨 후, 용매를 alcohol에 넣어 Polymer를 석출시키는 방법이

다. 이 방법은 상압하에서 가열하므로 휘발성 Diamine이 유출하며, 고중합도의 Polymer가 얻어질 수 없으므로, 미리 과잉의 Diamine을 제중에 넣어 주던가 유출 Diamine을 반응계에 되돌리는 방법이 필요하다.

7.2 가압법^{16, 17, 18}

가압법에서는 결정 AH Salt를 불활성 Gas 가압하에 그 대로 가열 중축합시키는 방법도 있지만, 일반적으로는 물 혹은 Alcohol을 첨가하는 경우가 많다. 특히 공업적으로는 Salt 제조 공정과의 조합 문제가 있어서 물 첨가 방법이 채택되고 있다. 47~48% Salt 수용액을 농축관에서 60~80% 까지 농축시킨 후, 0.2~1.5 mole% Acetic acid를 첨가한 후, 중축합관 내를 불활성 Gas로 치환, 밀폐시켜 가열한다. 반응계의 온도가 210~220℃에 달하면, 관내의 압력이 17.5 Kg/cm²에 달하므로 Valve를 조금 열어, 이 압력이 유지되도록 조절하면서 가열한다. 관내의 물은 증기로서 계외로 나가므로, 온도는 점차 상승되고, 270~280℃에 달하면, 17.5 Kg/cm²의 압력을 유지할 수 없게 된다. 여기서 서서히 압력을 감하여 상온으로 되돌리고 질소를 불면서 필요에 따라서 상압 혹은 감압하에서 가열을 계속하여 중합을 완결시킨다. 그림 2에 Batch process의 중합 Cycle을 나타내었다.

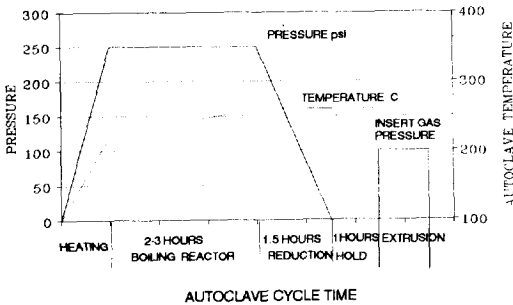
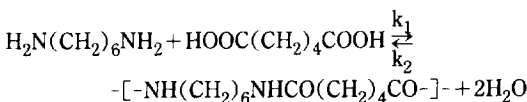


그림 2. A typical cycle useful for batch preparation of 6,6-nylon. DuPont technical laboratory, Seaford, Delaware.

8. 중축합 반응

HMDA와 ADA의 중축합 반응은 그림 3에 나타난 바와 같은데, 220℃, 5시간의 가열에 의하여 거의 반응이 완결되고, 이 반응속도는 2분자 평형반응이다.



이 반응의 정반응 속도 상수 k_1 을 표 6에 나타내었다. Polyamide 생성 반응은 Carboxyl기의 농도가 높은 반응 초기에는 2분자 반응으로 취급하나, 반응 후기의 Carboxyl

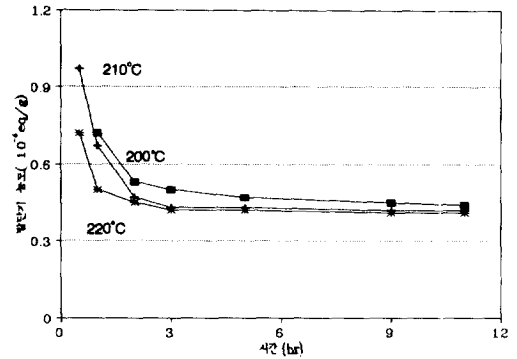
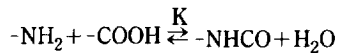


그림 3. 물 존재하에서의 nylon-66 salt의 중축합(물 1 mol/mol).

표 6. H₂O 존재하에서 Nylon 66 염의 중축합 속도¹⁹(g/mol · hr)

온도(°C)	200	210	220
H ₂ O(mol/mol)			
0.50	1000	1920	2670
1.00	825	1260	2200
3.05	392	520	1070
6.23	197	323	510
10.00	135	188	393

기의 농도가 낮은 시점에는 Polymer 말단의 Carboxyl기의 자기 촉매 작용이 나타나 2분자 반응에 가깝게 된다. 반응 초기의 중축합 속도도 Carboxyl기의 촉매 작용이 있다고 생각되나, 반응계에 다량의 물이 존재하여 극성이 크기 때문에 그 작용을 인식하지 못하여 2분자 반응으로 취급한다. N-66 생성 반응의 화학 평형 상수 K는 다음의 식으로 표현된다.



$$K = \frac{[-\text{CONH-}][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{NH}_2][-\text{COOH}]}$$

이 평형 정수값은 Polyamide 종류에 따라 다른데 표 7에 이를 나타내었다. 이 평형 정수 값은 반응계중의 수분량에 따라서 변화하는데, 그림 4에 수분량과 평형정수의 관계를 나타내었다. 이러한 평형 정수 변화의 이유는 중축합 반응이 진행됨에 따라서 반응계의 용융 점도가 증대됨에 따라서 화학 반응 속도가 변하기 때문이다. N-66의 분자량과 반응물 P의 관계는 Flory의 이론식에 잘 일치한다.²¹

수평균 분자량을 P_n 이라고 하면

$$P_n = \frac{1}{1-p}$$

Diacid 몰수를 Na, Diamine 몰수를 Nb라고 할 때, Na=Nb이면 생성되는 Polymer의 수평균 중합도는 위의

표 7. Polyamide 생성반응의 평형정수²⁰

Polyamide의 종류	온도(℃)	평형정수
Nylon 6	221.5	480
	253.5	365
Nylon 12	221.5	525
	254	370
Nylon 66	221.5	365
	254	300
Nylon 610	235	477
	245	372
	256	293

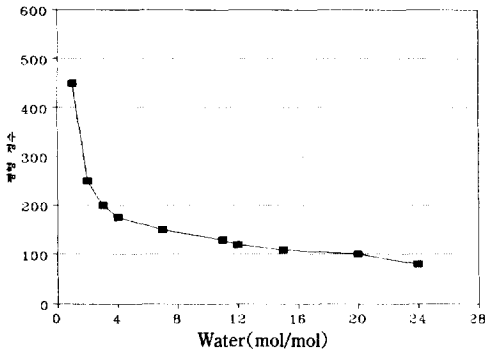


그림 4. Nylon-66 중축합평형상수의 수분 함량에 따른 변화.²⁰

식에 따르면, $Na \approx Nb$ 의 경우는, 작은 쪽의 성분이 다 소비되는 시점이 분자의 성장 중지 시점이 된다. 이를 역으로 이용하면, 임의의 중합도의 Polymer를 얻을 수 있다. 예를 들어, $Na < Nb$ 이고, $Na/Nb = r$ 이라고 하면, 최종 Polymer의 수평균 중합도는 아래와 같다.

$$P_n = \frac{1+r}{1-r}$$

실제 중합도 조정은 이렇게 Mole balance를 깨뜨려서 하는 방법과, 초산을 대표로 하는 Mono acid를 첨가하는 방법이 있다.²² 그러나 실제 중축합 평형이 되었을 때의 Polymer의 중합도는 다음과 같다(그림 5).²⁰

$$\ln P_n = 0.73 + 1375/T - 0.5 \log P$$

P : 수증기 압력, T : 절대온도.

이 경우 중축합 종료 시점의 N-66의 고유 점도 및 중합 관내 압과의 관계는 그림 6과 같다. Diamine 대비 a mole %의 초산을 첨가하는 경우의 중합도는 다음 식과 같다.²⁰

$$-\log(1/P_n)(1/P_n - a) = 1.46 + 2750/T - \log P$$

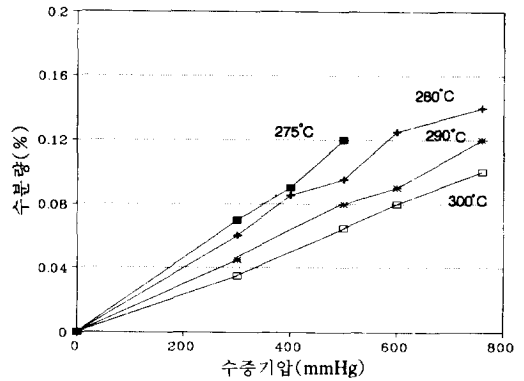


그림 5. Nylon-66중의 물의 용해도.

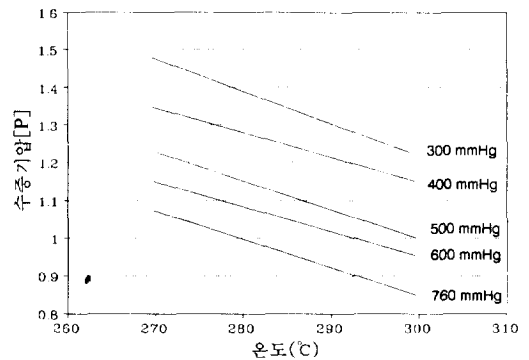


그림 6. Nylon-66의 고유점도, 온도 수증기압의 관계.

9. 고상 중합

Nylon-66의 중축합 반응은 발열 반응으로, 중합의 평형은 저온 쪽에서 이루어 지도록 하고 있다. 따라서 저온이 Polymer의 생성에 유리하나, 반응 속도가 느려진다. 용융 중축합에서 얻어진 Polymer를 용점보다 20~30℃ 낮은 온도에서, 진공중이나 불활성 gas 중에서 가열하면 고상 중합이 되어서, 용융 중합에서 熟劣化가 일어나야 얻을 수 있는 고중합도를 얻을 수 있다. 탑식의 연속 고상 중합법도 개발되어 있다.²³ 고상 중합에서 관능기의 반응성이 당연히 결정 부분 보다 비정 부분 쪽이 크기 때문에, 생성되는 Polymer의 분포는 일반적으로 넓어진다.²⁴

10. 특징 및 용도

Nylon-66는 여러가지 특성에 의하여 다양한 용도에 적용되고 있다. 신축 회복성, Toughness, 경량감 등이 우수하므로 Hosiery, Sportwear, Athletic wear, Socks 등에 적용되고 있으며, 아울러 내열성, 강력 유지율, Young을

(내피로성) 등이 우수하여 Tire Cord에도 사용되고 있다. 또한 내열성, 저수축성, 경량감 등의 장점을 살려 Automobile, Electric, Electronic part등에도 널리 용도가 개발되고 있다. 최근의 N-66의 동향은, 자동차 부품을 대표로 하는 금속 부품을 대체하고 있고, 섬유는 強化, 高剛性化의 기술 개발 및 용도 전개가 진행되어, 비약적인 용도가 확대되고 있다. 특히 자동차의 외장 부품에의 전개는 Polymer alloy 등의 복합화 기술, 복합재료의 개발에 의하여 급격하게 빨리 활성화되고 있다. 전기, 전자 부품에도 난연 Grade, High cycle Grade 등의 성능 향상이 요구되는 등, 범용 Grade로부터 특수 Grade로의 Shift가 시장 Need에 대응하여 수요도 점점 늘어나고 있다. 이러한 동향에 준하여 최근 고충격화, Polymer alloy, 난연화등이 활발히 진행되고 있다.

11. 결 론

이상에서 N-66 제조 기술에 대하여 전반적으로 간단히 기술하여 보았다. 최근 Nylon의 불경기로 인하여 Polyamide 시장이 크게 위축되고 있으나, 향후 경기의 호전에 따라 Polyamide의 특성이 빛을 발휘하리라 예상한다. 어려운 여건이나 좀더 Polyamide 특히 Nylon-66의 고가격을 극복할 수 있는 지속적인 연구가 이루어져야겠다.

참 고 문 헌

1. 1) H. Hoff, A. Miller and F. Wengner: "Die Polyamide", Spring Verlag, (1954).
- 2) Y. Yen: SRI Report [54] Nylon 66, (1969).
- 3) D. W. Van Krevelen, P. J. Hoftyzer: "Properties of Poly-

- mers", Elsevier Scientific Publishing, (1976).
2. 福本 修, "Polyamide 수지 Handbook", 日刊工業新聞社, (1987).
3. H. ed R. Arnold and W. A. Lazier, U. S. 2,200,734 (Du Pont).
4. 1) I. E. Muskat and M. E. Northrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4043 (1930).
- 2) G. F. Hanger, U. S. Pat., 2,477,597 (Du Pont).
- 3) J. Jhonson, U. S. Pat., 2,477,617 (Du Pont).
5. 1) M. M. Baizer, U. S. Pat., 3,193,481 (Monsanto).
- 2) J. H. Prescott, *Chem. Eng.*, 238 (Nov. 8, 1965).
6. 1) A. S. Houghton and H. E. McNutt, U. S. Pat., 2,303,550 (Alied).
- 2) J. W. Amend, U. S. Pat., 2,316,543 (Du Pont).
- 3) W. Flemming, U. S. Pat., 2,299,013 (Du Pont).
- 4) A. F. Lindsay, *Chem. Eng. Sci.*, 3, Suppl: 78 (1954); CA 50: 847 (1956).
- 5) C. R. Noller, "Chemistry of Organic Compounds", 3rd Ed, Saunders, 1965.
7. 1) D. L. Sharps, U. S. Pat., 3,337,612 (Du Pont).
- 2) W. H. Carothers and G. D. Graves, U. S. Pat., 2,163,584 (Du Pont).
8. F. Wiloth, U. S. Pat., 3,130,180 (Glanzstoff).
9. C. Shaw, Brit. Pat., 854, 223 (ICI).
10. W. L. Stump, U. S. Pat., 2,840,547 (Du Pont).
11. H. A. Schrenk and A. Lelij, U. S. Pat., 2,814,833 (Enka).
12. E. P. Brignac, U. S. Pat., 3,300,449 (Monsanto).
13. G. C. Monroe Jr., U. S. Pat., 3,031,433 (Du Pont)1.
14. W. R. Peterson, U. S. Pat., 2,174,527 (Du Pont).
15. E. Elod et al, U. S. Pat., 2,918,455 (Cellulose-polymers).
16. I. E. Levine, U. S. Pat., 2,987,507 (California Reasearch).
17. G. P. Hoff, U. S. Pat., 2,278,878 (Du Pont).
18. G. D. Graves, U. S. Pat., 2,289,774 (Du Pont).
19. N. Ogata, *Macromol. Chem.*, **43**, 117 (1961).
20. N. Ogata, *Macromol. Chem.*, **42**, 52 (1961).
21. P. J. Flory, *Chem. Rev.*, **39**, 137 (1946).
22. P. C. Ku, *Adv. Poly. Tech.*, **6**(3), 267 (1986).
23. Du Pont, U. S. Pat., 3,821,171 (1974).
24. J. Zimmerman, *J. Polymer. Sci.*, **B3**, 955 (1965).