

Nylon 수지

조 승 현 · 노 덕 수 · 김 석 수

1. 머릿 말



Nylon은 amide 결합($\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N-}$)을 이루고 있는 고분자 물질로서, polyamide라고도 일컫는다. amide기를 갖는 물질로는 천연 polyamide인 단백질(proteins)도 여러 아미노산의 polyamides 범주에 속하나 여기에서는 산업적으로 중요한 합성 polyamide에 관하여 살펴보기로 한다.

합성 polyamide인 nylon을 상업화한 DuPont에서는 1938년 제품을 명명할 때 다음과 같이 정의하였다.

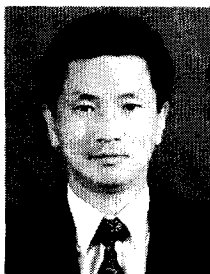
“나이론은 임의의 장쇄상의 합성폴리아미드가 그 주쇄의 중요한 성분으로서 amide기의 반복을 유지하고, 그 구조단위가 축 방향으로 배열하면서 섬유로 형성 가능한 것의 이름이다.”

Nylon의 어원에 대하여 DuPont에서는 “NYL”은 무의미하며 어미의 “ON”은 방직 섬유인 rayon에서 유래한 것이라 설명하고 있다. nylon-6는 용점 $215\sim 220^{\circ}\text{C}$ 이고 nylon-66의 용점 265°C 보다 낮으나 보통 용도에는 같이 사용하며, 용융체의 열안정성도 우수하며 용융가공이(fiber, ENPLA, film 등) 용이하다. 또한 원료의 제조, 정제가 용이하므로 nylon-66과 함께 크게 발전하였다. 현재 공업화되고 있는 나이론으로서 nylon-6과 nylon-66이 주류이며, 이에 비하면 소량이나 nylon-3, 4, 7, 8, 9, 11, 12,

13, M X D6, Q2, 46, 68, 610 등이 있다.

Nylon-7과 nylon-9의 장점은 nylon-6에 비하여 중합 polymer에 monomer를 거의 함유하지 않는 것이 특징이다. 최근 미국 Union Carbide사에서 ϵ -카프로락톤을 출발물질로 하여 7-아미노에난트산으로 하고 이것을 중합하여 nylon-7을 제조하는 공업적 방법이 완성되었다. 미국 General Aniline and Film Corp.에서 개발되고 있는 nylon-4는 아세탈렌, 포름알데히드, 암모니아에서 합성되는 α -피로리톤의 알칼리 촉매에 의한 개환중합으로 얻어지며, 용점 약 265°C , 흡습성 약 5%로서 nylon-66보다 훨씬 크며, 새로운 소재로서 산업화 단계에 있다.

ICI, DuPont, Tennessee Eastman에서 연구되고 있는 nylon-5는 용점이 260°C 정도로 높고, 강도 9.5 g/d, 신도 20%의 섬유로서, nylon-66보다 다소 우수한 성질을 가지



노덕수

1977 경희대학교 섬유공학파(B.S)
1977~ 고려합섬(주) 기술부
1981
1982~ PET Project팀
1987
1988~ 고려합섬(주) 생산부장
1991
1992~ 고려합섬(주) 기술부장겸
현재 섬유 연구소장직무대리



김석수

1986 충남대학교 화공파(B.S)
1991 충남대학교 화공파(M.S)
1987~ 고려합섬(주) 섬유연구소 대리
현재

조승현

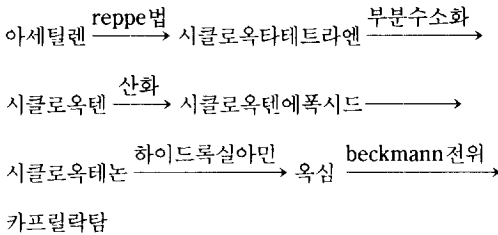
1974 한양대학교 화공파(B.S)
1974~1979 고려합섬 Nylon중합과
1979~1981 고려합섬 시험실 단장
1982~1985 고려합섬 생산부장
1986~1990 고려합섬 산자사업부장
1990~1991 KOHAP-AKZO 공장장
1992~1993 고려합섬 부공장장
1993~현재 고려합섬 기술부문장

Nylon Resin

(주)고려합섬 섬유연구소(Seung Hyun Cho, Duk Soo Noh, Suk Soo Kim, Kohap Ltd., #61, Kochon-Dong, Uiwang-Si, Kyonggi-Do 437-010, Korea)

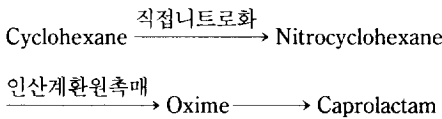
며 특히 모듈러스가 높고 고온에서의 크라이프가 낮은 것이 특성이지만 원료가격이 비싼편이며, 중합시 비교적 다량의 monomer가 남는 결점이 있는 등 공업화에 해결점이 많다.

Nylon-8의 monomer인 카프릴락탐은 다음 방법으로 합성한다.

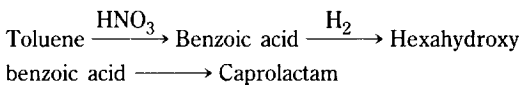


이것은 중합에서 거의 monomer가 잔존치 않은 이점이 있다. 시클로도데실렌으로부터 에픽시드, 옥심을 거쳐 얻어지는 락탐의 중합으로 부터의 nylon-12의 섬유도 우수한 성능을 지니나(표 1), 모노머의 가격이 문제가 되며 현재 시클로도데칸의 니트로화, 인산계 촉매환원에 의한 락탐 합성이 연구되고 있다.

Nylon-6의 원료인 ϵ -caprolactam은 본래 phenol을 경유하여 얻었으나 최근에는 benzene이나 Cyclohexane으로부터 cyclohexanone으로 산화하는 직접법이 이용되고 있다. (N-6제조공정도 참조)(그림 1)



또한 이탈리아의 스니아비스코오저 Co.에서는 toluene을 원료로 하는 snia법을 개발하였다.



이미 제조되고 있는 nylon-66, nylon-6, nylon-11(프랑스, 이탈리아, 브라질 등 생산), nylon 610(DuPont, ICI) 외에는 대규모 공업화되고 있는 것은 없으나 비교적 큰 규모로 연구되어 있는 것도 많이 있다.

새로운 nylon으로서는 nylon-7과 nylon-4가 있으며 nylon-7은 사염화탄소나 포스겐을 연쇄이동제로 하여 에틸렌의 telomerization으로 얻어지는 아미노에난트산의 중합에 의하여 얻는 방법이 있지만 동시에 nylon-9, 11 등의 monomer도 부생하여 이들을 분리하는 것도 쉽지 않은 문제이다.

또 특수 용도에 N-메톡시 나일론, 공중합 나일론, 폴리-M-페닐렌 이소프탈아미드도 소량 만들어지고 있다.

다른 수지와 마찬가지로 nylon도 공업화한 이래로 각종 용도에 적합하도록 여러가지 개질이 시도되어 제전성 나일론, 복합섬유, 폴리에스테르와의 혼합섬유도 공업화되었다. 그러나 많은 nylons중에서 nylon-6과 nylon-66이 가장 공업적으로 대량 생산되며 이들에 대한 정보가 가장 많다. 따라서 이들 두 분류를 중심으로 소개하고자 한다.

Cyclic monomer로 부터 형성되는 nylon-6은 $\text{H}-[\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH}$ 의 구조로서 반복단위당 6개의 탄소원자를 가지고 있으며 ϵ -caprolactam monomer로부터 만들어진다. 또한 12-amino dodecanoic산의 lactam으로 부터 제조되는 nylon-12의 구조는 $\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}]_n-\text{OH}$ 로서 반복단위에 12개의 탄소원자를 가지고 있다. 이들 nylons를 표시할 때 사용되는 단부호(6, 12등 정수)는 반복단위(repeat-unit)안의 탄소원자수를 나타낸다. 다른 형태의 합성 nylon은 여러가지 diamine과 diacid로부터 합성되는 nylon으로서 이들을 명명할 때 사용되는 diamine과 diacid unit 각각에 들어있는 탄소원자수를 나타낸다.

그 예로서 hexamethylene diamine과 adipic acid로부터 합성되는 $\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n-\text{OH}$ 의 구조를 갖는 nylon-66이 대표적이다.

표 1. Properties of Polyamides

적 요	폴리머의 성질					섬유의 성질			
	비중	융점	분자량	수분 함유율	물예의한 추출분 %	강도 (g/d)	신도 (%)	습강도 (g/d)	습신도 (%)
Nylon 5	1.13	240~250	14~16,000	4.1	5~15	4.8	28	4.4	32
Nylon 6	1.12	210~215	16~22,000	3.6	5~10	4.5	35	4.3	40
Nylon 7	1.10	225~230	16~25,000	2.9	1~3	4.2	35	4.0	33
Nylon 8	1.09	200~205	16~22,000	2.9	0.5~2.5	4.2	38	4.1	38
Nylon 9	1.09	210~215	18~25,000	2.5	0.5~1.5	4.2	40	4.1	40
Nylon 11	1.08	190~200	20~25,000	2.3	0.5~1.2	3.8	38	3.7	38
Nylon 12	1.08	180~190	22,000	2.2	0.75	3.8	40	3.8	40
Nylon 66	1.13	250~260	14~18,000	3.4	0.5~0.9	4.5	22	4.2	28
Nylon 610	1.10	190~195	16~22,000	2.6	0.5~0.8	4.2	30	4.1	32

2. Nylon 수지 제조 방법

2.1 Nylon-6

Nylon-6는 ϵ -caprolactam의 개환으로부터 얻어지는 polymer이며 monomer를 개환반응하여 얻는 polymer로는 nylon 6외에 α -pyrrolidone으로부터 얻어지는 nylon-4, azetidinone으로부터는 nylon-3등이 있다.

ϵ -caprolactam은 nylon-6의 원료 monomer로서 공업적으로는 ϵ -caprolactam(lactam)에 소량의 물을 가하여 250~260°C에서 가열하면 락탐은 물과 반응하여 개환(ring opening)하고 탈수축합을 일으키며, 개환과 축합의 양반응이 반복함으로서 그 분자량의 polymer화가 진행된다.

nylon 6의 중합 방법에는 두가지가 공업적으로 많이 이용되고 있다.

ϵ -Caprolactam의 ring opening을 위해 물을 추가하는 가수분해법과 알칼리금속을 촉매로 하여 무수상태에서 음이온 중합형식으로 진행되는 두가지 방법이 공업적으로는 대표적이다.

ϵ -Caprolactam의 가수분해 중합 방법은 물을 사용하여 ϵ -caprolactam의 고리(ring)를 220~270°C 반응온도에서 ring opening반응을 하여 linear한 amino caproic acid (ACA : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$)를 만든다.

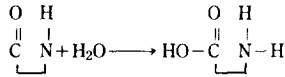
ACA의 반응성기($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$)의 step growth mechanism으로 중합 반응이 진행되어 선상고분자 $[\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n$ -와 부산물인 물이 생성된다.

중합이 끝난 nylon-6중에 함유되어 있는 약 10% 정도의 미반응 monomer와 oligomer는 열수로서 추출하여 재사용한다.

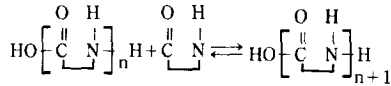
이 중합 반응은 한번에 한개씩 반복단위가 부가되면서 분자의 성장이 이루어지므로 chain growth polymeriza-

표 3. Chemistry for Nylon-6 Polymerization

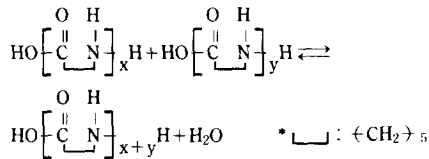
Ring opening



Polyaddition



Polycondensation



tion의 특성을 가지고 있다. 주반응들을 구체적으로 표시하면 표 3과 같이 ring opening, polycondensation, polyaddition으로 나눌 수 있다.

실제 공업적으로 생성되는 nylon-6중합물(polymer)은 수평균 분자길이가 약 140~180 μm 이고, 미반응 monomer가 8~10%를 함유하고 있다.

이 미반응 monomer를 제거하는 기술은 다양한데, 진공으로 falling film evaporator에서 증발시키는 방법, 유동층이나 tumble dryer에서 고체 chip의 drying, 열수(hot water)에서 고체 chip을 leaching공정을 이용하는 방법이 주로 이용되고 있다.

이러한 finishing 공정에서도 polymer chip내 미반응 caprolactam이 계면을 통해 확산함으로서 보다더 중합이 일어날 수 있으므로 이공정을 modeling할 때 화학반응을 동반하는 mass transfer의 개념이 요구된다. 이러한 가수분해에 무한 caprolactam의 중합으로 제조되는 nylon은 어망사, tire cord 등 산자용, 의류용 섬유, 성형용 수지등의 용도로 적합하다.

그림 3은 이러한 nylon 6의 전형적인 합성 공정개략도이다.

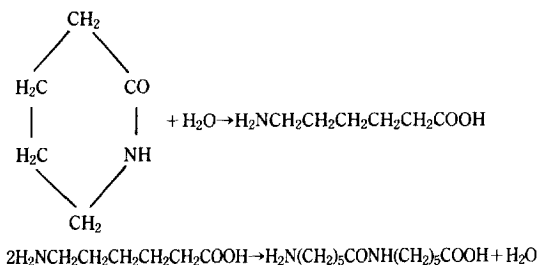
Nylon-6의 또다른 중합 방법은 caprolactam의 개환반응시 알칼리금속을 촉매로하여 무수상태에서 음이온 중합형식으로 진행시키는 방법이다.

즉, sodium hydroxide, alkali 금속의 ladamates, pentaalkyl guanidine와 같은 개시제(initiator)를 사용하여 이온연쇄 성장(ionic chain growth) mechanism으로 중합하는 방법이다.

이 방법의 장점은 nylon-6의 용융온도(220°C)보다 낮은 온도에서 행하고, 매우 분자량이 큰 고분자를 생성할 수

표 2. Components of Monomer and Oligomer in Nylon-6

	중합온도 (°C)	Monomer (%)	Cyclic oligomer(%)
Nylon-6의 중합 평형에 있어서 조성	230	6.2	2.0
	257	7.0	2.2
	280	8.3	2.3
	295	8.9	2.4
	310	10.9	2.5



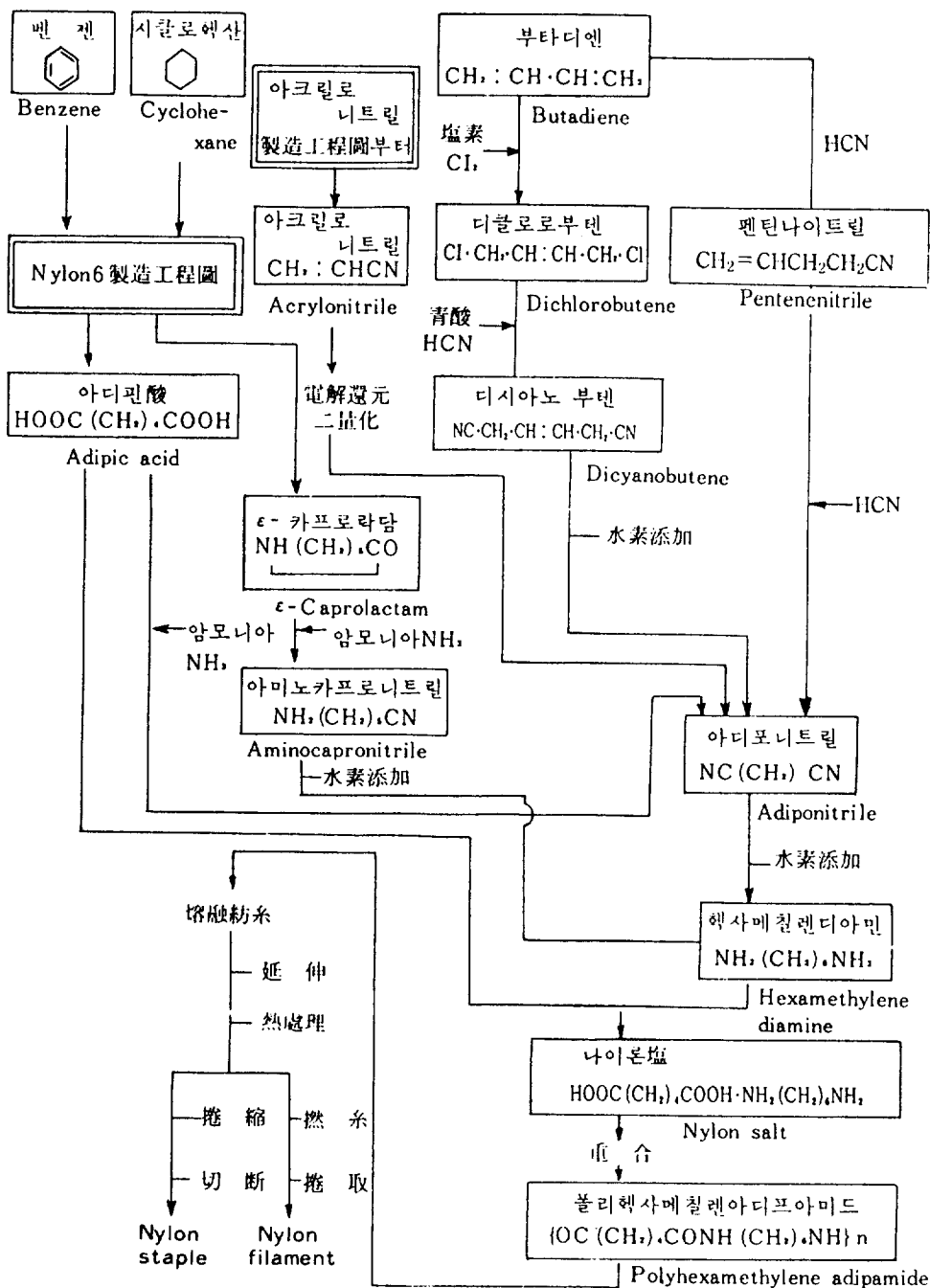


그림 2. Manufacturing process of nylon 66.

수분율을 떨어 뜨리기 위한 체류시간을 20시간에서 50시간 사이에서 조절한다. chip내의 잔류 수분율은 0.02~0.1% 정도가 되어야 상업적으로 사용이 가능하다. 추출이나 건조공정은 고체 나일론의 확산계수로 인하여 긴 체류시간을

요구한다. 따라서 진공증발공정이 보다 효과적인 공정이다. 그러나 이경우 평형고분자 상태에서 물에 용해가능한 이물질 제거하는데 효과적이지 못하다. 일반적인 폴리아미드는 열수 추출한 것과 비교하여 올리고머의 양이 매우

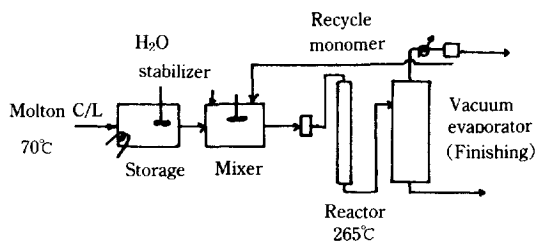


그림 3. Process flowsheet for nylon-6 manufacture.

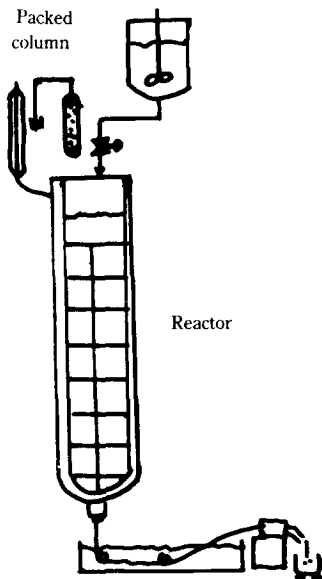


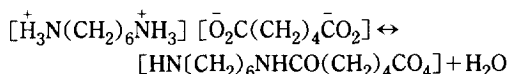
그림 4. Continuous polymerization process of nylon-6.

높다. 축출후 상업용으로 사용되는 나이론내의 잔류수용 물질은 1% 이하인 반면 진공증발을 사용한 경우는 2.8~3.8%이다.

2.2 Nylon-66

디아민과 이염기산형의 nylon 66은 원료 성분의 밸런스가 polymer의 중합도에 크게 영향을 주므로 축중합하는 경우에는 두성분을 정확하게 균등 mole비로 혼합하는 것과 축중합중에 그 밸런스를 깨지 않도록 하는 것이 필요하다.

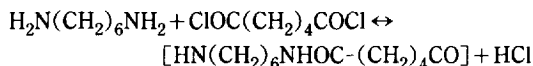
일반적으로는 나이론염을 만들어 이것을 용제중이나 가압하에서 가열하여 축중합시키는 방법이 사용된다. nylon 66염 즉, 헥사메틸렌 디 아모늄 아디페이트의 축중합은 평형반응이므로 중합도가 높은 polymer를 얻기 위해서는 system내의 축합수(H₂O)를 제거해야 한다.



급속히 고중합도의 polymer를 얻는 방법으로서 나이론염을 사용하지 않는 디아민과 이염기산인 디클로리드에서

염을 사용하지 않는 디아민과 이염기산인 디클로리드에서 얻는 방법이 알려져 있다.¹

이것은 그 계면에서 반응을 시키는 계면 중합이다.



헥사메틸렌디아민과 이디핀산을 알콜 또는 물을 용매로 하여 혼합하면 nylon 66염을 얻는다.⁵ 알콜을 용매로 사용한 경우에는 융점 183~184°C의 염이 결정으로서 석출한다. 이 경우 실온에서 혼합할 수 있고 석출하는 것은 나이론 66염만이므로 고품질의 염을 용이하게 얻는다.

물을 용매로 사용하는 경우에는 아디핀산의 물에 대한 용해도가 낮으므로 50~70°C로 가열하면서 염을 조제할 필요가 있다. 보통은 pH로 동몰점(equal mole point)을 체크하고 그대로 축중합시키나 불순물은 그대로 polymer중에 혼입하므로 원료로 사용하는 아디핀산과 헥사메틸렌 디아민의 정제가 중요하다. 축중합에는 상압법과 가압법이 있다.

상압법은 페놀, 크레올, 키실레놀, 티모올 등의 용매에 알콜을 첨가하면서 polymer를 석출시키는 방법이다. 이 방법에서는 상압하에서 가열하기 때문에 휘발성 디아민의 유출로 고중합도의 polymer를 얻을 수 없는 경우가 있으므로 미리 다량의 디아민을 system중에 넣어두거나 유출 디아민을 반응계에 recycle시킨다.^{6,7}

가압법에는 결정 나이론염을 불활성 가스의 가압하에 그대로 가열축중합 시키는 방법도 있으나⁸ 일반적으로는 물 또는 알콜을 첨가하는 경우가 많고 특히 공업적으로는 염

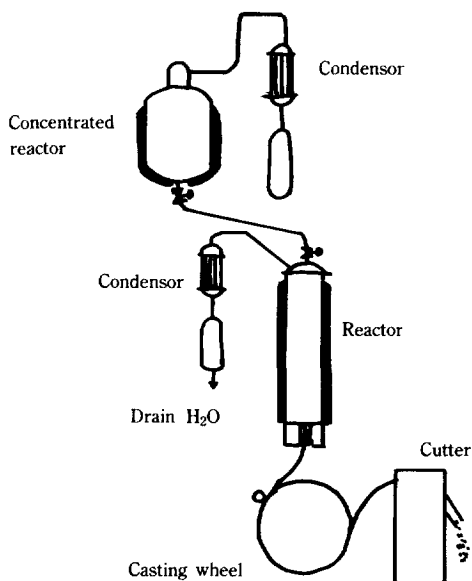


그림 5. Batch polymerization process for nylon-66.

조제공정과의 조합의 관계도 있으며 물첨가의 방법을 사용하고 있다. 공정도를 그림 6에 표시하였으며 염 수용액을 60~80%까지 농축한후 축중합 반응기에 넣어 부반응을 막기 위해 축중합 가마내를 불활성 가스로 치환한 후 밀폐하여 가열한다.

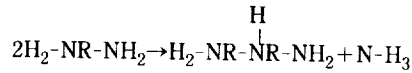
Polymer의 온도가 210~220℃에 도달하면 반응기내의 압력은 17.5 kg/cm²의 압력을 유지할 수 없게 되어, 서서히 압력을 감소시켜 상압으로 떨어뜨리고, 필요에 따라서는 상압 또는 감압하에 축중합을 완결시킨다.

축중합이 끝난 polymer는 용융상태에서의 열안정성을 고려하여 가급적 단 시간내에 토출하는 것이 유리하다. nylon 66은 nylon 6와는 달리 수용성 저중합물(monomer, oligomer)의 함유량이 적으므로 chip의 수세공정(washing)은 필요없다. 상업용에서는 일반적으로 batch방식을 취하고 있으나 연속방식도 여러가지로 고안되고 있다.^{9~14} 연속식에서는 polymer가 가압에서 상압으로 될 때 급격한 압력저하에 의한 수분의 증발이 일어나고 용융 polymer가 고화되는 것을 방지해야 한다.

그림 7은 연속중합장치의 모양을 나타낸 것이다. 47% nylon 66염 수용액을 230℃, 17.5 kg/cm²의 가압증발기에 넣어 86%까지 농축한 후 이것을 지름비 2:1:1 길이비 1:2:3의 축중합관에 이송하고 여기에서 290℃로 가열한다.

Polymer가 관내를 진행함에 따라 압력은 저하하고 반응제내에서 점차 물이 제거되어 축중합이 진행된다.

최후에는 finisher에 들어가 1 hr, 275℃로 가열하고 축중합을 완결한 후 polymer를 연속적으로 계외로 배출한다. 가압하에서 초기중합한 polymer를 상압으로 환원하는 경우 가열한 금속판에 polymer를 충돌시키므로써 수분의 증발열을 금속판에서 공급하여 polymer의 고화를 방지하도록 개발된 장치도 있다.^{13~14} Nylon 66은 겔화(gelation)하기가 쉽기 때문에 고온과 감압하에서 반응시간을 길게하는 것을 피해야 한다.



이 겔화를 일으키는 반응은 위와 같이 diamine이 triamine으로 이성화 하는것으로 추측하고 있다.

2.3 기타의 Nylon

Nylon 6과 nylon 66외에도 다수의 polyamide(nylon)가 있으며 이들의 대표적인 것은

— nylon “N”으로 표시되는 지방족 polyamide(nylon 6, nylon 7, ...)

— nylon “MN”으로 표시되는 지방족 polyamide(nylon 66, nylon 610, ...)

— 주쇄중에 방향족 구조를 가진 polyamide(nomex, nylon 6T, ...)

— 주쇄중에 지방족 고리구조를 가진 polyamide(PACM 12)

이들 구조에서도 공중합 polyamide나 지방족 polyamide에도 주쇄중에 N₂, O₂, S 등 이종원자를 갖는 종류도 다수 있다.

이들 polyamide의 대부분은 오래전부터 연구되었고 섬유형성을 갖는 것도 다수 알려져 있다. 그러나 현재 공업적으로 생산되고 있는 polyamide계 섬유는 대부분 nylon 6과 nylon 66이며 기타의 polyamide계는 생산량 및 종류도 제한적이다. 따라서 기타의 polyamide계 수지의 유용성은 nylon 6이나 nylon 66에서는 발휘할 수 없는 특성을 얼마나 가지고 있는냐에 달려 있다. 또한 가격 및 다른 수지분야와의 경쟁력도 고려해야 한다.

다음에는 이미 공업적 생산이 되고 있는 nylon 6이나 nylon 66수지 이외의 nylon분야와 시험생산 내지는 유망한 nylon수지에 대하여 살펴보고자 한다.

Nylon “N”류에서는 nylon 1~nylon 12가 있으며 nylon 7~nylon 12는 락탐 또는 W-아미노카아본산을 원료로 하며 nylon 6와 같은 제조공정에서 제품을 얻을 수 있다. 또한 중합종료시 monomer함유량이 적고 섬유화 하는 경우 monomer추출공정이 불필요하며 용융시 열안정성도 양호하다.

Nylon 6보다 메틸렌 수가 적은 nylon 5 이하에서는 융점이 높고 흡습성이 커지며, 안정성도 낮고 monomer의 재생이나 열분해를 일으켜 섬유화하는 경우 용융 방식은 불가능 하다. nylon “N”형태의 polyamide에서 약간 기대되는 것은 nylon 2(폴리글루타민산), nylon 3, 4, 7, 11, 12 등이다.

Nylon 2는 α-아미노산을 원료로하여 폴리펩티드 섬유를 얻으려는 시도가 계속되고 있다.^{15,16} 광학활성 폴리글루타민산 메틸은 다음과 같이 글루타민산 메틸에 포스겐을 작용시키고 N-카아본산 무수물을 이루고 탈탄산 중합에 의해 합성한다.

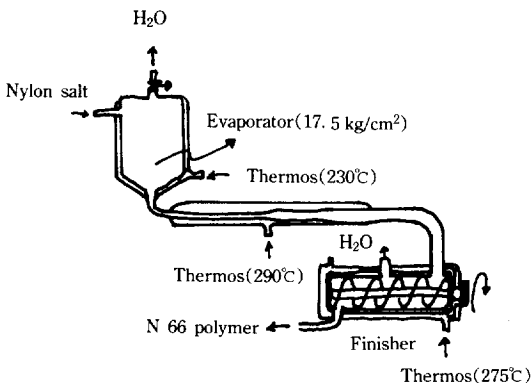
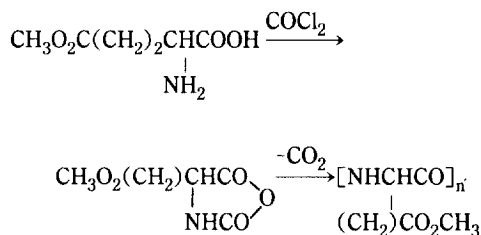


그림 6. Continuous process for nylon-66.

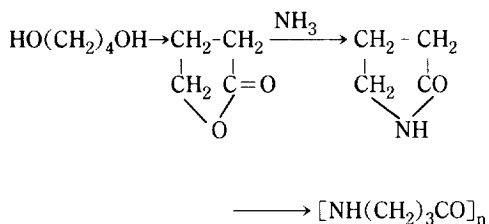


Polymer는 이염화 에탄 또는 염화메틸-초산에틸등의 용매에 용해하고 습식방사로 섬유화하면 silk형태의 모양을 하고 있다.^{17,18}

Nylon 3은 아크릴아미드류의 수소전이 중합, 에틸렌이민 일산화 탄소반응, 혹은 β-락탐의 개환 중합에 의해 합성시킨다.

특히 치환 β-락탐의 개환중합및 polymer의 방사에 h₂에서 많은 연구가 되고 있다.

Nylon 4는 피로리톤의 중합에 의해 합성되는 것으로 nylon 6나 nylon 66보다 흡습성이 크다(11%)(65%RH, 20℃) 직접염료에 의한 염색성도 양호하다. 그러나 기계적 강도는 방사방법에 관계 없이 nylon 6보다 낮고, 습윤시 저하가 현저하다.^{20,21}



출발물질은 아세틸렌, 1,4 부탄디올, 말레인산 등이다.

Nylon 4 수지는 용점 약 260℃, 비중 1.22~1.24이며 200℃ 이상에서는 분해하여 monomer가 발생되는 경향이 있다. 섬유로서는 열에 대하여 불안정하기 때문에 방사가 어려운 점이 문제점으로 되어 있다.

Nylon 7은 nylon 6과 nylon 66의 중간적인 성격을 가지며 흡수성이 적고 칫수 안정성이 좋다. 용점은 nylon 6보다 높은 225℃ 정도이고, 중합 완결시의 polymer중의 monomer함유량은 약 1.5%이며 monomer, oligomer추출공정은 필요없다. 섬유 제조로서의 가능성이 큰 수지이다. 따라서 공업화는 monomer인 ω-아미노헵탄산 또는 이의에스테ルの 가격이 공업적 생산의 쏠점이다. nylon 11 경우 피마자유에서 얻은 ω-아미노운데칸산을 원료로 하는 방법은 오래 전부터 프랑스의 Soc. Organico와 이탈리아의 Snia Viscosa에서 공업적으로 실시되고 있다. 섬유는 용점 185~189℃, 비중 1.04~1.05, 1.1%의 저흡수성(65%RH, 20℃) 칫수 안정성이 양호하며 직물도 유연한 촉감을 갖는다. 내약품성, 저비중, 전기적성질이 양호하며 성형

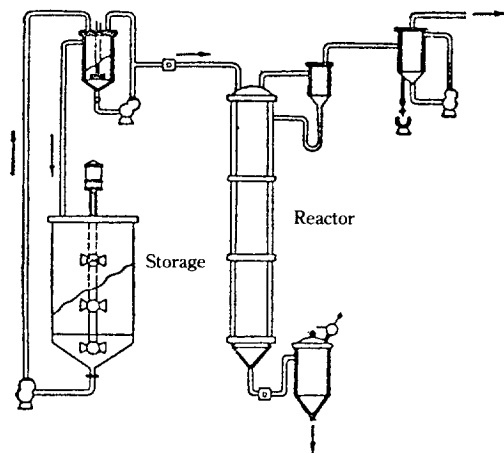
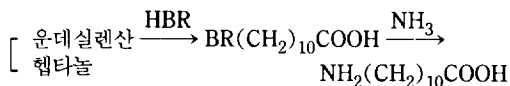


그림 7. Polymerization process for ω-aminoundecane.

재료로도 쓰인다. 피마자유에서 ω-아미노운데칸산의 합성은 다음과 같다.

리시노올산글리세리드→리시노올산메틸→
(피마자유)



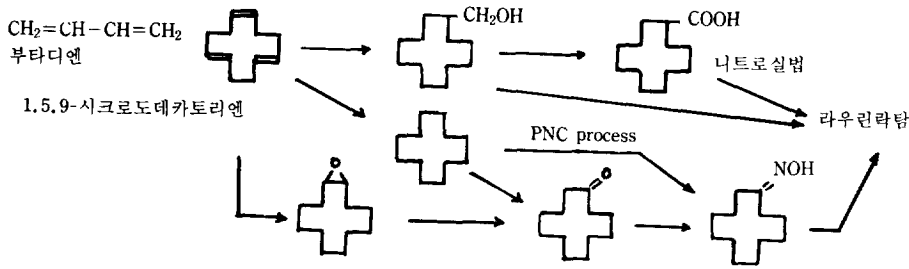
Nylon 11 약 1kg을 얻는데 약 3kg의 피마자유가 필요하다.²³

수성현탁액으로서 인산축매와 함께 중합탑에 공급되어 상부에서 물을 제거하고 축합을 시킨다. Nylon 12는 nylon 11에 가까운 성질을 가지고 있으나, 저흡수성, 칫수안정성, 전기적성질등이 좋아 성형재료로서의 가치가 있다.²⁴ Monomer인 라우린락탐은 다음공정을 거쳐 제조된다.

라우린락탐은 카프로락탐에 비하면 중합 속도가 늦고 중합하기 어려우나, polymer의 열안정성이 우수하다. 라우린락탐은 물 존재하에서 지방족 카본산이나 인산과 병용하여 270-340℃ 중합하는 방법과 고상중합을 행하는 방법이 알려져 있다.²⁵⁻²⁹

Polymer는 고온에서 중합하여도 monomer함유량이 적고 추출공정을 경유하지 않고 용융방사하여 섬유화할 수도 있다. 지방족 polyamide인 nylon "MN" 형태의 합성법은 nylon 66과 같이 디아민디카아본산염의 가수 중합법이 보통이며 산염화물 방법이나 에스테르방법도 사용된다.

Nylon 610경우 헥사메틸렌디아민의 세바신산염을 물과 함께 가열 축중합 함으로서 얻어지며 용점은 약 220℃, nylon 66에 비하여 흡수성이 적고, 칫수 안정성및 투명성도 우수하다. 용도로서는 강모, 성형재료로서 사용된다. nylon 68은 부타디엔의 이량화된 생성물인 시클로옥타리엔을 수소첨가하여 시클로 옥탄으로 하고 이것을 산화하면 수베린산을 얻는다. 헥사메틸렌디아민의 수베린산염은 물의 침



가중합에 의해 nylon 68이 중합되며, 융점은 약 230°C 이상으로서 섬유용의 경우 7 g/de' 이상, 신도약 30%, 5% 신장의 탄성을 40 g/de' 이상으로서 산자용으로 기대된다.³⁰

2.4 방향족 Polyamide

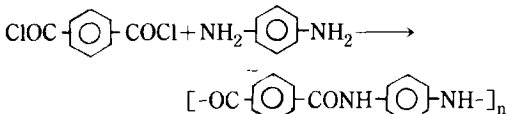
주쇄중에 방향족 구조를 도입하므로써 높은 융점, 높은 young율, 고온특성등의 지방족 polyamide에서는 얻을 수 없는 특성을 지니고 있다. 방향족 polyamide에는 amide 결합이 방향족구조에 연결된 구조를 가진 전방향족 폴리아미드와 주쇄중에 방향족구조를 가지며, amide결합내에 메틸렌 결합을 이루고있는 polyamide등 두가지 구조가 있다. 전자는 폴리-M-페닐렌 이소프탈아미드(NOMEX)가 대표적이며 후자는 폴리-M-크실렌아디프아미드(MXD-6)이나 폴리헥사 메틸렌 테레프탈 아미드(nylon 6T)가 대표적이다.

방향족 polyamide에는 고융점, 난용성이 많고 섬유화할 경우 기존의 polyamide와 비교하면 특수한 중합법과 방사법을 필요로 한다.

2.4.1 Poly-M-페닐렌

이소프탈레이트(NOMEX) 전방향족 polyamide는 계면중합법이나 저온용액 중합법에 의한 schotten-baumann 반응의 응용등에 의해 이루어 진다. 전방향족 polyamide의 융점은 약 350~500°C로서 매우높으며 P-페닐렌 결합이 많은것은 거의 용매가 없다. M-페닐렌 결합만, 혹은 M-페닐렌 결합이 많은것은 디메틸포움아미드나 디메틸아세트아미드와 같은 극성 용매에 다시 수%의 염화리튬이나 염화아연을 첨가한 용매가 알려진후 섬유나 film가공이 가능해졌다.

전방향족 polyamide중에서 폴리-m-페닐렌이소프탈아미드 섬유를 DuPont에서는 "NOMEX" brand로 상품화하고 있다.



Chemstrand도 m-페닐렌디아민, 이소프탈산, P-아미노안식향산에서 규칙성 전방향족 copolyamide섬유를 소개하고 있다.

2.4.2 Nylon 6T

폴리헥사메틸프탈아미드(nylon 6T)는 P-페닐렌 결합을 한주쇄중의 방향족 구조를 한 폴리아미드로서 융점이 370°C이다. 이러한 고융점으로 인하여 중합, 방사 공정에 어려웠으나 Cleanese의 연구에의해서 중합및 방사가공 공정이 개발되어 tire cord나 S/F로서 생산이 가능하게 되었다.

테레프탈산디클로리드와 헥사메틸렌디아민의 축합반응에 의해 합성되며 nylon-66과 같이 용융중합법에 의해 합성하는것은 불가능 하다. 고상중합반응에 의해 고중합도의 polymer를 얻을 수 있으며 질소기유하에서 기압하 250~280°C 열처리후 280°C 상압하에서 고상 중합시키는 방법이 개발되었다.³²

Polymer는 용융방사가 어려우므로 진한황산이나 초산과 같은 강산에 용해하고 습식방사법에 의해 섬유로 한다.³³ Nylon 6T섬유는 융점 370°C, 비중 1.21, 수분율 4.5% 정도이며 그림 8 및 그림 9는 각각 PET와 nylon-66의 비교강·신도 곡선및 5% 신장시 하중-온도 곡선이다.

Nylon 6T 섬유의 초기 탄성율은 그림 8에서 보는바와

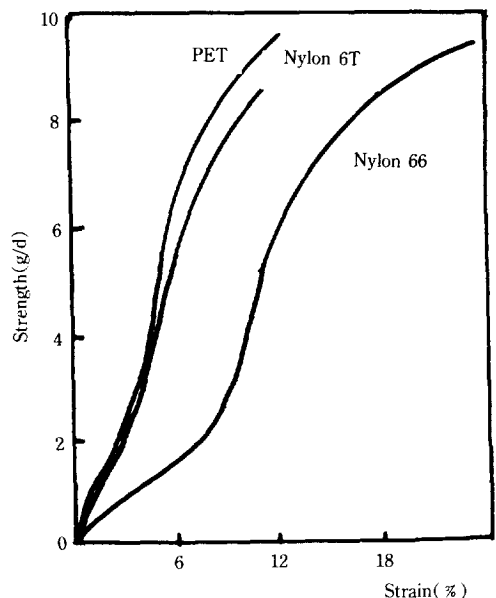


그림 8. S-S curve of nylon 6T.

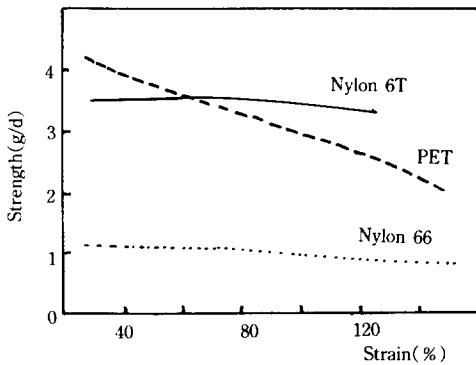


그림 9. Load-humidity curve of nylon 6T.(5% extension)

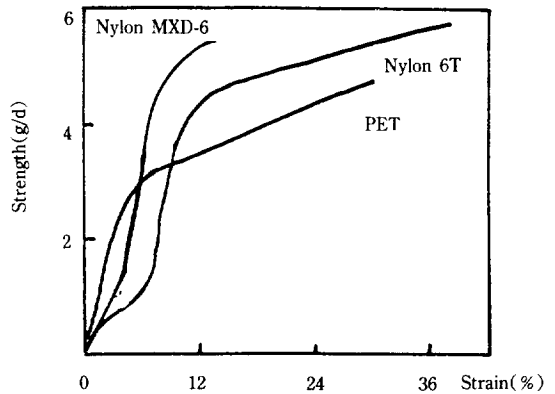


그림 10. S-S curve for MDX-6 fiber.

같이 nylon-66과 PET의 중간정도이며, 150℃(dry상태)에서 탄성율은 PET보다 양호하다. Nylon 6T는 공업용 섬유나 의류용 섬유로서의 특성을 모두갖고 있다. 역시 공업화의 문제는 원료 수급, 상용화 공정 및 cost 문제 등이 과제이다.

2.4.3 폴리-m-키실렌이리프아마이드(MXD-6)SMS

m-크실렌의 암모옥시레이션에 의해 얻는 이소프타로니트릴을 환원하면 m-크실렌디아민을 얻는다. 아디판산염은 nylon-66염과 같이 물의 존재하에서 가열 중합하므로서 MDX-6 polymer를 얻는다. nylon-66합성보다 약간분해하기 쉬우므로 중합조건은 약간제한된다.³⁴⁻³⁶ Polymer는 융점 243℃, 용융방사, 연신에 의해 섬유화 할 수 있다.

그림 10은 MXD-6섬유의 강·신도 곡선을 표시한 것이다.

MXD-6 섬유의 상온에서의 young율은 PET와 nylon-66의 중간치를 나타내며 120℃이상에서는 young율은 nylon-66보다 낮고 수분에 대하여는 민감하여 열수축율이 크다. 주쇄중에 지방족 고리구조를 갖는 polyamide주쇄중 종에 환상구조를 도입하므로서 방향족 polyamide와 같이 고융점, 고young율의 물성을 얻는 경우도 있다. Cyclobutane 구조나 복소환구조를 한것을 포함하여 많은 종류가 있으나 일부 성형재료나 섬유로서 사용하고 있으며, 섬유로서는 DuPont의 “키아나”가 유일하다.

포화 환상화합물에는 제조공정이 복잡한 것이 많고, cis-trans의 이성체가 존재하며, 그 함유량의 선택이 polyamide의 성질에 영향을 끼친다.

2.4.4 PACM-12(4-4'-디아미노사이크로헥실메탄과 데칸디카본산에서의 polyamide)

디아미노페닐메탄을 수소첨가하여 얻는 4,4'-디아미노시클로헥실메탄에는 cis-trans이성체가 있다. 낮은 trans-trans함유의 PACM과 지방족 디카본산에서 polyamide를 합성하는 것은 이미 알려져 있으나³⁹ 최근 높은 trans-trans 함유 PACM과 탄소수 8 이상의 디카본산에서 유용한 polyamide를 얻는 점이 발표되었다.⁴⁰ Trans-trans 함유

량이 적어도 70% 함유하는 PACM과 ω , ω' -데칸디카아보산을 통상의 물침가 용융중합법에 의해 제조되는 PACM-12는 용융방사하여 섬유화할 경우 저수축, wash and wear성향호, 치수안정성도 양호하다. 1968년부터 DuPont의 “키아나”는 이러한 형태의 polyamide이다. 피페라진구조를 가진 polyamide는 다른 polyamide와는 달리 수소결합을 갖는 아미드기의 수소원자를 갖지 않는다.

표 4에서 보는 바와같이 방향족디카본산과 결합한 경우 polymer가 상당히 고융점인데도 용해성이 좋고 흡습성이 양호하다.⁴³ 지방족 카본산경우 할로겐화 탄화수소나 개미산을 용매로 하여 습식혹은 건식방사가 가능하며 또 적당한 융점을 갖는 것에 대하여는 용융방사 적용이 가능하다.⁴⁴

2.4.5 기 타

Nylon의 또다른 부류로서 공중합 polyamide가 있다. 이는 성형재료 접착제, 섬유처리제 및 섬유재료로 검토되고

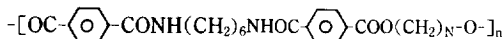
표 4. Melting Point of Piperazine Polyamide

구 조	융점 (°C)	구 조	융점 (°C)
$-N \text{ (cyclohexane ring) } -N-OC(CH_2)_4CO-$	350	$-N \text{ (2,5-dimethylpiperazine ring) } -N-OC-(CH_2)_4CO-$	290
$-N \text{ (cyclohexane ring) } -N-OC(CH_2)_8CO-$	200	$-N \text{ (2,5-dimethylpiperazine ring) } -N-OC-(CH_2)_8CO-$	160
$-N \text{ (cyclohexane ring) } -N-OC-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$	>400	$-N \text{ (2,5-dimethylpiperazine ring) } -N-OC-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$	315
$-N \text{ (2,5-dimethylpiperazine ring) } -N-OC(CH_2)_8CO-$	120	$-N \text{ (2,5-dimethylpiperazine ring) } -N-OC-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$	>400
$-N \text{ (2,5-dimethylpiperazine ring) } -N-OC-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$	>375	$-N \text{ (2,5-dimethylpiperazine ring) } -N-OC-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$	335

* cis-2,5-dimethylpiperazine, 他는 trans-2,5-dimethylpiperazine.

있다.

카프로락탐이나 nylon-66염에 다른 공중합 성분을 사용하여 polymer화하여 용융방사하거나, nylon-6 혹은 nylon-66과 블랜드하여 고수축성 및 bulk성이 큰 직물제조 및 polyamide복합사에 이용되는 공중합물에 대한 연구 발표도 있다.^{45, 46} 테레프탈산과 헥사메틸렌 디아민에서 얻는 규칙성 polyesteramide 중에는 240~250℃의 적당한 용점을 갖고, 물리적 성질은 PET와 유사한 것도 있다.⁴⁷



기타 block형이나 가교형의 공중합의 polyamide의 연구도 있으며 이중에는 탄성사로서 사용 가능한 탄성적 성질을 가진 공중합 polyamide도 연구되고 있다.

3. Nylon의 특성 및 용도

3.1 분자량

Nylon이 섬유 또는 플라스틱으로서 실용성을 유지하기 위해서는 분자량이 10,000이상이어야 한다. 그러나 분자량이 너무 커지면 가공성이 나빠지므로 보통의 nylon에서는 15,000~30,000, 중합도는 대략 150~300정도로 조절하고 있다.

3.2 용 점

용점은 결정이 용해할때의 온도로서, 플라스틱 재료의 경우 nylon, PET, PE, PP 등과 같이 결정성 재료에서는 뚜렷한 용점을 나타내나, PVC, PS, PMMA 등과 같은 비결정성 고분자 재료에서는 용점을 볼수없다. 용점의 측정법은 여러가지가 있으나 간편하게는 DSC나 가열장치가 달린 편광현미경으로 관찰하는 방법이 사용된다. 편광현미경 방법은 투과광을 사용하여 편광판에서 관찰하면 nylon의 결정상은 회계 반짝이나 서서히 온도를 올리면 어느 온도에서 결정조직이 없어지면서 급격하게 시야가 어두어 질때의 온도 범위를 용점으로 한다. 일반적으로 결정성 고분자의 용점이라고 하여도 어느한점의 온도가 아니고 어느 온도범위에 걸쳐있으며, 이러한 특성은 고분자 채의 특성과 밀접한 관계가 있으나 nylon과 같이 가지(branch)가 없는 선상고분자에서는 용해온도 범위는 좁다.

Nylon의 용점은 분자쇄중에 함유된 아미드가(-

CONH-)의 수의 비율에 관계가 있고 아미드기의 수가 감소함에 따라 용점이 낮아진다. 그러나 nylon-6과 66은 단위 중량당 함유된 아미드기 수는 같으나 nylon-66의 용점이 약 50℃가 높은 것은 수소결합, 결정구조, 아미드기의 segment거동 등의 차이에 기인된다고 한다.^{49, 50}

3.3 결정화도

밀도의 약간의 변화가 결정화도에 크게 영향을 미치므로 밀도의 측정에는 시료의 취급온도등에 세심한 주의가 필요하다. 보통사출 성형품으로 얻어지는 것의 결정화도는 10~40% 정도이나⁵¹ 결정화도에 영향을 주는 것은 금형온도이며, 금형온도가 낮을 때에는 성형품은 급냉되어 결정화도는 낮고, 금형온도가 높으면 성형품은 서냉되어 결정화도는 높아진다. 결정화도는 구정상 결정화(spherulitic crystallization)과 함께 성형품의 물성에 큰 영향을 주므로 nylon의 성형에 있어서는 금형온도의 조절이 매우 중요하다. 결정화도가 높은 것일수록 충격강도는 적어지나 여타의 물성은 모두 좋은 영향을 주고있으며 nylon의 성형상 또는 후처리에 의해 결정화도를 높이면 nylon의 성질을 충분히 살릴 수 있다.

3.4 기계적 성질

Nylon의 기계적 성질은 중합도, 결정화도 이외에 수분함유량, 온도 조건 등에 따라서도 변화하나 종류에 따라 다르다. nylon이 통상 대기중에서 사용되고 있는 상태는 거의 무수의 성형직후의 상태가 아니고 각각의 nylon이 개개의 사용상태의 평형흡수를 또는 시간과 더불어 그것에 근접하는 상태이다. 따라서 설계에 사용하는 수치로서는 대기중 평형 흡수율에서의 값이 중요하다.

Nylon-11과 12는 흡수율이 극히 적고 인장성질에 미치는 영향은 거의 무시된다. 분자량이 커질수록 파단에너지는 커지나 항복강도는 별로 변하지 않는다. 파단에너지가 큰 것은 그만큼 재료가 강인(tough)한 것을 나타내며, 가급적 분자량이 큰 재료를 사용하는 것이 좋으나 가공상의 제약이 있으므로 항상 분자량이 큰 재료를 사용할 수는 없다.

기계부품으로서 필요한 성질중에서 충격강도는 매우 중요하다. nylon의 충격강도는 다른 플라스틱과 비교하여 큰 것이 특징이다. 특히 nylon-6은 강인하고 흡수상태에서 모든 plastics중에서 강한것 중의 하나이다. 장시간 변동하는 하중하에 있는 재료는 피로(fatigue)하여 파괴를 일으킨다. 플라스틱 재료의 피로강도(장시간 반복하여 하중을 부여하여도 파괴되지 않는 최대의 응력, 보통은 10⁷회 반복하여도 파괴되지 않는 최대의 응력으로 표시한다)는 일반적으로 인장 강도의 약 30% 정도 이다. 그림 11은 중합도(여기에서는 상대점도 η_r 로 표시)가 다른 nylon-6의 피로곡선(S-N curve 또는 wohler curve라고도 함)을 표시한 것이다.

중합도가 낮은 $\eta_r=2.35$ 가 되는 강도가 가장 낮고 중합도가 높은 $\eta_r=4.5$ 가 피로강도가 가장크다. 흡수가 일어나면 피로강도는 저하한다. 이러한 점에서 반복하중이 가

표 5. Melting Temperature Range of Nylon⁴⁸

Nylon	용해온도영역 (℃)	용해영역범위 (℃)	이론적용해온도 (℃)
66	246~263	17	259
6	208~222	14	218
610	208~233	25	217

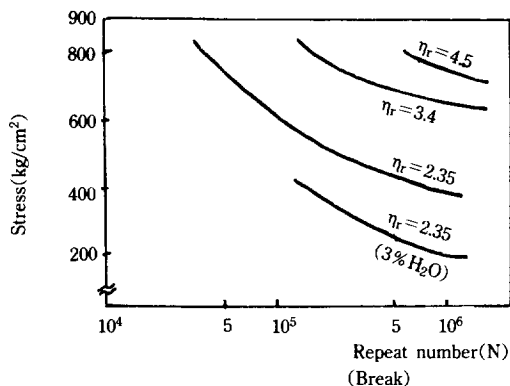


그림 11. Fatigue curve for nylon 6.

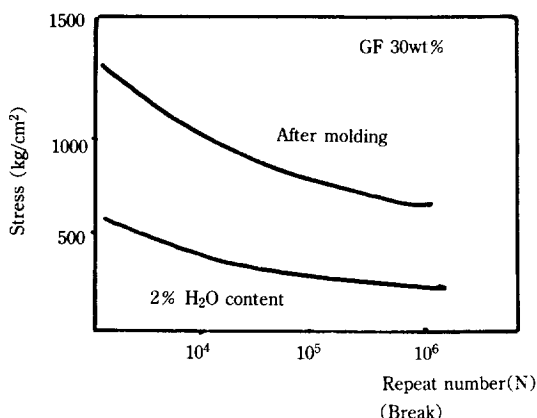


그림 12. Fatigue curve of glass fiber mixed nylon-6.

해지는 기어, 캠 등 기계부품에 사용하는 nylon은 중합도가 낮은 것보다 높은 것을 선택하는 것이 중요하다. 유리섬유를 첨가한 nylon-6에 대하여는 그림 12에서와 같이 같은 중합도를 가진 nylon-6($\eta_r = 2.35$)에 비하여 5배정도 높은 수치를 가지고 있으며, 기능재료로서 좋은 물성을 가지고 있다.

Nylon은 내마모성도 뛰어나며, 베어링, 기어 등 무윤활 상태로 사용되며, 소음이 적은 특징도 있다. 마모는 모래나 스톱입자와 같은 것에 문질러 마모되는 abrasion과 통상의 베어링 등이 움직이며 접촉하여 마모되는 wear가 있다. nylon의 abrasion 4~10정도이며 wear마모도 1 정도로 우수하다.

성형용 나이론에는 첨가제를 사용하여 윤활특성을 개량하고 있다. 보통은 MoS_2 , graphite 등의 무기물, PE, PTFE(폴리4불화에틸렌)수지 분말을 첨가하는 방법도 있다. MoS_2 는 nylon-66에는 1.5%, nylon-610에는 0.25~2.0% nylon-6에는 1.5~2.5% 첨가하면 고체윤활제 역할을 함으로서 효과가 있다는 것으로 알려지고 있다.⁵²

MoS_2 혹은 graphite의 효과는 내마모성의 향상뿐 아니

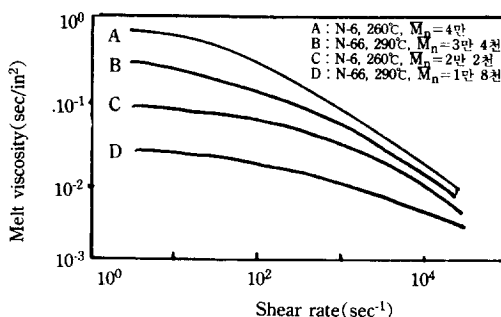


그림 13. Melt viscosity of nylon 66 and 6.

표 6. Wear Resistance

소 재	테이퍼	볼 밀
Nylon	1	1
PS	9~26	15~20
PMMA	2~5	10~20
폴리카보세이트	2~3	—
폴리아세탈	2~3	—
페놀수지	4~12	—
연 강	—	15~20

DuPont Co. "Zytel Catalogue"

라 nylon의 구경의 핵으로서 미세한 결정구조를 만들기 때문에 강성, 경도가 향상하고, 선팽창계수가 작아져 성형수축이 적어진다.⁵³

3.5 기타 물성과 가공특성

nylon은 열가소성 수지 중에서는 흡수하기 쉬운 수지이다. 만약 nylon을 흡수한 그대로 가공하면 기포, 재질열화 같은 현상을 일으킬 수 있으므로 pellet(chip)은 건조후 canning하여 흡습을 방지한다. Polymer의 용융상태의 점도는 성형가공성과 밀접한 관계가 있다. 사출성형에는 점도가 낮으면 유동성은 좋으나 flash 발생 및 형태 안정성이 나빠고 점도가 높으면 유동이 어렵고 금형의 충전이 불충분하게 될 우려가 있으며 토출량이 적어져 생산량이 저하하고 스크류의 회전에 관대한 에너지를 필요로 한다. 일반적으로 고분자 재료의 용융시의 점도는 전단속도(shear rate 1/sec)에 의존한다.

Nylon-6과 66에서는 그림 13에서와 같은 거동을 나타낸다.

보통 사출성형에서는 전단속도가 $10^3 \sim 10^4$ /sec로서 매우 높다. 결정성 polymer를 용해시키려면 결정의 융점 이상으로 가열이 필요하며, 용해열로 인하여 융점부근에서의 걸보기 비열은 대단히 커지고 그만큼 많은 열이 필요하다. nylon-6의 경우 융점에서의 걸보기 비중이 급격히 커지므로 nylon은 내마모성이 우수하므로 베어링, 부쉬 등에 많이 사용된다. 이경우 nylon을 포함한 플라스틱은 일반적으로 열

전도율이 낮으며, 고속회전, 고하중의 경우는 윤활제를 사용하여 발열을 방지하고 불필요한 두께를 피하여야 한다. 흡습, 열팽창에 의한 치수 증가가 있으므로 분할형으로 하거나 slit를 넣는 것이 좋다.

4. 맺 음 말

Nylon이 발명되어 소재로서 이용되어 온지 50여년이 지나고 있다.

지난 수십년간 각광받는 소재로서 전성기를 누렸으나, 최근 가격 상승으로 인하여 값싼 다른 소재로 점차 대체되어 가고 있는 실정이다. 섬유분야에서도 PET, nylon, acryl 등 3대 합성섬유로서 자리를 차지하였으나 값싼 원료가 및 제조 process에 있어 경쟁우위에 있는 PET가 nylon, acryl을 점차 대체하여 가고 있는 추세에 있다. 그러나 기존의 nylon 고유의 특성을 살릴수 있는 일부 분야는 지속될 것으로 보인다. 플라스틱에 있어서도 범용수지에 비하면 가격적인 문제로 인하여 생산량은 많지 않으나, 제품의 요구 성능이 높아짐에 따라 물성이 뛰어난 nylon은 점차 주목되어 새로운 nylon grade 및 가공법 등이 개발됨으로서 소비량은 신장되리라고 기대된다.

참 고 문 헌

1. Chem. Eng. News 36,1 No. 37, 52 (1958).
2. BP-995479.
3. 成佐慶外 高分子化學, 103, 105 (1983).
4. 曹逸煥 纖維便覽 583, 607 (1990).
5. D. D. Coffmann Etal, *J. Polymer Sci.*, 2, 306 (1947).
6. BP 853354 (1960).
7. BP 854223 (1960).
8. USP 2165253 (1939).
9. USP 2361717.
10. BP 67954.
11. BP 806252.
12. USP 2923699.
13. BP 833849.
14. GP 1093087.
15. 石塚由雄, 高分子, 8, 607 (1959).
16. 有機合成 化學會誌 21, NO 7, 1 (1963).
17. 特公昭 38-17095.
18. 特公昭 39-5213.
19. '93 化纖便覽, 韓國化纖協會 P414, 419.
20. K. Dachs, E. Schwarz, *Angew Chem.*, 74, 540 (1962).
21. USP 2734034.
22. BP 1022923.
23. M. Genas, *Angew. Chem.*, 74, 535 (1962).
24. U. Ri. Marl, *Kunststoff*, 55(5), 302 (1965).
25. K. Dachs, *Angew. Chem.*, 74, 540 (1962).
26. BP 867624.
27. FP 1380330.
28. FP 1401842.
29. 特公昭 42-9512.
30. Belg. P 683310.
31. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Val 17, 305.
32. 特公昭 41-11634.
33. USP-3227792.
34. Belg P 685487.
35. 特公昭 32-4149.
36. 特公昭 32-6148.
37. 特公昭 35-7596.
38. 特公昭 35-15700.
39. USP 2606924.
40. Belg P-668703 Belg P-668705.
41. 特公昭 41-21571.
42. 特公昭 40-18740.
43. V. E. Shashoua, *J. Polymer Sci.*, A. Z. 169 (1964).
44. USP 3144527.
45. BP-979195 BP-979103.
46. Belg P-681008 Belg P-681321.
47. J. L. R. Williams, et al., *J. Polymer Sci.*, 61, 353 (1962).
48. Ecochard ; *J. polymer Sci.*, 6, 610 (1951).
49. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith ; *J. Polymer Sci.*, 17, 159 (1955).
50. Y. Kinoshita ; *Makromal. Chem.*, 33, 21 (1959).
51. A. Muller, R. Pfluger ; *Plastics*, 24(263), 350 (1959).
52. USP 285537753 H. R. Jacobi ; *Kunststoffe*, 47, 234 (1957).