

Polyamide 수지

이 승 조

서 론

Polyamide(Nylon)는 분자 구조 내에 amide기 ($-NH-CO-$)를 함유하는 선상 polymer의 총칭으로서 대표적인 결정성 합성 수지이다. Polyamide의 역사는 “과학적 사실을 확립, 발견하는 것”을 목적으로 1928년 당시 정설화 되었던 H. Staudinger의 고분자설을 유기합성법으로 실증하려던 DuPont사(미국)의 W. H. Carothers로부터 시작되었다.

W. H. Carothers는 일련의 중축합 반응 중에서 냉연신이 가능한 섬유 형성성 거대 분자가 얻어짐을 발견하였고 이를 기초로 하여 1938년 미국의 DuPont사에서 공업적으로 성공 가능성이 가장 유력하다고 판단된 “polyhexamethylene adipate”의 공업화에 주력함으로써 개발에 성공하였다.

1939년에는 본격적인 생산을 시작하여 “NYLON”이라는 상품명으로 시판함으로써 합성 수지가 인류의 일상 생활에 본격적으로 도입되는 기원을 이룩하였다.

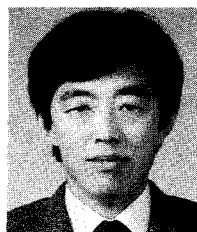
한편, polyamide 6는 polyamide 66와는 별도로 1937년 독일 IG 사의 P. Schlack이 물 존재 하에서 ϵ -caprolactam이 중합됨을 발견한 후 1942년 공업화에 성공하여 <PERLON>이라는 상품명으로 시판되었으나 기업화는 다소 늦은 2차 대전 이후에 시작되었다.

Polyamide 수지는 DuPont 사에서 공업화된 이래 50여년 동안 여러 산업 부문에 적용되어 왔으며 30

여년전까지는 주로 섬유 산업을 중심으로 급속한 발전을 이룬 반면, plastic으로의 전개는 비교적 늦게 시작되었다. 2차 대전 중 미국에서 군사용 전선 피복 재료 및 wire, 약간의 성형품 등에 적용하기 시작하여 1950년 이후에 사출품을 중심으로 한 plastic 용도에의 개발이 본격화 되었다. 그 후 plastic에 적합한 polymer 및 첨가제의 연구, 강화 plastic의 개발과 아울러 고성능 성형 기계가 개발되어 engineering plastic 및 압출 분야에 대한 응용이 활발하게 진행됨으로서 전기 전자 산업, 자동차 산업의 급성장에 크게 기여하였다.

최근에는 우주 항공 산업, 전기 전자 부품, 자동차 부품의 경량화 및 높은 내열성의 요구 등에 알맞는 aromatic polyamide와 amide bond의 일부 또는 전부가 imide bond로 치환된 polyamideimide, polyimide의 수요가 확대되고 있으며 결정성 고분자로서의 결점, 즉 칫수 안정성이 불량하고 충격에 약한 단점을 보완한 polymer alloy 수지 및 비결정성 polyamide 등이 개발 상품화 되고 있다.

본 고에서는 polyamide 수지의 합성법, 제 특성



이 승 조

1970 서울대 섬유공학과 졸업
1970 (주) 코오롱 입사
1990~(주) 코오롱 기술연구소
현재 소장

(주)코오롱 연구소 (Seung Jo Lee, Kolon Industries, Inc. R & D Center, 212, Gongdan-dong, Kumi-city 730-030, Gyung-sang bukdo, Korea)

및 응용 가공, 시장성, 최근의 기술 동향 등에 대해서 언급하고자 한다.

원료 및 제조 방법

Polyamide는 그 원료에서 볼 때 크게 다음과 같이 분류할 수 있다.

AB Type Polyamide

Cyclic lactam의 ring opening polymerization 또는 amino-carboxylic acid의 condensation polymerization에 의해 얻어진 polyamide로서 명명법은 lactam 또는 amino-carboxylic acid의 탄소수(n)로 표기한다. 예를들면 n=6인 ϵ -caprolactam인 경우 polyamide 6이라고 부른다. AB type polyamide 및 그 단량체는 Table 1과 같다.

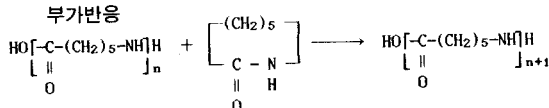
대표적인 AB type polyamide인 polyamide 6의 중합은 단량체인 ϵ -caprolactam에 적정량의 H_2O 를 가하고 반응계를 일정 온도, 압력으로 상승시킴으로서 시작된다. Caprolactam의 개환으로 개시된 반응은 개환된 lactam이 인접한 lactam 또는 분자쇄 말단과 연속적으로 축중합되어 고분자로 성장한다.¹ 중합 완료 시에도 상당량(8~10%)의 미개환 lactam 및 amide exchange reaction²으로 인한 환상 oligo-

mer가 잔존하기 때문에 최종 제품으로 사용하기 전에 반드시 이들의 제거 공정(monomer extraction)이 필요하다. 구체적인 반응식은 다음과 같다.

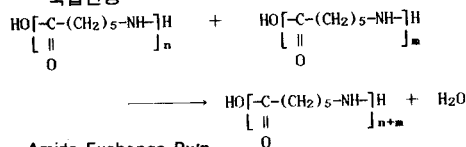
개환반응



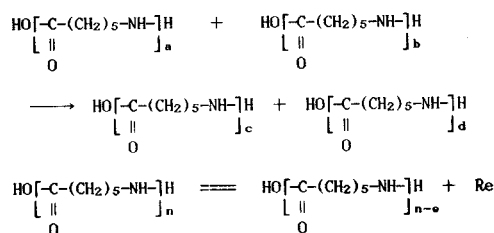
부가반응



축합반응



Amide Exchange Rx'n



Re : 환상 e량체

AABB Type Polyamide

이런 종류의 polyamide는 diamine과 diacid 또는 이들의 염의 중축합 반응에 의해 얻어지는 polyamide로서 그 명명법은, diamine의 탄소수(n)와 diacid의 탄소수(m)를 nylon 또는 polyamide에 연이어 표기함으로서 명명한다. 예를들어 n=6, m=6 일때 nylon 66또는 polyamide 66 이라고 부른다. AABB type polyamide에 사용 가능한 단량체와 그 들로부터 얻어진 대표적인 polyamide는 아래 Table 2와 같다.

이들의 중합은 고체의 석출을 방지하기 위해서 통상 수용액으로 시작하며, polymer의 용점이 높기 때문에 ϵ -caprolactam의 중합보다 반응관 내의 온도를 높일 필요가 있다. 또한 이 반응은 화학적으로 diamine과 diacid의 당량 반응³이기 때문에 이들의

Table 1. Monomers for AB Type Polyamide

No. of Carbon Atom	Lactam	Amino Acid
4	Butyrolactam Pyrrolidone	
5	Valerolactam Piperidone	5-Amino Valeric Acid
6	Caprolactam	6-Amino Caproic Acid
7	Enantholactam	7-Amino Enanthic Acid
8	Capryllactam	8-Amino Caprylic Acid
9	Pelargolactam	9-Amino Pelargonic Acid
10	Caprinolactam	10-Amino Capric Acid
11	Undecanolactam	11-Amino Undecanoic Acid
12	Lauryllactam	12-Amino Lauric Acid
13		13-Amino Tridecanoic Acid
22		22-Amino Behenoic Acid

Table 2. Monomers for AABB Type Polyamide

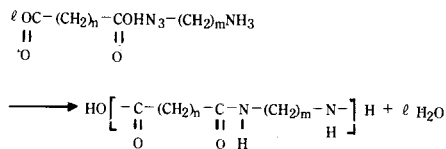
No. of Carbon Atom	Diacid	Diamine
4	Succinic Acid	Tetramethylene Diamine
5	Glutaric Acid	Pentamethylene Diamine
6	Adipic Acid	Hexamethylene Diamine
7	Pimelic Acid	Heptamethylene Diamine
8	Suberic Acid	Octamethylene Diamine
9	Azelaic Acid	Nonamethylene Diamine
10	Sebacic Acid	Decamethylene Diamine
11	Undecanedioic Acid	Undecamethylene Diamine
12	Dodecanedioic Acid	Dodecamethylene Diamine
13	Brassylic Acid	Tridecamethylene Diamine

mole ratio가 polymer의 최종 분자량에 미치는 영향은 매우 크다.⁴ 따라서 상대적으로 휘발성이 강한 diamine의 손실을 최소화하기 위해서는 반응 초기에 발생 수증기압을 15~17 atm으로 유지하고 계내의 온도를 서서히 승온시키면서 수용액을 농축해야 한다.

반응계 내의 수분율-압력-중합도와 더불어 수분율-고체 석출 온도-중합도 사이에는 일정한 관계가 성립되며 압력이 증가하면 수분율이 증가하고 따라서 고체 석출 온도는 낮아진다. 모든 중합 과정에 걸쳐서 계내의 온도는 고체 석출 온도 이상으로 유지해야 되며 이에 따라 반응계의 압력이 결정된다.

AB type polyamide 와는 달리 수용성 oligomer는 2% 이하이기 때문에 monomer extraction이 반드시 필요하지는 않다.

중축합



Aromatic Polyamide

Aromatic ring이 amide bond에 의해 결합된 poly-

amide로서 aromatic diamine과 aromatic diacid 또는 그들의 유도체로 부터 중합된 일종의 AABB type polyamide이다. Aromatic polyamide는 내열성, 난연성이 우수하고 특히 tensile strength와 modulus가 높기 때문에 기존 thermoplastic의 내열 한계를 초월하는 군수품, 우주 항공 부품에 많이 적용되고 있다.

이들은 diamine의 구조에 따라 meta-계와 para-계로 구분되며 amine group이 phenyl ring의 meta- 위치에 위치한 meta-계 aramid는 내열성 및 난연성이 특히 우수하며, para- 위치에 amine group이 위치한 para-계 aramid는 strength와 modulus가 우수한 특징이 있으며 대표적인 물성은 아래와 같다.

결합형태	Para계		Meta계
화합물명	PPTA	PPDETA	MPIA
상품명	Kevlar	HM-50	Nomex
MAKER	DuPont	Teijin	DuPont
밀도(g/cm ³)	1.44	1.39	1.38
인장강도(Kg/mm ²)	285	310	70
인장 M.D(Kg/mm ²)	6000	7100	800
파단신도(%)	3.8	4.4	38
LOI(%)	28	25	31
용점(°C)	>540	>500	430
내열성(°C)	59	75	88
200°C×1000hr			
	tire, belt, rope		filter
용도	gasket, FRP, FRTP,		소방복
	FRC 방탄복		절연재

일반적 성질

Polyamide는 결정성 고분자로서 용융 영역이 좁고, 유리전이온도(glass transition temperature) 이상에서도 강도를 유지하는 등 물리적·기계적 성질(Table 3 참조)이 이들 polymer의 결정화도(전질량에 대해 결정 영역이 차지하는 부분)에 의해서 많은 영향을 받는다.⁵ Polyamide는 polymer chain의 선형 특성, 분자쇄 상호간의 수소 결합, 적당한 분자량

등으로 인해 결정화가 매우 용이하며 결정화도는 quenching 또는 annealing과 같은 열처리에 따라서 달라지지만 연신 과정을 거친 제품은 약 50% 정도 이고 사출 성형품에서는 약 25%~40% 정도이다. Polyamide의 결정은 최대의 수소 결합이 가능한 chain 방향과 수소 결합에 의한 interchain 방향으로 folded polymer chain이 나란히 정렬해서 단분자 두께의 sheet를 형성하고 이들 sheet 들이 쌓여서

crystallites로 성장함으로써 이루어진다.⁶ 이 crystallites는 매우 작으나 ribbon 형태로 성장해서 직경 50 μ m 정도의 spherulites를 형성한다.⁷ 그래서 polyamide는 불규칙적이거나 수소 결합을 갖는 무정형 영역에 의해 연결된 high-melting, strong and rigid crystallinity units로 구성된다⁸(Fig. 1).

일반적으로 polymer 결정의 용융은 특정 온도 범위를 갖는데 이는 polymer chain의 특성, 결정의 형

Table 3. Mechanical Properties of Polyamides

		나일론-6		나일론-66		나일론-12		나일론-11
단 위		Standard	30% G/F강화	Standard	30% G/F강화	Standard	30% G/F강화	Standard
비 중	—	1.14	1.36	1.14	1.37	1.02	1.23	1.04
용 점	℃	220	220	260	260	178	178	187
인장강도	Kg/cm ²	740	1600	800	1700	500	1220	500
파단신도	%	200	5	60	5	300	5	300
굴곡탄성율	Kg/cm ²	2.6 $\times 10^4$	7.5 $\times 10^4$	3.0 $\times 10^4$	8.0 $\times 10^4$	1.4 $\times 10^4$	6 $\times 10^4$	1.0 $\times 10^4$
충격강도 (Izod, Notch)	Kg cm/cm	5.6	11.0	4.0	8.0	5	10	4
경 도	R scale	R114	R120	R118	R121	R106	R119	R108
열변형온도 (18.6Kg/cm ²)	℃	63	190	70	240	50	168	55
흡 수 율 (24hr, 1/8")	%	1.8	1.2	1.3	1.0	0.25	0.17	0.3
성형수축율	%	0.6~1.6	0.4	0.8~1.5	0.5	0.3~1.5	0.3	1.2

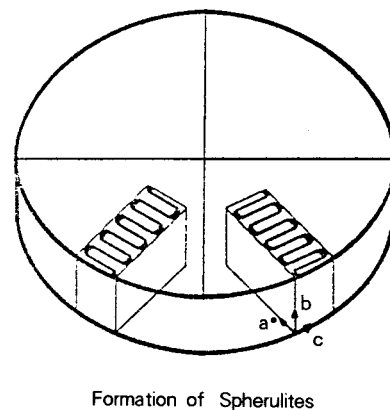
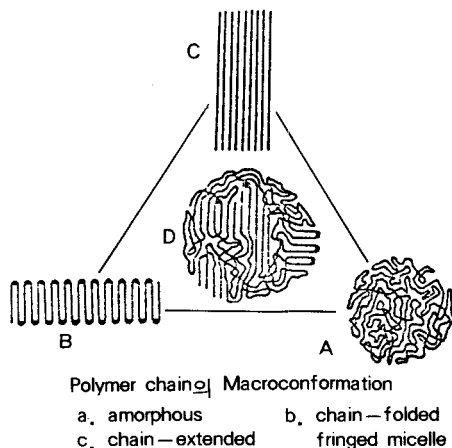


Fig. 1. Crystalline morphology of polyamide.

태 등과 매우 밀접한 관계에 있으며 polyamide와 같은 선상 고분자에서는 결정의 용융 온도 범위가 매우 좁다. 또한 Fig. 2에 나타난 것과 같은 melting point의 차이는 분자쇄 상호간의 수소 결합능 (hydrogen bonding ability)에 기인한 것으로 main chain에 대한 amide group이 교호로 배열된 AABB type polyamide의 melting point⁹가 amide group이 chain의 한 방향으로 배열된 AB type polyamide 보다 높으며 이와 유사한 효과는 repeating unit의 탄소수가 홀수인 경우에서도 나타난다.

Polyamide는 main chain 내에 친수성이 강한 amide group이 존재하기 때문에 타 polymer에 비해 흡습성이 매우 큰 polymer이다. Polymer의 흡습은 amide-amide 수소 결합이 amide-water 수소 결합으로 치환됨으로서 이루어지고 전체 amide group의 농도에 많은 영향을 받는다.

흡습된 수분은 가소제와 같은 역할을 하기 때문에 제반 물성이 흡습의 정도에 따라 많은 차이를 나타낸다¹⁰(Table 4).

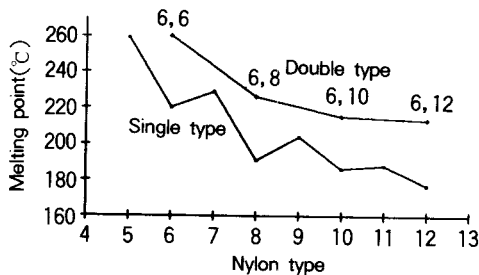


Fig. 2. Melt temperature of polyamide.

Table 4. Amide 농도에 따른 흡습율의 변화

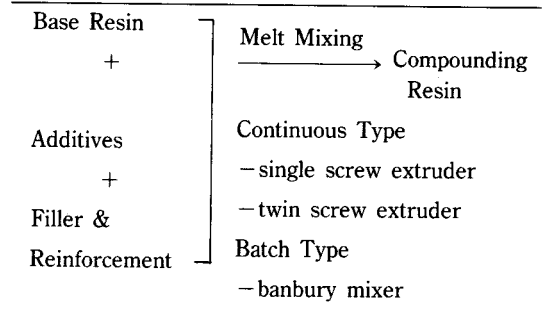
Polyamide	H ₂ O Absorption, 24hr (ASTM D570)	% Amide
Nylon 6	1.3~1.9	38
Nylon 66	1.0~1.3	38
Nylon 69	0.5	32
Nylon 612	0.4	28
Nylon 12	0.25~0.3	22

가공 및 응용

Polyamide 수지는 우수한 가공성 및 강인성으로 인해 섬유 및 textile 분야에 널리 사용되고 있으며 중합 기술 및 응용 가공 기술의 발달과 더불어 사출 성형, 압출 성형, 접착제, 잉크 등 다양한 분야에 적용되어왔다.

현재에는 polyamide 수지 자체의 우수한 성질에 여러 종류의 기능성 첨가제를 적절히 첨가하는 modification 기술의 발달로 인해 금속의 대체 재료로서 새로운 용도가 개척되기 시작하여 자동차 부품, 전기 전자 재료, 기타 기계 부품용 재료로 활발하게 응용되고 있다. 특히 1970년대 이후에는 modification 기술의 연구가 급속히 진행되고 있으며, 유리 섬유 등을 첨가하여 강도를 증가시키고, 난연제를 첨가하여 난연성을 부여하는 기술과 내열성, 내충격성, 내후성 등을 부여하는 compounding(복합화) 기술이 크게 각광을 받고 있다. polyamide 수지의 복합화 공정을 간략하게 도식화 하면 다음과 같다.

Polyamide 수지의 복합화 공정



다음은 modification 기술과 가공 기술에 대해서 언급하고자 한다.

Additives

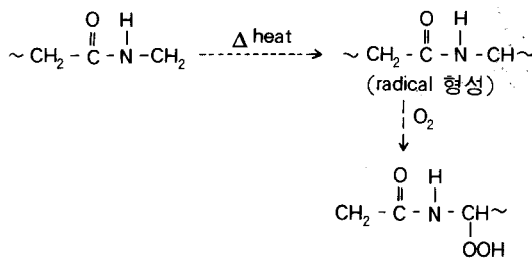
Heat Stabilizer : Polyamide는 고온에서 공기와 접촉시 쉽게 산화되는 특성으로 인해 제품이 변색되거나 기계적 물성이 급격히 감소하는 특성이 있다. 이러한 산화는 Table 5와 같이 amide group에 인접한 α -hydrogen의 산화에 의해 radical의 형성되고 연이어 oxygen atom과 반응하여 hydroperoxide화합

물의 생성을 유발함으로써 진행된다.^{11,12} Hydroperoxide 화합물은 반응성이 매우 높으며 chain reaction에 의해 새로운 radical을 형성하거나 분해되어 chain scission을 유도한다.

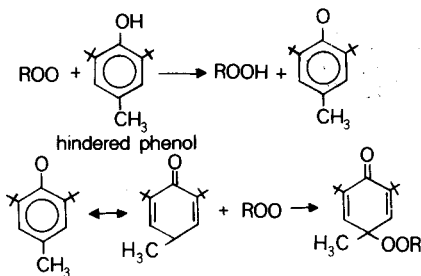
이와 같은 산화 반응 결과 chromophore가 형성되어 변색이 되거나, 분자량의 감소로 인해 기계적 물성이 크게 떨어지게 된다.

Polyamide의 산화를 방지하기 위해서 radical scavenger 또는 hydroperoxide 화합물을 분해시켜 안정한 화합물로 변화시키는 heat stabilizer를 첨가하는데, hindered phenol계 화합물, phosphite계 화합

Table 5. Polyamide의 Thermal Degradation



a. Radical Scavenger -- primary antioxidant



b. Hydroperoxide decomposer -- secondary antioxidant

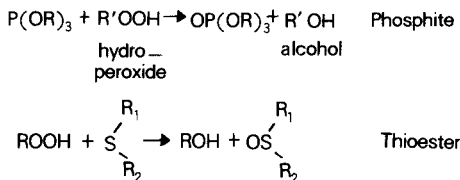


Fig. 3. Heat stabilizer의 작용 mechanism.

물, secondary amine계 화합물, metallic halide 등이 그 대표적인 예이며 내열 mechanism^{13,14}은 Fig.3과 같다.

Lubricants : Polyamide 수지에 사용되는 lubricants로서는 fatty compound, polyamide와 상용성이 있는 부분으로 이루어진 화합물들로서 ethylene-bis-stearamide, stearic derivatives, silicone 화합물 등이 있으며 이들을 첨가함으로써 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.

- injection screw 및 extruder 내에서의 feeding 성 증진
- mold 내에서 수지의 흐름성 증진
- mold에서의 이형성 증진

Flame Retardant : Plastic이 전기, 전자 부품 및 자동차 부품 등에 사용되기 위해서는 여러가지 특성이 요구되는데 그 중에서도 난연성은 매우 중요한 특성 중의 하나이다. 난연성에 대한 규제는 전세계적으로 각 국가의 표준공업 규격에 포함되어 엄격한 규제 대상이 되고 있다.

Plastic은 heating, decomposition, ignition, flame spread의 과정(Fig.4)을 거쳐 연소하게 되며 이러한 과정에서 난연제의 reaction mode는 다음과 같이 정리할 수 있다(Table 6).

Polyamide의 난연제로는 halogen atom을 포함하는 화합물, 인계 화합물, 질소계 화합물이 널리 사용된다. 특히 halogen계 화합물을 사용할 때에는 antimony oxide 화합물을 동시에 첨가하는 방법이 일반적인데 이와 같이 halogen/antimony 화합물은 연소시 서로 상승 효과에 의해 난연성을 증진시킨다.

Filler and Reinforcement : Mineral filler가 최초로 polyamide와 복합화된 것은 cost 절감 측면이었으나 점차 기계적 강도, 내열성, 치수 안정성을 향상시키는 reinforcing 기능으로 인해 많은 부분에 응용되는 복합 소재로 개발되었다. Reinforcer, filler의 효율을 높이기 위해서는 reinforcing agent와 polyamide matrix의 계면 접착력이 우수하여야 한다. 계면 접착력 증진의 방법으로 대표적인 것은 coup-

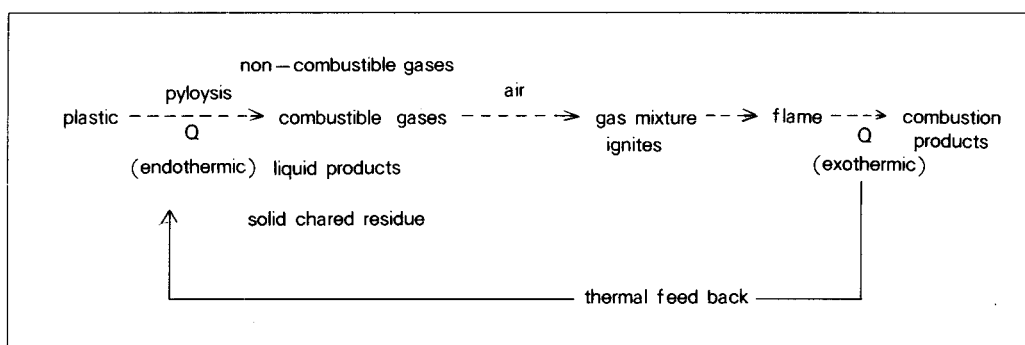


Fig. 4. Plastic의 연소 과정.

ling agent를 reinforcing에 표면 처리 하여 polyamide matrix와 화학적 결합을 유도하는 것으로 이와 같은 기능을 하는 coupling agent로는 silane계, titanate계 화합물이 대표적이다. Filler 또는 reinforcement로는 talc, kaoline, calcium carbonate, mica, wollastonite 등의 mineral filler와 glass fiber, carbon fiber 등의 무기 fiber 등이 있으며, 이들의 첨가에 따른 polyamide의 물성 변화는 다음 Table 7과 같다.

Injection Molding

Polymerization 또는 compounding 공정을 거친

Table 6. Reaction Mode of Flame Retardent

◎ Physical Action
• Cooling → Endothermic Process 유도
• Protective Layer 형성 → Flame Spread 방지
• Dilution → 불활성 기체의 발생 (H_2O , CO_2 등)
◎ Chemical Action
• Radical Mechanism 방해

polymer는 사출 성형에 의해 실제 제품을 얻을 수 있다. 일반적으로 polyamide 사출 성형품의 특성은 원재료의 특성, 사출 성형기, 금형, 성형 조건에 따라 매우 미묘하게 좌우된다. 다음은 사출 성형에 있어서의 설비 및 성형 기술에 대하여 비교적 간단하게 언급하고자 한다.

성형 장치: 사출 성형은 용융 상태의 고분자 물질을 일정한 형태를 갖는 금형 내에 가압 주입하여 임의 형상의 제품으로 성형하는 공정을 말하며 다음과 같은 cycle로 이루어져 있다.

수지 공급 → 용 용 → 사 출 → 냉 각
(Feeding) (Melting) (Injection) (Cooling)
→ 형 개 → 제품 이형 → 형 폐
(Mold open) (Mold release) (Mold close)

사출 성형기는 plunger type으로부터 기능성이 우수한 screw type로 발달되어 왔으며 현재에는 수지의 가소화 및 혼련이 용이하고, 압력 손실이 비교적

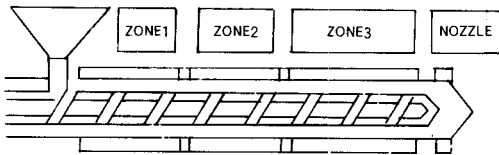
Table 7. Key Properties of Reinforced Polyamide 66

Property	Unit	Base Resin	40% Kalolin	50% Mica	43% Glass Fiber
인 장 강 도	Kg/cm ²	850	1000	980	2100
신 도	%	80	9	3.5	3.0
굴곡탄성율	Kg/cm ²	28000	61500	133000	112000
열변형온도(264 psi)	℃	90	193	229	252
Filler Type	—	—	sphere	flake	fiber

적은 screw type이 널리 사용되고 있다. Screw는 크게 feeding zone, melting zone, metering zone으로 구분되며 수지의 용융 잠열, 용융 점도에 따라 모양 및 각 zone의 길이를 적절하게 조절하여야 한다. 일반적으로 polyamide용 screw는 L/D가 25에서 27, 압축비가 3에서 4인 것이 많이 사용된다.

사출 성형 기술: 사출 성형시 제품의 품질은 원재료특성 및 성형 장치의 특성에 일차적으로 좌우되지만 최고의 물성을 얻기 위해서는 성형 조건을 최적화하는 것이 필요하다.

1) 사출 온도(Cylinder 온도): 수지는 cylinder 내에서 heater에 의한 가열 및 screw와 cylinder 벽과의 전단력에 의하여 용융된다. 성형 공정 중 cylinder에서의 과정은 수지의 원활한 공급, 용융, 적절한 점도의 조정이라고 할 수 있다. 이러한 과정을 위해서는 각 부분에서 적절한 온도의 조정이 필요하다. Cylinder 온도는 수지 및 제품의 특성에 따라서 조절되어야 하는데, 일반적으로 nylon 수지의 cylinder 온도 설정은 다음 그림과 같다.



	Nylon 66	Nylon 6
Zone 1	250~280℃	220~240℃
Zone 2	250~290℃	230~250℃
Zone 3	270~300℃	240~270℃
Nozzle	280~290℃	240~250℃

즉 feeding zone으로 부터 melting zone으로 갈수록 온도 구배를 높게 하며 nozzle 온도는 melting zone에 비해 약 10℃ 정도 낮게 설정한다.

Feeding zone의 온도가 적절하지 못하면 수지가 sliding 되거나 bridge 현상이 발생하여 원활한 공급이 어려우며, melting zone의 온도가 너무 낮으면 수지의 균일한 용융이 어렵고 유동성이 감소하여 제

품의 물성 취하를 유발한다. 또한 melting zone의 온도가 너무 높으면 수지의 열화, 분해를 촉진하여 제품의 물성을 감소시키거나 제품 표면에 은조 현상 등을 초래한다.

2) 금형 온도(Mold Temperature): 금형 온도는 제품의 치수, 표면 특성, 결정화도, 생산성(cycle time) 등과 매우 관련이 깊다. 금형 온도가 낮으면 고화 속도의 증가로 생산성은 증가하지만 수지의 유동성을 감소시키며, 외관이 좋지 않으며 결정화도가 감소되는 점이 있다. Nylon 수지는 결정성 수지로 금형 온도에 따라 결정화도 및 제품의 치수 등에 큰 영향을 받는다. 또한 금형 부위별 금형 온도가 불균일하거나 제품의 두께가 불규칙하면 제품의 휨을 발생시킬 수 있으므로 이러한 점을 특히 유의하여야 한다.

일반적으로 nylon 수지의 금형온도는 40~90℃ 정도로 설정한다.

특히 glass fiber 또는 mineral 충전된 nylon 수지의 제품의 표면 특성 및 물성을 향상시키기 위해서는 금형 온도를 높여주는 것이 바람직하다.

3) 사출 압력: 용융 수지는 사출압에 의하여 금형의 cavity내에 투입되는데 Sprue, Runner, Gate 등의 좁은 유로를 통하여 흐르면서 상당량의 압력이 손실된다. 통상 cavity 내에 전달되는 압력은 수지 종류에 따라 약간씩 다른데 성형품의 투영 면적당 300~500 Kg/cm² 정도가 요구되며, 이러한 압력에 전달 수 있는 금형 지지 압력, 즉 형체력이 필요하다. Nylon 수지의 사출 압력은 통상 700~1300 Kg/cm² 정도가 요구된다. 사출압이 충분하지 않으면 미 충전, sink, void 등의 현상이 발생할 수 있으며, 사출압이 높으면 overpacking에 의하여 flash가 발생하거나, 잔류 응력이 증가하여 배향도에 따른 가로 방향 강도 취하의 원인이 되며 금형에 무리를 줄 수 있다.

4) 보압: 용융 상태의 수지는 냉각되면서 냉각 및 결정화에 의한 15~25%의 체적 감소가 발생하므로 적당한 압력을 작용시켜서 체적의 변화를 보상해야 한다. 보압은 1차 사출압의 30~80% 정도로 설정하는데 성형품의 모양 품질에 따라 적당한 압력으로

조정하여야 한다. 보압의 경우도 적당하지 않을 경우 사출압의 경우와 같은 현상을 초래할 수 있다.

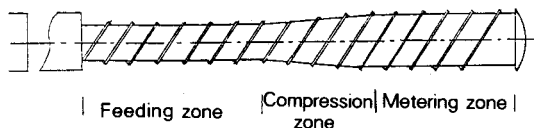
5) 사출 시간 및 속도: 충전 시간은 사출 속도를 결정하는 변수가 된다. 일반적으로 사출 속도를 증가시키면 전체적으로 균일한 온도를 유지할 수 있어서 제품 부위간 물성 차이가 적어지고 weld부의 접합 강도가 향상되며 cycle time을 줄일 수 있다. 그러나, 사출 속도가 과도할 경우 air vent가 불량한 구조에서는 단일 압축에 의한 burning 현상이 발생할 수 있고 수지내 휘발분의 vent가 곤란하여 void가 생성되거나 gate 형상에 따라서는 jetting 현상이 발생할 수도 있다.

반면 사출 속도가 너무 느리면 두께가 얇은 부분의 수지가 냉각되어 흐름성이 저하되고 사출압이 급격히 떨어져 미성형이 발생한다. 이와 같이 사출 속도에 따라서 여러가지 현상을 야기할 수 있으므로 제품 특성에 맞는 적절한 속도 조정이 필요하다.

Extrusion Molding

압출 성형은 사출 성형과 함께 polymer의 대표적인 가공 방법으로 film, sheet, monofilament, pipe 등의 성형에 많이 사용된다.

1) 성형 장치: 압출 성형 장치는 압출기, die, 냉각 장치, 인취 장치, 권취 및 절단 장치로 구성되며 single-screw extruder가 일반적으로 많이 사용된다. Polyamide의 압출은 토출량, 토출시의 안정성, 성형품의 품질에 따라 압출 장치 및 조건을 적절하게 조절하여야 하며 특히 압출기의 screw 형상에 의해 다양한 특성의 성형품이 제조된다. Screw 형상은 다음 그림과 같이 feed zone, compression zone, metering zone로 구성되어 있다.



Polyamide는 용융 영역이 좁고, 고체 상태에서 용융 상태까지의 부피 변화가 매우 크기 때문에

polyamide용 압출기의 screw 형상은 full-flight형이 가장 적합하지만 충분한 mixing 효율을 얻기 위해 dulmage형, unimelt형, 등의 torpedo형 screw를 사용하기도 한다.

Full-flight 형을 사용하더라도 L/D, 압축 zone의 위치, 압축비, screw 홈깊이 등에 의해 압출 특성이 달라지기 때문에 세심한 주의를 요한다. 일반적으로 L/D는 22~25 이상, 압축 zone은 screw의 중앙부에 설치하고, 공급 zone과 계량 zone의 길이는 거의 비슷하게 하며, 압축비는 3.5~4.0 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

2) 성형 조건: 압출 성형 조건은 압출기의 종류 (screw 형상), 성형품의 요구 특성 등에 따라 다르며, 최적 성형 조건을 선택하는 것이 바람직하다. Cylinder 온도 설정은 각 zone에 따라 변화시킬 필요가 있으며, 기본적으로 다음과 같은 사항을 고려하여 설정하여야 한다.

a. 공급 zone은 pellet의 feeding성을 향상시키기 위해서 저온으로 유지하고 압축 zone으로 이동되는 시점에서 degasing 향상을 위해 polymer를 반 용융 상태로 한다. 따라서 공급 zone의 온도는 polymer의 용점 전후로 설정하는 것이 좋다.

b. 압축 zone에서 충분한 mixing이 이루어져 전단 발열이 발생한다. 이 zone에서 polymer를 완전히 용융시켜야 한다. 그래서 이 압축 zone에서는 polymer의 용점 보다 10~30°C 정도 높게 설정하는 것이 좋다.

c. 계량 zone은 안정된 토출량을 얻기 위한 zone으로 polymer의 각 부분의 온도를 균일하게 해야 한다. 따라서 이 zone에서도 polymer 용점 보다 10~30°C 정도 높은 온도 설정이 좋다.

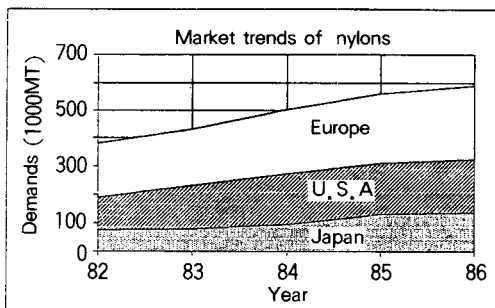
d. Die 온도는 토출시의 성형 안정성을 고려해서 계량 zone보다 약간 낮은 경우가 많다. 상기와 같이 polyamide의 압출 조건은 다르지만, 일반적인 압출 온도 조건(cylinder 설정 온도)은 다음 도표와 같다.

	Nylon 6		Nylon 66
	중점도	고점도	중점도
공 급 부	200~230	200~230	230~260
Cylinder 압 축 부	240~260	200~270	270~290
계 량 부	240~260	250~270	270~290
Die	230~250	240~260	270~290

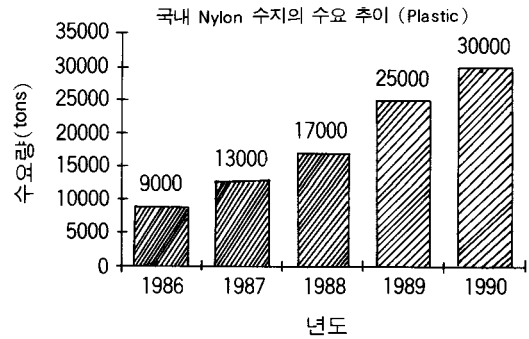
수요 동향

1986년 nylon 수지의 수요 규모는 미국 지역이 190,000 tons, 서유럽 지역이 270,000 tons, 일본/아시아지역이 140,000 tons 규모로 전년에 비해 약 6~10%의 신장을 나타낸다. 특히 서유럽 지역에서는 enpla에 있어 nylon 수지에 대한 관심도가 높아 용도 개발 및 기술 개발에 있어 전세계를 선행하고 있다. 미국 지역은 nylon 66이 압도적으로 사용되는 반면, 일본/아시아 지역에서는 nylon 6 resin의 수요가 nylon 66의 수요를 다소 앞지른다. 서유럽 지역은 nylon 66 및 nylon 6의 사용 비율이 일본/아시아 및 미국 지역의 중간 수준으로, 그 사용량이 비슷하나, 최근에는 nylon 66에 대한 사용이 증대하고 있다.

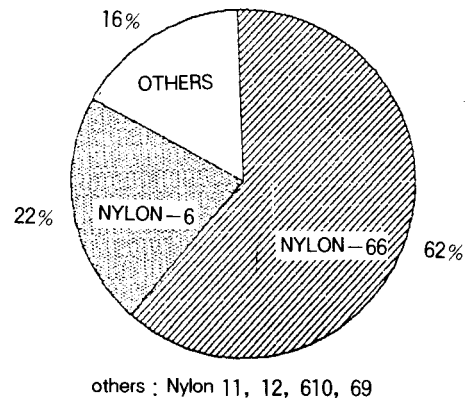
세계 각국의 폴리아미드 수지의 최근 수요량 추이를 도식화 하면 다음 그림과 같다.



세계 전체 시장에서 nylon type 별 수요 구성 비율은 nylon 66이 약 62%, nylon 6가 약 22% 기타 nylon 11, 12, 610, 69 등이 약 15%를 차지하고 있다.



또한 용도별 응용 부분은 도식화 하면 다음 그림과 같으며 자동차용 재료도 약 30% 이상을 차지하고 있음을 알 수 있다.



기술 개발 동향

시장 동향에서 언급한 바와 같이 nylon resin은 금후에도 순조로운 성장세를 보이며, 다양한 용도의 전개가 기대된다.

Nylon resin의 향후 기술 개발 동향은 기존 nylon에 비해 주로 고강도 및 고내열성을 갖는 신물질 개발에 역점을 두고 있으며 새로운 monomer의 개발또는 copolymer의 합성 및 다른 polymer와의 blend에 의해 우수한 물성을 갖는 물질을 개발하고 있다.

Nylon resin의 기술 동향에 대하여 최근 화제를 중심으로 신규 재료 개발의 측면에서 언급하고자 한

다.

Nylon MXD 6

Nylon MXD 6는 일본에서 생산하고 있는 nylon으로 분자쇄 가운데 방향족 화합물을 포함하는 화학구조 (*m*-xylene diamine 및 adipic acid 중합체)로 구성되는 것으로, Mitsubishi Gas Chem.사가 개발하여 생산하고 있는 결정성 수지로 「RENY」라는 상품명으로 판매되고 있다.

MXD 6 수지의 특징을 표기하면 다음과 같다.

- i) 광범위한 온도 범위에서 강도, 강성이 높다.
- ii) 하중에 의한 열변형 온도가 높고, 열팽창 계수가 합금과 유사한 정도로 작다.
- iii) 기존 nylon resin에 비해 흡수율이 낮고, 흡수시 치수 변화, 기계적 강도 저하가 낮다.
- iv) 성형성이 우수하고, 성형 수축율 및 뒤틀림이 작아, 정밀 성형에 적합하다.
- v) 도장성이 좋고, 특히 on-line 도장이 가능하다.

주로 glass fiber 강화 grade가 시장 개발이 행하여지고 있으며, 상술한 독특한 성질을 활용하여, 각종 공업 용도에 사용되고 있다.

비결정 Nylon

대부분 nylon 수지는 결정성 고분자로 다소 brittle한 특성이 있다. 이러한 문제를 개량하고자 각종의 polymer alloy가 검토되고 있다. 최근에는 일부 방향족 화합물을 포함하는 비결정 수지로서 위의 문제점을 개량하고 있는데, 삼통화섬(주), Dupont 사에서는 개발, 판매하고 있다.

비결정 nylon 수지의 특징은 다음과 같다.

- i) 하중에 의한 열변형 온도가 기존 nylon에 비해 우수하며, 하중 의존성이 작다.
- ii) 치수 안정성이 우수하다.
- iii) 다른 nylon에 비해 흡수성이 적고, 흡수시 물성의 변화가 작다.
- iv) gas barrier성이 매우 우수하다.

위와 같은 특성을 활용하여 현재 시장 개발이 활발하게 추진되고 있다.

Nylon 4,6

Nylon 4,6는 고융점을 갖는 고결정성 polymer로

최근 매우 흥미로운 소재로 각광받고 있다. 그러나 개발 초기에는 중합도가 낮고 암갈색의 생성물로 인해 그 활용이 제한되었는데, 최근 화란의 DSM사가 위와같은 문제점을 해결하여 공업화에 성공하였다.

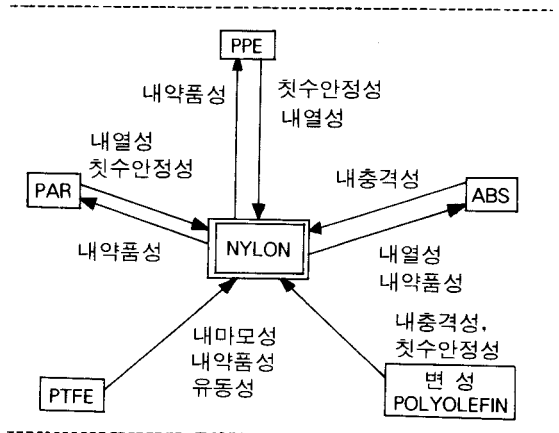
Nylon 4,6의 특징은 다음과 같다.

- i) 내열성이 매우 우수하다.
 - 비강화 grade의 열변형 온도: 150°C ↑
 - G/F 강화 grade의 열변형 온도: 150°C ↑
- ii) 광범위한 온도 범위에서 강성이 높다.
- iii) 내충격성 및 내 creep성이 우수하다.
- iv) 결정화 속도가 매우 빠르다.
- v) 내약품성이 우수하다.
- vi) 도장성이 양호하다.

Nylon계 Polymer Alloy

최근 플라스틱 재료 부문에서 각광을 받는 분야로 2종 이상의 polymer를 혼합하여 새로운 특성을 창출하는 polymer alloy 기술이 활발하게 연구·진행되고 있다. 일반적으로 nylon resin은 우수한 강인성, 내약품성, 내열성, 내마모성을 보유하는 반면, 수분 흡수율이 높고, 저온에서 충격 강도가 매우 낮은 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하여 보다 우수한 특성을 갖는 resin을 제조하기 위해 polymer alloy 기술이 적용되어, 여러 종류의 nylon계 alloy resin이 개발, 상품화 되고있다.

Polymer alloy 기술에 의해 개발 또는 상품화 되고있는 nylon계 alloy resin의 특성 및 물성 개량 관계를 도식화 하면 다음 그림과 같다.



참 고 문 헌

1. 福本 修 "Polyamide 樹脂 Handbook", 日刊工業新聞社, p53 (1987).
2. P. Schlack, *Textilindustrie*, **65**, 1052 (1963).
3. N. Ogata, *Makromol. Chem.*, **43**, 117 (1961).
4. P. L. Ku, *Adv. Poly. Tech.*, **6**, 267 (1986).
5. Alfred Muller and Richard Pfluger, *Plastics*, Sep, 350 (1959)
6. H. Mitomo, *Polymer*, **29**, 1635 (1988).
7. H. Mitomo, *J. Poly. Sci., Poly. Phys.*, **26**, 467 (1988).
8. B. B. Burnett and W. F. McDevit, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1101 (1957).
9. C. W. Bunn and E. V. Garner, *Proc. Roy. Soc.*, **A189**, 39 (1957).
10. M. T. Hahn, R. W. Hertzberg, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polymer*, **27**, 1885 (1986).
11. W. H. Sharkey and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2**, 1728 (1960).
12. B. F. Sagar, *J. Chem. Soc. B*, 1047 (1967).
13. J. Pospisil et al., *J. Polym. Sci., Symposium* No. 40, 209 (1973).
14. J. Koch, *Angew. Macromol. Chem.*, **20**, 21 (1971).