

엔지니어링 플라스틱(제3보)

Engineering Plastics. Ⅲ

崔吉潑* · 崔三權*

Ⅲ. 각종 엔지니어링 플라스틱의 제조방법, 성질 및 용도(제 2 보에서 계속)

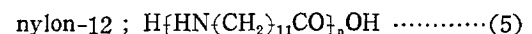
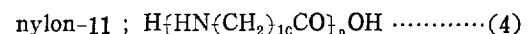
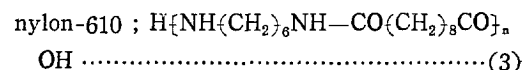
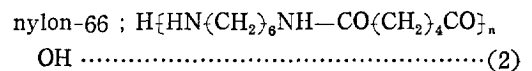
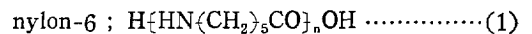
5. Nylons

아미드결합(amide linkage), $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$,을 갖는 축중합 중합체를 통상 nylon이라고 한다. nylon은 Gabriel과 Maass에 의하여 처음 연구되었으나¹⁾ 본격적인 연구는 약 30년이 지난 1929년에 미국 du Pont사의 Carothers에 의하여 이루어졌다. 그 결과 1936년에는 락탐(lactam) 화합물을 개환중합(ring-opening polymerization)하여 nylon-6를 비롯한 nylon-7, nylon-8, nylon-9, nylon-11등을 제조하는 방법에 대한 특허가 발표되었고²⁾ 이어서 1938년에는 디아민과 디카르복시산을 축중합시켜 nylon-610, nylon-310 nylon-510등을 합성한 연구 결과가 보고되었다.³⁾ nylon이 최초로 상업적으로 생산되기 시작한 것은 1939년 12월 미국 du Pont사에 의해서 이며 1940년 5월에 nylon으로 만든 양말이 시장에 출현하되로서 nylon이 섬유로 이용되기 시작하였다.

nylon은 아미드결합의 secondary force에 의한 분자간 수소결합을 형성하기 때문에 결정성 고분자이다. 수소결합력은 아미드결합 사이의 탄

소수에 의해 영향을 받기 때문에 nylon의 구조에 따라 물리적, 화학적 성질이 다르다⁴⁾. nylon은 일반적으로 인장강도, 충격강도, toughness가 크고 내마모성, 내약품성, stiffness 및 전기적 성질이 우수할 뿐만 아니라 마찰계수가 적어 좋은 엔지니어링 플라스틱 재료이다.

nylon이 엔지니어링 플라스틱 수지로 이용되기 시작한 것은 1941년경으로서 미국에서는 nylon-66을 유럽에서는 nylon-6를 각기 사용하기 시작하였다. 그후 nylon은 electrical connectors, bearing, gears, tubes, sports equipments등 광범위한 분야에서 그 수요가 급격히 증가해 왔는데 1980년도에는 미국에서만 158M/ton이 소요 되어 전체 엔지니어링 플라스틱 수지 소요량의 38%를 차지하였다⁵⁾. 많은 종류의 nylon 중에서 엔지니어링 플라스틱으로 이용되는 것은 별로 많지 않으며 nylon-6, nylon-66, nylon-610, nylon-11 및 nylon-12등이 주로 이용되는데 그 구조는 식 (1)~(5)와 같다.



이들 중에서 가장 많이 이용되는 것은 nylon-6와 nylon-66으로서 nylon 엔지니어링 플라스틱 수

*韓國科學技術院 化學科(Kil-Yeong Choi and Sam-Kwon Choi, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O. Box 150, Chongyangni, Seoul, 131, Korea.)

지의 대부분을 차지한다. 그러나 powder processing 등 특수분야에서는 nylon-11 등이 이용된다. 또한 여러종류의 nylon을 다양한 비율로 공중합시킨 공중합 nylon은 용매에 잘 녹기 때문에 solution processing에 이용되는데 이들 공중합 nylon은 내유성(耐油性, oil resistance), 내마모성, 접착성 등이 우수하여 섬유의 도포제(fiber coating agent)로 많이 이용된다.

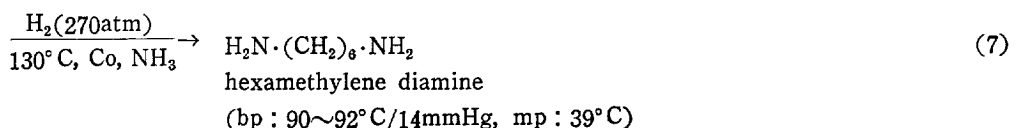
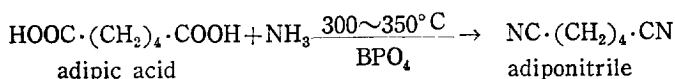
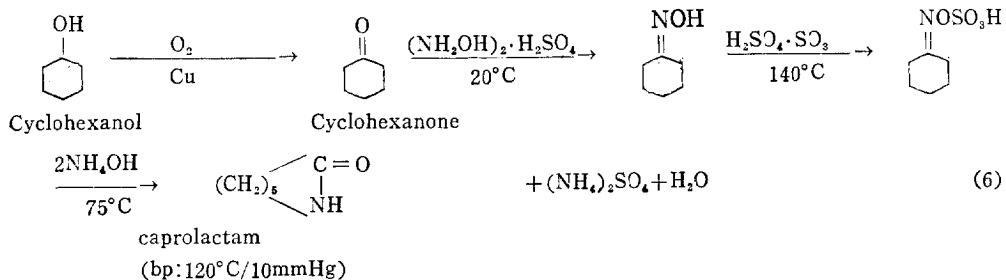
1) 원료물질

(1) 카프로락탐(caprolactam)⁶⁾

카프로락탐은 *w*-aminocaproic acid보다 합성과 정제가 용이하므로 nylon-6의 원료로 이용된다. 카프로락탐은 시클로헥산온을 구리촉매 존재하에서 산화시켜 시클로헥산온을 만들고 여기에 hydroxylamine sulfate를 반응시켜 oxim을 합성한 다음 발연황산과 암모니아수를 가해 Beckmann rearrangement하여 제조한다. 반응조건과 반응식은 식 (6)과 같다.

(2) 헥사메틸렌디아민(hexamethylené diamine)

nylon-66과 nylon-610의 원료인 헥사메틸렌디아민은 아디프산과 암모니아기체를 봉소인산염 촉매하에서 반응시켜 아디프산을 만든후 수소첨가반응을 행하여 합성한다. 반응식과 반응조건은 식 (7)과 같다.



(3) 아디프산(adipic acid)⁷⁾

nylon-66의 원료인 아디프산은 여러가지 방법으로 제조할 수 있으나 벤젠을 출발물질로 하는 방법이 가장 보편적으로 이용된다. 반응경로와 반응조건은 식 (8)과 같다.

(4) Sebacic acid⁷⁾

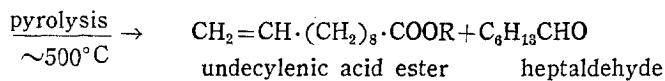
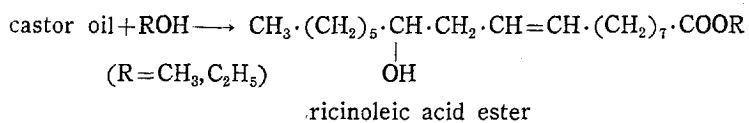
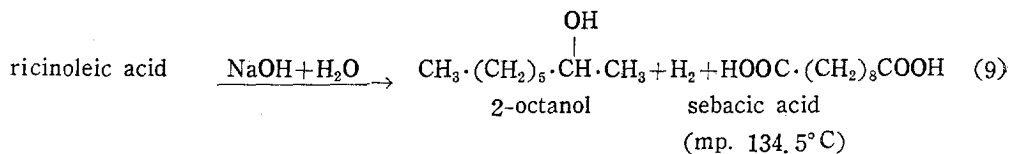
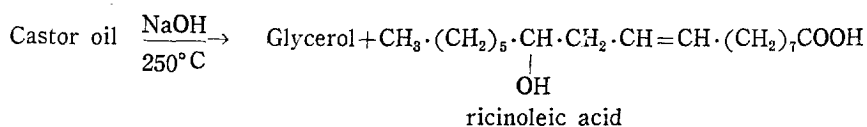
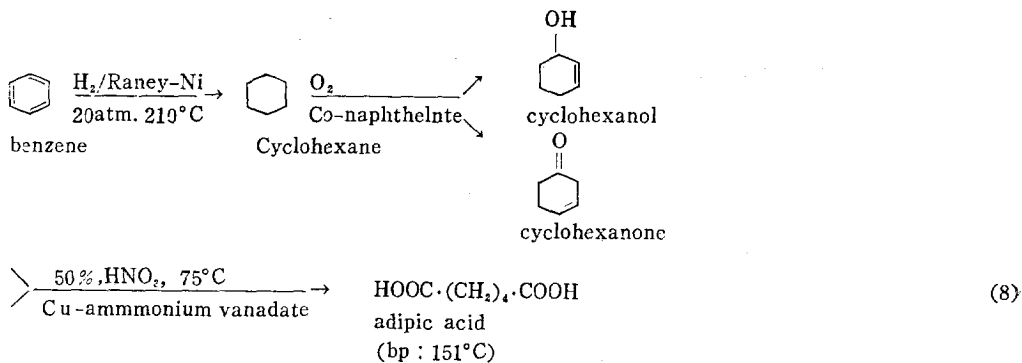
nylon-610의 원료인 sebacic acid는 castor oil을 가성소다로 비누화한 다음 계속 반응시켜 제조하는데 2-옥탄올이 함께 생긴다[식(9)].

(5) *w*-Aminoundecanoic acid⁹⁾

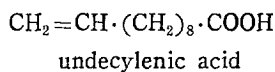
nylon-11의 원료인 *w*-aminoundecanoic acid는 식 (10)과 같이 castor oil을 알코올과 반응시킨 후 열분해, 가수분해, 브롬화 및 아미노화의 여러단계를 거쳐 합성한다.

(6) Dodecyl lactam⁹⁾

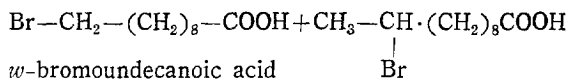
nylon-12의 원료인 dodecyl lactam은 부타디엔을 여러단계 반응시켜 제조한다. [식 (11)]. 부타디엔을 Ziegler-type 촉매로 cyclic trimer인 1,5,9-시클로도데카트리엔을 만든다음 수소첨가 반응하여 시클로도데칸으로 전환시킨다. 이것을 공기로 직접산화하면 시클로도데칸올과 시클로도데칸온의 혼합물이되며 이 혼합물을 히드



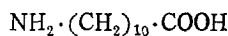
↓ hydrolysis



↓ HBr



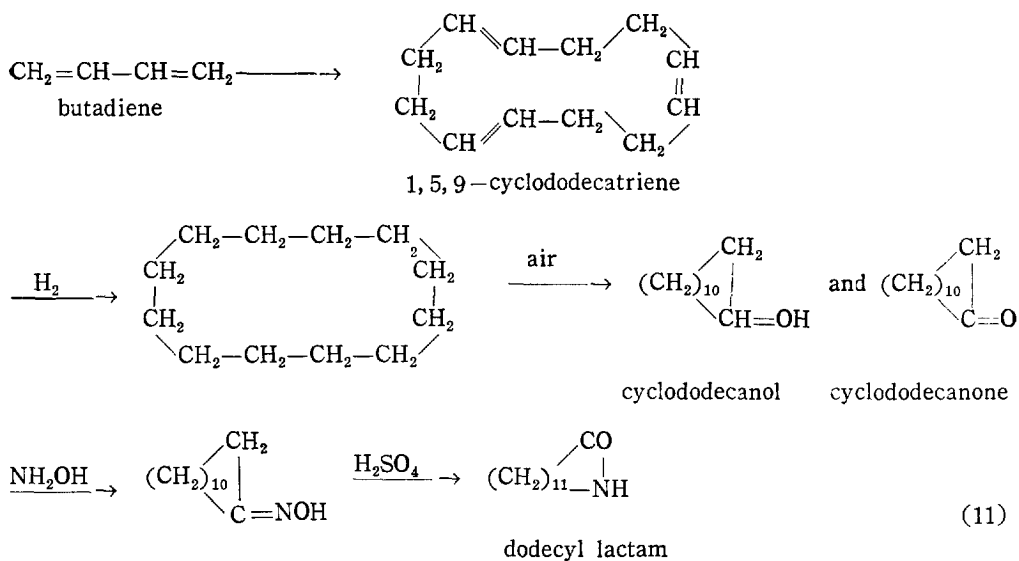
↓ NH₃



w-aminoundecanoic acid

(mp : 50°C)

(10)



록실아민과 반응시키면 옥심이 된다. 옥심을 황산으로 처리하면 Beckmann rearrangement 되어 dodecyl lactam 이 된다.

2) Nylon의 제조방법

nylon은 구조에 따라 제조방법이 다른데 nylon-6와 nylon-12와 같이 락탐을 개환중합하는 방법, nylon-66이나 nylon-610과 같이 디아민과 디카르복시산을 축중합하는 방법 및 nylon-11과 같이 *w*-아미노카르복시산을 축중합하는 등 세 가지 방법이 있다.

(1) Nylon-6^{(10)~(14)}

nylon-6는 식 (12)와 같이 ϵ -카프로락탐을 250°C 이상에서 개환중합하여 제조한다. 소량의 물이나, 인산을 촉매로 사용하며 반응종결제(chain-terminator)로는 주로 초산을 쓴다.

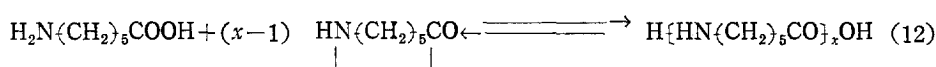
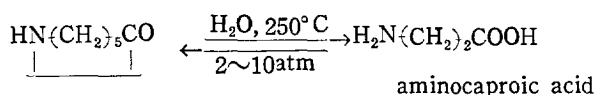
그러나 위의 반응식에서 보는 바와 같이 이런

조건하에서의 중합 반응은 단량체와 중합체가 평형을 이루는 평형반응이므로 단량체의 85~90%만 중합체로 변하고 중합도도 별로 크지 않다. 따라서 이 단량체-중합체 혼합물을 extrusion하여 pellet으로 만든 다음 물로 추출하여 단량체와 저분자량 중합체(oligomer)를 제거한 후 건조시킨 다음 중합체의 녹는온도보다 약간 낮은 온도에서 상당한 시간동안 고상중합(固相重疊 solid-state polymerization) 시키면 분자량이 큰 중합체를 얻을 수 있다[식 (13)].

nylon-6의 물성을 향상시키기 위하여 초기중합단계에서나 extrusion 단계에서 가스제, 열안정제, 착색제등과 같은 첨가제를 혼합하기도 한다.

(2) Nylon-66⁽¹⁵⁾

nylon-66은 식 (14)와 같이 헥사메틸렌디아민과 아디프산을 축중합하여 제조한다.



같은 물수의 헥사메틸렌디아민과 아디프산을 메탄올(또는 물)에 고체성분의 농도가 45~50% 정도가 되도록 혼합탱크에서 잘 혼합한 다음 증발기(evaporator)로 옮겨서 105~115°C에서 20~30분간 고체성분농도가 60~75%가 되도록 농축하여 nylon-66염을 만든다. 농축된 나일론-염 용액을 16~18기압의 고압 반응기로 옮겨 235°C에서 2시간동안 나일론-염 용액을 예비중합체로 전환시킨 다음 가압상태가 아닌 260~290°C의 flasher로 이동시킨다. flasher로 부터 예비중합체를 260~290°C의 finisher로 옮겨 5~10분동안 최종 반응을 진행시켜 원하는 중합도(분자량 9,000~15,000)의 중합체를 제조한다. 분자량 조절을 위하여 초산등을 혼합하기도 한다.

(3) Nylon-610¹⁵⁾

nylon-610은 식 (15)와 같이 헥사메틸렌디아민

과 sebacic acid를 축중합시켜 제조한다.

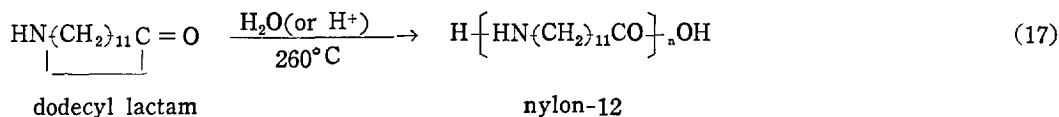
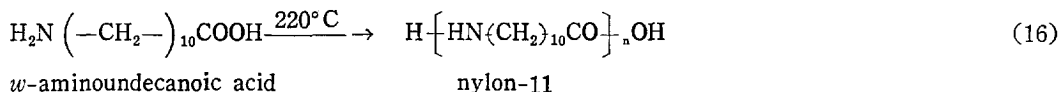
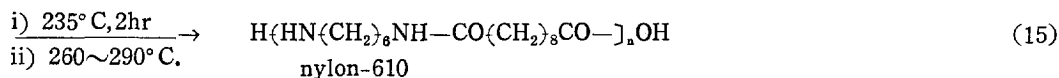
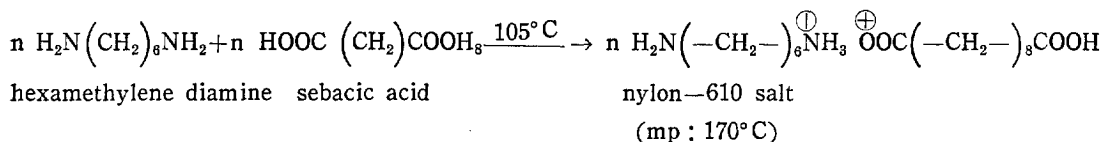
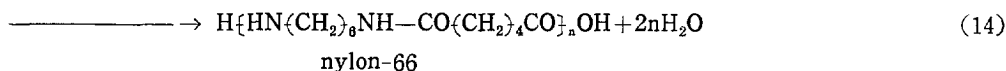
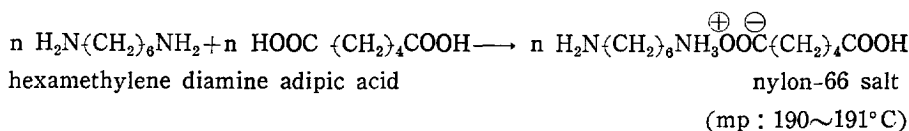
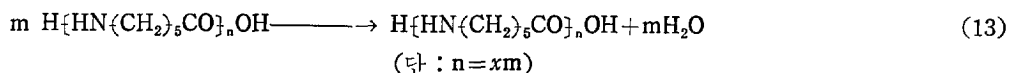
nylon-610의 중합조건은 nylon-66과 거의 동일하다.

(4) Nylon-11¹⁶⁾

식 (16)과 같이 *w*-aminoundecanoic acid를 220°C에서 축중합시켜서 nylon-11을 제조하는데 중합체로 변하는 수율은 거의 100%이다. 반응 중에 0.4~0.6% 정도의 12-membered ring 락탐이 생기나 거의 영향이없으므로 제거하지 않는다

(5) Nylon-12¹⁷⁾

식 (17)과 같이 dodecyl lactam을 260°C이상에서 개환중합하여 nylon-12를 제조하는데 nylon-6의 축합반응과 같은 평형반응이 아니므로 수율은 거의 100%이다.



3) Nylon의 성질^{18)~20)}

엔지니어링 플라스틱으로 이용되는 nylon 수지의 중요한 물성은 Table I과 같다. 이들 aliphatic nylon은 선형고분자이므로 열가성수지이며 극성이 큰 아미드기, $-\text{CONH}-$,가 규칙적으로 있어 분자간 인력이 크게 작용하므로 결정성이 큰 고분자이다. 또한 aliphatic chain은 무정형 영역의 유연성(flexibility)을 증가시키므로 nylon은 tg 이상 온도에서 tough한 성질을 갖게 된다. 분자간의 인력이 크기 때문에 녹는점이 높으나 용융상태에서는 분자의 flexibility가 커서 용융점도는 높다. 분자간 인력은 수소결합력의 세기에 따라 변하며 수소 결합력은 nylon의 구조와 관련이 있다. Figure 1은 아미드결합 사이의 탄소수와 녹는점의 관계를 표시한 것이다⁴⁾.

nylon-11과 -12는 수분흡수율이 별로 크지 않으나 nylon-6, nylon-66 및 nylon-610은 흡수율이 상당히 크기 때문에 수분함량에 따라 치수안정성등과 같은 성질이 크게 변한다. 즉 nylon-11이나 nylon-12의 수분함량에 따른 치수(dimension) 변화는 0.4%이하이나 nylon-6와 nylon-66은 1.5%이상 변한다. Figure 2는 수분함량에 따른 nylon의 stiffness와 충격강도 변화를 나타낸 것이다¹⁸⁾.

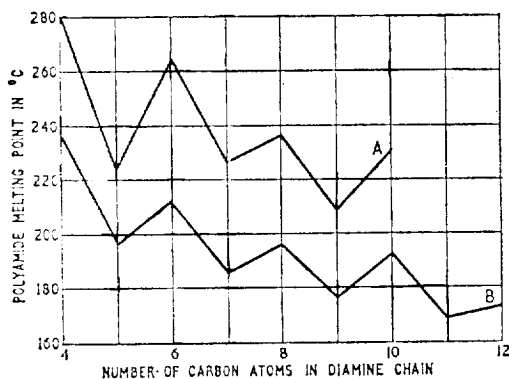
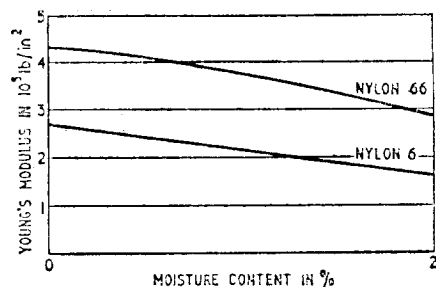


Fig. 1. Melting points of nylons from aliphatic diamines : A, with adipic acid, B, with sebacic acid

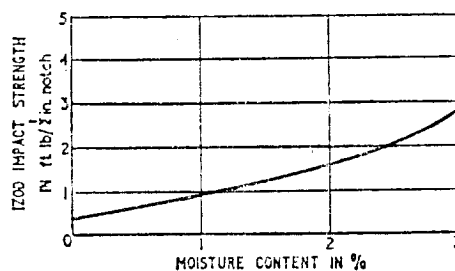
nylon의 성질은 Figure 3에 표시한 바와 같이 온도에 따라서도 그 성질이 상당히 변하는데 온도가 상승하면 stiffness는 감소하고 충격강도는 증가한다²⁰⁾.

nylon은 결정성이 크고 cohesive energy density가 높기 때문에 일반적으로 용제나 화학약품에 대해서 상당히 안정하다. 물 또는 이황화탄소(CS_2) 및 액체 암모니아를 비롯한 대부분의 유기용매에 의해 분해 되지 않으나 염소나 과산화수소 등 산화제에 의해서는 영향을 받으며 강산에 의해서도 쉽게 분해된다. 염기에서는 상당히 높은 온도에서도 안정하며 페놀이나 크레졸에는 잘 녹는다. 그러나 벤질 알코올, 니트로벤젠, 니트로알코올 등에서는 고온이 아니면 잘 녹지 않는다.

nylon은 건조한 상온에서는 전기 절연성이 좋으나 극성 구조를 갖기 때문에 습기가 있는 조건에서는 물을 흡수하므로 좋은 전기 절연체가 되



(a)



(b)

Fig. 2. Effect of moisture content on the (a) Young's modulus of nylon 66 and nylon 6, (b) impact strength of nylon 66.

Table I. Physical Properties of Typical Nylons

Property	TEST method	Nylon				
		-6	-66	-610	-11	-12
density, g/cc	D792	1.13	1.14	1.09	1.04	1.02
water absorption	D570					
24hr, %		1.6	1.3	1.4	0.2	0.2
equil, %		11.0	8.5	3.5	1.5	1.5
tensile strength, psi.	D638	11,800	12,500	8,500	7,800	7,800
elongation, %	D638	50~200	40~80	50~200	200~300	200~300
Young's modulus, psi		350,000	430,000	300,000	180,000	170,000
compressive strength, psi	D695	14,000	16,000	9,900	8,000	8,000
shear Strength, psi	D732	8,500	9,500	7,500	6,100	5,900
Izod impact strength,	D256	1.1	1.1	1.1	1.8	1.9
ft-lb/0.5-in. notched						
melting point, °C	DSC	225	264	222	185	180
heat deflection temp.	D648					
66psi, °C		145	190	150	140	138
264 psi, °C		67	75	57	55	55
dielectric strength,	D149	280	280	270		
V/0.001 in						
volume resistivity	D257					
dry, ohm-cm		10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
saturated, ohm-cm		10 ⁸	10 ⁹	10 ¹¹	10 ¹⁸	10 ¹³

지 못하며 또한 high frequency에서도 사용할 수 없다.

아미드 결합의 N에 $-CH_3$, $-CH_2OCH_3$ 와 같은 기를 치환하면 분자간 인력이 감소되므로 연화점(softening point)가 낮아져서 rubbery product가 된다.

4) Nylon의 첨가제

(1) 가소제(plasticizer)¹⁹⁾

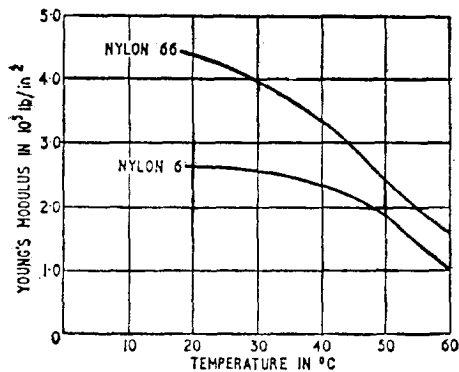
nylon-6나 nylon-66과 같이 결정성이 큰 고분자는 용도에 따라 분자의 유연성을 증가시키기 위해 가소화 해야 할 경우가 있다. nylon-6의 경우 단량체인 카프로락탐 자체가 가소제의 역할을 하기 때문에 실제 공업적 생산에서는 중합 반응후 단량체와 저중합체(oligomer)를 추출해

제거하지 않는 방법이 이용되고 있다. 그 밖의 nylon의 경우는 공업적으로 가장 많이 사용되는 가소제는 o-톨루엔에틸솔폰아미드와 p-톨루엔에틸솔폰아미드의 혼합물인 Santicizer 8이며 long-chain diol등도 사용한다. 가소제를 혼합하면 녹는 점이 낮아지고 toughness와 flexibility가 향상된다. 가소제는 중합반응 단계에서 혼합하는 경우도 있으나 nylon-pellet와 가소제를 혼합하여 extrusion하는 방법이 많이 이용된다.

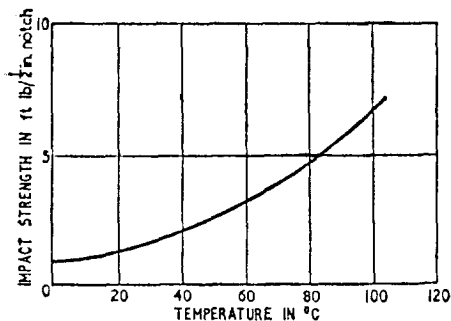
(2) 열 및 빛 안정제(heat and light stabilizer)

21)~22)

nylon을 햇빛이나 고온하에 장시간 방치하면 분해가 일어나 잘 부스러진다. 열안정제로는 syringic acid, phenyl- β -naphthylamine, mercaptobenzothiazole 및 mercaptobenzimidazole등이 주로 쓰이니²¹⁾ 알칼리 금속의 할로젠화합물과 구리



(a)



(b)

Fig. 3. Effect of temperature on the, (a) Young's modulus of nylon 66 and nylon 6, (b) impact strength of nylon 66

(Ⅲ) 염을 2~3% nylon에 혼합해도 90~120°C에서는 상당히 효과적이다²²⁾. 빛 안정제로는 여러 가지 페놀화합물을 주로 사용하나 카아본블랙을 2~3% 혼합하면 탁월한 효과가 있다.

(3) 착색제 (colorant)

nylon 제품의 색상을 다양하게 하기 위하여 안료나 염료를 사용한다. nylon은 결정성 고분자이므로 두께가 아주 얇은 경우를 제외하고는 색상이 그다지 선명하지 않다. 안료와 염료는 높은 가공온도에서도 분해되지 않아야 하기 때문에 주로 무기안료가 일반적으로 사용되나 phthalocyanine blue나 phthalocyanine green과 같은 유기 화합물도 사용된다. 특별한 경우를 제외하고는 안료와 염료의 농도는 1%이하를 혼합해도 적절

하다.

(4) 유리섬유¹⁹⁾

열가소성 수지는 금속과 비교해 볼 때 다음과 같은 단점이 있다.

- ① 인장강도와 rigidity, hardness가 낮다.
- ② 온도에 대한 팽창계수가 크고 흡수율이 높아 치수안정성이 적다.
- ③ 충격강도와 creep resistance가 적다.
- ④ 사용할 수 있는 최고 온도 한계가 금속보다 낮다.

이와 같은 단점을 보강하기 위하여 열가소성 수지에 유리 섬유를 혼합한다.

다른 엔지니어링 플라스틱에 유리 섬유를 혼합할 경우와 마찬가지로 nylon에 유리섬유를 보강하는 방법은 다음과 같은 두가지 방법이 있다. 장섬유(continuous length)형의 유리섬유를 용융 nylon이나 nylon 용액에 통과시켜 유리섬유 보강 strand를 만든 다음 이것을 직경 약 0.3cm (1/6 in.), 길이 0.6~1.2cm ($\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{2}$ in.) 길이의 pellet로 만드는 방법이 있는데 이 경우는 유리섬유는 pellet의 길이 방향과 평행하게 혼합된다. 또 다른 방법은 0.6cm정도의 길이를 갖는 단섬유형의 유리섬유를 nylon 수지와 20~40% 정도로 extruder에서 혼합하는 방법으로서 주로 전기용품분야에 쓰이는데 이때 혼합하는 유리섬유의 직경은 0.001cm정도이다.

장섬유형의 유리섬유를 혼합할 때는 유리섬유를 결속시키기 위하여 혼합하기 전에 유리섬유를 poly(vinyl acetate) 등으로 처리하며 단섬유형을 혼합할 때는 silane등과 같은 coupling agent로 유리섬유를 처리한 다음 nylon 수지와 혼합하면 효과적이다.

유리섬유로 보강하면 인장강도, 경도, creep resistance, modulus 등이 향상된다(Table II)

(5) Filler

molybdenum disulfide (MoS_2)와 graphite를 0.2~10%정도 nylon에 혼합하면 마찰계수가 감소되어 slip성이 증가되므로 (self-lubricating) gear나 bearing등을 만드는데 적합하다. Table

Table II. Effects of Glass-fiber on Properties of Reinforced Nylon-6

Properties	Unfilled nylon-6	30%, $\frac{1}{8}$ in. fiber	30%, $\frac{1}{4}$ in. fiber	40%, $\frac{1}{4}$ in. fiber
density, g/cc	1.13	1.34	1.34	1.52
water absorption 24hr, %	1.6	1.1	1.1	0.8
tensile strength, psi.	11,800	22,000	22,000	30,000
elongation, %	200	2	5	5
flexural modulus, psi	380,000	1,000,000	950,000	1,200,000
Izod notched Impact strength, ft-lb/in.	1.1	1.4	3.6	5.0

Table III. Effects of Molybdenum Disulfide on Nylon-6

Property	Unfilled	5% MoS ₂
tensile strength, psi	11,800	13,500
ultimate elongation, %	200	<10
flexural yield, psi	11,800	16,400
flexural modulus, psi	380,000	430,000
impact strength, ft-lb/in	1.1	1.0
Rockwell hardness	119	120
heat deflection temp, 264psi, °C	65	68.5

III에서 보는 바와 같이 MoS₂는 nylon의 성질도 향상시킨다. calcium silicate, aluminum silicate, calcium carbonate나 mica등을 nylon에 혼합하면 잘 휘어지지 않기 때문에 (low warpage), Spoiler나 hood scoop와 같은 자동차 외장용품 분야에 널리 사용된다. du Pont의 Minlon C는 이와 같은 무기물을 40% 혼합한 nylon-66수지로서 충격강도, toughness, temperature resistance가 아주 우수하다²³⁾.

5) Nylon 수지의 성질 향상을 위한 그밖의 노력

(1) Nucleated Nylon

용융 nylon 중합체에 nucleating agent(核劑)를 넣으면 spherulity가 미세해지고 균일한 크기로 성장하므로 인장강도, 내마모성, 경도가 향상되고 동시에 신도와 충격강도는 감소한다. (Table IV). nucleating agent로는 미세한 silica

를 0.1% 정도 혼합한다.

(2) Monomer Casting^{24)~25)}

탄소수가 6 이상인 락탐은 bulk 상태에서 음이온 중합이 잘 일어나므로 단량체를 mold에 넣고 음이온중합 시켜 곧 바로 원하는 형태의 제품을 만드는 monomer casting이 공업적으로 많이 이용된다. 주로 카프로락탐의 경우에서 많이 이용되는데 0.1~1mol%의 acetic caprolactam과 0.15~0.50mol%의 카프로락탐의 나트륨염을 촉매로서 사용한다. 140~180°C 사이에서 반응을 진행시키나 발열반응이므로 반응이 진행되는 동안 mold를 계속 냉각시켜 주는 것이 좋다. monomer casting한 nylon-6의 중합체는 앞에서 언급한 nylon-6의 제법에 따라 합성한 중합체와 화학적 구조는 동일하나 음이온중합반응으로 인해 결정화도와 분자량이 더 크다. 따라서 monomer casting한 nylon-6는 stiffness, 경도, 비중, 강도가 더 크고 열변형온도가 높다. (Table V) 또한 비교적 낮은 압력과 온도에서 반응을 진행하기 때문에 가솔린탱크나 연료탱크와 같이 크고 두꺼운 제품을 만드는데 훨씬 경제적이다.

6) Nylon의 가공

nylon 수지를 성형가공 할 경우에는 다음 사항에 유의하여야 한다.

- ① 수분을 흡수 하려는 경향이 있다.
- ② homopolymer는 녹는점이 높다.
- ③ homopolymer는 용융점도가 낮다.
- ④ 산소가 있으면 고온에서 산화되는 경향이

Table IV. Properties of Nucleated and Non-nucleated Nylon-6

Property	Non-nucleated	Nucleated
tensile strength, psi.	11,800	13,200
elongation, %	200	75
flexural modulus, psi.	380,000	460,000
flexural strength, psi	16,400	17,800
Izod impact strength ft-lb/in notched	1.1	1.0
heat deflection temperature, 65 °C, 264 psi		82

Table V. Properties of Molded and of Cast Nylon-6

Property	Injection-molded	Monomer-cast
tensile strength, psi	11,800	13,500
elongation, %	200	15~30
flexural yield 73°F, psi	17,000	18,000
flexural modulus 73°F, psi	400,000	5,000~6,000
Rockwell hardness	119	120
heat deflection temp., {66psi °C {264 psi	185 67	220 208.5
tensile impact, ft-lb/in ²	260	100~210
density	1.13~1.14	1.15

있다.

⑤ 고체 상태에서는 결정성이 크므로 냉각하면 수축이 일어난다.

이들 경향은 nylon-11과 -12에서는 별로 심각하지 않으나 nylon-6, -66 및 nylon-610에서는 상당히 중요한 문제로 대두된다.

nylon-66의 사출 성형을 예로 들어 설명한다. nylon-66 중합체가 수분을 흡수한 경우에는 70~90°C의 건조기에서 건조시켜야 한다. 건조 온도가 지나치게 높으면 중합체 표면이 산화되므로 좋은 성형품을 만들 수 없다. 사출성형 cylinder는 dead spot가 없어야 하고 cylinder의 온도가 차이가 나지 않고 균일해야 한다. 용융점도가 낮기 때문에 보통의 사출 성형 nozzle을 사용하면 용융중합체가 흘러내리므로 특수한 nozzle을 사용해야 한다. nylon-66은 결정성이 크기 때문에

성형수축이 0.018cm/cm정도로 상당히 크다. 그러나 사출압력을 크게 하고 사출시간을 길게 하면 mold cavity의 초기 압력이 크므로 cavity 압력이 zero가 되기 전에 상당히 많은 결정화가 일어나기 때문에 성형수축이 감소된다. 튜브, 파이프, 테이프, 필름, monofilament등과 같은 특수한 용도의 제품은 extrusion하여 만든다. 일반적으로 nylon의 녹는점은 아주 좁은 온도 범위에서 급격하게 나타나므로 compression zone이 아주 짧은 screw를 사용하는 것이 좋으며 용융점도가 지나치게 낮은 nylon은 extrusion molding에 부적합하다. extruding된 중합체가 die를 빠져나오는 즉시 냉각시켜 주는 것이 효과적이다.

7) Nylon의 용도

nylon은 toughness, rigidity, 내마모성, 내약품성등이 우수하고 열안정성도 비교적 좋으며, 마찰계수가 낮아 윤활유가 필요 없는 gears, bearings, bushes and valve seats등과 같은 mechanical engineering 분야에서 그 수요가 계속 증가해 왔다. 또한 내충격성이 크므로 내충격 용도 분야에서 많이 사용되어 왔으나 nylon보다 fatigue endurance, creep resistance 및 water resistance가 우수한 아세탈 수지의 도전을 받고 있다. nylon-66은 기계적 성질은 우수하나 가공성이 좋지 못하며 nylon-6는 가공성은 좋으나 기계적 성질이 다소 미흡하고 흡수율이 크다. 또한 nylon-11과 -12는 흡수율이 적고 가공성이 우수하나 기계적 성질이 부족하다. 따라서 nylon 수지를 사용하는데는 각기 장단점이 있으므로 선택에 유의해야 한다. nylon 필름은 냄새를 잘 통과시키지 않으므로 식품이나 의약품 포장용으로 사용되는데 nylon-11의 필름이 투명하고 광택이 우수하므로 주로 이용된다.

nylon은 비교적 좋은 전기절연재는 아니나 toughness와 내열성이 좋은 편이므로 coil formers나 terminal blocks 등에 이용된다. 그러나 아세탈수지, 폴리술폰 또는 폴리카본네이트 수지가 출현한 이래 이들 수지가 전기 용품분야에 대체되고 있다. nylon monofilament는 brush tufting, wigs, surgical sutures, sports equip-

ment, braidings 및 out-door upholstery 등에 이용되는데 nylon-610과 -11이 flexibility가 좋기 때문에 주로 사용된다. nylon-11는 분말을 spray하여 chemical resistant coating을 하는데 이용된다. 내마모성과 내약품성이 요구되는 cable sheathings, 원유나 기타 액체를 운반하기 위한 flexible tubings, 기계용 rods 및 belts등은 nylon 수지를 extrusion molding하여 만든다. 앞에서 언급한 바와 같이 nylon은 용융점도가 낮아 extrusion molding이 쉽기 않으므로 가공성이 좋은 nylon-11이나 공중합체인 nylon-66/610 및 nylon-66/610/6등이 extrusion molding에 주로 사용된다.

8) Nylon 수지의 전망

nylon은 toughness, rigidity, 내마모성, 내약품성 등이 우수하고 마찰계수가 적으며 열안정성도 비교적 좋기 때문에 mechanical engineering 분야에서 광범위하게 사용되어 왔으며 년평균 약 13%정도의 수요 신장이 계속 되어 왔다. nylon의 가장 큰 결점은 가공성이 그다지 좋은편이 아니며 흡수율이 높은 것이며 특히 가격이 상당히 비싸다. 따라서 최근에와서는 PA, PES, PEST 등이 nylon 용도 분야를 상당히 대체해 나가고 있기 때문에 수요 신장율은 다소 둔화되고 있다. 그러나 국내에서는 오래전부터 nylon 섬유를 제조해온 시설과 기술이 있으므로 이를 토대로 클라스틱 수지용으로 진출해 나간다면 상당한 기간 동안 안정된 사업이 될 것으로 생각된다.

IV. 맺는 말

지금까지 각종 엔지니어링 플라스틱의 특성과 제법 및 용도에 대해서 살펴보았다. 특정한 엔지니어링 플라스틱이 모든 요구 조건을 만족시킬수는 결코 없으나 분명한 것은 이들 엔지니어링플라스틱수지가 금속재료나 기타 특수 플라스틱을 대체시켜 나갈 수 있으므로 이 분야는 계속 발전할 것임에 틀림없다. 비록 한국의 엔지니어링 플라스틱은 아직 여명기를 벗어나지 못하고 있으나 머지 않아 국내에서도 크게 발전할 것이 기대되며 이미 일부 선구적 업체에서 진출을 검

토하고 있다.

nylon이나 폴리에스테르 섬유는 오래전부터 생되산어 왔으므로 여기서 축적된 기술과 시설을 활용하고 전문가관과 업계의 협동 아래 연구개발 한다면 빠른시일내에 많은 성과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. —[끝]—

References

1. S. Gabriel and T.A. Maass, *Ber*, 32, 1266 (1899).
2. (a) *U.S. Pat.*, 2,071,250 (1936). (b) *U.S. Pat.*, 2,071,253 (1937).
3. (a) *U.S. Pat.*, 2,130,523 (1938). (b) *U.S. Pat.*, 2,130,948 (1938).
4. D.D. Coffman, G.J. Berchet, W.R. Peterson, and E.W. Spanagel, *J. Polym. Sci.*, 2, 306 (1947).
5. L.F. Hatch and S. Matar, *Hydrocarbon Processing*, p.141 (1980).
6. (a) C.S. Marvel and J.C. Eck, *Org. Syn. Coll. Vol. II*, 371 (1943). (b) *U.S. Pat.*, 3,016,375 (1962).
7. (a) B.A. Ellis, *Org. Syn. Coll. Vol. I*, 18 (1941). (b) *U.S. Pat.*, 2,198,786 (1940).
8. *Plastics*, 17, 64 (1952).
9. J.A. Brydson, "Plastics Materials", p.396, Newnes-Butterworths, London (1975).
10. J. Sebenda, B. Masad, and Z. Bukar, *J. Polym. Sci.*, [c], 16, 339 (1967).
11. E. Sittler and J. Sebenda, *J. Polym. Sci.* [c], 16, 67 (1967).
12. E.E. Renfrew, *U.S. Pat.*, 3,213,066 (1965).
13. E.W. Pietrusza and R. Pinter, *U.S. Pat.*, 3,249,590 (1966) and 3,250,750 (1966).
14. S. Bar-Zakay, M. Levey and D. Vofsi, *J. Polym. Sci.* [A-1], 5, 965 (1967).
15. Same as ref. 9, p.339.
16. R. Aélion, *Ann. Chimq.* (Paris), 3, 5 (1948).
17. Same as ref. 9, p.400.

18. R.M. Ogorkiewicz, "Engineering Properties of Thermoplastics", p.175, Wiley-Interscience, London (1970).
19. Same as ref.9, p. 400~411
20. J.L. Riley, *Eng. Mater. Design.* **1**, 132 (1958).
21. E. Mikolajewski, J.E. Swallow, and M.W. Webb, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2067(1964),
22. P.V. Papero and R.L. Morter, *U.S. Pat.*, **3**, 113, 120 (1963).
23. *Modern Plastics International*, **8**(3), 28 (1978).
24. J. Kralick, J. Sebenda, Z. Zadok, and C. Wichterle, *Prumsyl.*, **11**, 377 (1961).
25. E.R. Neuhäusl, *Plastics and Polymers*, **36**, 93 (1968).