



Chapter 14/15. 축합고분자

• Outline of Chapter

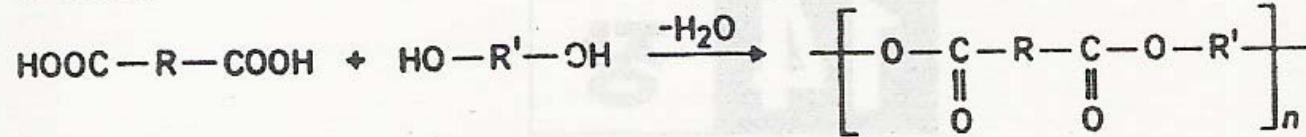
- 폴리에스테르
- 폴리아마이드

폴리에스테르

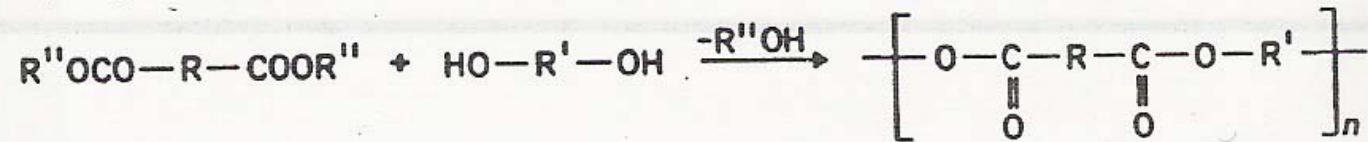
- 폴리에스테르는 1930년대에 개발된 최초의 합성 고분자
- 폴리에스테르는 용융중합, 에스테르 교환, 계면중합 (Schotten-Baumann 반응)으로 상업적으로 제조
- PET 섬유는 1953년 Du Pont에 의해 용융방사방법으로 제조되었으며, PBT는 1970년대 초에 상업화
- 비 셀룰로오스계 합성 섬유의 소비량은 1,500만톤 (1990년)

폴리에스테르의 합성

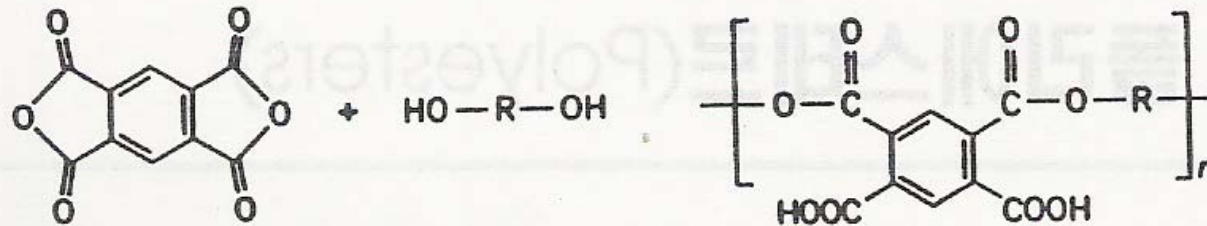
용융중합



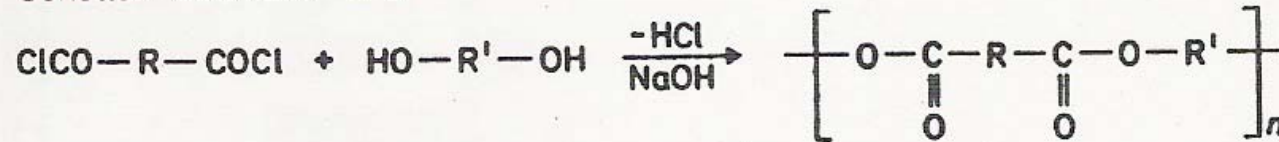
에스테르 교환



Dianhydride 의 개환



Schotten-Baumann 반응



합성섬유의 소비량

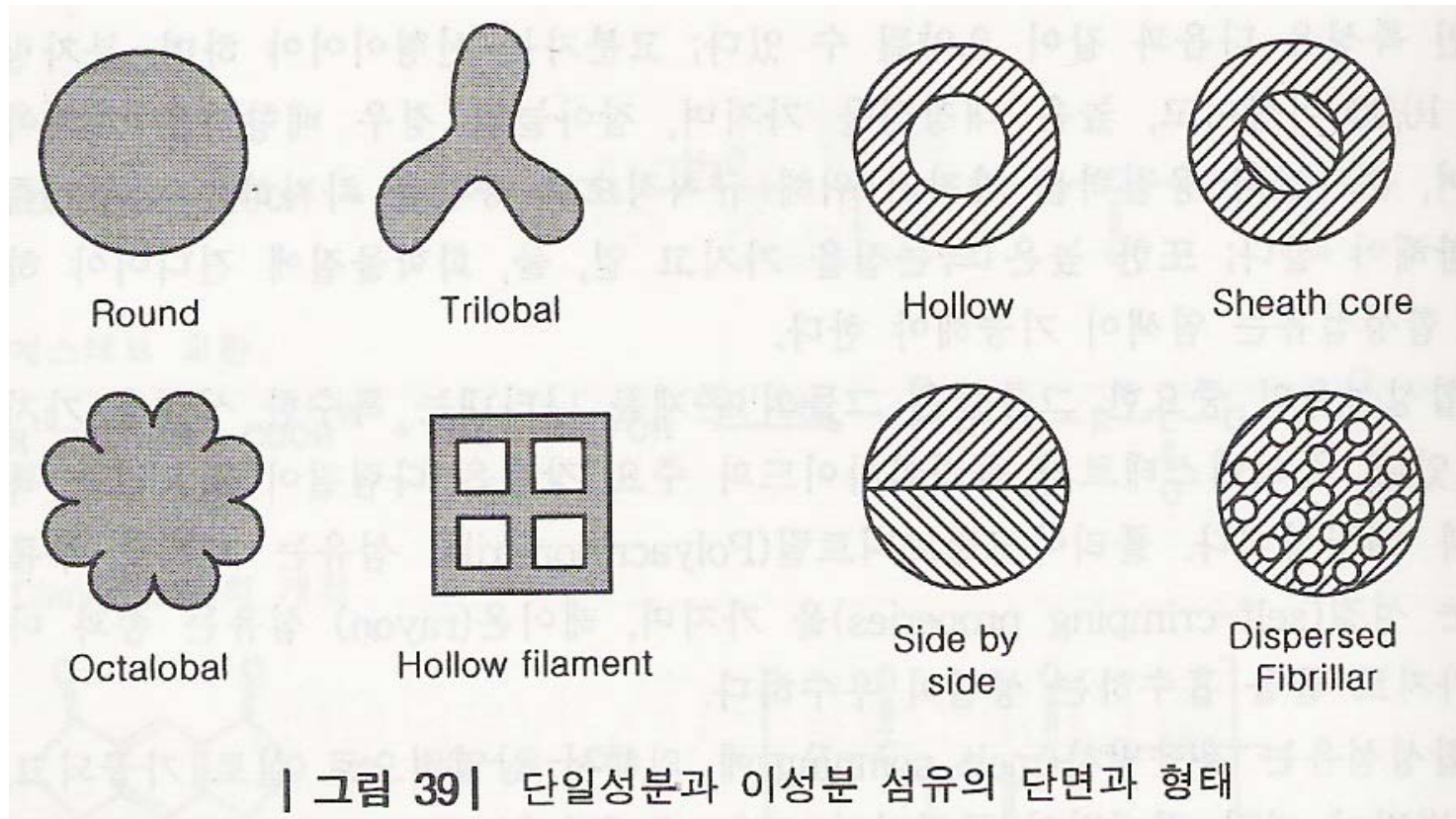
표 34 1990년 합성섬유의 세계 소비량

합성섬유	소비량(1,000 tons)
Polyesters	10,184
Polyamides	4,715
Acrylics	2,476

합성섬유

- 합성섬유는 열안정성, 내구성, 구김살 내성등이 양모등의 천연섬유보다 우수
- 합성섬유의 요구특성: 폴리에스테르, 나일론, 폴리아크릴로니트릴
 - (1) 고분자는 선형이고 분자량이 10,000이상
 - (2) 대칭성이 있어야 하며, 배향성을 가져야 한다.
 - (3) 분자간 응집력을 가지기 위해서 규칙적으로 극성기를 포함
 - (4) 열, 물, 화학물징에 내성을 가지며, 염색특성이 좋아야 함.
- 합성섬유의 제조: 용융방사, 용매방사 (건식방사, 습식방사)
- 용융방사는 그림 39와 같이 이성분 섬유의 제조가 가능

합성섬유의 단면 형태



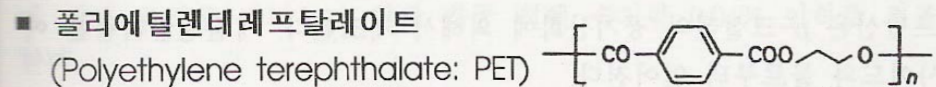
폴리에스테르

- 시장성이 큰 주요 폴리에스테르: PET, PBT, 폴리디히드록시메틸사이클로헥실 테레프탈레이트 (Kodel)

고분자	구조	밀도	T _m (°C)	T _g (°C)	용도
PET		1.36-1.38	265	70-80	의복, 가구
PBT		1.31	224	40	가구
Kodel type		1.22-1.23	290-195	60-90	가구

폴리에틸렌 테레프탈레이트

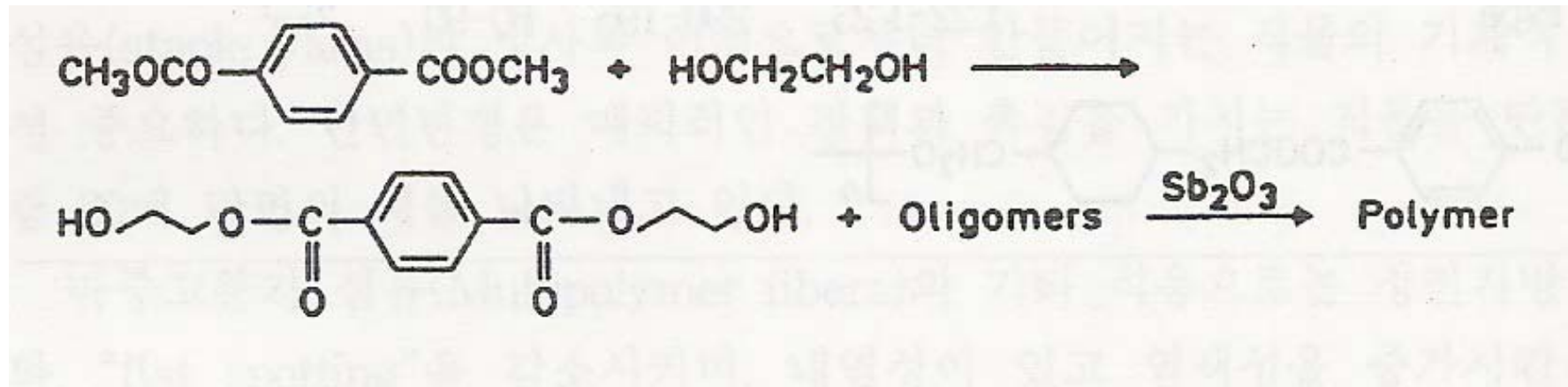
- PET는 합성섬유와 필름으로 널리 사용
- Rynite (PET/30% 유리강화): 열변형 온도 (264psi에서 227도), 271도에서 녹는다.
- 폴리에틸렌의 제조: 2단계 → 반응식



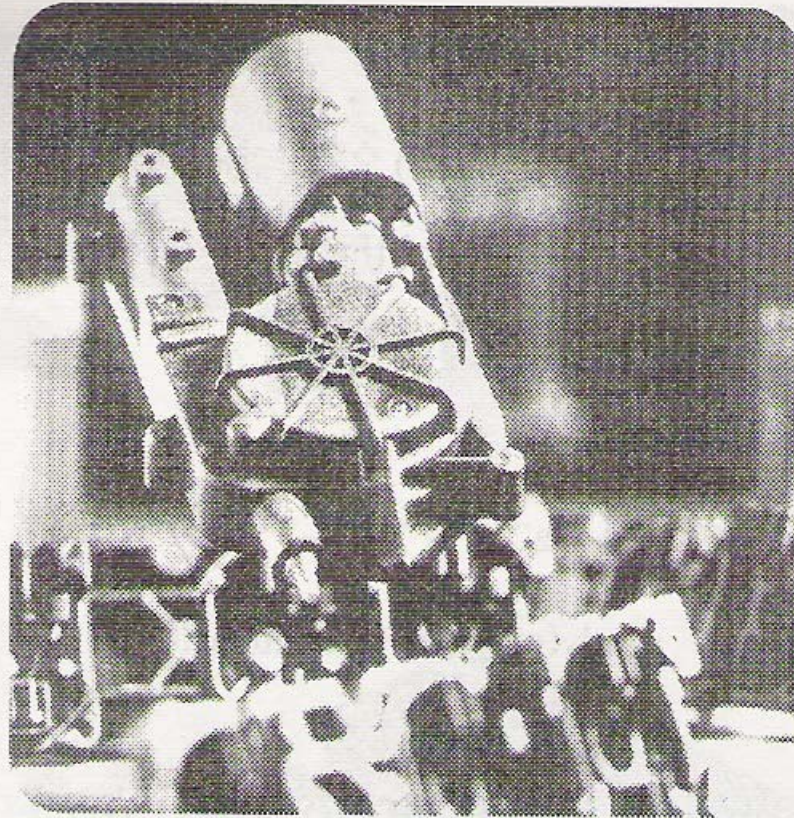
단위체	Dimethyl terephthalate 또는 terephthalic acid, ethylene glycol
중합	벌크폴리축합
주요 용도	섬유, 필름, 병, 성형 화합물
주요 제조사	섬유: Du Pont(Dacron), Eastman, Fiber Ind.(Angelette), Hoechst(Trevira), Monsanto(Blue C) 성형 화합물: Akzo(Arnite A), Allied (Petra), Ciba(Crastin), Du Pont(Rynite), G. E.(Valox), Hoechst Celanese(Impet), Mobay(Petlon), Rhône-Poulenc(Rhodester)

PET의 제조

- ▶ 테레프탈산은 파라 자일렌의 공기산화로 제조, 에틸렌 글리콜은 에틸렌 옥사이드와 물로 부터 제조된다.



PET의 용도



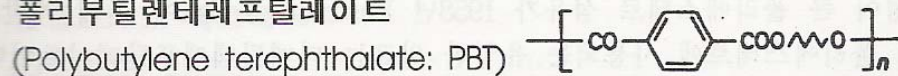
Antenna housing for automobile (PET)

PBT

- 디메틸테레프탈레이트와 1,4 부탄디올의 에스테르 교환반응으로 제조
- 높은 결정성을 가지며, 빠른 결정화 속도 → 짧은 사출성형 주기
- 높은 기계적 강도, 열변형 온도, 낮은 흡습성, 치수안정성, 전기적 특성
- 연속사용온도: 120~140도

■ 폴리부틸렌테레프탈레이트

(Polybutylene terephthalate: PBT)



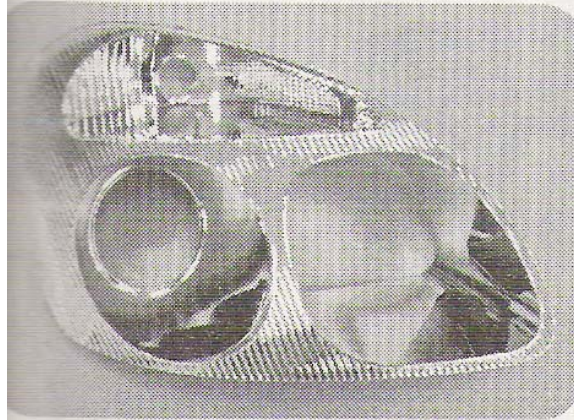
단위체	Dimethyl terephthalate 또는 terephthalic acid, butanediol
중합	벌크폴리축합
주요 용도	자동차 외부부품, 전기적용, 작은 전기기구
주요 제조사	Akzo(Arnite T), Atochem(Orgator), BASF(Ultradur), Eastman Kodak(Tenite PTMT), GAF(Gafite), G. E. (Valox), Hoechst (Celanex, Hostadur), Mobay(Pocan), Montedison(Pibiter), Solvay(Arylef)

PBT의 용도

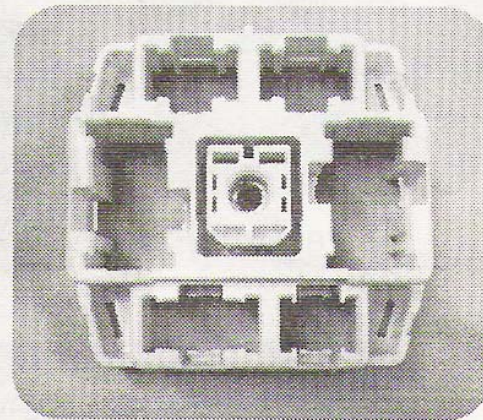
표 20 | PBT의 용도

구분	구성비(%)	적용 분야
자동차	15	커넥터 부품, Head lamp bezel, Junction bracket, Relay, Distributor, 퓨즈박스, 안전벨트 레버, 도어 핸들, 헤드램프 와이퍼, 모터 하우징
전기전자	73	스위치 부품, 보빈류 (기어 보빈, 코일 보빈, 트랜스 보빈, FBT 보빈), 커넥터 부품, 가정용 전원 콘센트, 삼파장 램프 소켓, 전자레인지 door latch, 온풍기 그릴, 복사기 캠
기타	12	형광등 소켓, 칫솔모

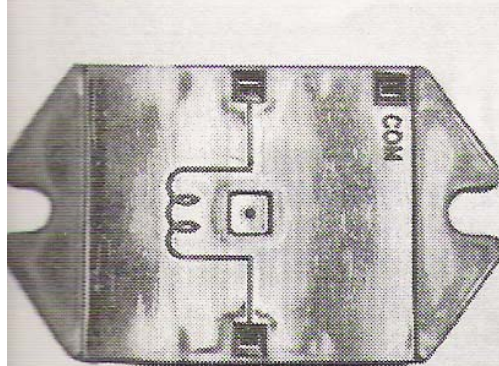
PBT의 용도



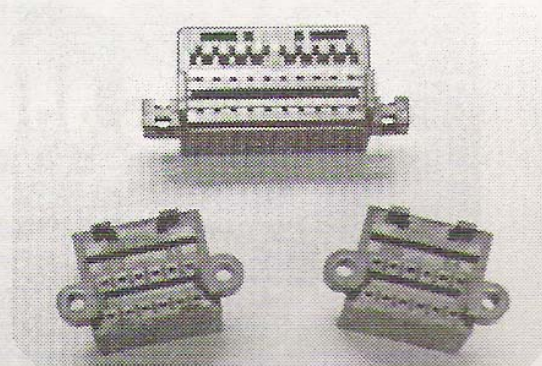
Head lamp bezel (PBT)



Junction bracket (PBT)

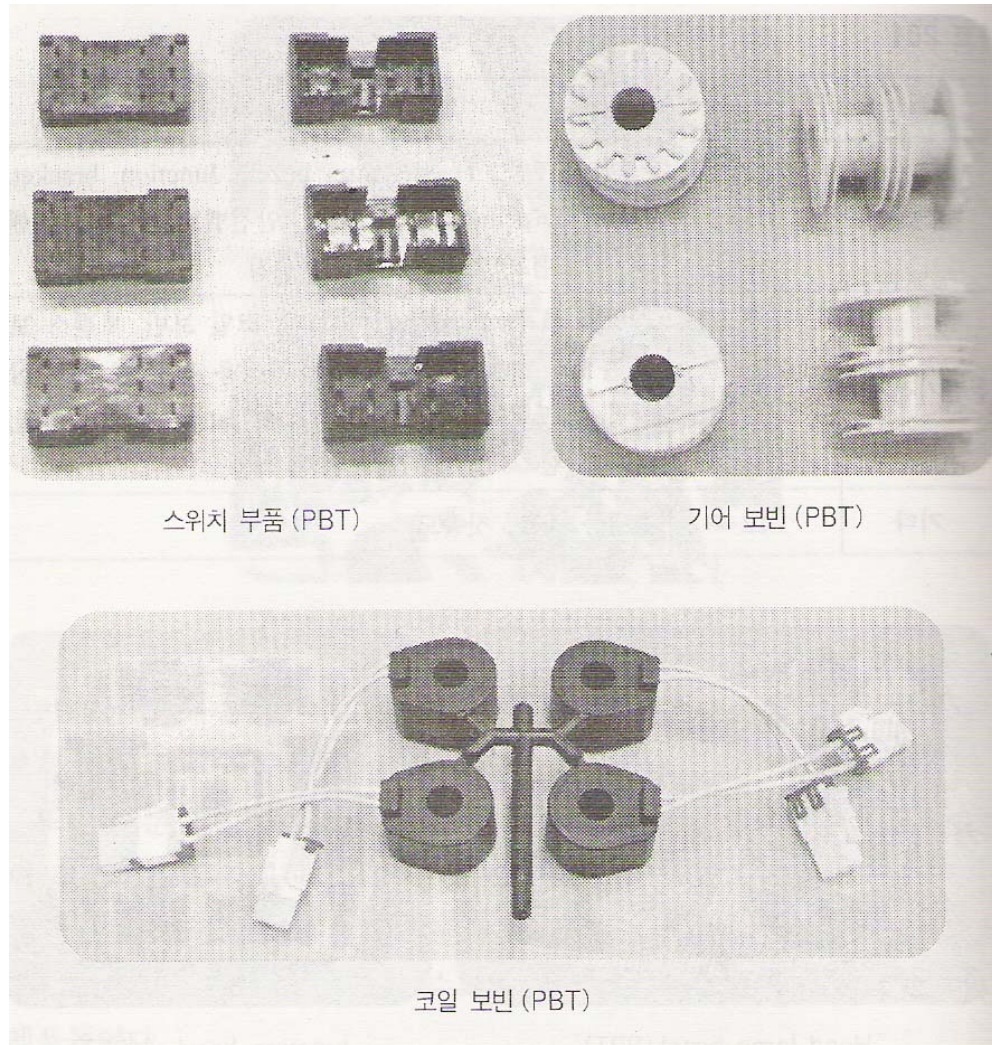


Relay (PBT)

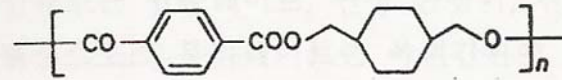


Connector (PBT)

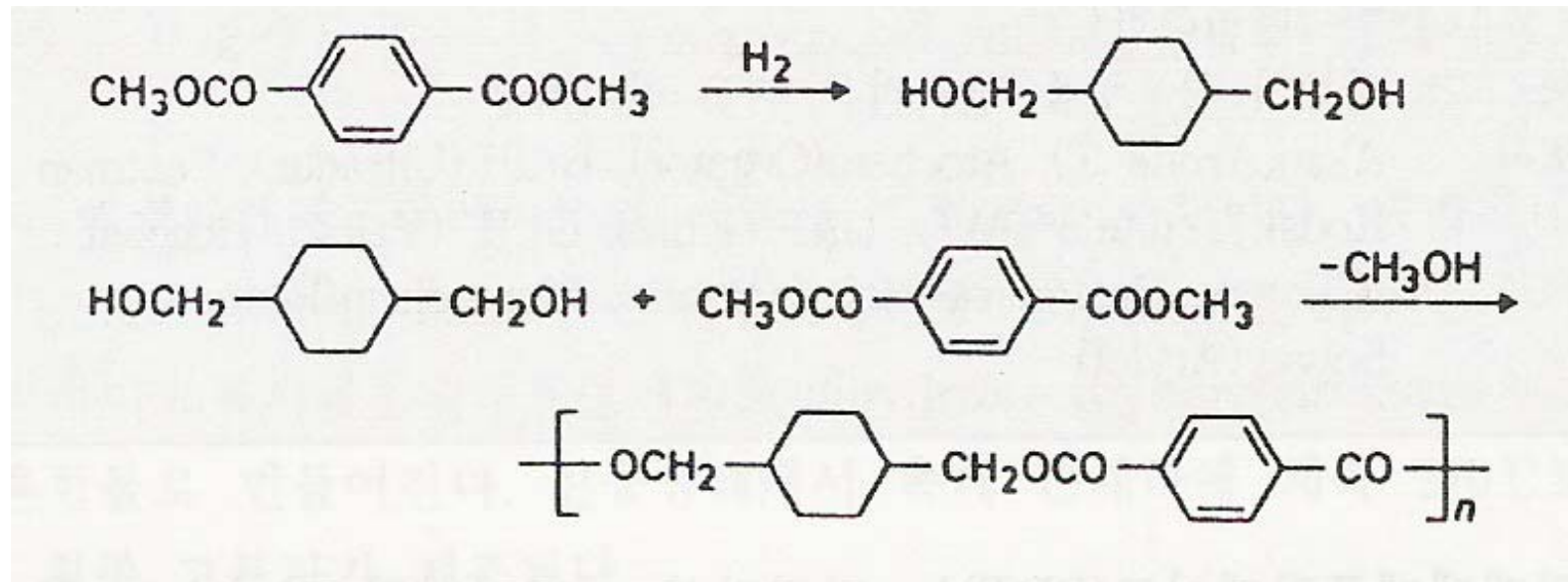
PBT의 용도



- 폴리디하이드록시메틸사이클로헥실 테레프탈레이트
(Polydihydroxymethylcyclohexyl terephthalate)



- 소수성이 큰 폴리에스테르 섬유가 1958년 Eastman Kodak에 의해 개발
- 무정형 필름으로 윤이 나고 깨끗하며, 금속기구류와 무거운 제품을 포장하는데 사용



셀룰로오스 에스테르

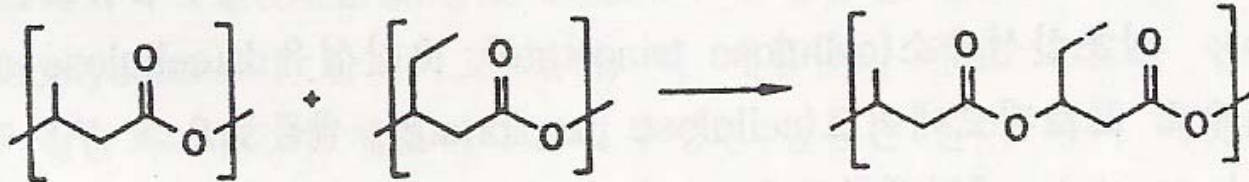
- 셀룰로오스로 부터 얻어지는 열가소성 플라스틱 물질: 니트로 셀룰로오스, 삼초산 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트
- 나무로 부터 얻어진 셀룰로오스를 황산 존재하에 무수 초산으로 처리하여 제조 → 삼초산 셀룰로오스 → 레이온 섬유, 필름, 시트
- 용도: 시각교구용 필름 (영화, 슬라이드), 사진 앨범, 사진 필름 베이스

■ 셀룰로오스 에스테르 (Cellulose Esters)

단위체	Cellulose, acetic acid, propionic acid, butyric acid
중합	셀룰로오스의 화학적 변형
주요 용도	창유리(Glazing), 테이프, 포장
주요 제조사	Bayer(Cellidor), Eastman Kodak(Tenite)

생분해성 플라스틱

- 생분해성 폴리에스테르: 폴리 (3-하이드록시 부틸레이트) → ICI사에서 개발
- PHBV 공중합체 : 3-Hydroxybutyrate와 3-hydroxyvalerate
- PHBV 공중합체가 동종중합체에 비해 녹는점이 낮아 가공성이 용이하고 PP 사출/압출 공정을 사용할 수 있음.



| 그림 40 | 3-Hydroxybutyric acid와 3-hydroxyvaleric acid로부터 유도된 공중합체 (PHBV)

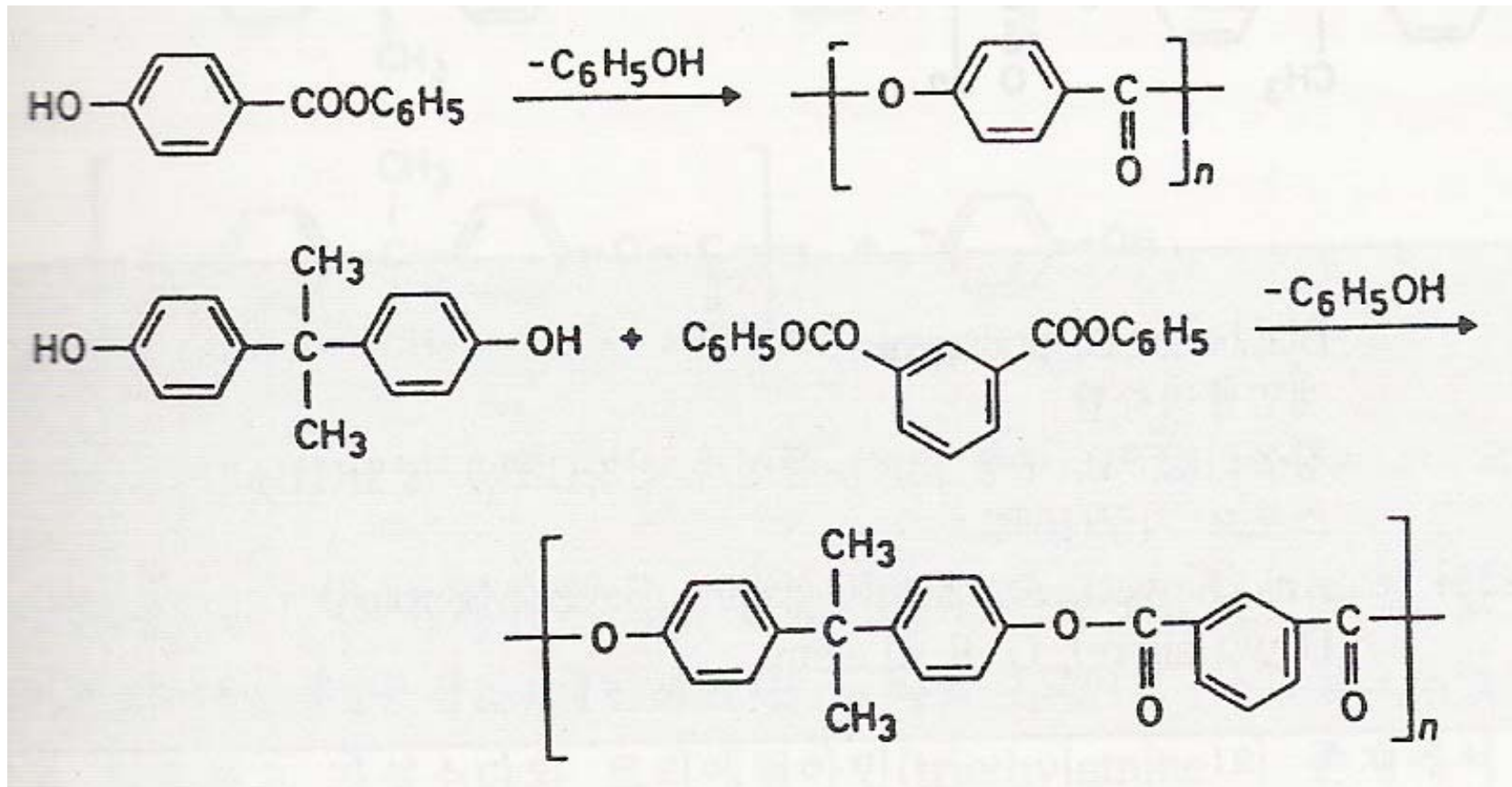
방향족 폴리에스테르

- 무정형 방향족 폴리에스테르는 EP의 용도로 사용할 수 있다.
- 비스페놀 A와 디페닐이소프탈레이트 또는 이소프탈로일클로라이드로 부터 제조
- 열변형온도는 174도, 유리전이온도는 190도, 인화성과 전기적 성질 우수
- 용도: 자동차, 전기/전자, 전기기구, 사무기기

■ 방향족 폴리에스테르 (Aromatic Polyesters)

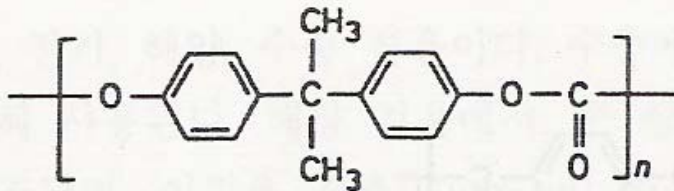
단위체	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, bisphenol A
중합	벌크폴리축합 또는 계면폴리축합
주요 용도	고성능 엔지니어링 열가소성 플라스틱, 연마용 탈봉재, 플라즈마 코팅
주요 제조사	Amoco(Ardel), Carborundum(Ekonol), Du Pont(Arylon, Bexloy M), Hoechst Celanese(Durel)

방향족 폴리에스테르 제조



PC

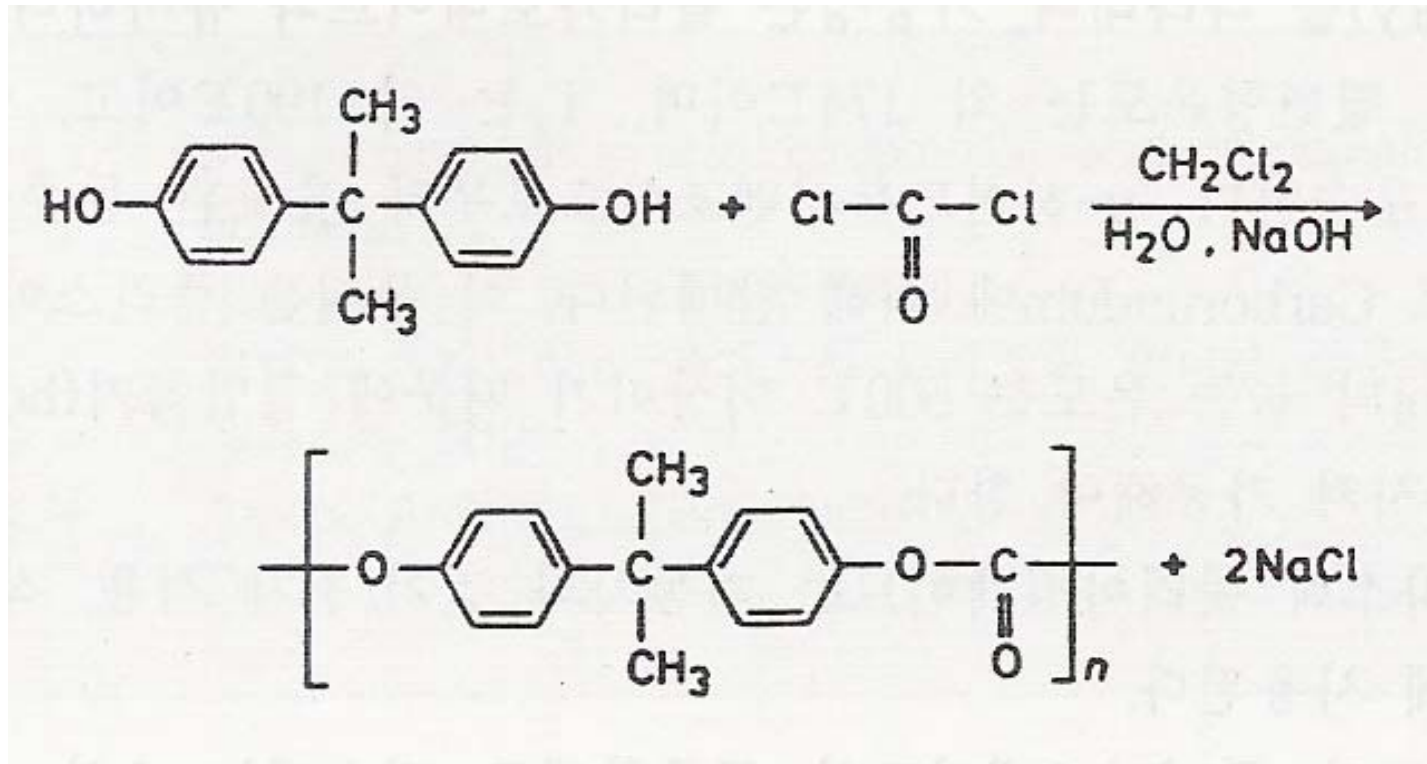
■ 폴리카보네이트(Polycarbonate: PC)



단위체	Bisphenol A, phosgene
중합	계면폴리축합
주요 용도	창유리(25%), 수송(15%), 통신파 전자(12%), 공업(11%), 스포츠 기구(10%)
주요 제조사	Anic(Sinvet), Atochem(Orgalan), Bayer(Makrolon), Dow(Calibre), G. E. (Lexan)

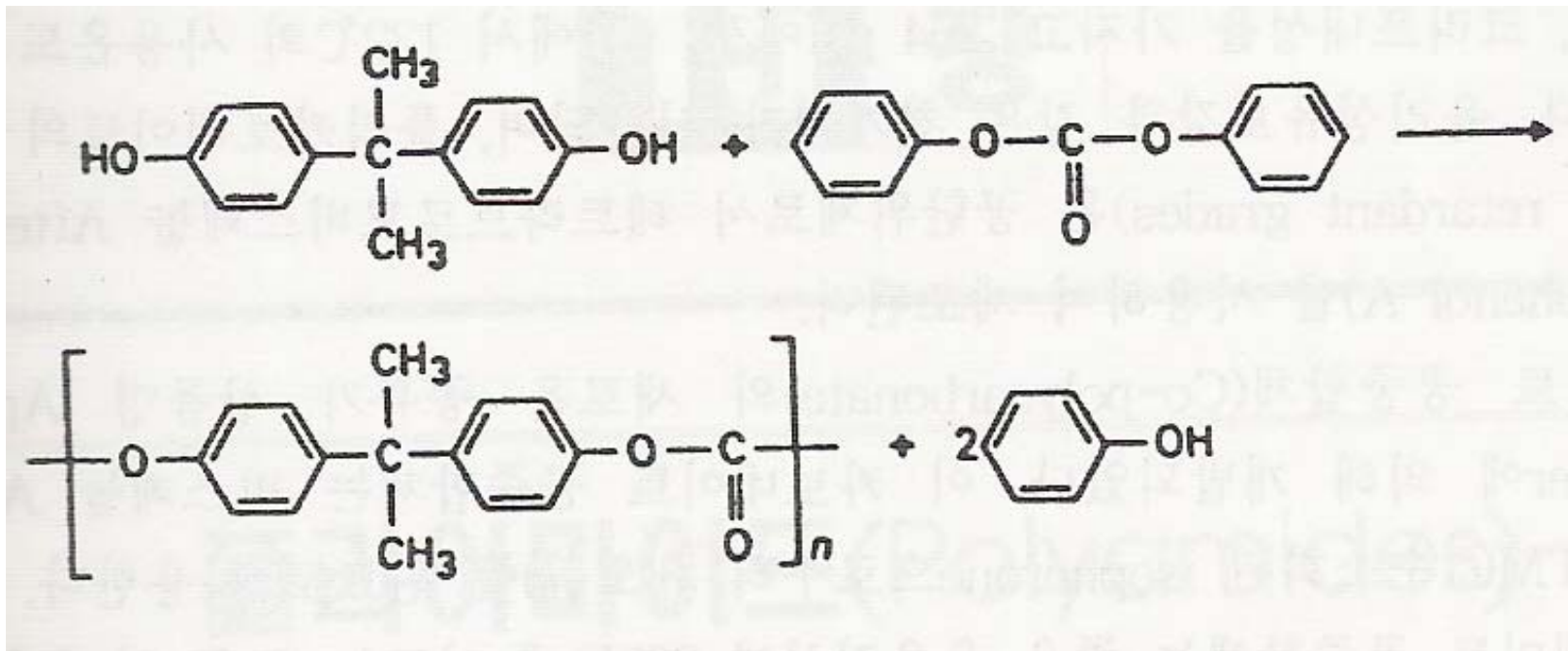
PC의 제조 I

- 비스페놀 A의 소듐염과 포스겐의 염화메틸렌/물에서 계면 폴리 중합으로 제조



PC의 제조 II

- 페닐 카보네이트와 비스페놀 A와의 에스테르 교환반응으로 제조할 수 있으며, 부산물은 페놀이다.



PC의 용도

표 16

PC의 용도

구분	구성비(%)	적용 분야
자동차	14	Bumper 및 외장 부품, 미터기판, 히터 판, 휠 커버, Lamp lens, 광섬유, 램프 홀더, 램프 커버
전기전자	37	전동공구 하우징, 단자판, Connector, 안테나 절연 부품, VTR 새시, 콤팩트디스크, 보빈, AC Adaptor case, 무선호출기 하우징
기계	24	쌍안경 보디, 카메라 보디, 시계 케이스 및 부품, 현미경 부품, 영사기 부품, 가스 감지기, 오락기계 부품
기타	25	헬멧, 소화기 부품, 보온병, 수유병, 수족관

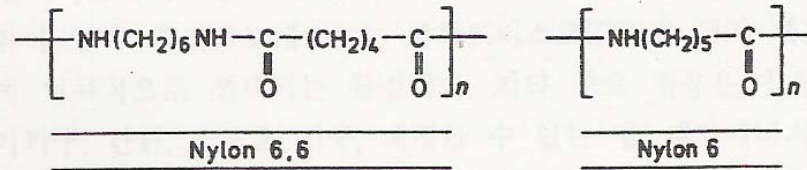
폴리 아마이드 (Polyamide)

폴리 아마이드

- 디카르복시산과 디아민으로 부터 생성된 염의 용융축합으로 제조
- 1930년대 고분자 분야의 선구자인 Carothers가 합성 성공
- 1938년에 Du Pont에서 Nylon 6.6을 상업화
- 1939년 카프로락탐으로부터 Nylon 6가 개발
- 1961년에 소개된 방향족 나일론은 최대 사용온도가 200도 이상이고, 높은 강인성과 탄성을 가지고 있음 → 아라미드 섬유
- 현재 나일론 6.6과 나일론 6이 나일론 제품을 주도하고 있으며, 나일론 시장의 약 90%를 차지하고 있다.
- 용도: 가구 (61%), 의류 (18%), 타이어 코드 (11%)

지방족 폴리아마이드

- 지방족 폴리아마이드
(Aliphatic Polyamides)

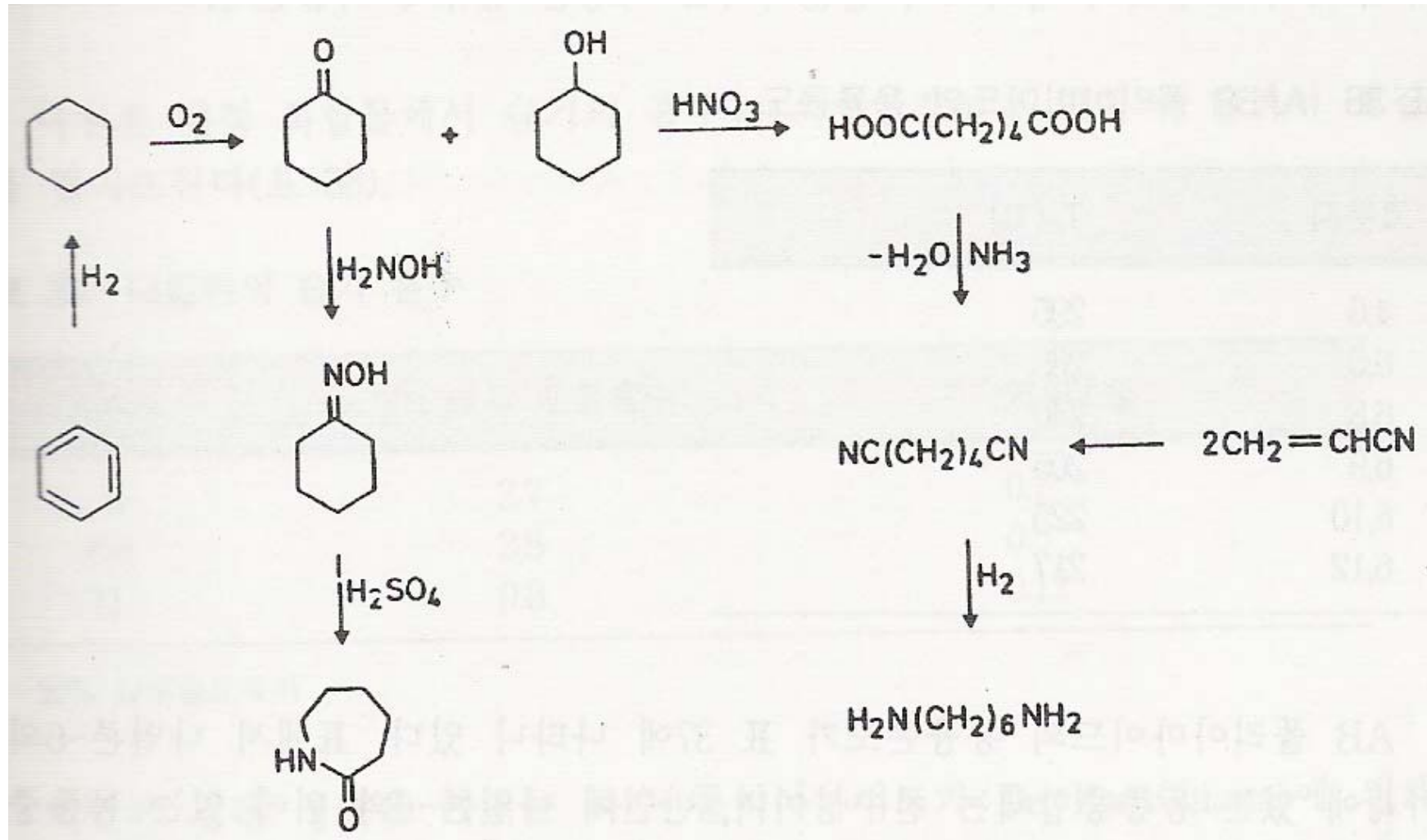


단위체	Adipic acid, hexamethylenediamine, caprolactam
중합	벌크폴리축합
주요 용도	가구(61%), 의류(18%), 타이어 코드(11%)
주요 제조사	Nylon-6: Akzo(Akulon), Allied(Capron), Atochem (Orgamide), BASF(Ultramid B), Bayer(Durethan B), Ems Chemie(Grilon), Hoechst(Fosta), ICI(Maranyl F), Montedison(Rhenyl), Rhône-Poulenc(Technyl), Snia(Sniamid) Nylon-6,6: Akzo(Akulon), BASF(Ultramid A), Bayer(Durethan A), Du Pont(Zytel, Minlon), ICI(Maranyl A, Verton), Monsanto (Vydyne), Montefiber(Nailonplast A), Snia(Sniavitrid) Nylon-11: Atochem(Rilsan 11) Nylon-12: Atochem(Rilsan 12), Huels(Vestamid)

지방족 폴리아마이드

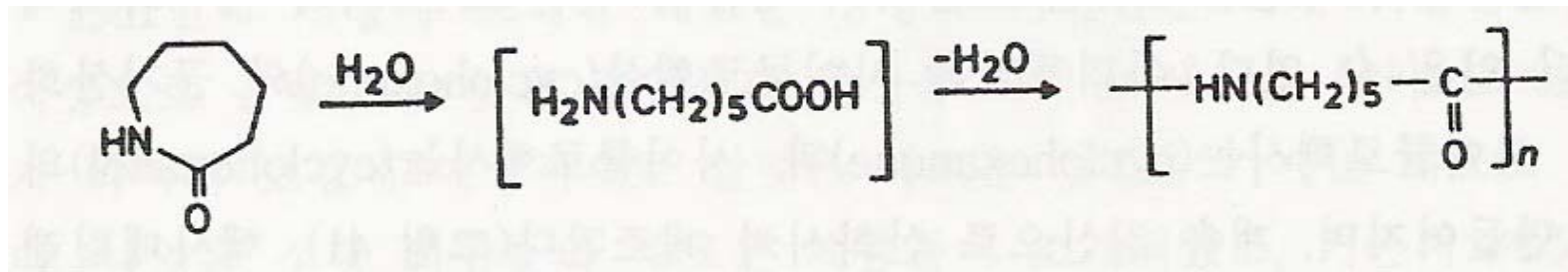
- 나일론 6.6: 아디프산과 헥사메틸디아민의 용융축합으로 제조
- 아디프산: 사이클로헥산의 공기산화로 부터 제조 → 사이클로헥사논과 사이클로 헥사놀의 혼합물을 질산으로 산화시켜 제조
- 헥사메틸디아민은 부타디엔과 시안화수소로 부터 또는 아크릴로니트릴의 산화결합에 의해 얻어지는 아디포니트릴의 환원으로 제조

나일론 6과 나일론 6.6의 원료



여러 가지 지방족 폴리아마이드

AB 형: 한 개의 단량체의 개환중합



AABB 형: 두개의 단량체의 축합 중합

Nylon 4.6, 6.6, 6.8etc

지방족 폴리아마이드의 물성

- 아미드기 사이의 탄소수의 차이는 생성되는 고분자의 기계적, 물리적 성질에 많은 영향을 준다.
- 탄소수가 낮을수록 비중, 녹는점, 기계적 성질이 올라가지만, 습한 환경에서 흡수가 커진다.

표 36 AABB 폴리아마이드의 용융온도

고분자	$T_m(^{\circ}\text{C})$
4,6	295
6,6	265
6,8	240
6,9	205
6,10	225
6,12	217

표 37 AB 폴리아마이드의 용융온도

고분자	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Nylon-4	265
Nylon-6	215
Nylon-7	223
Nylon-11	194
Nylon-12	179

소수성 나일론

- 나일론 6 아래에 있는 동종 중합체는 친수성, 위에 있는 동종 중합체는 소수성이 커진다.
- 소수성 나일론 (Nylon-11)은 Atochem에서 제조

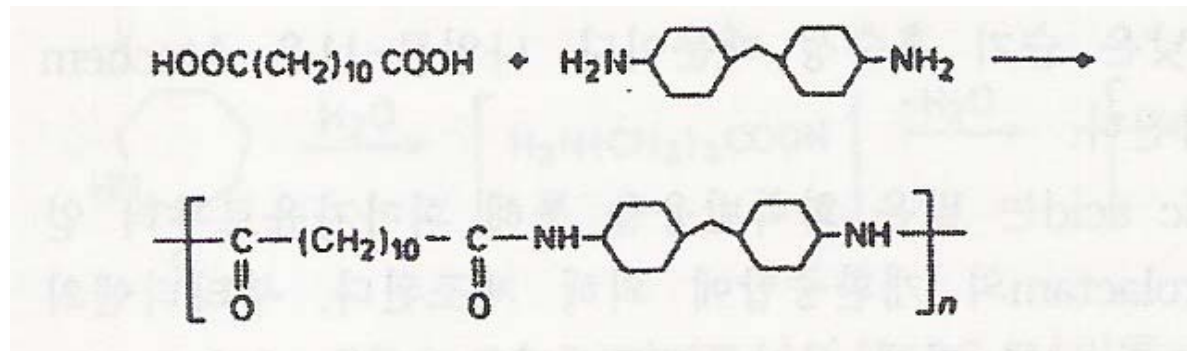
표 38 나일론의 습기 흡수

고분자	20°C에서 수분흡수*	치수변화*(%)
6	2.7	0.7
6,6	2.5	0.6
11	0.8	0.12

* 50% 상대습도에서

특수 폴리아마이드 (Qiana)

Dodecandioic acid와 Bis(4-aminocyclohexyl)methane의 축합반응



	T_m (°C)	T_g (°C)
Qiana	205	135
Nylon-6,6	265	90

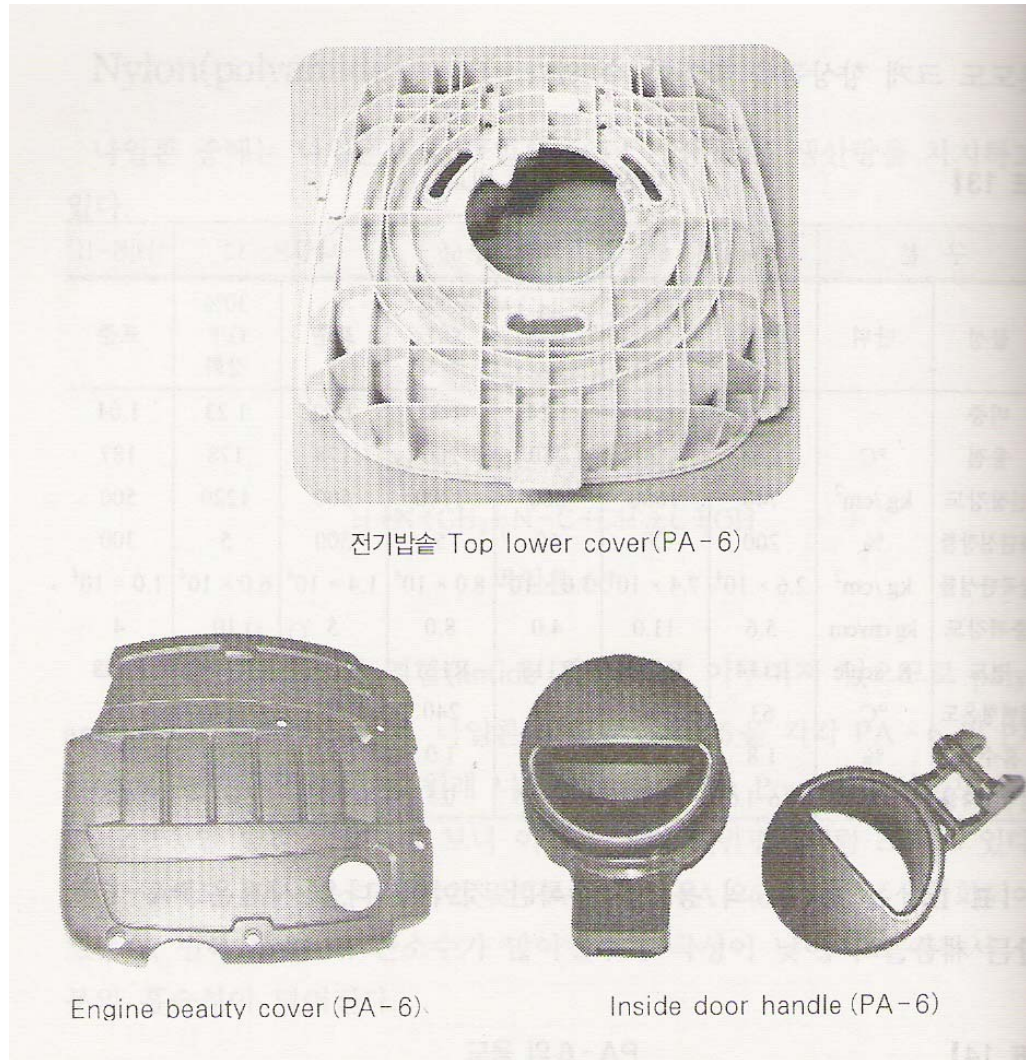
PA-6의 용도

표 14

PA-6의 용도

구분	구성비(%)	적용 분야
자동차	59	Engine beauty cover, Inside door handle, Pivot, Gear shift housing, Wheel center cap, Work lamp housing
전기전자	15	밥통테, 스위치, Washing machine coil bobbin, 전동 공구 housing, 전기밥솥 Top lower cover
기타	26	수도꼭지 레버, 유모차 부품, 낚싯대 부품, 의자 부품, 환기창 부품, 급수 필터 하우징, Jump 신발 부품

PA-6의 용도



PA-6의 용도



지방족-방향족 폴리아마이드

- 지방족-방향족 폴리아마이드는 무정형이며, 투명한 고분자로 화학물질, 기름, 그리스에 대해 좋은 내성을 지니고 있다.
- 이소프탈산, 테레프탈산 – 헥사메틸렌디아민, 비스(4-아미노사이클로헥실) 메탄의 혼합물로써 제조 (Dupont 社)

■ 지방족-방향족 폴리아마이드(Aliphatic-Aromatic Polyamides)

단위체	Isophthalic acid, terephthalic acid, hexamethylenediamine, bis(4-aminocyclohexyl)methane, trimethylhexamethylenediamine
중합	벌크폴리축합
주요 용도	광학 섬유 튜브, 자동차, 여과기, 우유 처리 장치
주요 제조사	BASF(Ultramid KR), Bayer(Durethan C, T), Du Pont(Zytel 330), Dynamit Nobel(Trogamid T), Ems Chemie(Grilamid TR 55)

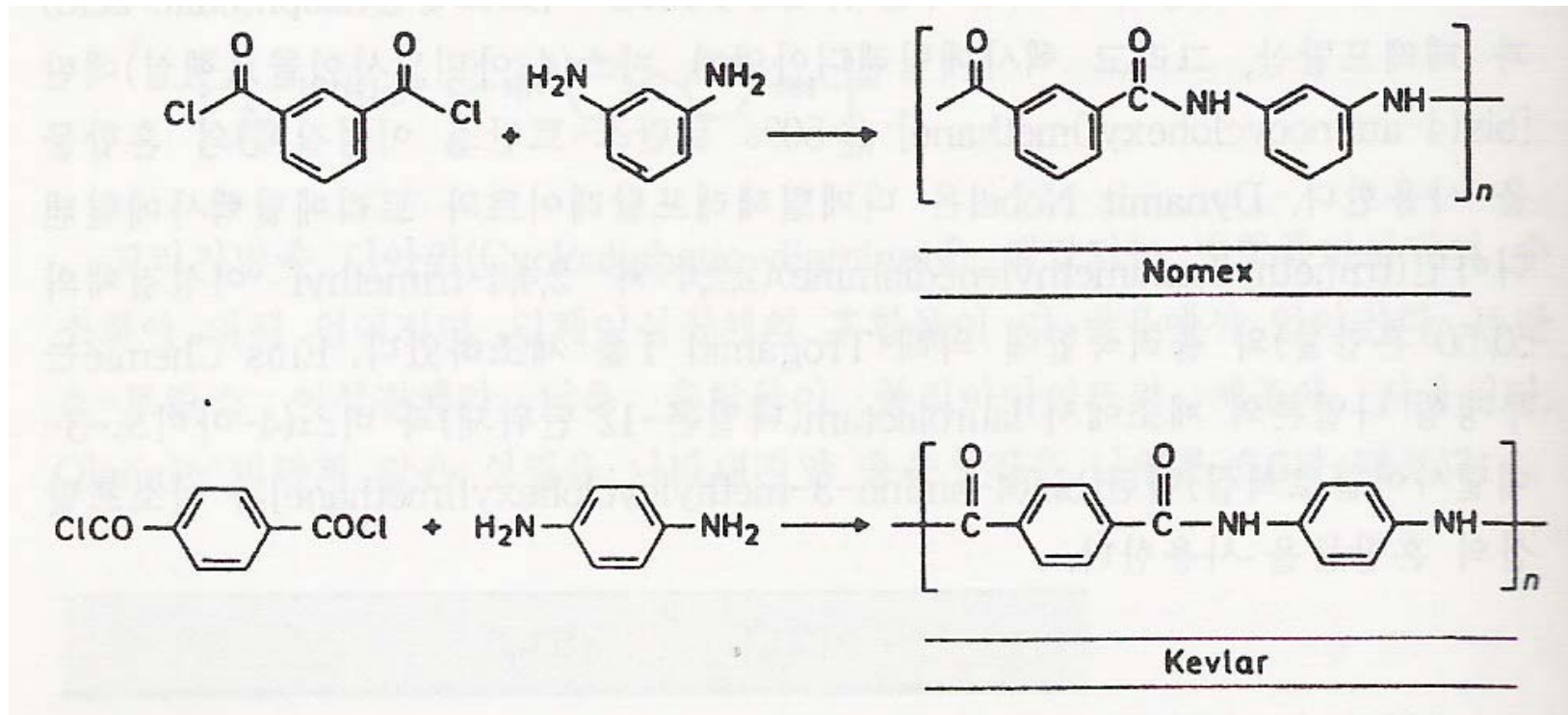
방향족 폴리아마이드

- Du Pont사에서 내열성 폴리아마이드 (Nomex 1961년, Kevlar 1973년) 개발
- Kevlar는 강한 강도로 인하여 타이어와 방탄복에 적합, 300도이상의 유리전이온도와 500도 이상의 온도에서도 분해가 되지 않음
- 아라미드의 경우 NMP/CaCl₂와 같은 높은 극성 용매를 사용하여 용액방사
- Kevlar/흑연섬유 composite는 강한 FRP로 활용 → 항공기 구조체

■ 방향족 폴리아마이드(Aromatic Polyamides)

단위체	Isophthalic acid, terephthalic acid, phenylenediamines
중합	Acid chloride를 사용한 계면폴리축합(interfacial polycondensation)
주요 용도	방탄복, 방화복, 타이어 보강, 굴뚝 여과 (smoke stack filtration)
주요 제조사	Akzo(Twaron), Du Pont(Nomex, Kevlar), Teijin(Conex)

방향족 폴리아마이드의 구조



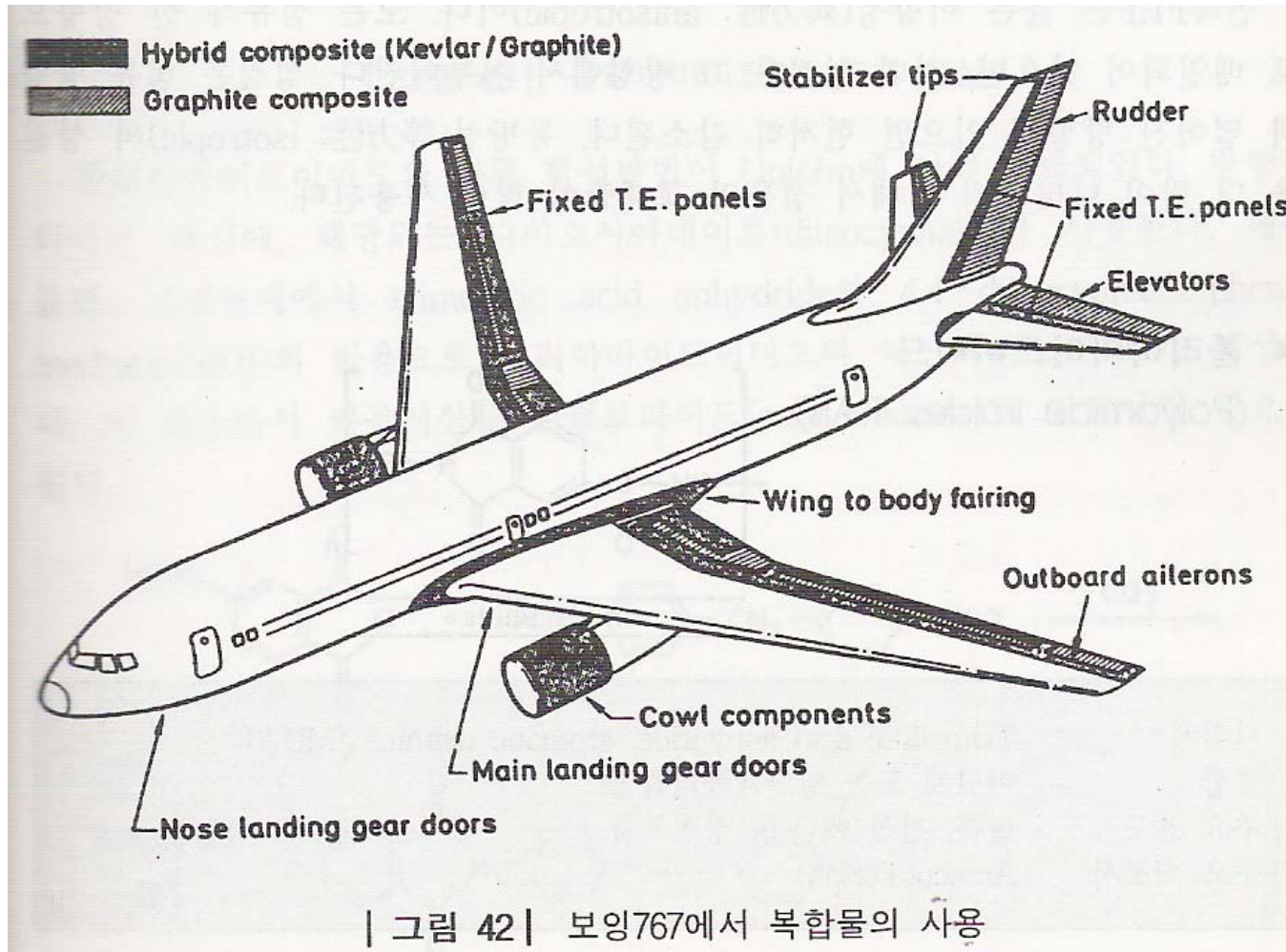
아라미드의 열 안정성

표 39 아라미드의 열안정성

이염가산	디아민	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Terephthalic acid	<i>p</i> -Phenylenediamine	(500)*
	<i>m</i> -Phenylenediamine	> 400
Isophthalic acid	<i>p</i> -Phenylenediamine	> 400
	<i>m</i> -Phenylenediamine	365**

* kevlar, ** Nomex

보잉 767 구조체에 응용

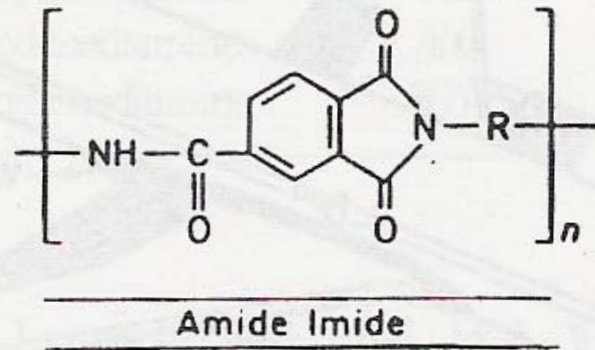


섬유의 성질

섬유	밀도	인장강도	탄성	가격(\$/lb)
E-Glass	2.63	2,415	72	0.50
S-Glass	2.63	3,450	90	2.30
Kevlar	1.45	2,760	130	9.00
Graphite I	1.75	2,760	235	20-32
Graphite II	1.85	2,415	220	75.00

폴리아마이드이미드 (PAI)

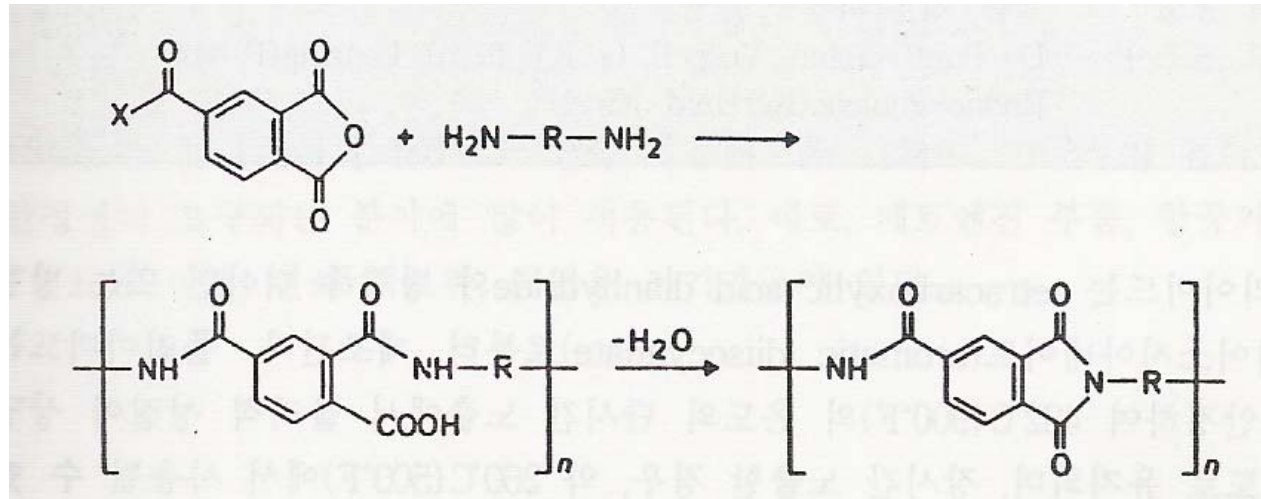
- 폴리아마이드이미드
(Polyamide Imides: PAIs)



단위체	Trimellitic acid anhydride, aromatic diamines(MDA)
중합	이단계 또는 일단계폴리축합
주요 용도	필름, 전선 에나멜, 성형부품
주요 제조사	Amoco(Torlon)

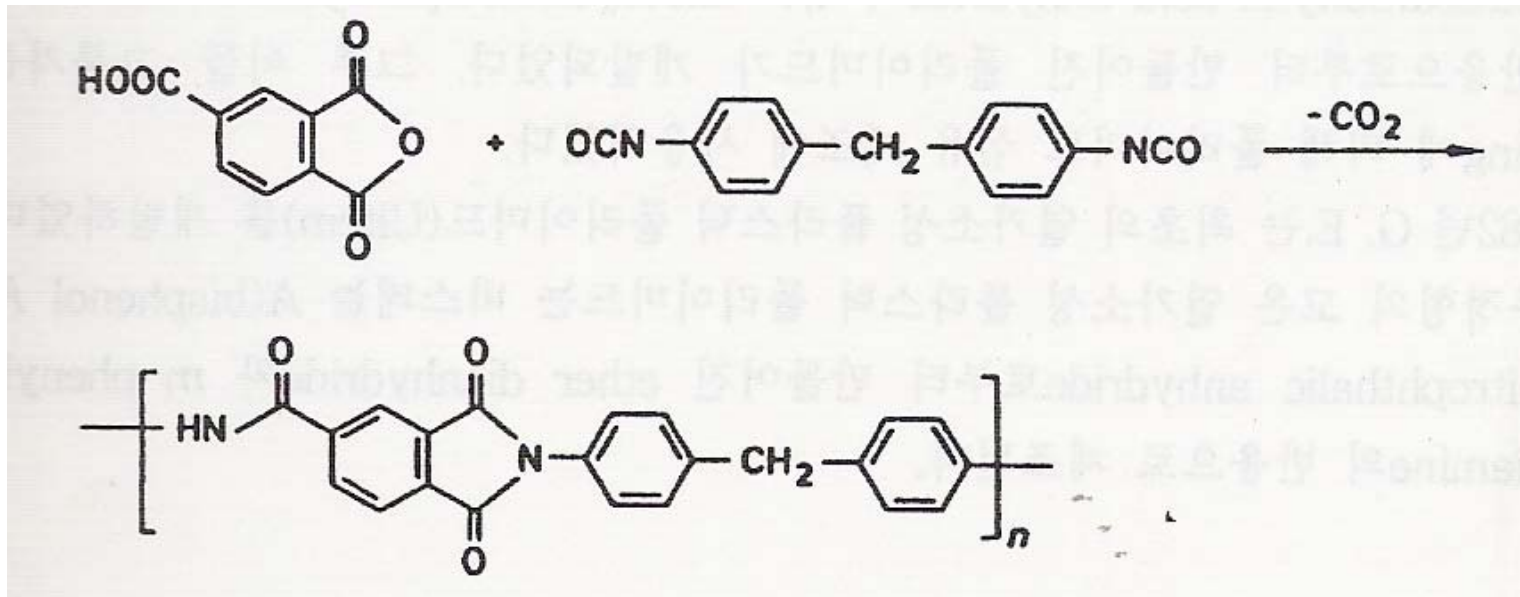
PAI의 합성 I

- 폴리아마이드이미드는 무정형, 항공우주산업, 전자공업등에 사용되는 고온 엔지니어링 열가소성 플라스틱.
- Trimellitic acid anhydride와 같은 카르복시산과 MDA와 같은 디아민으로 제조
- 내열성 전선과 케이블 피복의 배합에 사용



PAI의 합성 I

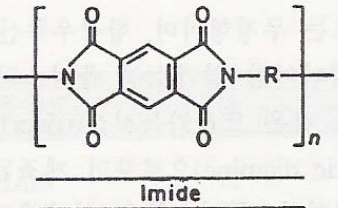
- Trimellitic acid anhydride와 4,4-diisocyanatodiphenylmethane (MDI)의 반응으로 PAI와 이산화탄소로 전환



PI

- 폴리아미드는 tetracarboxylic acid dianhydride와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트로 부터 제조.
- 단기내열온도가 482도로서 높은 내열성, 장기사용온도 260도
- Ultem (G.E. 사, 1982년): 비스페놀 A와 nitrophthalic anhydride로 만들어진 ether dianhydride와 m-phenylene diamine으로 제조

■ 폴리아미드(Polyimides)



Imide

단위체	Pyromellitic acid dianhydride, benzophenonetetracarboxylic dianhydride, aromatic diamines, bis(maleimide), MDI
중합	용매폴리축합
주요 용도	필름, 성형 화합물, 섬유
주요 제조사	Du Pont(Kapton, Vespel), G. E.(Ultem), Lenzing(P 84), Rhône-Poulenc(Keremid, Kinel)

PI

