

나일론, 폴리에스테르 섬유의 기술동향

최 수 명

1. 나일론 섬유

1.1 개요

합성섬유(Synthetic fiber)란 합성사상고분자물(合成絲狀高分子物), 즉 적은 단량체들이 반복적으로 결합하여 형성된 긴 고분자 물질로 되어 있는 섬유를 말한다. 이들 고분자는 섬유로서 적합한 것과 plastics으로 적합한 것이 있다. 합성섬유의 섬유 형성론은 1926년 독일의 H. Staudinger의 섬유 고분자 구조론에서 섬유를 형성하는 분자는 그 자체가 가늘고 긴 것이라야만 된다는 이론에 기초를 두고 있다. 그후 인공적으로 섬유를 만들 수 있는 고분자를 합성하려는 연구가 진행되었고 유기 합성 화학의 도움으로 합성섬유가 개발되었다. 그러나 이 분야의 본격적인 연구는 미국 하버드 대학의 유기 화학 교수로 있던 W. H. Carothers가 E. I. DuPont De Nemours & Co.와의 공동 연구에 의한 것이었으며, 그 연구 결과 완성된 것이 Nylod(polyamide 섬유)으로써 1938년에 발표되었다.^{1,2} 한편, 이보다 수년 전에 독일에서 PeCe라는 PVC계 합성섬유가 소량 생산되고 있었으나, 의료용으로 생산되지 않았으므로 실질적인 최초의 합성섬유는 나일론이라 말하고 있다. 나일론은 그 특성이 알려지면서 영국, 독일 등으로 공업화가 확대되었으며, 1942년 2차 대전이 발발하면서 낙하산, 위장막, 군용타이어 등의 용도에 우수성이 입증되어 급격한 신장을 보였다. 그후 나일론은 1948년에 공업화된 acryl 섬유 및 1950년의 polyester 섬유와 함께 3대 합성섬유로서 섬유 산업의 정상을 차지하게 되었다.

이러한 polyamide 섬유(나일론)는 Carothers에 의해 연구가 진행되어 hexamethylene diamine과 adipic acid에서 축중합 반응으로 처음 합성되었으며, 이것을 용융 방사(melt spinning)법에 의해 섬유상으로 만드는 기

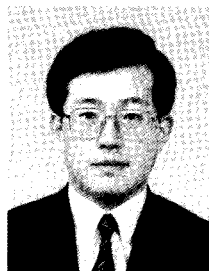
술을 개발하여 1938년 DuPont사가 공업화를 시도하였으며, 1939년에 생산을 시작하였다.

나일론이란 이름은 $\begin{matrix} -C-N- \\ || \quad | \\ O \quad H \end{matrix}$ group을 가진 poly-

amide 수지를 말하는 것으로 합성방법에 따라 두가지 형으로 구분할 수 있다. 즉 dicarboxylic acid와 diamine의 축중합 반응에 의해 얻어지는 나일론 66와 610이 있고, lactam의 개환중합에 의해 얻어지는 나일론 6가 있다. 이들 중에서 ϵ -caprolactam의 중합에서 얻어지는 나일론 6과 hexamethylene diamine과 adipic acid의 축중합 반응에 의한 나일론 66는 합성섬유 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 우리나라에서는 나일론 6와 66를 생산하고 있으며 99% 이상이 나일론 6이므로 본고에서는 나일론 6의 제조기술 및 신제품에 대하여 살펴보고자 한다.

1.2 원료

나일론 6의 원료는 ϵ -caprolactam으로 이의 합성은 대단히 오랜 역사를 가지고 있다. ϵ -caprolactam이 나일론 6의 원료로 소모된 후부터 더욱 공업적인 합성법이 연구되어 초기에는 phenol을 원료로하여 제조되는 방법이 여러 가지로 연구되어 왔고 또 특허도 많았다. 그후



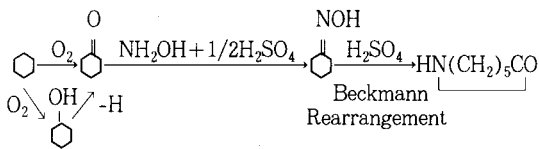
최수명

- 1978 서울대학교 공과대학 섬유공학과(학사)
- 1980 서울대학교 대학원 섬유공학과(석사)
- 1992 서울대학교 대학원 섬유공학과(박사)
- 1980~ 현재 동양나이론(주) 중앙연구소 물성연구실

Trends in Technology of Nylon and Polyester Fibers

동양나이론(주) 중앙연구소(Soo Myung Choi, Tong Yang Nylon Co., Ltd., 183, Hoge-Dong, Dongan-Ku, Anyang-Si, Kyungki-Do, Korea)

cyclohexane으로부터 제조하는 방법이 여러 가지로 연구되어 왔으며, 같은 원료인 cyclohexane으로부터 출발하더라도 제조공정이 간단하고 수율이 높은 공업적 제법이 모색되어 왔다. 현재 공업적으로 실시되고 있는 ϵ -caprolactam의 제조법으로는 직접 산화법(Invanta법), 신 Amine법(BASF법), Nitrocyclohexane법(DuPont법), SNIA법(Snia Viscosa법), Lactone법(Union Carbide법) 등이 있으며, 우리나라에서는 DSM의 StamiCarbon Process에 의해 생산되고 있다.² 이 방법은 cyclohexane을 원료로 하여 직접 산화법으로 cyclohexanone을 만들고 cyclohexanone oxime을 거쳐 Beckmann 전위에 의해 caprolactam을 제조하며 다음의 화학방정식으로 진행된다.



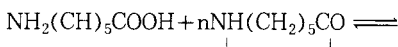
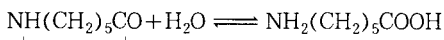
우리 나라의 ϵ -caprolactam의 생산은 1974년 ADB 차관과 동양나이론, 한국나이론, 고려합섬, 고려나이론 등 4개 회사의 공동 투자로 연간 3.3만 M/T의 한국카프로락탐주식회사를 설립하고부터 시작되었으며, 그동안 꾸준한 증설로 1994년에는 연간 9만 M/T의 생산능력을 갖추고 있다.³ 그러나 국내 나일론 6사의 대폭적인 생산 시설 확장으로 ϵ -caprolactam의 국내 수요가 폭증하였고, 그 결과 많은 양을 일본 등 외국으로부터 수입하고 있는 실정이다. 실수요업체인 동양나이론과 코오롱에서는 수요의 원활한 공급을 위하여 ϵ -caprolactam 자체 생산 시설을 검토 중에 있다.

1.3 중 합

1.3.1 중합 이론

ϵ -caprolactam의 중합 반응도 역시 미국의 Carothers에 의해서 연구되었지만 촉매 없이 중합이 일어나지 않으므로 중단되었다. 그후 서독 I. G사의 Schlack에 의하여 물, 산, 염기 등의 존재 하에서 가열하면 중합이 된다는 것이 알려졌다.

중합 반응은 ϵ -caprolactam이 물, 산, 또는 염기 등의 촉매에 의하여 ϵ -aminocaproic acid 혹은 그의 acyl 유도체로 되는 단계로 시작된다. 이런 화합물은 ϵ -caprolactam 분자와 연속적으로 반응하여 고분자를 형성하는데, 그반응은 아래와 같이 진행된다.^{1,4}



이 반응은 고분자가 정지될 어떤 조건까지 계속 성장 반응을 일으킨다.

ϵ -caprolactam의 개환 중합은 평형 반응이고, lactam은 완전히 중합되지 않고 일부는 수용성 저중합체로서 중합체에 남는다.

중합 시간과 반응 속도 및 중합도의 관계를 그림 1에 표시했다.

이 그림에서 보면 caprolactam의 중합은 완전히 중합되지 않고 평형 상태에서 반응이 끝나고 있음을 볼 수 있다. 그리고 물의 첨가량이 많을수록 중합 속도는 빨라지고, 평형 상태에 도달한 후의 중합도는 반대로 낮아진다. 또 미반응 저중합체의 함량은 첨가된 물이 증가됨에 따라 같이 증가함을 볼 수 있다. 중합 반응 온도가 높아지면 반응 속도는 빨라지나 중합도는 반대로 낮아지고 중합후의 저중합체의 함량은 역시 증가된다.

반응 온도를 변화시키면서 lactam을 중합시키고 이 때의 반응이 평형에 도달한 후 수용성 저중합체를 정량하여 중합온도와 수용성 저중합체의 양과의 관계를 보면 낮은 온도인 180~190 °C에서는 약 3~4% 정도이고 온도가 증가함에 따라 수용성 저중합체의 양은 증가하여 200~210 °C에서 8~9% 정도가 된다. 그후는 온도 증가에 따라 수용성 저중합체의 변화는 적고 나일론의 용점인 280 °C 이상의 온도에서는 수용성 저중합체의 양이 급증하는 경향을 보이고 있다.

따라서 반응 온도를 높여 중합 속도를 빨리하고 수용성 저중합체의 양은 억제하는 온도, 즉 210~280 °C에서 공업적으로 중합하고 있다. 수용성 저중합체를 제거한 나일론을 다시 가열하면 나일론의 일부가 해중합되어서 다시 수용성 저중합체가 형성되고 반응은 평형 상태에 다시 도달한다.

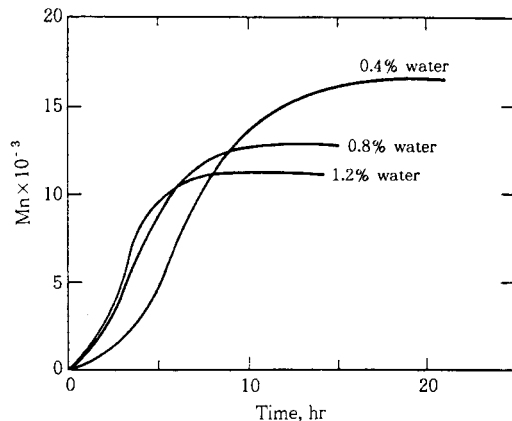


그림 1. Molecular weight increase during the polymerization of caprolactam with various amounts of water at 250°C (no stabilizer).⁴

1.3.2 공업적 중합 방법

공업적인 lactam의 중합은 중합, 추출 및 건조의 세 공정을 주로 거친다. 중합은 물을 가하여 가열하는 방법이 채택되고 있으며 이 방법은 가압, 상압 연속 중합 또는 연속 중합 방식 등이 있는데, 주로 상압 연속 중합법을 많이 사용하며 여기에서는 이에 대한 것을 중점으로 설명코져 한다.^{5,6}

어느 방법에 있어서든지 나일론의 중합도를 조절할 필요가 있으므로 여러 가지 점도 안정제가 첨가되는데, 이렇게 사용되는 물질로는 보통 초산이 이용되지만 adipic acid, sebacic acid 등의 이염기산, amine류 등도 알려져 있고 첨가량은 lactam에 대해 0.1~1 몰% 정도가 된다. 이외에 필요에 따라 산화티탄 또는 내열 안정제를 넣어서 중합할 수도 있으며 최근에는 나일론의 기능을 향상시키기 위해 제천제, 난연제, 내광 안정제 등의 중합 첨가제를 투입하기도 한다.

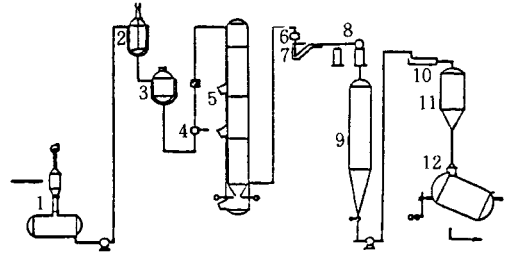
상압연속중합법은 가장 일반적인 중합법으로 가압법에 비하여 장치나 조작이 간단하므로 공업적으로 아주 유리한 방법이다. 독일에서 처음으로 V. K 법(Vereinfacht-Kontinuierlich Methods)이라고하여 사용되었으며 그 한 예를 그림 2에 표시했다.

Powder 혹은 flakes 상태의 caprolactam을 용융조 (1)에 넣어 용융한 후, 혼합조 (2)에서 촉매, 점도 안정제 및 TiO₂를 넣고 우선 이를 첨가물과 균일하게 혼합시키고 이것을 예비 중합조 (3)에 넣어 150~190 °C에서 약 1~2시간 정도 예비 중합한다. 여기에서 생성된 예비 중합체는 중합탑 (5)의 상부로 이동된다. 탑은 Dowtherm으로 240~270 °C로 가열되고 중합체는 탑 내에서 서서히 유효되면서 중합이 진행된다.

중합시간은 중합이 평형 상태에 도달할 수 있도록 충분한 시간이 소요되어야 하므로 대체로 15~20시간이 된다. 탑 내에서의 유효 속도, 가열을 균일하게 하기 위하여 다공관 등을 넣어 준다. 탑 내에서의 유효 속도가 균일하지 못하거나 열의 전도가 일정하지 못하면 생성된 중합체는 분자량 분포가 넓고 또 물리적인 성질이 좋지 못하게 된다.

중합이 끝나면 중합탑의 하부에서 중합체를 gear-pump (6)로 배출하여 냉각조 (7)에서 냉각 고화시키고 chip-cutter (8)로써 절단하여 chip 상으로 만든다.

이렇게 얻어진 나일론 중에는 중합 온도에 따라 lactam과 수용성 중합체의 함유량이 다르지만 대체로 8~11% 정도 존재하므로 이것을 추출하기 위하여 세척조 (9)에 넣어 온수로써 처리한다. 추출한 물 속에는 lactam이 함유되어 있으므로 이것을 회수하기 위하여 회수조에 보내지므로 물은 가능한 적게 사용해야 한다. 이렇게 처리한 나일론은 저장조 (11)에 넣어 두었다가 건조기(12)로 보내어 건조시킨다.



1. melter
2. mixer
3. intermediate vessel
4. dosing and mixing system
5. reactor
6. chip-spinning head
7. cooling vessel
8. cutter
9. extractor
10. separator
11. drip pan
12. drum drier

그림 2. Vickers-Zimmer plant flow sheet for conversion of caprolactam into purified chip polymer.⁵

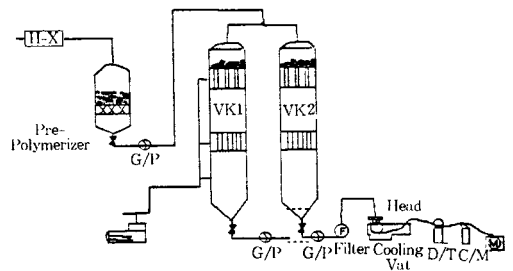


그림 3. Modified polymerization system for the production of nylon 6.

수용성 저중합체가 추출된 chip은 물의 함유량이 0.05~1.0%이내가 되도록 건조되어야 한다. 수분은 chip을 용융하여 방사할 때 거품방울을 만드는 경향이 있어 방사성을 나쁘게 하기 때문이다. 건조 방법은 원통형의 회전 건조기에 넣어 진공 건조하는 방법, 그리고 high frequency dryer 등의 방법이 알려져 있다. 이렇게 건조된 나일론은 방사 또는 성형용으로 사용된다. 건조된 chip은 저장조에 일시 저장되었다가 질소 gas에 의한 Pneumatic Conveying System으로 방사 hopper로 운송되어 외부로부터의 수분 흡습을 최대한으로 방지한다.

기존 VK 중합 방법보다 개선된 system으로 pre-polymerizer process가 있다(그림 3). 이 process는 pre-polymerizer 내부에 static mixer를 사용하여 flow를 균일화시키면서 260~280 °C에서 약 1시간정도 개환반응시킨 후 중합탑 상부로 이송시켜 중합한다. 중합시간은 대체로 가압하에서 6시간정도 반응시키므로 기존 방법보다 중합속도를 2배이상 speed-up 시킬 수 있는 공정이다.

한편 최근에는 공장 자동화(factory automation)의 확대로 보다 순수하고(pure), 균일하며(uniform), 안정한(stable) 중합물의 필요성이 대두되어 VK 상부에 교반기를 설치하고 연이어 평판 baffle plate를 설치한 후, 기존의 calendria대신에 특수 static mixer를 사용하여 균일한 중합물의 flow를 형성하도록 설계한 신규 proc-

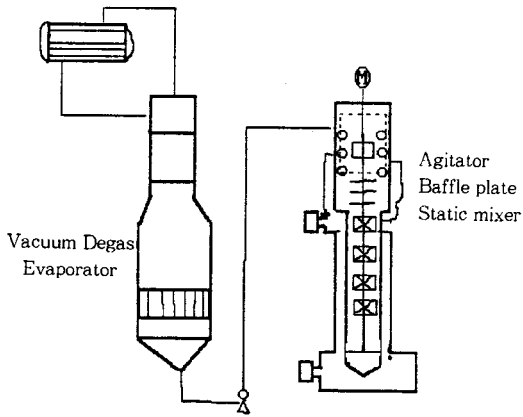


그림 4. Developed polymerization system for nylon 6.

ess (그림 4)가 개발되어 국내·외 일부 공장에서 채용되고 있다.

1.4 방 사

나일론 실은 중합된 chip을 방사와 연신 공정을 통하여 만들어진다. 방사 공정은 용융 방사를 하고 있으며 용융 방사 공정으로는 extruder type, melt grid type, pressure melter type과 같은 세가지 방법이 있으나 이중 extruder type을 많이 쓴다.

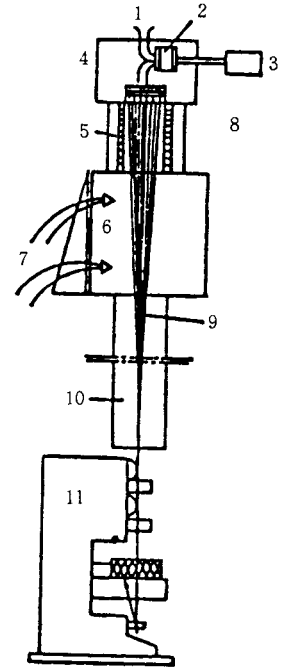
용융된 나일론 고분자는 그림 5에서 보는 바와 같이 gear pump에 의해 일정량이 계량되어 filter와 spinneret를 통하여 대기 중으로 압출된다. 압출된 filament는 냉각공기에 의해 즉시 냉각되어 고화된다.^{5,7}

방사 권취 속도는 conventional type의 경우 800~1,200 m/min이 일반적이나 POY-DTY의 제조에서는 4,000~5,000 m/min의 고속방사 시스템을 채용하고 있다.⁸⁻¹⁰ 방사 권취된 undrawn yarn은 400~500%의 elongation을 가지고 있으며, 물성이 불안정하므로 연신 공정으로 보내어 3~5배로 연신한다. 이렇게 연신된 실은 4~10 g/denier의 강도와 20~50%의 elongation을 갖는 강하고 탄력성 있는 실이 된다.

1.5 특성 및 용도

나일론 섬유의 대표적인 특징은 인장 또는 마찰에 특히 강하고 염색성이 좋으며 가볍다는 점에 있다. 또 내약품성이 좋으며 전기 절연성 및 난연성 등의 특성도 우수하다. 이러한 여러 가지 특성 때문에 의류용으로 뿐만 아니라 산업용 섬유로써 타이어 코드, 어망 등의 진출은 물론 플라스틱 분야에까지 수요를 급증시킨 요인이 되었다.¹¹

나일론은 의류용 및 산업용 전반에 다양하게 사용되고 있는데 의류용으로는 제일 처음 사용된 것이 부인 양말이다. 처음에는 별로 호평을 받지 못하였으나 점차 품질 향상에 주력하여 1959년경에는 안정 수요를 확보하게 되었다. 이것은 나일론의 우수한 인장 회복 탄성 특성이 stocking 용도에 아주 적합하였기 때문이다.



- | | |
|------------------|-------------------------|
| 1. Polymer melt | 7. Quench air |
| 2. Spin pump | 8. Filter and spinneret |
| 3. Pump drive | 9. Filament |
| 4. Spinning head | 10. Spinning duct |
| 5. After-heater | 11. Take-up unit |
| 6. Quench duct | |

그림 5. Schematic representation of a nylon 6 spinning unit with after heater.⁵

또 rayon, wool, cotton 등과의 혼방을 하여 양말 이외의 슈타, 내의 등의 메리야스 제품에도 진출하였고 작업복, 부라우스 등의 직물에도 침투하였다. 다시금 품질 향상을 계기로 taffeta를 주축으로 한 안감, 파카, 텐트, 양산천 및 해수욕복 등에 진출하여 나일론의 수요를 확고 부동하게 하였다. 특히 최근에는 기능성 부여로 인해 특수기능 제품으로의 용도개발이 활발히 진행되고 있다.

산업용으로는 나일론 개발 당초부터 어망용으로서의 진출을 위해 많은 노력을하여 드디어는 안정적인 어망 수요를 확보하게 되었다. 50년대 후반에 tire cord가 시장에 등장, 산업용으로서의 나일론 수요의 대지주가 되었으며 최근에는 도로 포장용 보강재, 방파제, oil fence 등 토목 공사용 자재로서의 신장을 보이고 있다. 기타 산업용으로는 rope, 소방호스, 여과포, tarpaulin, 구명대 및 위장망 같은 각종 군용품 등으로 용도가 넓어졌다.

가정용으로는 카페트 수요가 증가함에 따라 켈도에 올랐으며, 자동차 시트용이나 벨트용과 여행용 및 학생용 가방 등에도 수요가 증가되고 있다.

1.6 신탄섬 개발현황

화섬산업의 발전 현황을 살펴보면 1950~1980년대 선

진 각국의 대량 생산 체계에 의한 경쟁시대에서, 1980년대 중반 이후 기능성과 고감성을 추구하는 기술경쟁시대로 이전되고 있다. 이러한 추세에 대응하여 미·일·서유럽 등 선진 각국 및 한국, 대만 등은 저가 시장에서 경쟁을 지양하고 제품 차별화 전략 및 수급조정을 통한 경쟁력 강화에 초점을 맞춘 구조재조정 작업에 착수하여 금후 2,000년까지 고부가가치 시장에서의 시장선점 및 다양한 소재 산업으로 육성기 위한 치열한 기술 개발 경쟁체제로 전환되고 있다.

일본에서 시작된 의류용 분야에서의 신합섬의 태동은 인간 감성의 변화와 엔고에 의한 일본 섬유 산업의 국제 경쟁력 상실이라는 위기상황에서 고부가가치 제품을 개발하지 않으면, NIES와 ASEAN의 추격에 의한 생존의 위협을 느끼면서 시작되었고, 마침내 1990년말 Toray에서 시작된 "Nylon Renaissance 운동"을 시발로하여 본격적인 나일론 신합섬 시대가 열리게 되었다.^{12,13}

국내에서도 동양나이론, 코오롱 등의 원사 Maker를 중심으로 그동안 축적한 각종 고분자의 개질기술로부터 방사, 사가공, 후가공을 거치는 종합적인 기술의 복합화를 통하여, 기능성 부여는 물론 인간의 시각이나 촉감에 강하게 어필할 수 있는 새로운 제품군의 출현을 가능하게 하였다.

나일론 경우의 가장 대표적인 개발 방향은 섬유 극세화 기술로서 극세섬유의 제조법에는 다음과 같은 방법이 있다.^{9,12}

(1) 복합방사-분할법

상용성이 없는 2종류의 고분자를 복합방사용 nozzle에서 동시에 방출해서 수분의 섬유가 대립되어 붙은 구조의 섬유를 만들고, 나중에 물리적, 화학적 처리를 가해서 각각의 섬유를 분할한다(그림 6 (a)).

(2) 복합방사-용해법

상용성이 없는 2종류의 고분자를 복합방사용 nozzle에서 동시에 방출해서 1본의 섬유의 내부에 한쪽의 성분이 filament상으로 다수 존재하도록 하고, 나중에 다른 성분을 용해 제거한다(그림 6 (b)).

(3) 혼합방사-용해법

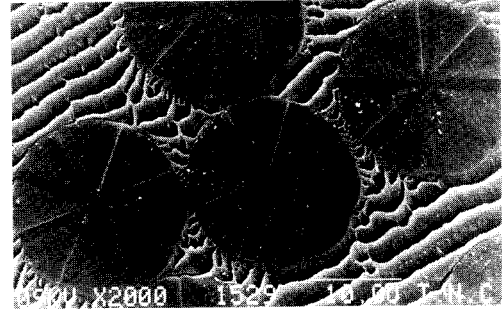
상용성이 없는 2종류의 고분자를 혼합하여 방사해서, 1본의 섬유내부에 한쪽의 성분이 미세 섬유상으로 분포하도록 하고, 나중에 다른 성분을 용해 제거한다(그림 6 (c)).¹⁴⁻¹⁹

(4) 직방형

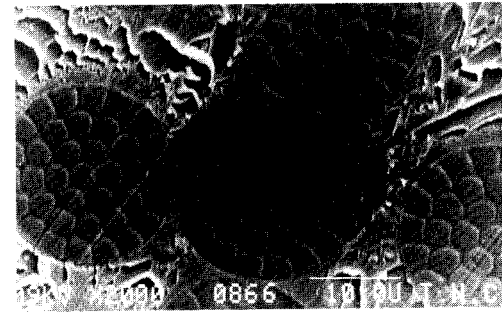
통상의 방사방법으로 선택된 고분자, 방사, 연신 등의 조건에 의해 직접 극세섬유를 얻는다.

상기 (1)~(3)의 방법에 의해 얻어지는 단섬유의 섬도는 0.1~0.001 de이고, (4)의 통상 방법으로는 0.1 de 이하의 제조는 곤란하다.

이러한 극세사 소재는 soft touch 제품, 땀에 의한 수



(a)



(b)



(c)

그림 6. SEM photomicrographs of composite fibers. (a) Radial type, (b) Multi-core(sea-island) type, and (c) Nebula-like type.

증기를 외부로 빠지게하여 쾌적감을 주는 투습방수포, 오리털 등이 외부로 빠지는 것을 방지(down-proof)할 수 있는 고밀도 직물, 내세탁성을 갖는 wiping cloth, 그리고 천연피혁을 능가하는 인공피혁 제품 등으로 크게 각광 받고 있다.

또한 경량, 보온소재인 중공률 20~35%의 중공사(hollow fiber)가 개발되어 ski wear, 방한복, 가방지 등의 용도로 확대되고 있다.

한편 산업용 부문에서는 고분자 개질 및 방사단계에서의 고결정화 기술 개발을 통하여 고강도·고탄성화(high tenacity·high modulus)로 tire cord 등의 내구성을 크게 향상시켰다.

2. 폴리에스테르 섬유

2.1 개요

통상의 폴리에스테르 섬유로 불리워지는 PET(poly(ethylene terephthalate)) 섬유에 대한 연구도 이미 1930년대에 DuPont사의 W. H. Carothers에 의해 학문적 기초가 확립되었다. 그 후 1941년 영국의 Calico Printer's Association 연구실의 J. R. Whinfield와 J. T. Dickson에 의해 EG(ethylene glycol)와 TPA(terephthalic acid)를 원료로 한 섬유형성성을 가진 폴리에스테르 제조를 실증하기에 이르렀다.⁵ 공업적으로는 1953년 미국의 DuPont사가 Dacron이라는 상품명으로 생산을 시작하였으며 아시아에서는 일본의 Teijin 및 Toray사가 영국의 ICI 사로부터 기술을 도입하여 Teton이라는 상품명으로 생산을 시작하였다.

이와 같이 ICI사와 DuPont사에 의해 공업적인 생산이 시작된 폴리에스테르 섬유는 저렴한 원료에 의한 경제성 측면과 우수한 물리적 특성, 또한 다양한 공정혁신, 신공정개발 등에 의한 생산성 향상 및 cost down과 고부가가치품 개발 등, 다각적인 측면에서 경쟁력향상이 활발히 진행되어 3대 합성섬유를 포함한 모든 섬유소재중에서 가장 비약적인 생산량의 증가를 보이고 있다.

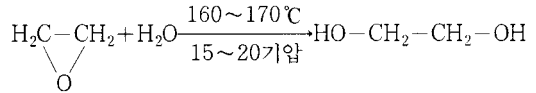
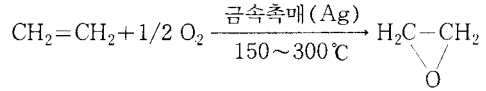
2.2 원료

폴리에스테르는 dihydric alcohol과 dicarboxylic acid의 중축합반응에 의해 제조되므로 여러 가지 화합물이 사용되고 있다. 종전에는 주원료로 용융점이 낮고 재결정, 증류등으로 비교적 용이하게 정제할 수 있는 DMT를 사용하여 EG와의 에스테르 교환반응으로 폴리에스테르를 제조하여 왔다.

그러나 TPA의 제조기술, 정제기술의 진보에 따라 고순도 TPA가 공업적으로 제조가능하게 됨에 따라 현재는 DMT 보다 cost 면에서 유리한 TPA와 EG를 직접반응시켜 폴리에스테르를 제조하는 방법을 채택하고 있다.

TPA는 나프타 분해물의 이성화 반응으로 얻어지는 p-xylene의 산화법으로 얻어진다. p-xylene의 산화에는 크롬산과 같은 고가의 산화제는 공업적으로 사용하지 않고 산소, 공기 또는 질산을 많이 사용한다. 이중에서도 초기에는 질산 산화법을 채용하고 있었으나 현재는 초산 용매중에서의 공기-산소에 의한 2단계법이 많이 채택되고 있다. 이 외에 toluene, naphthalene, o-xylene 등을 출발원료로 하는 전위반응법(Henkel법) 등이 있으나 각 제조 공정중에 부생하는 미량의 불순물을 정제하기가 매우 곤란하여 공업적으로 많이 사용하지 않고 있다.²⁰

EG는 ethylene을 직접 산화하여 만든 ethylene oxide를 가수분해 시키는 방법으로 대규모 공장에서 생산되고 있으며 이것을 화학 방정식으로 표시하면 다음과 같다.



이 EG는 섬유제조용 뿐만 아니라 비행기나 자동차 등의 부동제로 널리 사용되고 있다.

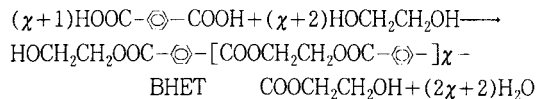
우리나라의 폴리에스테르 원료 생산은 TPA의 원료인 p-xylene 공장이 1980년 고려 합성에 의해 연간 8.5만 M/T 규모로 울산 석유화학 단지에 준공되고, 동년 삼성 석유화학이 Amoco 제법에 의한 TPA공장을 연간 13만 M/T 규모로 설립하고 부터이다. DMT는 1989년 신경인더스트리가 연간 10만 M/T 규모의 생산 시설을 갖추었고 EG는 1979년 연간 8만 M/T 규모로 호남석유화학에서 Shell Process에 의해 생산을 개시하였다. 한편 1994년의 연간 생산 능력은 TPA가 136만 M/T, DMT가 12만 M/T, EG가 39만 M/T에 이르고 있다.³ 그러나 국내 폴리에스테르 섬유의 대폭적인 증설 및 신설로 TPA 및 EG의 국내 수요가 폭증하여 많은 양을 외국으로 부터의 수입에 의존하고 있는바, 원사 Maker인 동양 폴리에스테르 등에서는 자체 수요의 원활한 공급을 위해 이들 원료의 생산시설의 project를 검토중에 있다.

2.3 종합

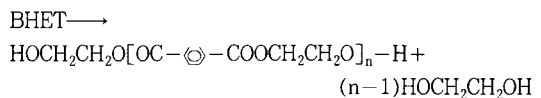
2.3.1 종합 이론

Poly(ethylene terephthalate)는 DMT 혹은 TPA와 EG를 직접 중축합하여 얻어지며 일반적으로 에스테르화 반응과 중축합반응의 두단계 반응으로 진행된다. 제 1단계 반응인 에스테르화 반응은 TPA와 EG를 반응시켜 BHET(bis-β-hydroxyethyl terephthalate) 혹은 저축합체를 만들고 제 2단계 반응으로 이것을 다시 고온 감압하에서 중축합시키는 반응으로 다음과 같은 반응식으로 진행된다.^{20,21}

Step 1. Esterification



Step 2. Polycondensation



에스테르 반응은 반응온도, glycol과 diacid의 몰비, 촉매의 종류와 양 및 반응방식에 의존하며 반응중에 일부는 중합반응이 일어나 BHET에는 위의 식에 표시한 저중합물($x=0\sim3$)이 생성된다. 에스테르 반응은 TPA가 반응계에 용해되기 어렵기 때문에 일반적으로 가압하에서 EG의 비점이상, 즉 230 °C 전후에서 행한다. 에스테르화 반응에서는 미반응 carboxyl기가 자기촉매반응을 하기 때문에 촉매류의 첨가는 꼭 필요한 것은 아니다. 공업적으로 대부분의 경우 무촉매 반응으로 진행된다. 에스테르 공정에서 제일 문제가 되는 부반응은 glycolether($\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$)의 생성이다. 이것은 중합물의 중합도 및 점도에 영향을 줄 뿐만 아니라 용점을 강하시키기 때문에 특히 이 부반응물의 생성을 억제시켜야 한다.

중축합반응은 BHET를 고온과 고진공하에서 생성되는 EG를 제거시키면서 진행한다. 반응은 반응온도, 진공도, 촉매의 종류와 양 및 반응방식에 따라 영향을 받는다. 중축합의 촉매로는 Sb, Ge 및 Pb의 화합물 등이 주로 사용되며 촉매의 농도가 높으면 얻어지는 중합물의 분자량은 커지는 반면 일반적으로 열안정성은 저하된다. 중합온도는 PET의 용점 260 °C와 분해온도 290 °C 사이에 설정하며 공업적으로는 270 °C~280 °C로 하는 것이 유리하다. 진공도는 가능한한 고진공으로 유지해야 하고 공업적으로는 1 mmHg 이하에서 행한다. 반응조의 모양은 중축합반응중에 생성되는 EG의 증발이 용이하게 되도록 설계되어야 한다. 중합도는 점도를 측정하여 알아낼 수 있으며 평균분자량이 20,000 이상일 때 중합을 끝낸다. 생성된 중합물 PET는 열안정성이 문제시되며 열안정성은 공존하는 촉매에 의하여 영향을 받고, 열분해되는 경향은 온도가 높고 시간이 길수록, 또는 중합도가 높을수록 높아진다. PET가 열분해되면 carboxyl 말단기와 ether 결합등이 생성되고 열분해 가스 중에는 acetaldehyde가 생성된다. 이러한 열분해는 중합물의 물성을 저하시키기 때문에 방지하여야 되고 이 목적으로 trimethylphosphate 또는 triphenylphosphite²² 등의 열안정제를 중합시에 첨가한다.

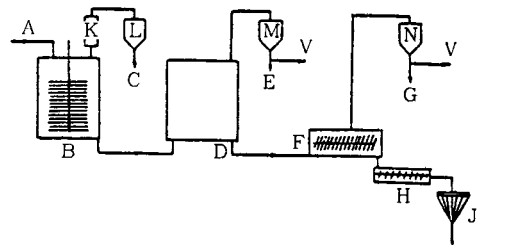
2.3.2 공업적 중합 방법

폴리에스테르의 공업적 제조방법은 출발원료로부터 DMT법, 직접중합법, EO법으로 분류되며 공정 면으로는 batch 중합법과 연속중합법으로 분류된다. 그러나 전술한 바와 같이 최근에는 TPA를 원료로 직접 중합하는 방법이 대부분이고 공정으로는 그 생산 규모가 대형화됨에 따라 연속 중합법을 많이 채택하고 있는 경향이다. 따라서 여기에서는 연속 중합 공정에 대하여 중점적으로 설명코저 한다.^{5,6,23}

연속 중합 방식은 출발 원료가 DMT든 TPA든 간에 연속적으로 중합하는 공정이나 출발 원료에 따라 BHET 제조 공정까지가 다르고 예비 중합 공정 이후는 거의 같

다. 또 중합조는 일반적으로 에스테르반응조, 예비중합조, 축중합조로 구성된다. 그림 7에 TPA를 원료로한 연속중합법의 한 예를 표시하였다. EG와 TPA의 몰비를 1.15 정도로 혼합하고 이것을 (A)를 통하여 에스테르화조 (B)에 넣는다. 이반응조는 250 °C, 2,800 torr의 압력을 유지하며 균일하게 교반하여 에스테르화 시킨다. 이때 산성의 carboxyl기가 촉매작용을 하므로 별도의 촉매가 필요하지 않다. Acid와 glycol 반응으로부터 부생된 물은 condenser (K)를 통해 제거되어야한다. 에스테르화 반응된 BHET는 연속적으로 예비중합조 (D)로 이동된다. 예비중합의 반응온도는 240 °C~280 °C 정도, 진공도는 10~100 mmHg 정도이고 Sb 혹은 Ge 화합물을 촉매로 사용한다. 예비중합장치를 나온 고분자의 중합도는 20~40정도로 설정하는 것이 보통이다. 예비중합된 저 고분자는 축중합조 (F)에서 온도 280~290 °C, 진공도 0.5 torr하에서 축중합시키면 생성되는 EG는 condenser (N)을 통하여 제거되면서 고중합도의 고분자가 생성된다. 축중합공정은 연속중합기술의 가장 중요한 부분이고 이를 위한 장치 특허도 많다. 연속축중합반응에서 생성된 최종 고분자는 대단히 고점도이다. 이 고점도 액체는 기액 접촉면적을 되도록 크게 보지시키면서 piston flow적으로 유동시켜 유동체 내에 dead space가 없도록 하는 것이 장치상 가장 중요한 착안점이다. 만일 dead space가 발생되어 고분자가 이상 체류하게 되면 열분해, 착색등이 야기되어 폴리에스테르의 품질에 치명적인 결점을 주게된다.

중합이 완료된 고분자는 용융 상태로 직접 방사 펌프 (J)로 이송하여 방사하든가 냉각, 고화후 chip상으로 만든다. Chip은 chip중에 존재하는 수분이 용융방사시 가수분해에 의해 중합도를 감소시키는 원인으로 되어 좋은 실을 제조하는 데 곤란하므로 건조된 chip중에 수분이 0.1% 이하가 되도록 충분히 건조하여야 한다. 건조



- A. Feed of ethylene glycol and terephthalic acid
- B. Eriying vessel
- C. Condensed water collector
- D. Pre-polymerising vessel
- E. Condensed water and glycol collector
- F. Polymerising vessel
- G. Condensed glycol collector
- H. Extruder
- J. Spinning head
- K, M, N. Condensers
- L. Condensers

그림 7. Equipment for continuous polymerization to yield polyester.⁵

에 필요한 시간과 온도는 chip의 크기 및 chip중에 포함된 수분의 양에 따라 조절된다.

이상과 같이 제조된 고분자는 중합도 100정도, 분자량 20,000, I.V=0.6~0.7정도가 되며 이보다 더 높은 중합도를 요구하는 경우에는 고상중합(solid-state or solid-phase polymerization)에 의해 제조된다. 앞의 제조방법으로도 상당히 높은 고분자량의 고분자를 얻을 수 있으나 중합이 장시간 진행됨에 따라 해중합반응도 동시에 일어나고 부반응이 일어나 고분자의 색상이 나빠지거나 알데히드가 다량 발생된다든가 또는 고점도의 고분자 취급이 어려운 문제점이 있다.

한편 폴리에스테르의 중합공정에서의 최근 기술 동향을 보면 촉매의 경우 중합생산성을 높이는 것보다는 오히려 방사, 후처리공정에서의 생산성, 품질향상 등을 위한 쪽으로 개발이 이루어지고 있으며 중합기술은 중합단계에서 고분자 개질을 통한 이염성, 난연성 부여등 고부가가치화 요구에 적극 부응하는 쪽으로 연구개발이 이루어지고 있다. 또한 장치면에서도 다품종 소량생산에 적합한 FMS(flexible manufacturing system)의 개발이 최대 연구과제로 되어 있으며, 현재 연속중합장치의 cost 우위성은 유지하면서 batch식 중합의 잇점을 조합시켜 소형이면서도 효율이 양호한 고효율 중합기술이 연구되고 있다.

고상 중합은 chip화한 폴리에스테르를 2차 전이온도 70 °C 이상, 결정의 용점 260 °C 이하의 온도내에서 불활성 가스 존재하 혹은 감압하에서 5~10시간 가열하면 폴리에스테르의 말단기끼리 반응하여 중합이 진행된다. 이렇게 하여 얻어진 폴리에스테르는 I.V=0.8~1.2 정도의 것으로 고강력사, 필름, 병용으로 사용된다.

2.4 방 사

폴리에스테르 방사도 나일론과 대동소이하다. 건조 chip이 방사기에서 용융되어 압력에 의하여 spinneret의 nozzle을 통하여 가는 실로 뽑히게 된다. 이 실을 냉각하면 undrawn yarn으로 되고 나일론과 유사한 400~500%의 elongation을 가지게 된다. 이것을 3~4배로 연신하면 적당한 강도와 신도를 가진 실이 된다. 연신할 때 나일론과 다른 점은 나일론은 친수성 고분자로서 수분율이 0%에서 2% 수준이 되면 T_g 가 50 °C에서 10 °C로 크게 낮아지므로 냉연신(cold drawing)이 가능한 반면에 폴리에스테르는 소수성 고분자로서 수분율이 작으므로 수분흡수에 따른 T_g 변화가 70 °C에서 거의 변화가 없어서 연신기에 heater가 붙어있어 130 °C~140 °C로 가열하여 열연신(hot drawing)으로 진행된다는 것이다.

폴리에스테르의 방사기술은 spin-draw법, POY-DTY법을 거쳐 최근에는 7,000~8,000 m/min가 가능한 winder가 실용화되어 연신공정의 성력화와 보다 높은 생산성의 장점을 갖게 되었을 뿐만 아니라, 통상의 fila-

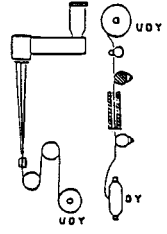

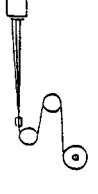
Conventional Process	Spin-Draw	High Speed Spinning
		
	1960's Low Speed Spin-Draw 1980's High Speed Spin-Draw	1950's USP(DuPont) 1970's POY 3500m/min · Study on Nylon · Study on PET 1980's HSSY 6000~8000m/min

그림 8. Historical review for spinning process.²⁴

ment사와 물성이 상이하여 신제품으로서 새로운 용도 전개가 기대된다(그림 8).²⁴⁻²⁹

2.5 특성 및 용도

폴리에스테르 섬유는 우수한 탄성회복성 때문에 구김이 가지 않고 또한 신장율이 적고 열에 대한 저항성, 화학약품에 대한 안정성, 내광성 등이 뛰어나다. 특히 우수한 치수 안정성(dimensional stability), heat setting성은 타섬유에서 찾아볼 수 없는 좋은 성능을 보여준다. 또 폴리에스테르의 흡습성은 20 °C, 65% RH상에서 평균수분율이 0.4%에 불과하여 건조성이 빠르고 건습물성의 변화가 거의 없다. 이외에도 초기 탄성이 크고 타섬유와의 혼방성이 우수한 특성을 가지고 있다. 한편으로는 염색이 어렵고 pilling이 생기기 쉬운 단점이 있으나 최근에는 개질기술의 발달로 산성이나 염기성 염료에도 염색이 가능한 폴리에스테르 섬유가 개발되었고 anti-pilling 효과도 부여하므로써 폴리에스테르 섬유의 성장을 가속화하고 있다.

이상의 우수한 특성 때문에 다양한 용도에 사용되고 있는데 특히 의료용으로는 stretch 가공을 하거나 꼬임을 주어 fashion fabric으로서 각광을 받고 있다. 구김이 잘 생기지 않고 세탁후에 아이론처리를 하지 않아도 입을 수 있는 wash and wear성 의류, 감량가공 등 고차적 가공 처리에 의한 silky fabric 등은 그 대표적인 용도라고 할 수 있다. 또 내후성이 우수한 것을 특징으로 하여 curtain 등 인테리어 분야에도 많이 진출하고 있다. 공업용으로는 좋은 강도와 우수한 치수 안정성과 열에 대한 안정성 때문에 conveyor belt, rope, hose, sail cloth, tire cord 용으로 사용되며, 신장율이 낮기 때문에 어망 용으로도 사용된다.¹¹ 최근에는 non-woven으로 하여 napkin 혹은 filter cloth로도 사용되며 인공습으로도 각광을 받고 있다. 또한 폴리에스테르 장섬유를 중심으로

방사, 가공 등 정교한 제사기술과 제직, 열수축가공 등 고도의 후가공기술 조합을 통하여 기능성과 감성을 보유한 고감성 합섬으로 총칭되는 신합섬제품으로의 용도가 확대되고 있다.

2.6 신합섬 개발현황

폴리에스테르의 천연섬유 추구는 30여년의 3세대에 걸친 축적기술을 바탕으로 80년대 후반 일본에서 태동된 신합섬(Shin-Gosen) 개발에 따른 신합섬 붐을 타고 4~5년 전부터 국내에 도입된 후 급속한 기술 수준 향상을 이루었고 앞으로도 지속적이고 비약적인 발전이 예상된다. 그중에서도 1960년대의 알칼리 감량가공 기술에 의한 silk-like 직물 개발로 여성의류의 중심소재로 자리 잡았고, 그 후 silk-like화 기술은 발전을 거듭하여 1980년대 후반에 peach skin, new silky, rayon-like 등의 silk-like 제품의 up-grade 및 다양화를 통해 천연 silk 이상의 신질감을 창출하기에 이르렀다.^{12,13}

일본의 Kanebo사, Toyobo사에서 시작된 peach skin 직물은 microfiber 또는 세데니아의 원사를 사용하여 섬세하고 부드러운 직물 표면 질감을 부여한 소재를 칭하며, 통상은 복숭아의 표면과 같은 부드러운 촉감과 우아한 색조를 발현하는 것이 특징이다. 초기에는 PET/나일론 복합사를 사용한 기모제품이 주종을 이루어 왔으나 고분자 개질 및 이수축 혼섬 등에 의한 박기모소재의 non-buffing type이 개발되어 소재의 다양화 및 고급화를 추구하고 있다. 또한 분자 배향도 및 결정화도의 차이가 큰 2종의 PET 원사를 사용하거나 섬유의 1본 1본의 단면형상과 섬도, 신도, 수축률이 달라지도록 이형성을 극대화시켜 연신과 복합 air 가공시에 고이수축 발현 특징을 극대화 시킴으로써 탁월한 고 bulky성과 soft touch, 자연스러운 광택, 은은한 fancy 감을 가진 new silky 소재는 blouse, dress, 한복지 등 여성용 garment로 사용되어 신합섬의 새로운 영역을 확보하였다. Silk-like 소재와 맥을 같이 하는 인견(人絹) 이라고 불리우는 rayon이 공해문제로 최근 생산에 많은 문제가 제기되어 폴리에스테르 장섬유를 이용한 rayon-like소재의 개발도 활발히 이루어졌다. 고비중도에 따른 drape성과 발색성이 양호한 rayon에 접근하기 위해 고비중 무기물인 TiO_2 , $BaSO_4$, SiO_2 등을 고분자에 균일분산, 첨가한 후 알칼리 감량처리함으로써 원사상에 표면요철구조(micro-crater)를 부여한 rayon-like 소재는 소광성과 광에 대한 난반사 특성에 의해 고급스러운 색조의 pastel 효과와 우수한 drape성을 특징으로 한다(그림 9).

의류용 폴리에스테르 섬유의 개발은 이상에서 언급한 silk-like와 또한 wool-like의 추구라고 할 수 있다. Wool은 양호한 보온성과 bulky성, 탄성 및 심미감으로 인해 추동용 여성과 남성 정장외류 소재로서 가장 선호되어 왔으나 취급이 까다롭고 값이 비싸다는 점 때문에 사용

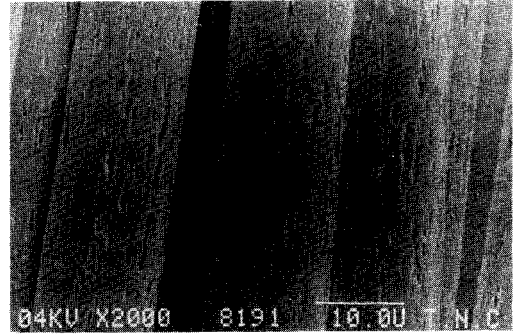


그림 9. Fiber surface with micro-craters due to the effects of the added inorganic particles.

에 제약을 받아왔다. 폴리에스테르 섬유의 wool-like 개발은 filament사에 crimp를 부여하여 wool의 crimp 효과와 bulky성을 나타낼 수 있도록 하는 가연가공(false-twist texturing)이 1960년대에 공업화되어 본격화되었으며, 최근에는 polymer 개질과 복합가연기술을 접목시켜 심색성을 부여하는 방식, 원사단면의 이형화나 세섬도화로 탄성과 soft touch를 강화하는 방식등으로 외형상으로는 wool에 접근하였으나 보온성, 흡습성 등 기능성 측면에서는 아직 천연 wool에 못 미치고 있다.

한편 PET 섬유는 분자구조의 치밀성 때문에 고온, 고압에 의한 분산염료로 염색을 하고 있어 염색 cost가 높아지는 단점을 보완하기 위해 중합공정에서 결정성을 낮추는 isophthalic acid나 그 유도체 또는 neopentyl glycol 등의 comonomer나 음이온기를 도입시켜 상압염색이나 양이온성을 가지는 염료에 쉽게 염색되는 이염성(easy-dyeable) 혹은 cationic dyeable polyester 섬유가 생산되고 있다. 또한 폴리에스테르 섬유의 가장 큰 단점인 정전기 발생을 억제하고 정전기 발생으로 인한 오염물 부착, 불쾌감 등을 개선한 반영구적인 제전사(electric conductive fiber)가 개발되어 무건의, 제전작업복, 안감지 등으로 사용되고 있다. 제전사는 기존의 regular polyester 섬유가 가지고 있는 우수한 물성을 저하시키지 않으면서 반영구적인 제전특성을 가지기 위해 섬유내부에 carbon black 등의 첨가제를 미세 균일분산시킨 master batch chip을 복합방사법에 의해 제조한다(그림 10).

이외에도 난연사(flame retardant and flame proof fiber), UV 차단소재(ultraviolet cutting fiber), 항균 방취소재(anti-bacterial and odor-preventing fiber) 등의 기능성 소재(functional fiber) 개발이 활발히 진행되고 있다.

이상의 의류용 소재로서의 기술발전외에 산업용 부문에서도 화물용 트럭 등의 대형차의 tire cord에 사용되는 나일론 고강력사와는 달리 소형승용차 등의 tire cord용으로 사용되는 polyester tire cord용 원사는 고강력과

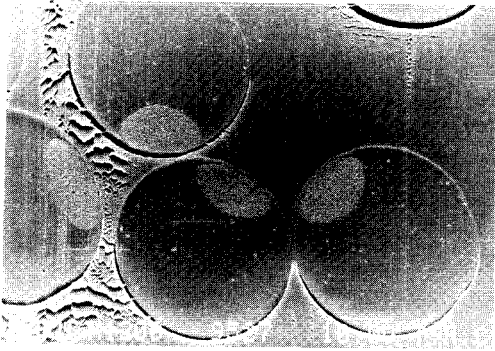


그림 10. Cross-section of conductive fibers developed by conjugated spinning.

함께 저수축률 특성이 요구되는 바, 고점도 증합, 방사 기술과 함께 다단계 연신 및 열처리 기술의 조합으로 고탄성 저수축사(high modulus·low shrinkage)의 개발로 tire의 dimensional stability를 크게 향상시켰다.

3. 맺음말

이상에서 나일론과 폴리에스테르 섬유 제조기술 및 혼합섬의 개발현황에 대하여 전반적으로 살펴 보았다.

우리나라가 개도국, 선진국으로 진입하는데 견인차 역할을 해온 섬유산업이 일부에서는 성숙산업이라고 일컬어지기도 하지만, 향후 2000년까지의 자연인구 증가율과 선진국을 중심으로한 1인당 섬유소비량의 증가 등을 감안해 추정된 자료에 의하면, 세계의 섬유산업은 연평균 2.3%의 안정적 성장을 보이는 성장산업으로 예측되며 그 중 합성섬유산업은 3.7%의 고성장을 지속할 것으로 예측되고 있다.

이러한 합성섬유산업의 국제환경에 능동적으로 대처하기 위해서는 제조공정의 자동화, 고속화, 성력화를 통한 생산성(productivity) 향상과 품질 고도화로 고효율 생산시스템을 지속적으로 구축하여야 하며, 또한 regular 섬유에 차별화를 첨가한 고부가가치 제품(high value-added product)의 개발을 위해 단계적이고, 체계적인 연구개발이 필요할 것이다.

아울러 나일론, 폴리에스테르 섬유소재의 질적 변화에 유연, 신속하게 대응할 수 있는 high tech, high touch 기술확보를 위해서는 이제까지의 선진국의 기술모방 단계를 탈피하고 창조적연구개발을 수행하는 것이 지름길이라고 생각한다.

참 고 문 헌

1. M. Kohan, "Nylon Plastics", John Wiley & Sons, New York, 1973.
2. G. Nawata, Chemical Economy & Engineering Review, 4 (5), 47 (1972).
3. 한국화학협회, 화섬편람, 1995.
4. H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, "Man-Made Fibers", Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1968.
5. R. W. Moncrieff, "Man-Made Fibres", London, 1975.
6. F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems", 2nd Ed., 1982.
7. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fibre Formation", John Wiley & Sons, London, 1976.
8. A. Ziabicki, and H. Kawai, "High Speed Fiber Spinning", John Wiley & Sons, New York, 1985.
9. 片山健一, et al., "最新の紡絲技術", 日本纖維學會編, 27, 1992.
10. J. Shimizu, Sen-i Gakkaishi, 38(11), 499 (1982).
11. G. W. Davis, A. E. Everage, and J. R. Talbot, Fiber Producer, 12(1), 22 (1984).
12. Y. Washino, "Functional Fibers", Toray Research Center, 1993.
13. JTN, "Shin-Gosen", Osaka Senken, 1994.
14. 東京化學同人, "ポリマ-アロイ", 高分子學會編, 1987.
15. J. Shimizu, N. Okui, T. Yamamoto, M. Ishii, and A. Takaku, Sen-i Gakkaishi, 38, T-1 (1982).
16. K. Kogame, and O. Fukushima, ibid., 39(12), 452 (1983).
17. 최수명, 홍성일, 한국유변학회지, 5(1), 23 (1993).
18. 日本特公昭61-19806.
19. 日本特公昭53-8807.
20. H. F. Mark, et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 12, John Wiley & Sons, New York, 1988.
21. ICI, Brit. Pat. 1,387,335 (1975).
22. S. M. Aharoni, C. E. Forbes, W. B. Hammond, D. M. Hindenlang, F. Mares, K. O'Brien, and R. D. Sedgwick, J. Polym. Sci., Part A, 24, 1281 (1986).
23. H. F. Mark, et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 11, John Wiley & Sons, New York, 1988.
24. S. Ishizaki, "京都國際化合纖 Symposium", 271-300 (1988).
25. 최수명, "1989년도 하계세미나", 한국섬유공학회, 153, 1989.
26. J. Shimizu, T. Kikutani, A. Takaku, and N. Okui, Sen-i Gakkaishi, 40(2), T-63 (1984).
27. M. Matsui, ibid., 38(11), p-508 (1982).
28. T. Kuriki, K. Kamide, S. Manabe, and M. Iwata, 日本纖維機械學會誌, 38(5), 35 (1985).
29. K. Kamide, and T. Kuriki, ibid., 38(6), 26 (1985).