

폴리프로필렌 섬유의 제조

김 환 철 · 공 용 두

1. 서 론

폴리프로필렌이 1930년대 중반에 처음으로 합성되었을 때에는 섬유 형성 수지로서 그다지 주목을 받지 못하였다. 그 당시 합성된 수지는 methyl group이 탄소 주쇄를 중심으로 불규칙적으로 배열된 atactic 폴리머이기 때문에 용융점이 낮아 섬유로서의 가치가 없었기 때문이다. 이것은 단량체인 프로필렌을 AlR_3 (R은 alkyl기)와 $TiCl_4$ 를 사용하는 Ziegler 촉매 하에서 반응시켜서 합성되었는데 규칙성이 없기 때문에 결정성이 없고 기계적 성질과 용점이 낮았다.

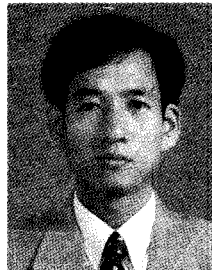
1950년대 중반에 Ziegler 촉매의 $TiCl_4$ 를 $TiCl_3$ 로 대체한 Natta 촉매를 사용하면서 결정성이 높고 섬유 형성 능력이 있는 isotactic 폴리프로필렌이 합성되었다. 합성된 폴리프로필렌은 atactic 성분이 함유된 폴리머이었으나 이것을 정제하면 gel 상태가 없는 투명한 isotactic 폴리프로필렌을 얻을 수 있었다. 이 폴리머를 사용하면으로써 상업적으로 매우 각광을 받는 섬유를 제조하였다.

폴리프로필렌은 그림 1에서 보는 바와 같이 세 가지 입체 이성질 구조를 가진다. Isotactic 폴리프로필렌은 methyl기가 탄소 주쇄를 중심으로 한쪽 방향으로 위치한 구조이고, syndiotactic 폴리프로필렌은 methyl기가 교호로 배열되어 있는 구조이다. 이에 반해 atactic 폴리프로필렌은 methyl기의 구조가 불규칙적으로 배열되어 있기 때문에 세 가지 입체 이성질체중 가장 규칙성이 없다. 이러한 구조적 특성 때문에 각 이성질체는 상이한 물리적 성질을 나타내는데, isotactic 폴리프로필렌은 결정성이 크고 물성이 가장 좋으며 atactic 폴리프로필렌은 밀도가 낮고 가장 열악한 물성을 보인다.

반응기에서 합성된 폴리프로필렌은 분말상으로서 이것은 상온에서도 쉽게 산소와 반응한다. 따라서 분말상으로

저장하기 위해서는 산화안정제의 첨가가 필요하며 pelletizing 공정이나 방사공정을 거칠 경우에는 추가로 안정제의 첨가가 필요하다. 또한 폴리프로필렌 사의 최종 사용 목적에 따라서 태양 광에 의한 분해를 막기 위한 UV 안정제를 첨가하는 경우도 있다.

폴리프로필렌은 염료와 반응할 수 있는 염착 좌석이 없기 때문에 염색이 불가능하며, 이것은 폴리프로필렌의 의류용으로서 용도 개발이 잘되지 않는 이유중의 하나이다. 색상이 있는 섬유를 얻기 위해서는 방사 전에 폴리머를 안료와 혼합하여야 한다. 우선 색상별로 고농도의 안료가 혼합된 master batch(colour chip)를 만든 후, 원하는 색상의 섬유를 얻기 위해서는 적절한 색상의 master



김환철

1978~ 서울대학교 섬유공학과(B.S.)
1980
1980~ 서울대학교 섬유공학과(M.S.)
1982
1982~ 선경인더스트리(선임연구원)
1988
1989~ Louisiana State University
1993 화학공학과(Ph.D.)
1993~ 전북대학교(교교수)
현재



공용두

1977~ 서울대학교 섬유공학과(B.S.)
1981
1981~ 서울대학교 섬유공학과(M.S.)
1983
1983~ 동양나일론 연구소
1990 (선임연구원)
1990~ 일진기계(부장)
1994
1994~ 일진합섬(부장)
현재

Manufacturing of Polypropylene Fiber

전북대학교 섬유공학과(Hwan Chul Kim, Department of Textile Engineering, Dukjin-Dong, Dukjin-ku, Chongju-Si, Chonrabuk-Do, Korea)

일진합섬(Yung Du Kong, Iljin Synthetic Fiber Co., 447-3, Magok-Dong, Songtan-Si, kyunggi-Do, Korea)

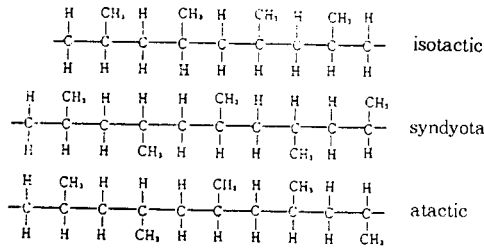


그림 1. 폴리프로필렌의 입체 이성질체의 구조.

batch를 방사 전에 혼합하여 방사한다. 안료에 따라서는 열분해가 쉽게 일어나는 것도 있고 산화 안정제와 incompatible한 것도 있기 때문에 신중하게 선택하여야 한다. 최근에는 염료로서 염색 가능한 개질 폴리프로필렌의 개발이 시도되고 있다.

2. 중 합

폴리프로필렌은 단량체인 프로필렌을 촉매 존재 하에서 중합하면 얻어진다. 중합 방법과 촉매의 종류에 따라서 다양한 입체적 구조를 가진 폴리머가 얻어지고, 분자량과 분자량 분포 등이 차이가 나는 물성이 상이한 폴리머가 얻어진다. 따라서 생산자에 따라 최종 사용 목적에 맞도록 서로 다른 공정을 사용하여 폴리프로필렌을 생산하고 있으며, 보다 좋은 물성을 가진 폴리머를 얻기 위해 중합 방법도 꾸준히 변천되어 왔다.

섬유 제조용 폴리프로필렌으로는 methylene기가 규칙적으로 배열되어 있는 isotactic 형을 사용하며, 중량 평균 분자량이 5만~100만이고 분자량 분포가 좁은 것일수록 좋다. 초기의 중합 방법에서는 물성이 떨어지는 atactic 형의 폴리프로필렌을 중합 후 정제 공정을 거쳐 제거하고 촉매를 용매에서 회수하는 등의 복잡한 공정을 거쳤으나, 점차로 개량된 방법이 개발되어 용매 회수가 필요 없고 정제 공정이 불필요한 순수한 isotactic 폴리프로필렌을 얻는 방법이 채택되고 있다.

폴리프로필렌은 액화 가능한 단량체 프로필렌 (b.p. -47°C)을 radical, 양이온 및 음이온 중합 등 다양한 방법으로 합성될 수 있다.¹ 이 중에서 폴리에틸렌 중합 방법으로 이용되고 있는 radical 중합은 현재 상업적으로 거의 이용되지 않고 있는데, 이것은 고압 하에서 생성된 폴리프로필렌 radical이 빠르게 C_3H_6 형태의 allyl radical로 변하기 때문에 반응성이 저하되어 고중합도의 폴리머를 얻을 수 없기 때문이다. 양이온 중합법도 초기에는 시도되었는데 인산 및 황산을 촉매로 사용하여 2-4량체의 저분자량 물질을 합성하였다. 고분자량의 중합체를 얻기 위해서는 -35°C 에서 -47°C 정도의 저온에서 AlBr_3 등의 Friedel-Craft 촉매를 이용하여 분자량 1,000~10,000

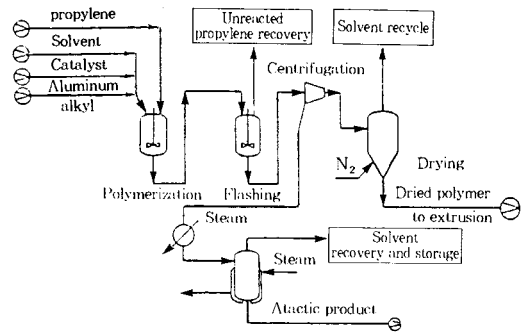


그림 2. 현탁 중합법에 의한 폴리프로필렌의 중합 공정.

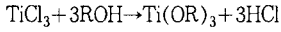
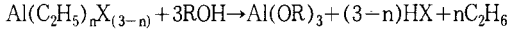
의 무정형 폴리프로필렌을 합성하였다. 그러나 이 방법으로 합성된 폴리프로필렌은 carbonium ion이 수소와 메틸기에 불규칙적으로 ion을 transfer하기 때문에 분자구조가 불규칙적이고 무정형의 atactic 폴리머가 얻어지는 단점이 있다.

섬유용으로 이용되고 있는 결정성이 높은 폴리프로필렌은 Ziegler형의 촉매를 개량한 Natta형의 촉매를 사용함으로써 얻어진다. 이것은 alkyl aluminum과 결정성 TiCl_3 를 이용한 음이온 배위 mechanism으로 합성되며, 용융점이 약 175°C 의 isotactic 폴리프로필렌이 얻어진다. 다음은 Natta 촉매를 이용한 결정성 isotactic 폴리프로필렌의 중합 방법에 대한 상세한 설명이다.

Natta 법에 의한 폴리프로필렌의 중합은 현탁 중합 방법이며 그림 2에 중합 반응 공정의 모식도를 나타내었다.² 폴리프로필렌의 원료로서는 주 원료인 액체 프로필렌, 촉매인 alkyl aluminum과 TiCl_3 , 탄화수소계 희석제 (pentane, hexane 등)가 이용된다. 중합 공정에 들어가기 전 촉매 제조 tank에서 촉매가 제조된다. Alkyl aluminum과 TiCl_3 는 탄화수소계 희석제에 혼합되는데 alkyl aluminum은 용해 상태로, TiCl_3 는 용해되지 않고 slurry 상태로 존재한다. 중합 반응기는 200 psi까지 견딜 수 있는 stainless-steel체로 되어 있는데, 액체 프로필렌과 희석제를 넣은 후 미리 제조한 촉매 slurry를 투입한다. 중합 반응은 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 에서 1~8hr 동안 진행이 되며 중합이 진행되면 TiCl_3 입자 주위에 폴리프로필렌이 불용성 powder 상태로 형성되어 slurry 상태로 존재한다. 온도와 압력이 높을수록 반응 효율이 높고, 온도가 낮을수록 반응 효율은 떨어지지만 높은 분자량과 tacticity가 높은 고분자를 얻을 수 있다. 중합 반응은 연속식 및 batch식 모두 가능하다.

중합 반응이 완료된 후 미반응 단량체가 제거되고 폴리프로필렌 중합체가 회수된다. 중합 반응기로부터 유출되는 slurry 중에는 20~30%의 폴리프로필렌 중합체, 용해된 상태로 존재하는 폴리프로필렌, 미반응 프로필렌, 촉매 등이 존재한다. 단량체가 고분자로 되는 반응 효율은 50~70%이고 따라서 남아있는 미반응 프로필렌은

중합 공정 후 먼저 제거된다. 그 다음 희석제와 용해된 폴리머가 제거되고 촉매가 deactivation되어 추출된다. 촉매의 deactivation은 alcohol이나 물 등의 극성 용매를 혼합함으로써 이루어지는데 그 반응식은 다음과 같다.



위 식에서 물이 사용된다면 alkoxide가 hydroxide로 대체된다.

회수된 중합체는 건조 공정을 거치면 분말 상태로 되는데, 이것은 가공 공정을 거쳐 안정한 pellet 형태로 된다. 분말상의 폴리프로필렌은 산화되기 쉬우므로 주의해야 한다. 가공 공정에서는 각종 첨가제를 첨가한 후 extruding 공정을 거쳐 pellet화한다. 이때 첨가하는 첨가제로서는 최종 사용 목적에 따라 산화 안정제, 광 안정제, 대전 방지제, 유연제, 난연제, 안료 등을 들 수 있다.

이상의 현탁 중합법에 의한 폴리프로필렌의 중합은 공정이 복잡하다는 단점이 있다. 즉, 중합 후 단량체 및 희석제의 제거가 필요하고 촉매를 deactivation시켜야 하는 등의 번거로움이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 희석제를 특별히 사용하지 않고 액상 프로필렌만을 이용하는 과상 중합법과 촉매의 활성을 크게 향상시켜 deactivation이 필요 없는 방법 등이 개발되었다. 촉매로서 이염화마그네슘(MgCl₂)을 사용하면 deactivation 공정을 생략할 수 있어 공정 개선을 피할 수 있는데, 여기에서도 입체적으로 불규칙한 atactic 폴리프로필렌이 다량 발생하기 때문에 이를 분리 제거해야 한다. 이것을 개선하기 위해 이염화마그네슘, 티탄 화합물 및 전자 공여체로 이루어진 초 고활성을 가진 촉매가 개발되었다. 이 촉매를 사용하면 atactic 폴리프로필렌의 양이 매우 적고 생성 고분자의 입도 분포가 좁은 규칙적인 폴리프로필렌을 얻을 수 있다.

한편 기상법에 의한 중합법도 개발되어 이 방법을 사용하면 atactic 폴리프로필렌의 발생이 현저하게 감소되고 희석제의 제거나 폴리머 정제가 필요 없다.³ 이 방법은 폴리프로필렌에 함유된 촉매의 잔존을 최소화할 수 있고 비정질의 atactic 성분이 소량밖에 존재하기 않는다. 따라서 방사시 pack 수명이 길어지는 장점이 있고 또한 중합 공정이 간편하기 때문에 원가 절감 효과를 가져올 수 있다.

3. 첨가제

3.1 안정제의 필요성

폴리프로필렌 섬유는 섬유 형성 가능한 다른 고분자와

는 달리 안정제의 개발과 함께 활발한 성장이 이루어졌다. 전술한 바와 같이 안정제가 첨가되지 않은 폴리프로필렌은 열과 광에 약하다. 섬유 방사시 열에 의해 산화반응이 일어나 분자쇄에 산소가 함유된 후 절단되어 분자량과 용융 점도의 감소가 일어난다.⁴ 또한 섬유는 태양광에 의해 광 개시가 일어나 산소의 함유량이 증가하고 물성이 급격하게 저하한다.

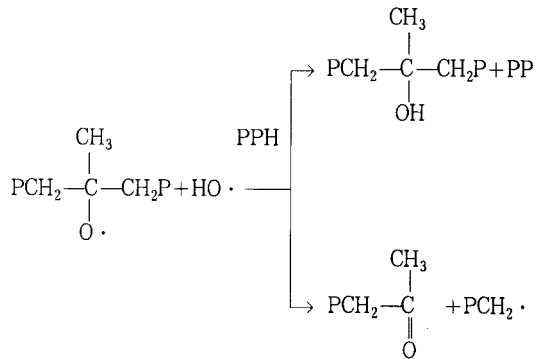
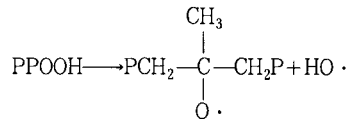
폴리프로필렌의 산화 메커니즘은 다음과 같다.⁵ 우선 폴리프로필렌에 함유된 미량의 불순물 때문에 광이나 열에 의해 폴리프로필렌 radical이 형성된다. 이 radical은 다음 식과 같이 산소와 반응된다.



생성된 폴리프로필렌 radical은 다른 폴리프로필렌과 반응하여 hydroperoxide기를 형성한다.



폴리프로필렌 중의 hydroperoxide기는 열 또는 UV에 의해 tertiaryalkoxide radical을 형성하며 이 radical은 폴리프로필렌과 반응하여 알코올기가 함유된 폴리프로필렌을 형성하거나 분자쇄의 절단을 가져온다.



폴리프로필렌의 산화 반응을 방지 또는 억제하기 위해서 여러 종류의 안정제가 첨가된다.⁶ 안정제의 종류로서는 생성된 radical을 소멸시키는 radical 소멸제, peroxide를 분해시켜 무해한 물질로 변화시켜 주는 peroxide 분해제, UV를 흡수하는 UV 흡수제, 폴리프로필렌의 반응에 필요한 활성화 에너지를 차단시키는 것 등을 들 수 있다. 그러나 대부분의 안정제는 여러 가지 메커니즘이

복합적으로 작용되어 그 기능이 발휘된다. 안정제는 제사 공정성을 양호하게 하며 사 물성을 저하시키지 않으며 황변 등 사의 색상에 영향을 주지 않는 것을 선택하여야 한다.

3.2 방사 안정제

안정제가 첨가되지 않은 폴리프로필렌은 방사 과정에서 산화, 분해되어 용융물의 점도가 저하되므로 이를 방지하기 위해서 방사 안정제를 첨가한다.⁷ 산화 방지제의 종류를 보면 radical 소멸제로서 phenol계 화합물, peroxide 분해제로서 thio 화합물과 phosphite 화합물을 들 수 있다. Radical 소멸제로는 hindered phenol이나 t-butyl phenol 등이 유효하며, 이 화합물은 생성된 radical과 반응하여 radical을 소멸시키기 때문에 폴리머의 분해를 방지한다. Peroxide 분해제는 radical 소멸제와 같이 사용하면 상승 효과를 발휘하는 것으로 thiodipropionate계와 phosphite계가 있다. Phosphite계 화합물은 chip의 색상에 영향을 미치지 않는다는 장점이 있고, thio 화합물은 값이 싼 반면 냄새가 난다는 단점이 있다. 표 1에 폴리프로필렌의 산화 안정제로 사용되고 있는 화합물을 열거하였다.

3.3 장기 열 안정제

폴리프로필렌 섬유를 장시간 고온에서 사용하면 열에 의한 손상을 받는다. 예를 들면, 폴리프로필렌 섬유는 화학적으로 매우 안정하기 때문에 필터 소재로 사용되는데 어떤 경우에는 고온의 조건에서 사용해야 할 필요가 있다. 또한 안전한 화학적 성질 때문에 염료에 염색이 되지 않고 이러한 성질을 이용하여 염료를 보관하는 bag으로 사용되기도 한다. 이때도 염료 운반시 container 안에서 고온의 열을 받기 때문에 장기적 열 안정성이 요구된다. 초기의 폴리프로필렌 섬유는 장기 열 안정성을 부여하는 첨가제를 사용하지 않았기 때문에 장기간 사용시 열분해에 의한 장해가 많았다.

방사 공정에서 사용되는 안정제는 장기 보관 시에도 열 안정성을 부여한다. 즉, phenol계 산화 안정제를 상승 효과가 있는 thio계 또는 phosphite계 화합물과 동시에 사용하면 장기 열 안정성이 매우 좋아진다. 표 2에서 보는 바와 같이 DSTDP를 산화 방지제와 동시에 사용하면 장기 사용시의 열 안정성이 증가한다. 열 안정성은 DSTDP가 phosphite계 화합물보다 우수한 것으로 알려져 있다.

폴리프로필렌의 장기 열 안정제는 이 외에도 hindered amine이나 amine oxide계의 화합물이 사용된다. Hindered amine은 우수한 광 안정제이지만 폴리프로필렌의 장기 열 안정제로 효과가 있으며, 그 예로서 2,2,6,6-tetramethyl piperidyl group을 함유하고 있는 화합물을 들 수 있다.

3.4 UV 안정제

폴리프로필렌의 UV 안정제로는 UV 흡수제, 에너지

표 1. 폴리프로필렌에 사용되는 산화 안정제

구 분	상품명 또는 화합물명
phenol 계	Goodrite 3114, Irganox 1010, Irganox 1076, Topanol CA, Ionox 330
thio 계	dilaurylthiodipropionate(DLTDP), distearylthiodipropionate(DSTDP)
phosphite 계	trilaurylphosphite, tris-nonylphenylphosphite, Weston 618, Irgafos 618

표 2. 장기 열 안정제의 종류와 DSTDP의 상승 효과

Antioxidant(0.1%)	Days to failure of 2-mil plaque at 140°C	
	Without DSTDP	With DSTDP
Goodrite 3114	6	55
Irganox 1010	34	73
Topanol CA	6	42
Ionox 330	38	56
Irganox 1076	8	34

전이물질, hindered amine light stabilizer (HALS) 등을 들 수 있다. Carbon black은 잘 알려진 폴리프로필렌의 UV 안정제이지만 검은 색을 띠고 있기 때문에 모든 용도에 사용되지는 못한다. UV 흡수제는 UV를 흡수하여 자신이 다른 물질로 변화됨으로써 안정화 성능을 발휘하는데 Tinuvin 328, Cyasorb 531 등을 들 수 있으며 이것은 굵은 실에는 효과적이지만 가는 실에는 효과가 불충분하다.⁸ 에너지 전이물질은 광분해 반응에 필요한 활성화 에너지를 흡수하여 반응이 일어나지 않도록 하는 일종의 energy quencher이다. 이것은 nickel 화합물이 주종을 이루는데 Irgastab 2002, Cyasorb UV 1008 등을 들 수 있다.

4. 방 사

폴리프로필렌 섬유는 용융 방사 방법에 의해 제조되며 그림 3에 그 개략도를 나타내었다. 방사에 이용되는 폴리프로필렌의 평균 분자량은 10만~30만 정도이고 가급적 분자량 분포가 좁은 것이 사용된다. 각종 안정제 및 안료 등이 첨가된 폴리프로필렌 chip을 extruder에 공급하여 용융시킨 후 gear pump에 의해 일정량 계량된다. 계량된 용융물은 pack에서 이물질이 여과된 후 spinneret을 통하여 실로 만들어진다. 방사된 섬유는 냉각 기류에 의해 냉각된 후 권취되고 연신 공정을 거쳐 완성된 실이 된다.

폴리프로필렌 용융물은 Non-Newtonian 거동을 보이며 전단력과 점도와의 관계는 그림 4와 같다.⁹ 전단력이 낮은 영역에서는 점도는 변화되지 않지만 전단력이 높은 영역에서는 전단력이 증가하면 점도가 감소하는 pseudoplastic 성질을 보인다. 섬유를 방사할 때와 같은

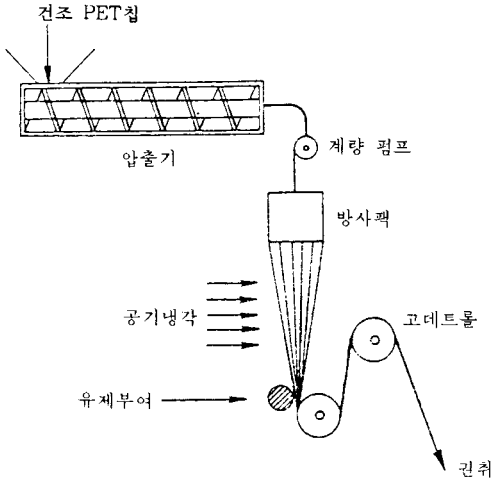


그림 3. 폴리프로필렌의 용융 방사 장치 개략도.

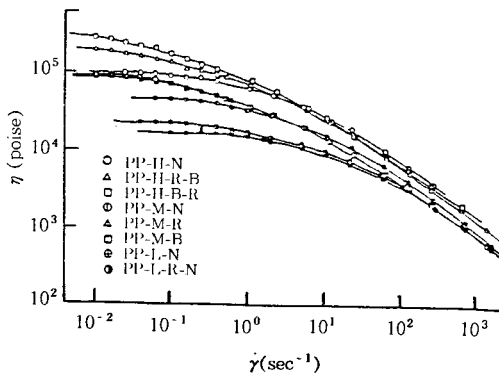


그림 4. 180 °C 폴리프로필렌의 전단력에 따른 점도 변화.

높은 전단력 하에서는 전단력이 증가하면 점도는 1.5배 씩 감소된다.

폴리프로필렌은 폴리에스테르나 나일론에 비해 높은 viscoelastic한 성질을 갖는다. 폴리에스테르는 용융 점도가 100~1000 poise인데 반하여 폴리프로필렌은 약 100배인 $10^4 \sim 10^5$ poise이므로 방사 온도를 높게 설정해야 한다. 보통의 고분자는 용융점보다 30~50 °C 높은 온도에서 방사하지만 폴리프로필렌은 용융점보다 50~100 °C 높은 온도에서 방사한다.

또한 spinneret을 통과한 후 보다 큰 탄성 회복 성질을 띠기 때문에 die swelling 현상이 크게 되며, 따라서 die swelling을 적게 하기 위해서 spinneret의 L/D ratio를 크게 설계해야 한다. 즉, land 장 L이 길수록 응력 완화가 일어날 수 있는 여력이 커지므로 swelling 현상이 적어지게 된다. Swelling이 크면 resonance에 의해 사반이 일어나기 쉬우며 또한 방사 draft를 크게 할 수 없게 된다. 폴리프로필렌의 경우 L/D ratio가 3~8의 범위이며 세 데니어의 사일수록 L/D ratio를 크게 해야 한다.¹⁰

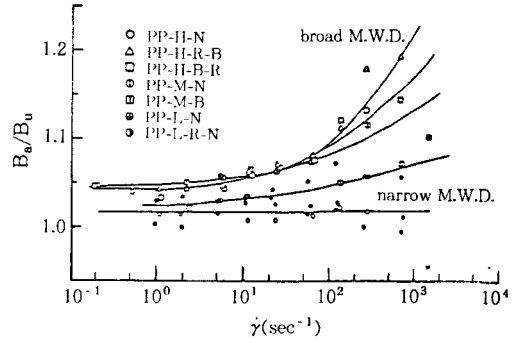


그림 5. 분자량 분포가 die swelling에 미치는 영향.

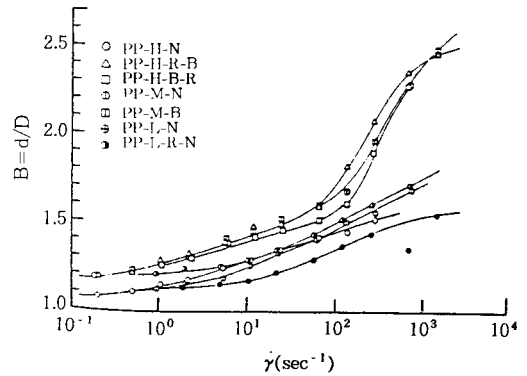


그림 6. 전단력과 die swelling의 관계.

Swelling은 die entrance angle이 작을수록 감소하며 보통 14° 이하의 spinneret을 사용하여 방사한다.

폴리프로필렌 용융물의 유변학적 성질은 분자량 분포와 관계가 있다. 분자량 분포가 좁은 수지를 CR (controlled rheology) resin이라고 부르며 이것은 고분자량의 수지를 열에 의해 cracking하여 얻을 수 있다. CR resin을 사용하면 die swelling이 감소하기 때문에 방사 속도를 증가시킬 수 있으며 특히 가는 실을 제조하는데 자주 이용된다.¹¹ 또한 CR resin은 낮은 온도에서도 방사가 가능하기 때문에 열 분해가 쉽게 일어나는 폴리프로필렌의 경우 저온 방사를 함으로써 열 분해를 방지한다.¹² 그림 5는 분자량 분포가 다른 폴리프로필렌의 die swelling을 나타낸 것으로서, 전단력이 증가하면 swelling이 증가하지만 분자량 분포가 좁은 폴리머가 swelling이 적은 것을 알 수 있다.¹³

그림 6은 spinneret 벽면에서의 전단력과 die swelling과의 관계를 나타낸 것인데 여기서 B는 방사 후 실의 최대 직경과 spinneret 직경과의 비로서 swelling의 정도를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 전단력이 증가하면 swelling이 증가한다.¹³ 그림 7은 권취 속도와 die swelling의 관계를 나타낸 것인데 권취 속도가 증가하면 swelling이 감소되는 것을 알 수 있다.¹⁴

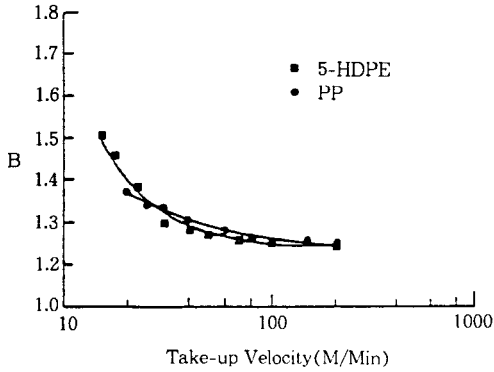


그림 7. 권취 속도 변화에 따른 die swelling의 변화.

방사된 사는 spinneret 하부의 quenching box에서 불어나오는 냉각 기류에 의해서 급냉, 고화된다. 냉각 기류는 온도 20℃로 조절되어 있으며, 폴리프로필렌 섬유는 수분에 의한 영향이 없기 때문에 습도는 조절할 필요가 없다. 사를 급냉시키는 이유는 미연신 상태에서 결정화를 가급적 최소화시켜 연신을 용이하게 하기 위함이다. 즉, 미연신사의 결정화도가 크면 연신 공정에서 연신 배율을 높이기 어렵고 공정성이 불량해진다. 특히 폴리프로필렌은 나일론이나 폴리에스테르에 비해 결정화 속도가 빠르므로 급냉 공정을 거쳐 결정 생성을 충분히 억제하는 것이 중요하다. 폴리프로필렌의 결정화 온도는 110~120℃이고 이 온도에서 결정이 가장 많이 생성되기 때문에 이 온도 범위 이하로 신속히 온도를 낮추는 것이 중요하다.¹⁵

5. 연 신

방사에서 권취된 미연신사는 배향도가 부족하여 강도가 낮고 신도가 높기 때문에 연신 공정을 거쳐 배향과 결정화가 이루어진다. 그림 8에 연신기 구조를 나타내었다. 연신을 용이하게 하기 위해서는 분자쇄의 유동성을 증가시켜야 한다. 보통은 연신하려는 사의 유리 전이 온도 이상의 온도로 가열하여 비결정 영역의 유동성을 증가시킨 후 연신하는데, 연신기의 heat roller (가열 신장롤)에서 이 온도를 부여한다. 이 온도 이상에서는 영겨져 있는 분자쇄 간의 결합력이 약해져 분자쇄가 풀리기 용이하므로 연신이 용이해진다.

폴리프로필렌은 다른 고분자에 비해 결정화 속도가 빠르므로 미연신사의 결정화도가 높다. 폴리에스테르 사의 경우 급냉에 의해 거의 무정형의 사를 얻을 수 있으므로 유리 전이 온도 이상의 온도에서 쉽게 연신되나 폴리프로필렌 사의 경우에는 급냉을 시켜도 결정화가 많이 진행된다.¹⁶ 따라서 이 경우에는 연신 온도를 결정 영역에도 유동성을 부여할 정도로 다소 높게 설정하는 것이 필요하

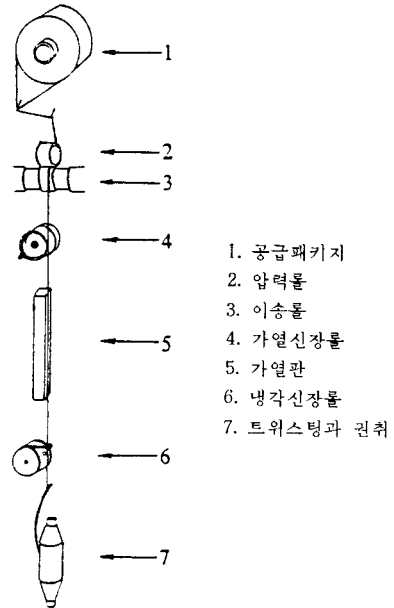


그림 8. 연신기의 구조.

다. 폴리프로필렌 사의 연신에서는 연신 온도를 60~100℃ 정도로 설정한다. 그러나 너무 높은 온도에서 연신하면 유동성이 너무 커져 연신 배율이 커져도 배향도에는 기여하지 않게 되므로 주의하여야 한다.

연신된 섬유는 분자쇄의 구조가 안정화되지 않았기 때문에 사용시 열 수축률이 높게 된다. 따라서 연신사는 열처리 공정을 거쳐 결정화시켜 줌으로써 분자 구조를 안정화시켜야 하며, 연신기의 heat plate (가열판)에서 이 열처리를 해 준다. 열처리를 하면 표 3에서 보는 바와 같이 결정의 크기가 증가하고, 이 결정이 분자의 유동성을 방해하므로 분자 구조를 안정화시켜 주는 역할을 한다. 결과적으로 열처리를 거친 사는 사용시 열에 의한 수축률이 적게 되며 열처리 온도와 수축률과의 관계를 표 4에 나타내었다.

열처리를 해 주는 장치로서는 heat plate나 hot roller를 사용하는데, heat plate의 사용시 접촉식과 비접촉식이 있다. 일반적으로 접촉식 heater가 열 전달 능력이 좋고 균일하게 가열되는 장점이 있다. 이 외에도 공기 가열식이나 수증기에 의한 가열 방식도 있으나 주로 staple fiber에 적용된다.

6. 섬유의 물리적 성질

섬유 제조용으로 사용되고 있는 isotactic 폴리프로필렌은 결정화도가 50~65%이고, 결정화도는 연신 등의 가공 조건에 따라 달라진다. Isotactic 폴리프로필렌의

표 3. 2분간 열처리시 열처리 온도에 따른 결정 크기의 변화

방사속도/ 연신비	미처리	120°C		135°C		150°C	
		무장력	무장력	무장력	무장력	무장력	무장력
500MPM/4X	92	107	96	99.2	121	130	1
1000MPM/3X	102	104	101	123	114	127	-
2000MPM/2.9X	109	112	105	118	118	127	115

표 4. 열 처리 온도 변화에 따른 수축률의 변화

방사속도/연신비	수축률(%)	
	at 120°C	at 135°C
500m/min/UD	1	1
500m/min/1.5X(방사-연신)	8.5	9.7
500m/min/2.8X(방사-연신)	6	7.6
500m/min/1.5X(일반적인 연신)	4.8	7.2
500m/min/4.0X(일반적인 연신)	3.7	4.7

표 5. 폴리프로필렌의 결정 형태

i-PP (CH ₂ -CH) _n CH ₃	α형, 단사정 a=6.65 Å, b=20.96 Å, c=6.50 Å, β=99°, N=4	나선(3/1)	0.936	
		β형, 육방정 a=19.08 Å, c=6.49 Å, N=9	나선(3/1)	0.922
		γ형, 삼사정 a=6.38 Å, c=6.33 Å, N=1	나선(3/1)	0.939

결정에는 α, β, γ형이 있는데 각 결정의 특징을 표 5에 나타내었다.¹⁷ α형은 단사정계로서 일반적인 폴리프로필렌의 결정 구조이고, β형은 육방정계로서 용융 방사시에 형성되지만 구조가 불안정하여 열처리에 의해 α형으로 쉽게 전이된다. 100% 결정의 밀도는 0.9363이고 100% 비결정의 밀도는 0.8576이며 폴리프로필렌 사의 밀도는 제사 조건에 따라 0.905~0.920의 범위이다.

폴리프로필렌 섬유는 물리적 성질을 표 6에 나타내었다. 타 섬유에 비해 특기할만한 것은 비중이 작고 수분율이 0이라는 것이다. 강도와 신도는 다른 합성 섬유와 같이 방사 및 연신 공정의 draft율에 따라 변화되며 그림 9에¹⁸ 방사 및 연신 조건에 따른 강도의 변화를 나타내었다. 일반적으로 합성 섬유에서 강도(T)가 높으면 신도(E)는 낮고 신도가 높으면 강도가 낮은 것은 잘 알려진 사실이며, 그림 10에서¹⁰ 보는 바와 같이 폴리프로필렌의 경우

$$T = 3.15E^{-1/2}$$

의 관계가 있다.

사의 강도는 분자쇄가 섬유 축에 평행하게 배향될수록 커지는데, 배향의 정도를 나타내는 것이 복굴절률이다. 복굴절률이란 섬유 축에 수직인 방향으로의 굴절률과 평행한 방향으로의 굴절률 차를 말하는 것으로 편광현미경을 사용하여 측정할 수 있다. 그림 11은 권취 속도의 변

표 6. 폴리프로필렌 섬유의 성질

성질	폴리프로필렌
인장(g/d)강도 : 건조 습윤	5~7 (산재용 고강력사는) 5~7 (갑순 모두 8~9)
결정강도(g/d)	4.5~6.5
신도(%) : 건조 습윤	20~40 20~40
탄성회복률(%)	(5% 신장시) 95
비중	0.90~0.91
수분율(%)	0
흡수율(%)	0.01%, 21°C, 65% RH
내후성	안정제가 없으면 자외선 열화
내약품성	극히 우수
내용제성	우수

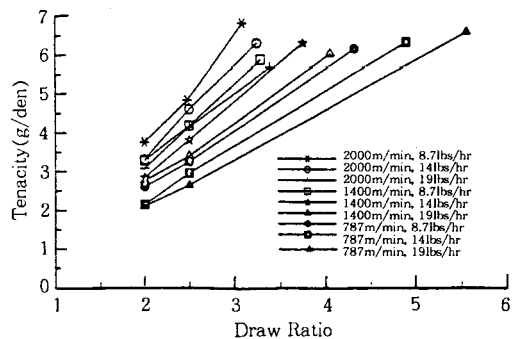


그림 9. 방사 및 연신 조건에 따른 강도 변화.

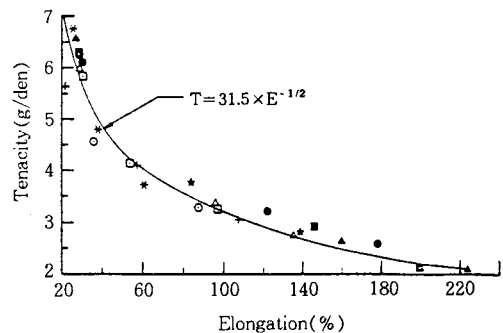


그림 10. 강도와 신도와의 관계.

화에 따른 복굴절률을 나타낸 것이다. 권취 속도가 커질수록 분자 배향이 잘되므로 복굴절률이 커짐을 알 수 있다. 그림 12는 연신 배율에 따른 복굴절률의 변화인데 연신 배율이 커짐에 따라 복굴절률이 커짐을 볼 수 있다. 그림 11과 그림 12를 비교해 볼 때 복굴절률의 수치가 방사 조건보다는 연신 조건 변화에 따라 크게 변화되는데, 이것으로부터 분자쇄의 배향은 방사 공정보다는 연신 공정에서 급격히 이루어진다는 것을 알 수 있다.

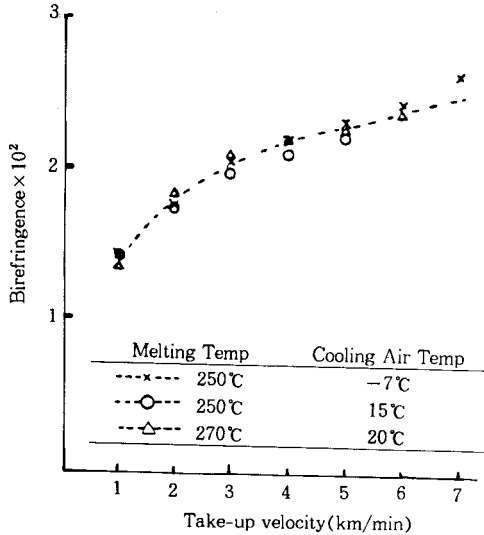


그림 11. 권취 속도 변화에 따른 복굴절률의 변화.

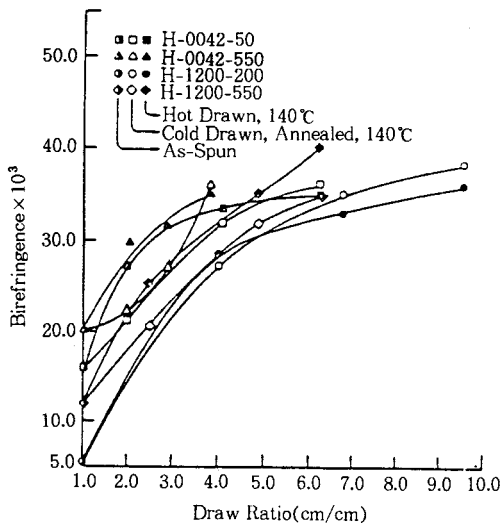


그림 12. 연신 비율과 복굴절률의 관계.

7. 용 도

폴리프로필렌은 여러 가지 결점이 있기 때문에 초기에는 타 폴리머에 비해 용도가 별로 없었으나 각종 첨가제가 개발되면서 그 용도 전개가 점차로 확대되었다. 폴리프로필렌은 용융 상태에서 분해되기 때문에 열 안정제를 첨가해야 한다. 또한 장기 보존 시에 산소와 반응하여 분해되기 때문에 산화 안정제를 첨가해야 하며, 태양 광에 의한 분해를 방지하기 위해 UV 안정제의 첨가가 필요하다. 1970년대 중반까지 폴리프로필렌 섬유는 열 안정성과 광 안정성이 부족한 섬유로 인식되어 별로 주목을 받

지 못하였다. 그리고 용융점이 타 섬유에 비해 낮고 반응성기가 존재하지 않기 때문에 염색이 잘되지 않는다는 것도 커다란 결점으로 생각되었다.

그러나 1980년도에 들어서부터 위의 결점들은 더 이상 문제가 되지 않았다.¹⁹ 더 좋은 성능을 가진 각종 첨가제가 개발되었고 이들 첨가제와 상용성이 좋은 안료에 대한 연구가 진행되어 사용상 전혀 지장이 되지 않는 수준에 도달하였다. 오히려 반응성기가 존재하지 않는다는 성질은 화학적 안정성이 요구되는 용도로 적합하였고, 저용점 성질은 각종 부직포 제조 용도로 전개될 수 있었다. 즉, 보통의 부직포는 chemical binder를 사용하여 섬유끼리 접착이 되지만 폴리프로필렌은 용점이 낮기 때문에 열을 가하여 쉽게 접착된다. 이러한 열 접착 방식에 의한 부직포의 제조는 binder의 사용이 별도로 필요하지 않고 환경 오염에 의한 문제도 발생하지 않으므로 폴리프로필렌의 용도 전개에 큰 장점이 되었다.²⁰

폴리프로필렌 섬유의 용도 전개는 주로 타 섬유로는 쉽게 적용되지 않는 분야로 진행되었다. 열 접착된 부직포로 아기 기저귀용 커버를 만들고, 가구 제조시의 보조 천과 vinyl fabric을 만드는 기재로도 사용된다. 매트리스용 fiber cushion의 제조시 열 용착 섬유로 사용되고 needle-bonded fabric의 형태 안정성을 부여하기 위한 용도로도 사용된다.²¹ 또한 토목 공학 분야에서도 사용이 되어 도로나 댐의 건설시 보강용 천으로 사용이 되고 지반 안정화용이나 지붕의 덮개로도 이용이 된다.

폴리프로필렌 섬유는 여러 가지 형태로 제조된다. 초기의 폴리프로필렌 섬유는 mono-filament로 방사되어 가볍고 강도가 큰 성질 때문에 rope, 밧줄, carpet 등에 사용되었다. 또한 기존의 multi-filament 형태나 staple fiber 형태로도 만들어질 수 있고, 리본 모양의 slit-film 형태로 만들어지기도 한다. Melt-blown 폴리프로필렌 섬유는 의과용 마스크와 산업용 여과제와 같은 여과 매체로 사용되기도 하며 spun-bond 폴리프로필렌은 경량의 고강도를 요구하는 포장 용도로 이용되기도 한다. 일부 폴리프로필렌 섬유는 토목용 콘크리트 보강재나 배의 선체 등을 위한 복합재료 원료로 사용되기도 한다.

섬유가 그 기능을 유지하기 위해서는 염색이 가능해야 하는데, 폴리프로필렌이 염색되지 않는다는 사실도 상용성이 좋은 안료가 개발이 되면서 더 이상 문제가 되지 않았다. 실내 장식용이나 카펫에 사용되는 모든 폴리프로필렌 섬유는 안료를 사용하여 색상을 띠고 있다.²² 열 안정제와 UV 안정제 등과 상용성 있는 안료가 사용되면서 폴리프로필렌 섬유는 염색으로는 도달하기 어려운 일광 견뢰도를 갖게 되어 특수 용도로 전개되고 있다. 즉, 자동차 sheet cover는 고온(83°C)의 조건에서 일광 견뢰도를 측정하는데,²³ 일반적으로 안료는 염료보다 일광 견뢰도가 좋으므로 안료로 색상을 부여하는 폴리프로필렌 섬

유가 일광 견뢰도 측면에서 매우 유리하다. 따라서 폴리프로필렌 섬유는 자동차 내장재로 용도 전개가 되기도 한다.

폴리프로필렌 섬유는 의류용으로 그다지 많이 이용되지 않고 있다. 그러나 폴리에스테르나 나일론에 비해 값이 싸고 여러 가지 장점이 있기 때문에 적절한 용도로 전개하면 신소재로서의 충분한 가치가 있다. 비중이 작기 때문에 후지 직물의 제직시 가벼운 섬유를 얻을 수 있으며, 수분 흡수가 전혀 없기 때문에 정전기 발생이 없고 때가 잘 타지 않으며 박테리아의 서식이 되지 않아 위생 소재로 사용될 수 있다. 또한 속건성이 있으며, 낮은 열전도도 때문에 보온성이 좋으므로 생산자가 이것을 이용한 용도 개발을 시도한다면 의류용으로의 전개도 급성장할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. M. Grayson, "Encyclophedia of Chemical Engineering and Science", 3rd Ed., Vol. 16, Wiley-Interscience, New-York, 1981.
2. G. Natta, *J. Polymer Sci.*, 16, 143 (1955).
3. B. L. Angenstein, Polypropylene Symposium, September, 1977.
4. D.J. Carlsson, A. Garton, and D.M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 2963 (1977).
5. D. J. Carlsson, F. R. S. Clark, and D.M. Wiles, *Textile Res. J.*, 46, 590 (1976).
6. W. H. Meek and R. L. Iverson, "Modern Plastics Encyclopedia", McGraw-Hill Inc., New York, 1976.
7. M. Lewin and E. M. Pearce, "Handbook of Fiber Science and Technology", Vol. 4, Chap. 4, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1985.
8. R. L. Gray, *International Fiber J.*, August, 112 (1992).
9. W. Minoshima, J. L. White, and J. E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 1166 (1980).
10. R. Widemann, *International Fiber J.*, August, 92 (1992).
11. A. Brockschmidt, *Plastics Technol.*, 28, 67 (1982).
12. J. S. Roberts, U. S. Pat. 4, 347, 206 (1982).
13. W. Minoshima, J. L. White, and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 287 (1980).
14. J. L. White and J. F. Roman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1005 (1976).
15. J.E. Spruiell, *J. Apply. Polym. Sci.*, 49, 623 (1993).
16. H. Bodaghi, J. E. Spruiell and J. L. White, *International Polym. Process*, 3, 100 (1988).
17. 김갑진, 인조섬유, 제 10장, 형설출판사, 1994.
18. I. J. Chen, G. E. Hagler, L. E. Abbott, D. C. Bogue, and J. L. White, *Trans. Soc. Rheol.*, 16, 473 (1972).
19. C. F. Walden, *Fiber Producer*, 11, 26 (1983).
20. G. Modgren and G. Coldenstein, *Textile Industries*, 146, 52 (1982).
21. L. Platt, M. Wishman, D.R. Gentry, and J. E. Williams, U.S. Pat. 4, 042, 655 (1977).
22. Z. Q. Wu, *International Fiber J.*, 3, 85 (1988).
23. J. Park, *Rev. Prog. Coloration*, 11, 19 (1981).