

폴리에스터 섬유의 연중 직방기술

김 학 주 · 이 도 목

머 리 말

폴리에스테르섬유는 현재 그 생산량이 전체 섬유의 약 1/4, 그리고 화학섬유 생산량의 약 1/2을 점유할 정도로 섬유재료에 있어서 중요한 위치를 차지하고 있다. 폴리에스테르 섬유의 생산량은 1991년도에 약 1,150만 톤에 달하고 있으며, 2000년대에는 약 1,600만 톤에 이를 것으로 추정되고 있는데,¹ 이러한 폴리에스테르는 영국 Calico Printers사의 John Rex Whinfield와 그의 조수인 James T. Dickson에 의해서 1941년 처음으로 개발되었다.² 그러나 이러한 위대한 발명의 가치를 알지 못한 Calico Printers사에서는 ICI에 이 기술을 넘기게 되었고, 폴리에스테르 섬유에 대한 미래의 가능성을 파악한 ICI에서는 Whinfield를 영입함과 동시에 상업생산을 위한 연구를 계속하였다. 그리하여 2차 세계대전 말경에는 시험생산공장을 설치하였으며, 1953년부터는 Terylene이라는 상품명을 가지고 섬유를 제조하기 시작하였다. 한편, 미국의 DuPont에서도 1946년에 Calico Printers사에서 기술을 도입하여 1953년부터 Kingston N. C.에서 Dacron을 생산하게 되었고, 이보다 약간 늦은 1955년에 독일의 Hoechst사와 오늘날의 AKZO/ENKA인 Vereinigte Glanzstoff-Fabriken이 영국의 ICI와 기술계약을 맺고 참여하게 되었다.

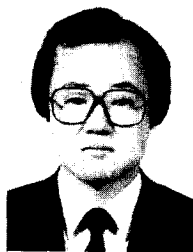
오늘날 폴리에스테르를 생산하고 있는 회사들은

세계적으로 300여 개 회사가 넘는데, 생산량에 있어서 이들 대회사들 중에서 가장 늦게 개발에 참여한 Hoechst가 100만톤/년으로서 가장 많고 DuPont 및 ENKA 등이 그 뒤를 따르고 있으며, 가장 일찍 개발에 참여한 ICI의 경우는 생산량이 별로 많지 않다. 이러한 관점에서 본다면, 오늘날과 같이 폴리에스테르섬유가 모든 섬유 중에서 왕좌를 차지할 수 있게 된 것은 위대한 발명의 가치를 파악하지 못한 Calico Printers의 덕택으로 자본력과 기술력을 갖춘 대회사들이 쉽게 참여할 수 있게 되었고, 이에 따라 우수한 특성을 가진 폴리에스테르섬유에 대한 기술개



김 학 주

1969 서울대학교 문리대 화학과 (B.S)
1982 섬유기술사
1987 미국 University of Utah
1989 전북대학교 화학과(Ph.D)
1969~ (주)삼양사
현재 삼양종합연구소 부소장 및 (주)삼양사 개발부장



이 도 목

1977 서울대학교 공과대학 섬유 공학과(B.S)
1991 서울대학교 공과대학 섬유 공학과(Ph.D)
1977~ (주)삼양사
현재 삼양종합연구소 선임연구원

Technology of Continuous Polymerization and Direct Spinning

(주)삼양사 종합연구소(Hak Ju Kim and Do Moo Rhee, SAMYANG Co., LTD., 339, 2Ga, Palbok-Dong, Cheon-Ju, Cheonbuk, Korea)

발과 용도개발이 꾸준히 이루어진 결과라고 볼 수가 있다. 이러한 폴리에스테르섬유는 55%가 스테플 파이버, 39%가 필라멘트 그리고 약 6%가 산업용사로 사용되고 있는데,¹ 이 섬유는 강력이 우수하고, 일광견뢰도, 형태안정성 및 내구성이 우수하기 때문에 앞으로 산업용 섬유로서의 용도확대가 기대되고 있다. 이러한 폴리에스테르의 제조기술은 소규모의 배취식 상업생산단계에서 대량생산단계로 그리고 연속중합단계에서 연속직접단계로 약 10년마다 획기적인 기술발전을 하여 왔는데,³ 오늘날 주류를 이루고 있는 기술이 연속중합 및 직접방사에 의한 섬유의 제조기술이다.

연속중합기술

연속중합기술의 경제성

폴리에스테르의 배취생산공정은 생산의 유연성이 높기 때문에 원착사, 항필링사, 염기성 및 산성염료가염사 등과 같은 특수한 품종의 생산에는 유리하지만 배취건의 품질의 불균일성 문제를 피할 수가 없으며, 무엇보다도 경제적인 측면에서 설비의 투자비가 많이 필요하기 때문에 불리한 점을 가지고 있다. 연속중합방식에 있어서는 30톤/일에서 120톤/일로 생산량을 4배로 증가시킬 경우 81%의 설비비의 증가가 있을 뿐이지만 배취중합방식의 경우 이와같이 생산량을 증가시킬 경우 설비비가 153% 정도 증가한다.⁴ 또한, 생산능력에 따른 설비비를 비교해 보면 예를들어 30톤, 60톤, 90톤을 생산할 경우, 배취중합공정은 연속중합공정보다도 127%, 142%, 167%나 되는 더 많은 설치비용이 필요하게 되며, 연속중합방식에 있어서는 이와 같은 설비비의 절감과 더불어 인건비의 절감, 에너지비용의 절감에 따라 생산량이 증가할수록 단위당의 제조원가가 낮아지게 된다.⁴ 이에 따라 많은 회사들이 폴리에스테르의 제조에 있어서 연속중합방식을 채택하고 있으며, 이 방식에 의해서 생산량이 700톤/일 이상되는 회사도 25개사가 넘고 중국에서는 1,500톤/일이 되는 회사도 있다.⁵

연속직접중합

연속중합기술에는 TPA를 이용한 직접에스테르화공법과 DMT를 이용한 에스테르교환반응공법을 모두 이용할 수 있는데, DMT공법에 의한 폴리에스테르는 특수한 용도에만 사용하고 섬유용도로서는 원가적인 측면에서 TPA공법을 이용한 직접에스테르화반응공법을 사용하는 것이 일반적이다. 따라서 여기서는 연속직접중합기술을 중심으로 설명하고자 한다(Fig. 1).

직접에스테르화기술은 영국 ICI의 기본특허로서 고순도의 TPA가 개발됨에 따라 공업화가 가능하게 되었다. 이와같은 PET의 제조공정에 있어서는 DEG, 알데히드, 산말단 그룹, 비닐 말단그룹 그리고 물과 같은 여러가지 종류의 부생성물이 생성되어 제품의 품질에 영향을 미치게 된다. DEG는 중합체의 용융점을 낮추고 열안정성을 저해하기 때문에 중합체의 물성저하의 원인이 되며, 알데히드는 중합체의 색상을 변화시키는 원인이 되고 폴리에스테르 병에 50 PPB정도 함유되어 있을 경우 폴라의 맛을 변질시키는 것으로 알려져 있다.⁶ 그리고 열분해과정중에서 생성되는 산말단 그룹은 반응계 내에 함유되어 있는 알코올말단 그룹과 반응을 계속 하지만 잔류한 산 말단그룹은 중합체의 열안정성과 가수분해 안정성에 영향을 미치게 된다. 또한, 반응과정중에서 생성된 물은 중합체의 가수분해를 야기시키고 중합체의 분자량을 저하시키며, 비닐말단그룹은 다른 부생성물의 생성을 야기시킬 뿐아니라 겔

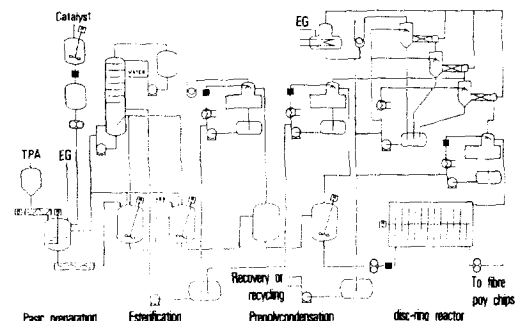


Fig. 1. Flow diagram of continuous polymerization process of PET from TPA.

생성의 원인이 된다. 따라서 중합공정에서는 이러한 부반응이 일어나지 않도록 최적조건을 선정하는 것이 매우 중요하다.

연속중합공정에 있어서의 화학반응은 배취중합공정의 반응과 같은 것이지만 반응공학적인 측면에서 보면 반응이 진행되는 과정에서 반응물의 물성이 크게 변화하기 때문에 반응최적조건도 변화하여야 한다. 즉, 반응속도상의 이유에서 반응이 진행되는 동안 반응기마다의 반응온도와 진공도가 달라져야 하고, 높은 온도 및 높은 진공도의 반응조건하에서 부생되는 글리콜을 효과적으로 제거하여야 하는 것을 특징으로한다. 연속중합 공정에 있어서의 중합반응은 크게 3 단계로 구분되는데, 제 1단계인 에스테르화반응에서는 TPA와 EG의 혼합물이 240~260℃의 온도에서 약 5시간 동안 반응하여 부산물인 물을 발생시키면서 BHET가 생성되고, 제 2단계인 예비중합과정에서는 앞 단계에서 생성된 BHET가 240~280℃의 온도에서 약 2시간 반응하면서 중합도 30정도의 프리폴리머가 된다. 제 3단계는 중축합단계로 높은 진공과 약 280℃ 정도의 온도하에서 약 1시간 동안 반응을 계속하면 중합도 100 정도의 중합체가 생성된다. 이러한 반응을 원활히 시키기 위해서 연속중합공정에서는 보통 7개의 반응기를 사용하는 것이 일반적인데, 최근에는 3개의 반응기를 가지고 중축합을 시킬 수 있는 공정도 개발되었다.^{7,8} 다음은 연속중합반응과정에 있어서의 반응특성에 대해서 좀 더 구체적으로 살펴보고자 한다.

에스테르화 반응

적당한 몰비로 혼합된 TPA와 EG의 혼합물은 에스테르화반응기로 투입되는데, 보통 2~3개의 반응기를 이용해서 반응시킨다. 직접에스테르화반응의 문제점으로는 TPA와 EG사이의 반응속도가 너무 느리다는 것과 부반응으로 에테르가 생성된다는 것이다. 따라서 반응속도를 빨리하기 위해서 EG의 비점미상의 온도에서 가압하면서 반응시키는 방법,⁹ TPA와 EG의 혼합물의 유동성을 향상시키기 위해서 물이나 단량체들을 첨가하는 방법^{10,11} 등을 사용하고 있는데, 이러한 방법들은 공학적인 문제 외에도

생성되는 에테르를 억제해야 하는 문제가 있다. 생성되는 에테르를 억제하기 위해서는 에스테르화반응과정에서 EG/TPA의 몰비를 낮추어서 반응기내의 -OH의 농도를 낮추는 것이 극히 중요하다. 따라서 일반적으로는 이 비율을 1.05~1.2의 범위에서 사용한다.¹² 또한 에스테르화 반응시에 Li, Ca, Mg, Zn, Mn, Co 등의 금속화합물을 소량첨가하면 에테르화반응을 방지할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹³ 연속중합에서 에스테르화반응에 영향을 미치는 인자는 반응온도, 체류시간, 압력 및 EG/TPA의 몰비 등이며, TPA말단의 산 그룹이 촉매의 역할을 하기 때문에 별도의 촉매는 투입하지 않는다. TPA와 EG의 혼합물 제조과정에서 TPA의 EG에 대한 용해도는 매우 낮으며, 반응과정에서는 에스테르화반응에 의해서 생성된 BHET에 연속적으로 TPA와 EG의 혼합물이 투입된다. 이 때 투입되는 혼합물 중에 있는 TPA의 BHET에 대한 용해도는 온도에 크게 의존하게 되는데 EG에 대한 용해도 보다는 훨씬 높다. 여기서 TPA의 EG 및 BHET에 대한 용해도는 다음과 같은 관계를 가진다.⁶

$$\ln c = A - B \frac{1000}{T}$$

여기서, c는 TPA의 농도(mol/kg)이고 T는 절대 온도이며, A, B는 상수로서 EG의 경우 A=1.19, B=1.24, BHET의 경우 A=1.9, B=1.42의 값을 갖는다.

Table 1은 반응기 3대를 가진 직접에스테르화공정에서 반응온도에 따른 반응특성을 분석한 결과인데,⁶ 반응온도가 높으면 반응률은 높지만 알데히드 및 DEG의 생성이 많기 때문에 반응률을 높이고 좋은 물성을 얻기 위해서는, 반응기의 순서에 따라서 반응온도를 저온에서 고온측으로 분포시켜야 하고 고온반응기측의 체류시간을 길게하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

예비중합반응

이 반응은 직접에스테르화에 의해서 만들어진 중합도 1.5 정도의 반응물을 150~15mbar 정도의 감

Table 1. Effect of Temperature Distribution and Residence Time on Reactor Performance at Esterification Stage(EG/TPA ; 1.7, Pressure ; 5atm)

Temperature(°C)×Time(hr)			% TPA conversion			By-products(mol/TPA)	
R-101	R-102	R-103	R-101	R-102	R-103	Aldehyde×10 ³	DEG×10 ³
240×1	240×1	240×1	27.1	48.1	64.1	2.91	3.9
250×1	250×1	250×1	42.2	67.6	84.6	6.70	7.16
260×1	260×1	260×1	57.9	84.2	90.7	13.40	11.9
240×0.5	250×1	260×1.5	17.5	53.3	86.1	8.95	7.68
240×1	250×1	260×1	31.6	62.2	84.7	7.42	7.05
240×1.5	250×1	260×0.5	41.9	67.8	80.1	6.00	6.38

Table 2. Effect of Temperature Distribution and Residence Time on Reactor Performance at Prepolycondensation Stage(Vacuum ; 20torr)

Temperature(°C)×Time(hr)			DP			By-products(mol/TPA)		
R-201	R-202	R-203	R-201	R-202	R-203	Aldehyde ×10 ³	DEG ×10 ³	[-COOH] ×10
240×1	240×1	240×1	4.7	9.0	13.9	3.8	6.0	1.00
260×1	260×1	260×1	6.4	14.0	23.2	7.9	9.4	1.30
280×1	280×1	280×1	8.6	21.6	38.3	15.7	13.7	1.77
240×0.5	260×0.5	280×1	4.1	9.7	26.8	8.0	7.8	1.68
240×0.7	260×0.7	280×0.7	4.7	11.6	25.8	7.3	7.5	1.65
240×1	260×0.5	280×0.5	5.6	11.6	23.5	6.8	7.3	1.65
240×0.5	260×1.0	280×0.5	4.1	12.6	24.7	7.2	7.6	1.64

압하에서 촉매를 투입한 후 반응시켜 중합도 30 정도의 프리폴리머가 만들어지는 과정이다. 여기서는 점도가 40 포이즈정도로서 낮은 상태이기 때문에 특별히 고안된 교반장치는 필요 없으며, 반응에 미치는 인자로서는 촉매의 종류 및 투입량, 반응시간, 반응온도, 감압도 및 체류시간이다. 촉매는 여러가지 종류가 있지만 가장 값이 싸고 효과적이라는 점에서 Sb_2O_3 를 많이 사용하며 약 0.025wt% 정도 투입하여 2시간 정도 반응시킨다.

Table 2는 3대의 중합반응기를 이용하여 반응온도 및 체류시간을 변경시키면서 분석한 결과¹⁴로서 직접에스테르화 반응에서와 마찬가지로 반응온도가 높을수록 높은 중합도의 중합체를 얻을 수 있지만 산 말단 그룹이나 DEG, 알데히드와 같은 부생성물의 생성이 많아지기 때문에 곤란하다. 따라서 여기서도 반응기의 온도를 반응순서대로 저온에서 고온으로 분포가 될 수 있게 반응조건을 설정하고 고온

반응기의 체류시간을 길게 하는 것이 바람직하다.

축중합반응

예비중합단계에서 공급된 중합도 30정도의 중합체를 받아서 약 280°C, 0.5torr 이하의 감압하에서 약 한 시간정도 반응을 시켜서 중합도 100정도의 중합체를 얻는다. 고점도의 용융축합물을 반응시키는 과정에서 발생하는 EG의 방출을 용이하게 하기 위하여 반응물의 표면적을 넓게하기 위한 연구가 계속해서 진행되고 있다. 일반적으로 rotating disc device나 wiped film device가 사용되고 있으나, 최근에는 교반효과를 높이고 중합체의 유동을 양호하게 할 수 있는 disc ring cage reactor⁸나 double drive reactor,¹⁵ double cage reactor⁷ 등이 개발되었으며, 반응기의 벽에 부착된 중합체를 효과적으로 제거할 수 있는 HVSR(High Viscosity Self-cleaning Reactor)¹⁵도 개발되었다.

연속중합공정의 유연성향상

연속중합방식은 단일품종을 균일하게 대량으로 생산하기 위해서는 대단히 유리하지만 여러가지 품종을 생산하는 데 매우 불리한 점을 가지고 있다. 폴리에스테르섬유를 제조하기 위해서는 경우에 따라서 TiO_2 나 기타 첨가제가 함유된 중합체를 제조할 필요가 있으며, 생산용량의 50%까지도 낮추어서 운전할 수도 있어야 한다. 또한, 항 필링성 섬유를 제조하기 위해서는 $IV=0.4$ 정도의 중합체가 필요하며, 타이어코드, 필름, 병 등을 제조하기 위해서는 $IV=0.95$ 정도로 생산할 필요가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 엔지니어링회사에서는 목적에 맞는 적절한 제조공정을 개발하고 있다.

다음 Fig. 2는 이 중의 한 예를 보여 주고 있다.⁴ 여기서는 최종 중합반응기로 부터 나온 용융중합체 라인에는 3개의 라인으로 분리되고 이 중 하나는 그대로 칩으로 생산되어 폴리에스테르 병의 원료가 되고, 두 번째 라인은 TiO_2 와 같은 소염제를 첨가하는 라인과 첨가하지 않은 라인으로 분리되어 POY의 직접방사 라인으로 연결된다. 그리고 세 번째 라인은 단섬유생산용으로서 그대로 단섬유직방과 인으로 연결이 되거나 TiO_2 , 안료, 항필링성 첨가제를 투입하여 적절히 변성시킨 후 직접방사라인으로 연결된다. 이 경우에 있어서 발생된 웨이스트는 다시 입상으로 만들어서 공정중에 재투입이 가능하다. 여기서 TiO_2 를 비롯한 여러가지 첨가제의 투입에 있어서는 용융중합체 내에 균일하게 투입하기 위한 여러가지 연구가 진행되고 있다.¹⁶

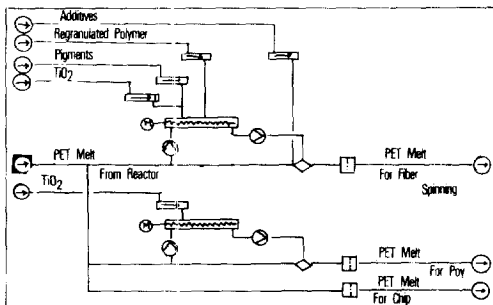


Fig. 2. Diagram of flexible continuous PET plant.

용융중합체의 여과기술

고분자 용융물에는 고온에서 생성되는 겔이나 TiO_2 의 응집체 기타의 불순물이 존재한다. 이러한 불순물들은 방사과정에서 작업성을 나쁘게하기 때문에 방사공정의 원활화를 위해서 용융고분자내의 불순물을 제거하고 균일체를 유지하지 않으면 안된다. 여기서 적절한 필터의 선택이 중요한데, 중합체의 점성도, 중합체의 유동량, 필터의 수명과 필터의 재질 및 여과능력(Type and Micro ration), 크기 및 형태 등을 고려하여 선택하여야 한다. 중합공정에서 사용되는 필터는 고온 고압하에서 장시간 동안 견디어야 하기 때문에 스테인레스 스틸이 사용되는 것이 일반적이다. 사용되는 여과재료로서는 Random Fiber, Sintered Metal, Wire Cloth가 있는데, Table 3은 이들 여과재료의 특성을 비교한 것이다.¹⁷

필터는 형태와 크기에 따라서 여러가지 종류가 있는데, tube형과 leaf disc형으로 사용되는 것이 일반적이다. 폴리에스테르의 경우 필터는 온도 $260\sim 280^\circ C$, 압력 $1,000\sim 5,000\text{psig}$ 의 범위에서 사용되며 압력차가 $500\sim 1,500\text{psig}$ 에서 견딜 수 있어야 한다. 따라서 이러한 범위에서 여과하고자 하는 이물의 크기와 중합체의 통과량을 고려하여 청소주기가 $10\sim 30$ 일 정도 되도록 설계하는 것이 일반적이다(Table 4).¹⁷

Fig. 3은 15μ 필터의 경우 재질의 종류에 따라서 여과할 수 있는 입자크기는 범위가 어떻게 다른가를 보여 주고 있는데, 여기서 random fiber의 경우가 가장 우수한 성능을 나타내고 있는 것을 보여주고 있다.¹⁷

Table 3. Comparison of Filter Media Performance

	Random fiber	Wire cloth	Sintered metal
Type of filtration	depth	surface	depth
Medium obtainable size	$1.0\mu m$	$8.0\mu m$	$1.0\mu m$
Permeability	moderate	high	low
On-stream life	high	low	low

Table 4. Polymer Through-puts Obtained from Industrial Applications of PET

Application field	Type of media	micron rating	through-put (lb/ft ²)
Film	Sintered metal	20μm	800~1000
	Random fiber	20μm	3000~4000
Photo products	Wire cloth	30μm	3000
	Random fiber	30μm	10000
Fiber	Random fiber	20μm	17000
Fiber	Random fiber	10μm	20000

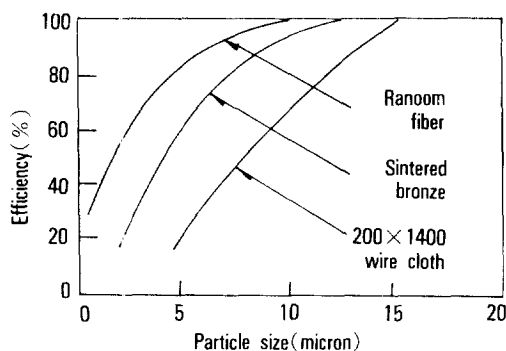


Fig. 3. Comparison of filtration efficiencies according to filter media.

직접방사기술

직접방사기술은 연속중합과정에서 합성된 균일한 중합체를 칩 제조과정을 거치지 않고 바로 방사하는 기술이다. 따라서 이 방법은 칩을 건조시키고 용융시키는 과정이 생략될 뿐 근본적으로 기존의 방사 기술과는 차이가 없다. 그러나 연속중합으로 부터 연속화된 공정이기 때문에 고도의 자동화가 가능하고 칩의 용융과정이 없기 때문에 고분자용융체의 열분해, 산화분해 및 가수분해의 위험을 극소화할 수 있으며, 연속중합반응장치에 반응기를 추가할 경우 고점도의 용융물을 방사할 수 있다는 이점이 있다. 여기에 경제적으로도 유리한 점이 많이 있는데, 인건비는 약 20%, 투자비는 약 20~30%, 전력비는 약 10% 정도 절감할 수 있는 것으로 알려져 있다.³ 따라서 대부분의 폴리에스테르 단섬유를 제조하는 회사들은 이 방식을 채택하고 있으며, 장섬

유나 산업용사의 경우에 있어서도 이 방식을 채택하려는 경향이 있다.

연속중합반응기에서 나온 용융중합체는 직접방사 장치로 이송되는데, 이 때 중요한 점은 용융중합체의 물성이 변화하지 않도록 연속중합반응기로 부터의 거리가 짧아야 하고 중합체의 온도는 가능하면 낮아야 하며 라인의 연결부에서는 중합체가 체류되는 부분이 없어야 한다. 이송된 용융중합체는 필터를 거쳐서 분배관을 지나게 되는데, 분배관에서의 체류시간이 일정하도록 스펠팩까지의 거리가 일정하여야 한다. 분배관의 가열은 온도가 균일하게 분포되고 유지되도록 설계하여야 하는데, 이것은 용융중합체가 분배관을 통과하는 것만으로도 viscous heating effect에 의해서 열이 발생하기 때문이다. 실제로 나일론의 경우 분배관의 중심부가 벽면부보다도 2.3℃ 더 높으며, 폴리에스테르의 경우 이보다도 온도차이가 더 클 것으로 예측된다.¹⁸ 이러한 온도차이는 방사과정에 있어서 문제를 야기시키기 때문에 스테틱 믹서를 이용해서 온도분포를 균일하게 하여 주지 않으면 안된다.

계량펌프를 거친 용융중합체는 스펠팩에 이르게 되는데, 스펠팩은 여과용 충전재와 유공판 그리고 방사노즐로 이루어져 있으며 용융중합체를 여과하는 기능과 전단시키는 기능을 갖는다(Fig. 4). 스펠팩은 고압의 압력용기에 해당하기 때문에 높은 압력에 견딜 수 있어야 하며, 중합체의 유출이 일어나지 않도록 주의해야 한다. 여기서 사용되는 여과용 충전재료로서는 wire cloth, 금속섬유, 혹은 이들을 소결시킨 것, 다공성 소결금속, sand나 기타 연마된 입자 등이 사용되는데, 여기서는 주로 응집된 TiO₂가 제거되며, 젤이나 먼지와 같은 불순물도 동시에 제거된다. 이 과정에서 노즐이나 유공판의 제작상의 오차는 말할 것도 없거니와 스펠팩에 여과재료를 잘못 충전함에 의해서 용융중합체의 흐름을 변화시켜 점도의 불균일을 야기시킬 수 있으므로 주의하여야 한다. 입자형의 여과재료는 이러한 문제가 발생할 가능성이 매우 높기 때문에 sand나 연마된 입자형과 같은 여과재료는 사용하지 않는 경향이다.

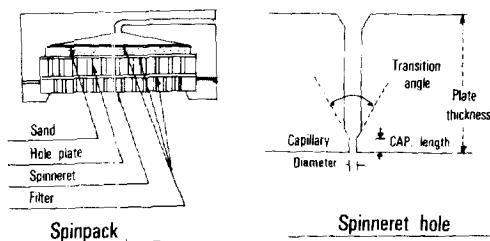


Fig. 4. Design of spinpack and spinneret hole.

용융중합체를 섬유화시키는 노즐 모세관의 기하학적 형상은 중합체의 흐름에 영향을 미치고 품질 특성을 좌우하기 때문에 매우 중요하다(Fig. 4). 용융중합체의 흐름을 유도하기 위한 모세관의 트랜지션 앵글은 폴리에스테르의 경우 65~75도의 범위로 사용하는 것이 일반적이다. 모세관의 길이/직경의 비는 Poiseuille의 법칙으로 부터 최적의 값을 계산할 수 있는데, 폴리에스테르의 경우 와류가 일어나지 않고 흐름을 원활히 할 수 있는 최소의 비는 2.3이며, 이 비율이 2.5 이상이 되면 어떠한 와류도 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁹ 또한, 모세관의 직경은 방사과정에서 발생하는 압력손실과 jet-velocity에 의해서 계산되는데, 이 때 제작된 모세관 직경의 공차가 1% 이상, 길이의 공차가 4% 이상이 되면 섬도의 불균일을 야기시킨다. 계산에 의하면 이러한 허용공차를 넘을 경우 뉴턴유동을 하는 중합체의 경우 약 4%의 섬도 변화가 있고 비뉴턴거동을 보이는 중합체의 경우 이보다 더 많은 섬도 변화가 있다고 한다.²⁰

방사과정에서의 구조발현과 공냉기술

노즐을 지나온 액체상태의 섬유는 고화되는 과정을 거치면서 결정화가 이루어 진다. 일반적으로 결정은 자연적으로 생성되는 결정구조인 구정과 외력에 의해서 발생하는 결정구조 즉 배향성을 갖는 결정구조로 분류된다. 결정성을 가지는 고분자만이 방사한 후 섬유 형성성을 가지기 때문에 방사과정에서의 결정화 현상은 피할 수가 없으며, 섬유는

이러한 두가지 결정구조를 모두 가지고 있다. 여기서 특히 구정의 형성이 많은 섬유의 경우 연신이 어렵고 품질이 나빠지기 때문에 방사과정에서 적당한 기술을 발휘하여 구정의 형성을 억제하고 생성된 미세 결정의 분포가 균일하게 하지 않으면 안된다. 결정화 거동은 중합체의 종류, 분자량 그리고 분자량 분포에 영향을 받는데, 방사과정에 있어서의 결정화 현상은 방사노즐로부터 10~250cm 사이의 거리에서 이루어지기 때문에 이 과정을 제어하는 것이 매우 중요하다.²¹ 이와 같이 액상의 고분자가 고화되는 과정에서 섬유구조가 발현되고 여기서 발현된 구조는 연신과정에 영향을 미치게 되는데, 이 과정에서 섬유의 구조를 균일하게 제어하는 기술이 공냉기술이다. 공냉과정에서는 공기의 온도, 속도 및 균일도가 중요한 인자가 된다.

방사노즐로부터 방출된 섬유속은 2차전이온도 이하의 온도로 냉각되어야한다. 섬유속(stream line)의 냉각은 공기가 공급되는 방향으로부터 반대 방향으로 일어나게 되는데, 섬유 한 가닥(filament row)을 냉각시키고 지나갈 때 마다 공급된 공기는 약 2.5℃(dT_{row}) 상승하게 된다.²² 예를 들어서 방사노즐에 구멍이 6열로 배치되어 있을 경우 섬유속을 지나온 공기는 약 15℃ 정도 온도가 높아지게 된다. 경험상으로 냉각용 공기는 냉각하고자하는 섬유의 온도보다도 약 10℃ 낮아야하기 때문에 공급하는 공기의 온도는 다음과 같은 식으로 표시될 수 있다.²³

$$T_{\text{supply}} \leq [T_{\text{glass}} - n \times dT_{\text{row}} - 10] \pm 1^\circ\text{C}$$

280℃에서 방사하였을 경우 냉각용 공기의 온도가 약 5℃ 낮으면 경험상으로 약 2% 정도 빠른 속도로 냉각된다. 따라서 짧은 거리에서 모든 섬유속을 2차전이온도 이하로 냉각시키기 위해서는 되도록이면 낮은 온도의 공기를 공급하는 것이 바람직하나 이때에는 제조원가의 문제가 따르게 된다. Table 5는 이러한 인자들을 고려하여 공급되는 공기의 조건을 결정한 것이다.²³

Fig. 5는 냉각하는 방법에 따라 어떠한 온도분포를

Table 5. Supplying Air Conditions for Quenching the Stream Line

	PET	PA 6	PA 66	PP
Glass transition temperature(°C)	70	40	40	5
Quenching air temperature(°C)	23±1.5	14±1	14±1	10±2.5
Rel. air humidity(%)	80±2.5	90±2	90±2	90±2.5

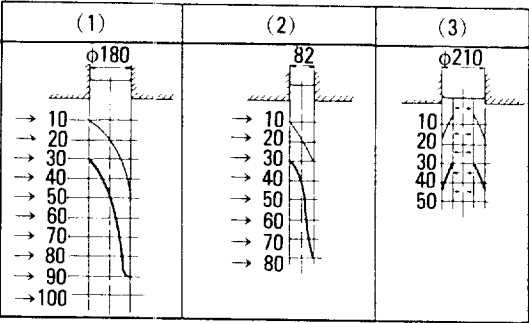


Fig. 5. Comparison of longitudinal isotherm profiles of various quenching methods : (1) side quenching of circular stream line ; (2) side quenching of rectangular stream line ; (3) radial quenching of circular stream line : --- 70°C, — 150°C.

가지는가를 적외선카메라를 이용하여 분석한 결과인데,⁴ 공냉과정에서 2차전이온도 이하로 냉각되지 않은 필라멘트가 존재하게 되면 연신 및 권취과정에서 모우의 발생이 증가하게 된다.²³ 따라서 방사되는 섬유속을 균일하게 냉각시키는 것은 매우 중요한데, 이 결과에서 가장 효과적으로 냉각을 시킬 수 있는 장치는 원통형 방사형 냉각장치임을 알 수 있다. 또한 공급되는 공기의 상대습도는 가능하면 높은 것이 좋은데, 이것은 공기중의 수분이 열을 효과적으로 흡수해서 균일한 냉각을 유도하기 때문이다.

공급되는 공기의 양(Q)은 방출되는 섬유속의 중량(W)과 공급되는 공기와의 열 평형관계에 의해서 계산할 수가 있는데, 섬유의 균일도를 고려할 때 다음과 같은 경우에 가장 좋은 결과를 보이고 있

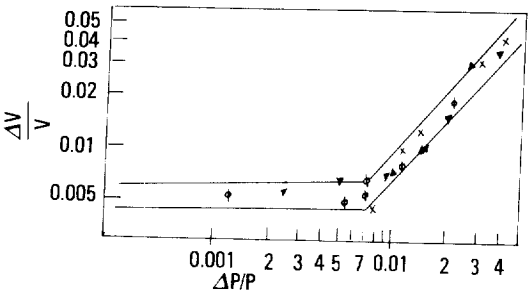


Fig. 6. Influence of supplying air pressure variation upon quenching air velocity.

다.²³

사각형 축면형 냉각통의 경우
 $Q(Nm^3/h) = (15 \sim 22) \times W(Kg/h)$
 원통형 방사형 냉각통의 경우
 $Q(Nm^3/h) = (8 \sim 12) \times W(Kg/h)$

공급되는 공기의 압력은 항상 일정해야 하는데, 이것은 공급공기의 압력 변화가 공급속도에 영향을 미치고 속도의 변화는 섬도의 변화에 영향을 미치기 때문이다. 여기서 이러한 인자들 사이의 관계는 다음과 같다.²³

$$dV/V = K \times (dP/P) = d(\text{denier}) / (\text{denier})$$

Fig. 6은 이 관계를 잘 나타내고 있는 실험 결과인데,²² 여기서 dP/P가 0.007 이하에서는 속도의 변화가 없기 때문에 문제가 되지 않으나 그 이상이 되면 압력의 변화와 속도의 변화는 직선관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 냉각공기 속도 변화의 주된 원인은 냉각공기 압력의 변화이지만 냉각통의 필터에는 먼지나 방사과정중 발생한 올리고머에 의해 오염될 가능성이 많다. 따라서 필터의 오염도 속도변화의 원인이 되기 때문에 필터를 항상 청결하게 하는 것도 중요하다.

맺 음 말

이상과 같이 폴리에스테르의 연중직방기술에 대해서 살펴보았다. 폴리에스테르는 기계적특성 및

내후성이 우수하기 때문에 오늘날 모든 섬유중에서 왕좌를 차지하고 있는 섬유소재로서, 어떤 학자들은 폴리에스테르에 아무리 투자를 하여도 손해를 보지 않는다고까지 말하고 있다. 이것은 이제까지 많은 기술개발과 용도개발이 이루어져 왔지만 앞으로도 계속해서 개발이 이루어질 것이라는 예측이라고 생각할 수 있다. 앞으로의 폴리에스테르의 과제라면 고효율융합기술에 의한 반응시간의 단축과 고융합도 폴리에스테르의 제조기술 및 방사기술이 될 것이다. 앞에서도 언급한 바와 같이 폴리에스테르 제조기술은 10년을 쓰기로 하여 획기적인 기술개발이 이루어져 왔기 때문에 앞으로 이러한 기술의 개발이 이루어질 것이라는 것을 믿어 의심치 않는다.

참 고 문 헌

1. H. J. Koslowski, *Chemiefasern/Textilindustrie*, **41/93**, 607 (1991).
2. J. R. Whinfield and J. P. Dicktion, *Brit. Pat.*, 578, 079 (1946).
3. L. Riehl, *Chemiefasern/Textilindustrie*, **37/89**, 32 (1987).
4. H. Luckert and W. Stibal, *Chemiefasern/Textilindustrie*, **36/88**, 24 (1986).
5. Bei Yulong, *International Fiber J.*, **7(1)**, 24 (1992).
6. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. Sci.*, **22(10)**, 610 (1982).
7. K. Riggert, *Chemiefasern/Textilindustrie*, **41/93**, 984 (1991).
8. W. Karasiak, *International Fiber J.*, **4(5)**, 14 (1989).
9. I. C. I, *Brit. Patent*, 777,628 (1957).
10. Dupont, U. S. Patent, 3,057,909 (1962).
11. I. C. I, *Brit. Patent*, 776,282 (1957).
12. C. Y. Kim and H. N. Cho, *Polym. Sci. Tech. (Korea)*, **3(2)**, 85 (1992).
13. 帝人, 日特公 36-12796, 日特公 36-12797 (1961).
14. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polym. Eng. Sci.*, **22(10)**, 619 (1982).
15. H. D. Schumann, *Man-Made Fiber Year Book(CTI)*, 18 (1991).
16. W. Stibal and H. Luckert, *Man-Made Fiber Year Book(CTI)*, 38 (1990).
17. C. D. Morland, B. D. Mitchell, and N. Park, *Man-Made Fiber Year Book(CTI)*, 22 (1990).
18. A. A. Vaidya, *Synthetic Fibers*, OCT/DEC, 6 (1983).
19. I. Lewis Langley, *Fiber Producer*, April, 14 (1978).
20. W. H. Hills, *Fiber Producer*, April, 20 (1978).
21. J. M. Laporta and R. F. Muntades, *Chemiefasern/Textilindustrie*, **39/91**, 690 (1989).
22. F. Fourne, *Chemiefasern/Textilindustrie*, **38/90**, 552 (1988).
23. F. Fourne, *Chemiefasern/Textilindustrie*, **39/91**, 956 (1989).