

## 용융방사기술의 진보

최 수 명

### 1. 서 언

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. 합성 섬유의 섬유 형성론은 1926년 독일의 H. Staudinger의 섬유 고분자 구조론에서 섬유를 형성하는 분자는 그 자체가 가늘고 긴 것이라야만 된다는 이론에 기초를 두고 있다. 그 후 인공적으로 섬유를 만들 수 있는 고분자를 합성하려는 연구가 진행되었고 유기합성화학의 도움으로 합성섬유가 개발되었다. 그러나 이 분야의 본격적인 연구는 미국 하버드 대학의 유기화학 교수로 있던 W. H. Carothers가 E. I. DuPont De Nemours & Co.와의 공동연구에 의한 것이었으며, 그 연구 결과 완성된 것이 nylon(polyamide 섬유)으로서 1938년에 발표되었다[1,2]. 이러한 polyamide 섬유(나일론)는 Carothers에 의해 연구가 진행되어 hexamethylene diamine과 adipic acid에서 축중합 반응으로 처음 합성되었으며, 이것을 용융방사(melt spinning) 방법에 의해 섬유상으로 만드는 기술을 개발하여 1938년 DuPont사가 공업화를 시도하였으며, 1939년에 생산을 시작하였다.

나일론이란 이름은 amide group을 가진 polyamide 수지를 말하는 것으로 합성방법에 따라 두가지 형으로 구분할 수 있다. 즉 dicarboxylic acid와 diamine의 축중합반응에 의해 얻어지는 나일론 66와 610이 있고, lactam의 개환중합에 의해 얻어지는 나일론 6가 있다. 이들 중에서  $\epsilon$ -

caprolactam의 중합에서 얻어지는 나일론 6와 hexamethylene diamine과 adipic acid의 축중합 반응에 의한 나일론 66는 합성섬유 분야에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

한편, 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[3]. 공업적으로는 1953년 미국의 DuPont사가 Dacron이라는 상품명으로 생산을 시작하였으며 아시아에서는 일본의 Teijin 및 Toray사가 영국의 ICI사로부터 기술을 도입하여 Tetoron이라는 상품명으로 생산을 시작하였다.

나일론과 폴리에스테르 실은 중합된 chip을 방사와 연신 공정을 통하여 만들어진다. 이들 고분자의 방사 공정은 용융방사를 하고 있으며 용융 방사 공정으로는 extruder type, melt grid type, pressure melter type과 같은 세가지 방법이 있으나 이중 extruder type을 가장 많이 쓴다.

나일론과 폴리에스테르 섬유의 제사방법은 방사와 연신공정의 2단계로 이루어지는 분할제사 방법(two-step process)과 방사, 연신공정이 1단계로 연속적으로 생산되는 직접제사방법(one-step process)으로 구분되며 이들 제사법의 방사, 연신조건은 다음 Table 1과 같다.

본고에서는 나일론과 폴리에스테르 섬유를 중심으로 한 용융방사기술의 요소기술과 신소재 개

**Table 1. Spinning conditions in various processes**

구분	항목	방사 (m/min)	연신 (m/min)	연신배율 (배)
분할 제사	UDY법	800~1,500	500~1,000	3.0~3.6
	POY법	2,000~4,500	800~1,500	1.6~2.1
직접 제사	DSD법	1,000~3,000	3,500~5,100	1.7~3.5
	FDY HOY법	5,000~6,000	-	-

UDY: Undrawn Yarn, POY: Partially Oriented Yarn, DSD: Direct Spin-Draw, FDY: Fully Drawn Yarn, HOY: Highly Oriented Yarn

발을 위한 방사기술의 진보에 대하여 기술하고자 한다.

## 2. 용융방사용 고분자의 특성

나일론 고분자는 분자내에 amide 결합을 가지며, 또 말단에  $-NH_2$ 기를 갖고있기 때문에 수분의 영향을 받기 쉽고 또한 활성이 높다. 따라서  $-NH_2$ 기와  $-COOH$ 기의 비율을 변화시킴에 의해 염색성이 변하고, 더욱이 첨가제에 의해 polymer의 개질이 가능해서, 이것을 이용하여 조업성의 향상 및 신소재 개발을 할 수 있다.

나일론 섬유는 광에 의한 산화로 쉽게 변색되므로 이를 막기위한 광안정제(내광제)로 manganese chloride, manganosite 등을 사용한다. 나일론 섬유 생산초기에는 이들 광안정제를 별도로 caprolactam에 혼합하여 중합공정에 투입하였으나 요즘은 소광제(delustrant)로 쓰이는 titanium dioxide에 manganese가 코팅된 manganese(II)-compounds-coated  $TiO_2$  형태로 사용한다[4].

또한 나일론 고분자는 방사시 용융중합물의 열안정성을 위해서 점도안정제 또는 말단봉쇄제(chain terminator or chain regulator)를 사용한다[5]. 전형적인 amine-reactive terminator로 acetic acid, propionic acid, stearic acid 등의 aliphatic monocarboxylic acid, adipic acid, hexa-3-enedioic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecanedioic acid, dodecanedioic acid, tetradecanedioic acid 등의 aliphatic dicarboxylic acid, cyclohexane-1,4-di-

carboxylic acid, cyclohexa-2,5-diene-1,4-dicarboxylic acid, decalin-2,6-dicarboxylic acid, bicyclohexyl-4,4'-dicarboxylic acid 등의 alicyclic dicarboxylic acid, terephthalic acid, naphthalene-1,5-dicarboxylic acid 등의 aromatic dicarboxylic acid, ethylene glycol-bis-carboxymethyl ether 등의 heterochain dicarboxylic acid들이 사용되며, 전형적인 carboxyl-reactive terminator로는 m-xylylenediamine, benzylamine, cyclohexylamine, 4,4'-diaminomethyldiphenyl,  $\beta$ -aminomethylnaphthalene, aminopropylmorpholine, 1,5-diaminomethylnaphthalene들이 사용된다. 또 이들 carboxylic acid와 amine을 복합적으로 사용하기도 한다. 이들 chain terminator를 사용한 나일론 고분자들에 대해 capillary rheometer에서 체류시간에 따른 용융점도(melt viscosity, MV) 및 그 extrudate의 상대점도(relative viscosity, RV)의 변화가 Figure 1에 나와있다. 용융점도의 측정온도는  $260^\circ C$ , shear rate  $2100 \text{ sec}^{-1}$ 이고, 상대점도는 96% 황산에서 1%(w/v)용액으로  $25^\circ C$ 에서 측정되었다. Figure 1에서 나일론 6 중합물의 amine-reactive terminator로 monocarboxylic acid인 acetic acid대비 difunctional compound인 aromatic dicarboxylic acid를 사용한 경우가 점도안정효과가 훨씬 우수하며, carboxylic acid와 amine을 복합적으로 사용한 경우도 용융시의 점도안정성이 매우 우수함을 알 수 있다.

나일론은 산화열화하기 쉬운 고분자로, 통상 nozzle or spinneret는 고온이고 산소존재하에서 방사하기 때문에, nozzle hole 주변에 열화된 고분자가 부착하기도 하고, monomer나 oligomer 같은 휘발성 물질이 탄화되어 부착해서 nozzle hole에서의 용융 고분자의 정상적인 토출을 방해하고, 이들 부착물이 성장해서 단사절(single filament break)을 유발하는데 이러한 사절현상을 drip이라고 한다(Figure 2). Drip이 발생하기 전에 이 열화 부착을 주기적으로 제거하는 wiping 작업을 하여 drip 발생을 방지하고 있다. 이러한 나일론의 drip 발생 방지 대책중의 하나인 고분자 개질 방법으로서 magnesium 화합물을 첨가한다. 열화물의

부착력을 떨어뜨려 이형성(離型性)을 부여하고 NH<sub>2</sub>기를 보호하는 magnesium 화합물의 첨가는

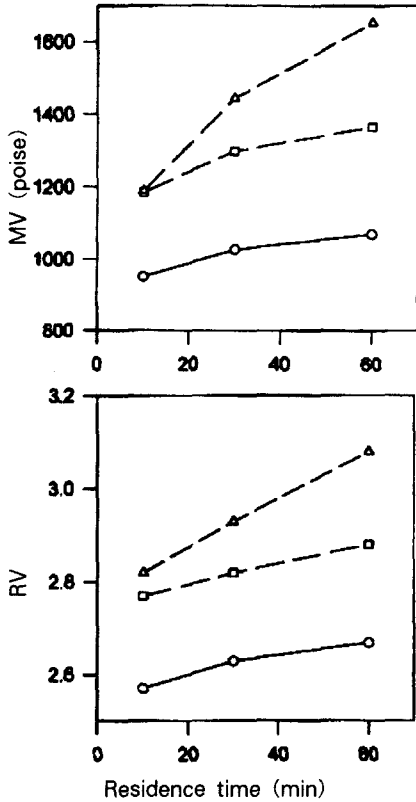


Figure 1. The effect of chain-terminating agents on thermal stability for nylon 6 molten polymer. (△) acetic acid, (□) carboxylic acid and amine, (○) aromatic dicarboxylic acid.

drip 발생을 방지하고, spinneret의 wiping 주기를 대폭 연장시키는 것으로 판명되었다(Table 2, 3). Table 2에서 magnesium stearate(MgSt), magnesium oxide(MgO)의 첨가로 사절회수가 크게 감소함을 볼 수 있으며, magnesium 화합물에 sulfur containing organic ionic compound를 함께 사용하면 spinneret 표면에 탄화물(carbonized

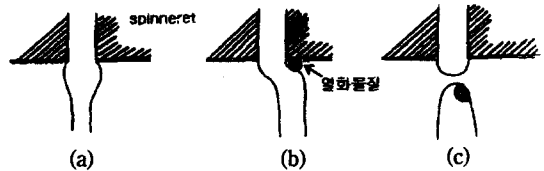


Figure 2. Spinning state of molten polymer extruded through a one-orifice spinneret; (a) normal, (b) bending, and (c) drip.

Table 2. Filament break during the melt spinning of polyamide 6 by using magnesium salts

No.	magnesium 화합물		권취속도 (m/min)	사절회수 (회/ton)
	종류	첨가량(ppm)		
1	-	0	4000	3.8
2	MgSt	0.016	4000	0.2
3	-	0	4300	7.3
4	MgSt	0.016	4300	0.2
5	-	0	5000	16.1
6	MgSt	0.016	5000	0.4
7	MgO	0.06	4300	0.3
8	MgO	0.06	5000	0.5
9	MgO	0.2	4300	0.4
10	MgSt	0.068	4300	0.1

Table 3. Occurrence time for the bending or a single filament break by the mixing of a magnesium salt and a sulfur containing organic ionic compound into the polyamide 6

Example	Magnesium salt	(Part)	Ion contained organic compound	(Part)	Occurrence time of bending (hour)	Occurrence time of single filament break (hour)	
Actual example	1	magnesium acetate	0.05	zinc diethyl dithiocarbamate	0.5	32	55
	2	magnesium nitride	0.03	2-mercaptobenzimidazol	0.3	33	58
	3	magnesium chloride	0.05	dilauryl-3,3'-thiodipropionate	0.5	37	63
	4	magnesium bromide	0.01	copper 2-mercaptobenzimidazol	0.4	29	56
	5	magnesium bromide	0.01	2,2'-dibenzimidazol disulfide	0.2	28	55
Comparison example	1	None	-	None	-	7	13
	2	magnesium nitride	0.03	None	-	14	23
	3	magnesium chloride	0.05	None	-	15	28
	4	None	-	2-mercaptobenzimidazol	0.3	16	30
	5	None	-	dilauryl-3,3'-thiodipropionate	0.5	15	29
	6	magnesium oxide	0.05	zinc diethyl dithiocarbamate	0.5	15	27

material)의 부착을 더욱 효과적으로 감소시켜서 drip 단사철을 방지할 수 있음을 Table 3에서 알 수 있다[6,7].

이 외에 첨가제에 의한 고분자의 개질로서 나일론 섬유의 강신도, 투명성, 이형형성능(異形形成能) 등을 향상시키는 첨가제로 ethylene-bis-stearyl amide가 있으며, 염색성, 투명성, 촌법안정성(dimensional stability) 등의 향상을 위한 diethanolamine-modified 나일론 6이 있다[8].

한편 자동차 타이어의 형태안정성을 위해 사용되는 나일론 타이어 코드사는 고무와의 접착력을 위한 dipping 공정에서 일반적으로 고온처리 받기 때문에 열안정성이 중요하다. 내열안정제로서 hindered phenol계나 manganese 화합물이 있지만 copper계 화합물이 가장 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 나일론 6의 경우 다음 Figure 3에서 copper의 첨가량은 180°C×24 hrs의 고온 장시간 열처리시 60 ppm 첨가로 강력보존율이 거의 포화함을 알 수 있다. 이때 사용되는 copper 화합물은 copper acetate, cupric chloride, cuprous iodide 등이 있으나, copper계 화합물 단독으로는 경시에 따라 copper 석출물이 발생해서 방사성에 악영향을 미치므로 이의 방지를 위해 2-mercaptobenzimidazole, potassium iodide, sodium iodide, sodium bromide 등의 첨가제를 병용한다.

한편 PET 섬유는 축중합 반응과 방사공정에서 열안정성이 문제시되며, 이러한 열안정성은 공존하는 촉매에 의하여 영향을 받고, 열분해되는 경

향은 온도가 높고 시간이 길수록, 또는 중합도가 높을수록 높아진다. PET가 열분해되면 carboxyl 말단기와 ether 결합 등이 생성되고 열분해 가스중에는 acetaldehyde가 생성된다. 이러한 열분해는 중합물의 물성을 저하시키기 때문에 방지하여야 되고 이 목적으로 trimethylphosphate, triphenylphosphite, 금속-인산염(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 등의 열안정제를 중합시에 첨가한다.

다음 Figure 4는 PET 고분자를 rheometer에서 280°C로 용융시켜 체류시간에 따른 extrudate의 intrinsic viscosity(IV)의 drop율을 구한 것으로 열안정제인 인화합물의 함량이 증가함에 따라 IV 감소폭이 감소함을 볼 수 있다.

또한 TPA 공정의 축중합 반응촉매로 antimony trioxide, antimony triacetate가 주로 사용되는데 이 antimony는 방사시에 pack이나 노즐에서 석출되어 pack압 상승 및 drip 단사철의 요인이 된다. 따라서 pack filter 교체주기와 노즐의 wiping 주기를 연장하기 위해서는 antimony의 투입량을 감소시켜야 하나 이로 인한 반응속도 저하를 보상하기 위해서 중합 finisher 공정의 온도를 올리거나, 비록 고가이기는 하나 석출을 일으키지 않는 germanium dioxide를 공촉매로 사용하기도 한다.

폴리에스테르 섬유의 제조공정에서 사철발생을 억제하는 방안으로 결정화속도를 완화시키는 방법이 있다. 고분자에 p-hydroxy benzoic acid, isophthalic acid 등을 공중합하여 방사과정중의 배향결정화를 억제하여 방사성을 향상시킨다

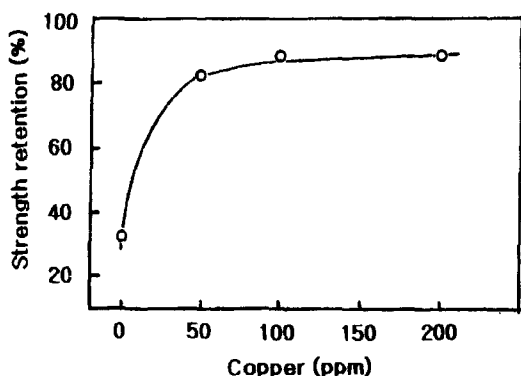


Figure 3. Retention of tensile strength vs. copper contents for nylon 6 tire cord yarn.

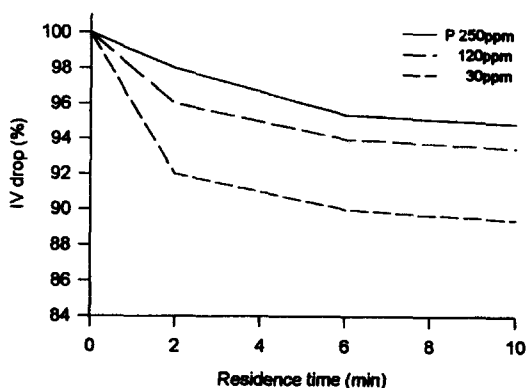


Figure 4. IV drop vs. residence time.

[9]. PET 고분자에 이들 개질제를 소량 공중합시킨 중합물의 결정화 피크가 다음 Figure 5에 나와있다. 첨가량에 따라 copolymer적 효과로 결정성이 낮아져서 DSC에서의 강온결정화온도(program cooled crystallization temperature)가 낮아짐을 볼 수 있다.

폴리에스테르 고분자는 이러한 방사성(spinnability) 향상을 통한 생산수율 향상의 측면 이외에도, PET 섬유가 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 섬유를 생산하고 있다.

나일론과 폴리에스테르로 타이어 코드, 컨베이어 벨트, seat belt, V-belt, hosing 등의 산업용 고강력 원사 생산을 위해서는 고분자량의 중합물이 요구되며, 일반적인 용융상의 중합공정(melt process)으로도 상당히 높은 고분자량의 고분자를 얻을 수 있으나 중합이 장시간 진행됨에 따라 해중합반응도 동시에 일어나고 부반응이 일어나 고분자의 색상문제가 발생된다가 또는 고점도의 고분자취급을 위한 설비상의 제약이 따르게 되어 흔히 chip화한 고분자를 고상중합(solid-state or solid-phase polymerization)하여 사용

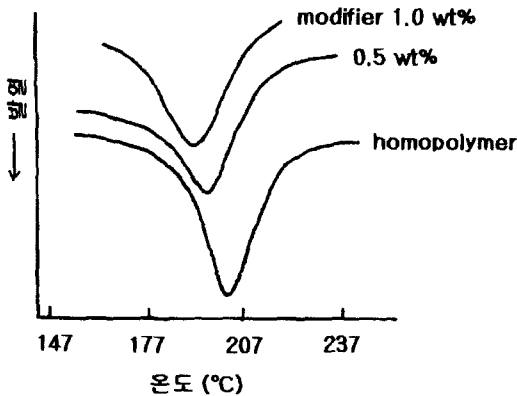


Figure 5. Program cooled crystallization temperature of modified PET.

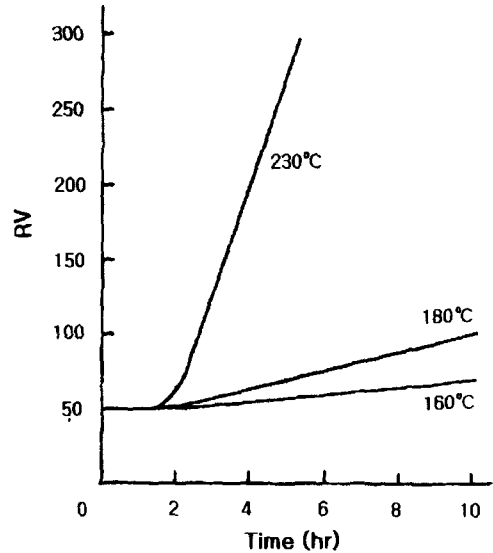


Figure 6. Relative viscosity as a function of time at various temperatures of solid state polymerization for nylon 66. RV is measured in 90% formic acid.

한다[10]. 고상중합은 유리전이온도 이상, 용점 이하의 온도에서 진행되며, 반응에 따른 반응생성물의 제거를 위해 불활성 가스 존재(질소기류) 하에서 혹은 감압하에서 중합한다. 고상중합 온도 및 시간에 따른 나일론 66과 PET의 점도증가의 경향이 다음 Figure 6, 7에 나와 있다.

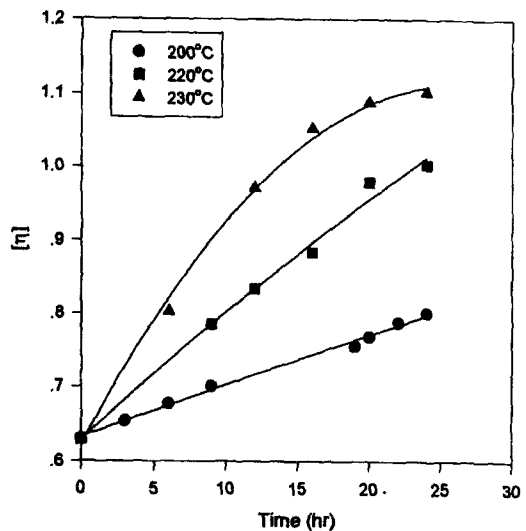


Figure 7. Intrinsic viscosity as a function of time at various temperatures of solid state polymerization.

### 3. 방사·연신의 요소기술

전형적인 용융방사공정이 다음 Figure 8에 나와있다. 고분자가 extruder에서 용융되어 precision melt pump인 gear pump로 정량토출되어 필터와 노즐(or spinneret)로 구성되어 있는 spinning pack으로 보내진다. 노즐을 통해 나온 고분자 melt는 cooling(or quench) air로 냉각되어 고화되며 고화점(freeze or solidification point) 이후 필라멘트를 보호하고 이후 공정에 적용하기 위해 유제를 처리하는 lubricant applicator 공정을 거쳐서 권취된다. 다음에 이러한 방사공정에서의 단사절(單絲切)의 감소를 목적으로 한 공정안정화와 품질향상을 위한 요인과 대책에 대해 방사·연신의 요소기술과 관련해서 기술진보현황을 공정단계별로 살펴보고자 한다.

#### 3.1. Extruder

Extruder의 역할은 용융상태를 균일화해서 각 spin pack에 일정량의 고분자를 공급하고 기포의 혼입을 일으키지 않도록 한다. 일반적으로 screw를 사용하여 다음 Figure 9와 같이 feeding zone, compressing zone(transition zone), metering zone으로 구성되어 있다. 보통 고분자를 feeding zone에서 녹이려고 하면 막대한 동력

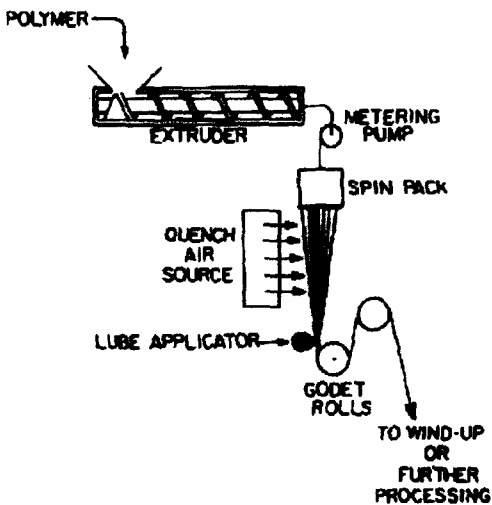


Figure 8. Schematic of a generalized melt spinning process.

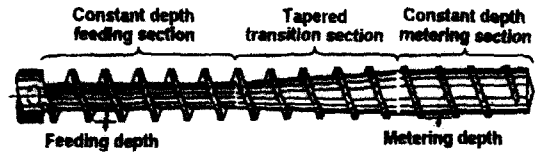


Figure 9. Melt efficiency is controlled by the flight depths in feeding, transition and metering sections.

이 필요하게 되고, 따라서 screw재질의 문제점이 생기게 된다. 그러므로 고분자를 앞으로 전진시킴으로써 용융하게 만든다. compression zone에서는 강제적 용융으로 인한 압력이 발생하여 고분자 칩내의 용존기체를 제외한 기포는 extruder 밖으로 빠져나간다. metering zone에서는 고분자 전진에 의해 생기는 shear stress에 의해 균일한 용융물을 얻을 수 있다. feed depth 와 metering depth의 압축비(compression ratio)는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리프로필렌 등의 대부분의 고분자의 경우 보통 2~4이고, elastomer 경우는 1~2이다.

한편 Figure 10과 같은 screw geometry로 부터 이론적인 scale-up procedure를 통해 다음의 관계를 유도할 수 있다[11].

$$m = \frac{D'}{D} = \frac{B'}{B} = \frac{L'}{L} = \frac{e'}{e} = \frac{\delta'}{\delta} \text{ and } \theta' = \theta \quad (1)$$

$$\begin{aligned} Q' &= m^3 Q \\ \Delta P' &= \Delta P \end{aligned} \quad (2)$$

$$p = m^3 p$$

여기서  $Q$ ,  $\Delta P$ ,  $p$ 는 extruder의 performance variable로 각각 extrusion rate, pressure increase, power이다. 가령 scale-up factor  $m=2$ 인 경우 8배의 토출이 가능하다. 이러한 이론을 고려

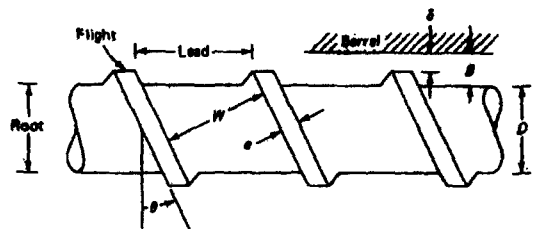


Figure 10. Extruder screw geometry. B: channel depth, D: screw diameter, h: screw flight depth, W: channel width,  $\delta$ : slit height,  $\theta$ : helix angle, and e: flight width.

하여 토출량 증가 등의 screw 설계에 반영할 수 있다. 그러나 실제공정에서는 여러 요인들 때문에 이론과의 차이가 커서 각 회사에서의 경험식들이 기본적인 screw 설계에 이용된다. 일례로 screw diameter가 90 mm인 extruder에서 최대생산량이 4.3 ton/day였다면 직경  $D$ 인 extruder에서 최대생산량(max.  $Q$ )은 다음과 같이 주어진다.

$$\text{max. } Q \text{ (ton/day)} = \left(\frac{D}{90}\right)^2 \times 4.3 \quad (3)$$

Figure 10에서 helix angle  $\theta$ 는 다음 Figure 11에서 보듯이 extrusion rate만 생각하면  $30^\circ$ 인 경우가 최대이나 압출기효율(pumping efficiency,  $E^*$ )을 고려하여 통상  $10\sim 25^\circ$ 를 취한다.

Figure 9와 같은 종래의 normal screw보다 토출량(output rate)증가와 품질(melt quality) 개선을 위한 다음의 high-performance screw들이 개발되었다[12]. 다음 Figure 12와 같이 screw에 shearing 및 mixing section을 도입해서 plastification과 homogenization을 향상시킨다. 또한 Figure 13과 같이 transition section에 barrier flight(secondary flight)를 도입하여 melt channel과 solid channel로 분리시켜 용융 및 mixing

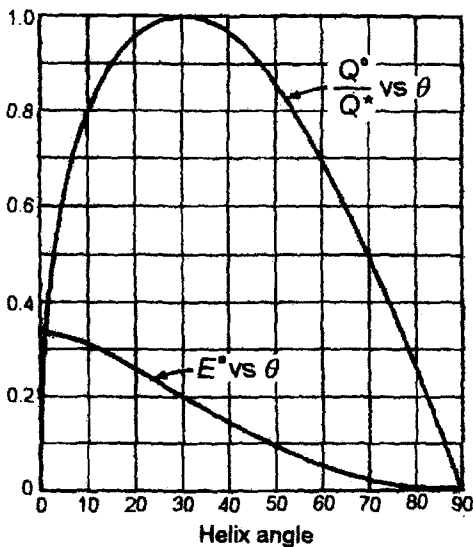


Figure 11. Effect of helix angle on efficiency and capacity of a screw pump.

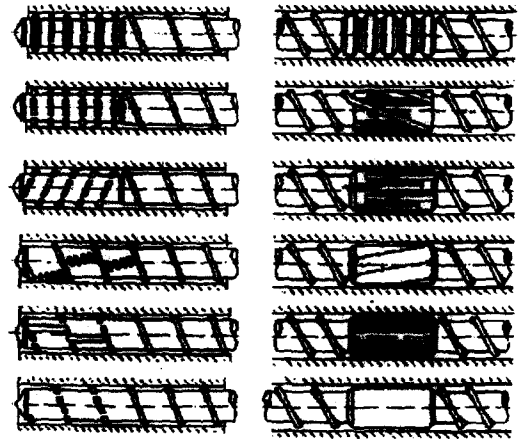


Figure 12. Shearing and mixing sections for screws.

효과를 더욱 개선한 二溝押出機(two channel screw)가 있다. 실제 plant에서의 사용토출량은 Figure 9의 normal screw의 경우는 식 (3)의 extruder 최대토출량의  $1/3\sim 2/3$ 이고, Figure 12, 13과 같은 high-performance screw 경우는 최대토출량의  $2/3\sim 3/3$ 까지 사용될 수 있다. 이외에 extruder 출구에 Figure 14와 같은 static mixer를 설치하여 혼합효과를 더욱 높이기도 하며, 휘발성물질을 중간에서 제거하는 vented screw(degassing screw)가 사용되기도 한다

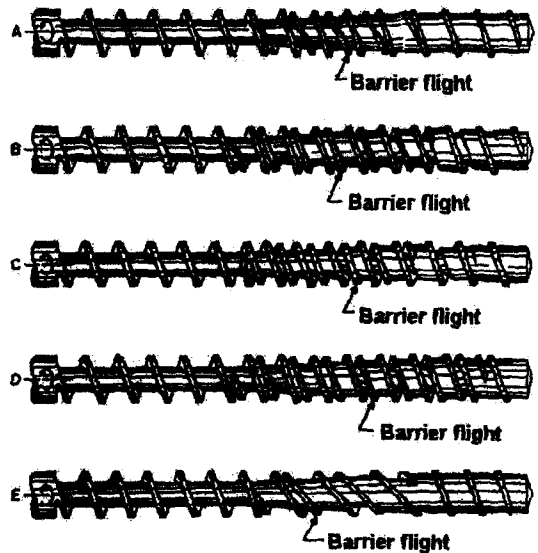


Figure 13. Representative solid-channel/melt-channel screws.

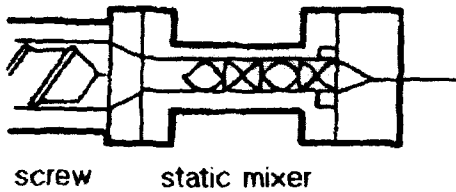


Figure 14. Static mixer installed.

(Figure 15).

### 3.2. Spin Pack

방사 pack은 용융방사에 있어서, 방사·연신 공정의 performance를 결정하는 중요한 point이며, 이러한 조업성 뿐만 아니라 품질의 양호, 불량도 결정짓는다. pack의 구조는 용융 고분자의 점도변동, 온도변동 등을 방지하고 체류에 의한 고분자 열화를 유발하는 dead space가 없도록 설계되어야 하며, 용융 고분자중의 불순물이나 기포를 방지하는 여과(filtration) 기능을 가져야 한다. 특히 세 denier, 극세섬유, 고속방사, 고강력사 등의 특수한 섬유에서는 pack의 구조가 조업성이나 품질에 더욱 크게 영향을 준다. spin pack의 기능과 목적을 요약하면 다음 Table 4와 같다.

사용되는 필터의 종류로는 wire mesh(woven cloth), silica sand, fiber metal(superposed metallic filter), powder metal(metallic sand) 등이 있으며 wire mesh, sand, fiber metal, powder metal 순으로 filtering 효율이 powder metal이 가장 양호하다. 이는 powder metal이 예리한 edge와 다들기(多突起) 구조이므로 고분자 중의 기포를 세단(細斷)하고, 공극률(空隙率)이 크므로 이물의 보유력이 큰 효과가 있고, 또한 압력에 의한 파손이 없어서 압력 상승이나 nozzle hole 막힘이 없기 때문이다. 다음 Figure 16에 나

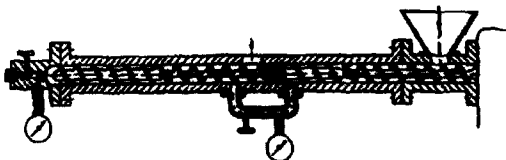


Figure 15. Special design of a degassing extruder.

Table 4. Functions of spin pack

Functions	Purpose
Filtration	<ul style="list-style-type: none"> <li>To remove gels, impurities, inhomogeneous particles such as TiO<sub>2</sub> and other additive agglomerates.</li> </ul>
Shearing	<ul style="list-style-type: none"> <li>To break up gels and other agglomerates which are not filtered out.</li> <li>To break up gas bubbles and prevent the bubbles from reforming.</li> <li>To shear and disperse unmelted spherulites and large crystalline aggregates.</li> <li>To untangle and orient polymer molecules.</li> </ul>
Polymer Distribution	<ul style="list-style-type: none"> <li>To distribute polymer to spinneret.</li> </ul>

일론, 폴리에스테르 등에 쓰이는 powder metal을 사용한 pack 구조의 예가 나와있다[13]. Filtration medium으로 woven cloth, fiber metal 등을 사용할 때와 마찬가지로 다른 크기 (granulometry)의 여러 층으로 이루어진다. 방사작업성과 원사 품질에 영향을 주는 pack의 문제점과 이의 개선을 위한 설계지침이 다음 Table 5에 열거되어 있다.

### 3.3. Spinneret

용융 고분자의 방출부로서 조업성, 품질에 미치는 영향이 크다. 다음 Figure 17에 일반적인 spinneret 단면의 구조가 나와 있다.

방사시에 사조(spin line)의 불안정성과 관련하여 매우 미세한 표면만의 결함인 sharkskin과 사조내부의 전체적인 surface distortion으로 나

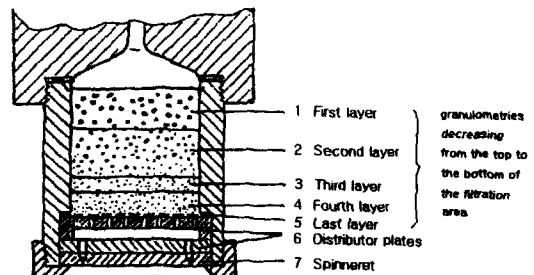


Figure 16. Sketch of a prepared pack with metal powder with several layers.



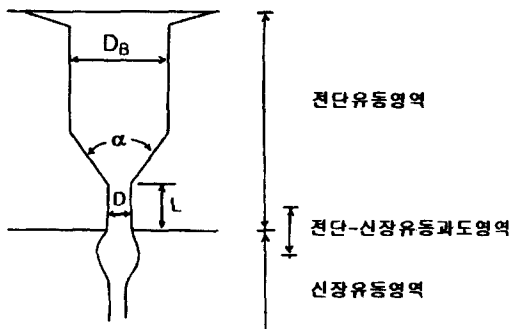
**Table 5.** Pack problems affecting performance and yarn quality and pack design guideline

Pack problems	Pack design guideline
1. Pack Leaks • Improper installation • High pack pressure • Bowed spinneret • Rough lapped surface or damaged gasket	1. Adequate pack pressure • 3000~5000 psi for apparel and hosiery yarns • Lower dpf (denier per filament) needs higher pack pressure
2. High Pack Pressure • Wrong pack formula • Pressure build-up too fast-gels, viscosity change, TiO <sub>2</sub> and additive agglomerates	2. Have as many layers of filter media as practical. Each layer not less than 5/32 inches thick.
3. Plugged holes, slow holes on spinneret	3. Finest filter media at bottom, coarsest at top.
4. Channeling • Uneven sand layers • Filter media too thin • Pack mishandled	4. Spread and pack each filter medium layer uniformly. 5. Low residence time in the pack. 6. Minimize stagnant area. 7. Large filtration area.
5. Gassing Pack • Degraded polymer • Stagnant area • Long residence time • Low shearing	8. Uniform flow distribution through filter media and to spinneret.
6. Filament denier variation	9. Minimize temperature gradient across spinneret

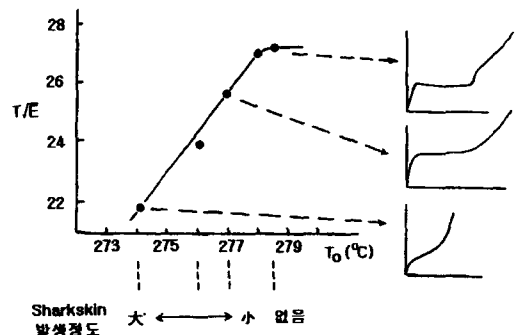
타나는 melt fracture가 있다[14]. sharkskin은 melt fracture 이전에 나타나는 현상이다. 이러한 sharkskin, melt fracture 및 die swell(Barus effect)을 억제하기 위해 Figure 17의 spinneret 구조에서 각도  $\alpha=60^\circ\sim90^\circ$ ,  $D_b/D=5$  정도로 설계함이 좋고, L/D는 클수록 apparent viscosity가 낮아지므로 방사성은 좋으나, nozzle 면의 drip은 악화하는 경향이 있기 때문에 나일론, polyester 등의 경우 일반적으로는 L/D=2 정도, 극세사에서는 3~4로 한다.

한편 sharkskin 등의 방사 불안정성을 관찰하여 방사온도의 설정기준으로 이용한다. 초기에 방사온도 설정시 미연신사의 toughness 저하가 시작하는 온도(critical temperature,  $T_{crit.}$ )를 얻을 수 있으며 다음 Figure 18에서 온도  $T_{crit.}$ 와 미

연신사 stress-strain curve 및 sharkskin 발생은 잘 대응함을 알 수 있다. S-S curve에서의 toughness는  $T \times E^{1/2}$  ( $T$ : tenacity,  $E$ : elongation)로 구한다. 이와 같은 관찰로 spin pack과 spinneret의 방사온도는 통상  $T_{crit.}$  보다  $4\sim5^\circ\text{C}$  이상으로 설정한다. 이러한 적정 방사온도 설정 뿐만 아니라 spinneret에서의 중심부와 변부의 온도차 발생을 최소화하여야 한다. 다음 Figure 19에서 이러한 spinneret의 부위별 온도차에 따른 데니어 변동의 예가 나와있다. 온도차  $\Delta T$ 가  $8^\circ\text{C}$ 인 경우 데니어 변동  $\Delta$  데니어는 14% 이상 되며, 따라서 용융 고분자가 균일한 flow와 온도를 유지하도록 spin pack을 설계하고, spinneret의 보온을 효과적으로 하므로써  $\Delta T$ 를  $1\sim2^\circ\text{C}$ 로 하여 데니



**Figure 17.** Spinneret geometry.



**Figure 18.** The relationship between S-S curves and spinneret temperatures for PET undrawn yarn.

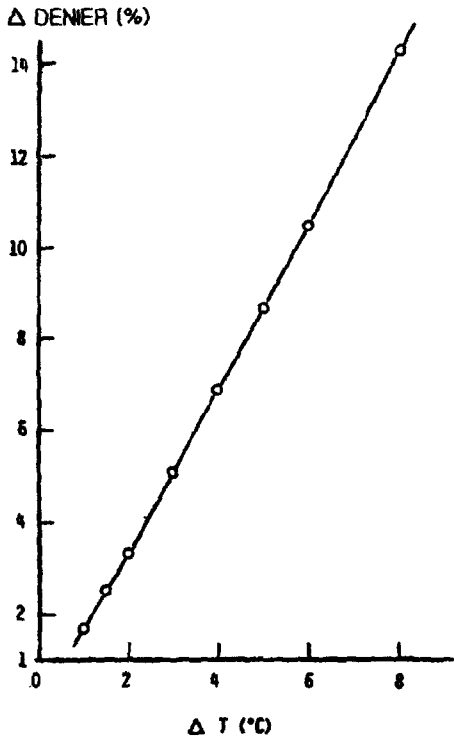


Figure 19. Temperature spread on spinneret vs. denier difference for nylon 66.

어 변동을 3% 이하로 줄여야 한다.

또한 multi-orifice spinneret로 부터 제조되는 방사공정에서 각각의 spinneret channel diameter D와 depth L의 tolerance는 매우 중요하다. 각 spinneret channel에서의 outflow( $W_i$ )는 다음의 Poiseuille equation을 따른다[15].

$$W_i = Const. (\Delta P / \eta) (D^4 / L); \quad (4)$$

여기서,  $\Delta P$ 는 압력차이고,  $\eta$ 는 점도이다. 따라서 모든 orifice에서 압력차가 일정하고 melt viscosity가 동일하면, spinneret channel dimension은 토출량  $W_i$ 의 변동을 유발하여 개개 필라멘트의 데니어 변동이 생긴다. 특히 식 (4)에서 spinneret hole diameter  $D$ 가 1% 변하면 토출량  $W_i$ 가 4%나 변동됨을 알 수 있다.

나일론, 폴리에스테르 공히 spinneret 직하의 분위기를 control한다. 방사시에 발생하는 monomer, oligomer 등은 spinneret면을 오염시켜 drip 발생의 원인이 되며, 더구나 spinneret 주변

에 부착해서 분위기 온도가 변화하기 때문에 각 position간의 온도가 상이해져 균제도, 염착 등의 variation을 나타내어 품질 면에서 중대한 결함을 유발한다. 이것을 방지하기 위해서 monomer, oligomer 등의 fume을 균일하게 배기시키는 배기장치(suction hood)를 설치하며(Figure 20), 보다 적극적인 drip 발생을 방지하는 수단으로 spinneret 직하에 steam seal과 배기장치를 병행해서 사용하기도 한다.

### 3.4. 냉각(Quench)

사품질을 결정하는 요인으로서 냉각은 중요한 문제이다. 아직 유동상태인 고분자를 균일하게 냉각하는 것이 품질을 결정하는 관건이다. 이를 위해 냉각시의 설계 point로 ① 모든 사조(spinline)에의 균일한 냉각, ② 냉각시점에서 충분한 냉각, ③ 사 전체를 glass 전이점( $T_g$ )까지 냉각할 것, ④ 외란이 없는 안정한 바람, ⑤ 냉각풍(quench air)에 의한 소요동이 없을 것 등을 들 수 있으며, 이들을 만족하기 위해서는 quench box의 형상, 풍향판에 의한 냉각, 냉각풍의 풍향 분포, 온습도 관리가 중요하다.

### 3.5. 유제부여(Finish Oiling)

섬유에 평활성, 대전방지성, 집속성 등의 제반 성질을 부여해서 방사·연신공정 뿐만 아니라

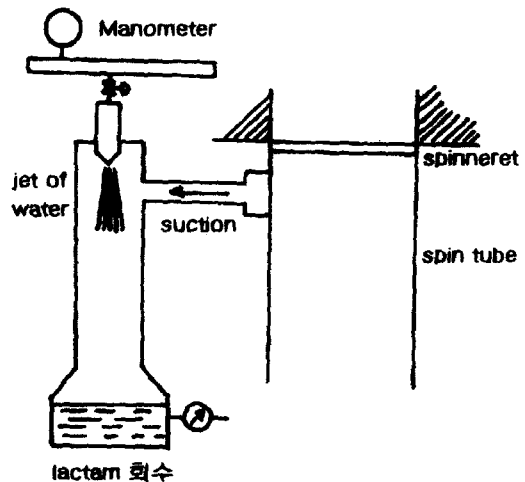


Figure 20. Suction hood.

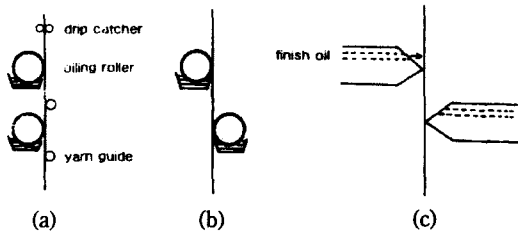


Figure 21. Lubricant applicator; (a) 편면 roll-oiling, (b) 양면 roll-oiling, and (c) 양면 jet-or guide-oiling.

후공정을 포함하는 모든 공정에서의 섬유의 제조를 원활하게 하기 위해서 유제가 사용된다. 급유 장치로는 사조에 일정한 유제를 부여하기 위해서 oiling roller나 oil jet guide를 1단 혹은 2단으로 사용한다. 일반적으로 2단 편면(片面) oiling이 사용되지만, 유제의 균일한 부착을 목적으로 양면(兩面) oiling을 사용하는 경우도 있다 (Figure 21).

유제 부여하는 위치는 UDY 공법인 conventional spinning 경우는 권취(take-up) 상부에서 하지만, 고속방사 경우는 air drag에 기인하는 방사장력을 작게 하기 위해서 방출사의 고화(solidification) 완료 후, 즉 냉각직하에서 바로 집속하여 유제를 부착시킨다. 이때 사용되는 방사유제는 spin finish, spinning lubricant, processing agent 등으로 불리우며[16], 합성섬유는 방사유제 없이는 제조할 수 없음을 염두해 두어야 한다. 이러한 방사유제의 조성은 윤활제(lubricant), 제전제(antistatic agent), 유화제(emulsifier)의 기본구성제로 이루어져 있으며 그 예와

기능이 다음 Table 6에 나와있다. 여기서 윤활제가 통상 60~65%, 제전제가 5~10%, 유화제가 20~40%의 조성을 갖는다.

이러한 component들의 조합으로 이루어지는 방사유제는 나일론, 폴리에스테르 등의 섬유의 종류, UDY, POY, HOY 등의 방사·연신 방식, hot roller, heater plate 온도 등의 열처리 조건, 단면 형상, 경사, 위사, 가연사 등의 후공정조건들에 따라서 적절한 유제 구성성분을 선택해야 하며, 필요에 따라 산화방지제, 내열안정제, 소포제(消泡劑), 방부제 등의 특수기능제를 도입한다. 한편 유제의 형태로는 UDY, POY, DSD 등의 모든 방사 방식에 범용적으로 사용할 수 있는 emulsion type(aqueous finish), DSD, 나일론의 고배율 연신 등 일부 공정에만 적용 가능한 solvent type(non-aqueous finish), DSD, 고배율연신, 고속방사 등에 적용하는 neat type(straight oil)이 있다. emulsion type은 10% 전후의 농도로 사용되며, solvent type은 50~70%의 농도로 적용되고 neat type은 의미 그대로 100% 농도이다. solvent 및 neat type은 연신성을 올릴 수 있는 장점이 있으나, solvent type은 화재 등의 안전문제, 환경오염, 원가상승 등의 문제점들이 있고, neat type은 oiling roller법으로는 적용하기 어렵다. solvent type이나 neat type 유제도 물론 수중(水中) 유화성이 필요하다.

3.6. 권취 및 연신(Take-up & Drawing)

사를 권취하는 구동방식에는 구동 롤러로 권취사층을 억압하여 간접 구동하는 surface drive

Table 6. Spin finishes explained

	기본기능	예	Cost*	주요한 부차적 기능
윤활제	평활성 ↑	mineral oil ester oil polyether silicone	L M-H L-M H	확산전개성, 재습윤 집속성, 내마모성 (fiber/metal) 내마모성 (fiber/fiber), 집속성, 비tar화성 비점착, 확산전개
제전제	정전기 ↓	anionic nonionic cationic amphoteric	L L H H	내마모성 (fiber/metal), 습윤성, 재습윤 집속성, 내마모성 (fiber/fiber) 살균성, 흡착성 무독성, 살균성, 내경수성
유화제	유화 ↑	nonionic	L	집속성, 내마모성 (fiber/fiber, fiber/metal), 균일부착

\* L: low(저가), M: medium(중가), H: high(고가)

방식(friction type winder)과 사층을 지지하는 spindle 축을 직접 구동하는 spindle drive 방식이 있다. 방사속도가 고속으로 갈수록 접압(接壓)의 변화율 감소 등으로 권자(捲姿)를 향상시킬 뿐만 아니라 전력소비 및 소음의 측면에서도 spindle drive 방식이 유리하다(Figure 22).

한편 UDY, DSD 공법에서의 연신비(draw ratio)는 연신배율에 따른 장력을 측정하여 설정할 수 있다(Figure 23). 연신장력이 draw ratio에 대해 이러한 S자형의 관계를 나타내는 것은 연신비 증가에 따라 점성유동저항의 증가와 더불어 분자배열의 향상과 결정화가 일어나지만, 변곡점 (inflection point)을 지나면서는 배향과 결정화가 계속됨과 동시에 이미 생성된 결정내 분자쇄가 풀리고 파괴되기 때문이다. 따라서 이론적인 최적연신비(optimum draw ratio)는 변곡점 위치의 draw ratio이지만, 실제적으로는 미연신사의 불균일성을 고려하여 이보다 다소 낮은 연신비로 drawing 된다. 연신할 때 나일론은 친수성 고분자로서 수분율이 0%에서 2% 수준이 되면  $T_g$ 가 50°C에서 10°C 정도로 크게 낮아지므로 냉연신(cold drawing)이 가능한 반면에 폴리에스

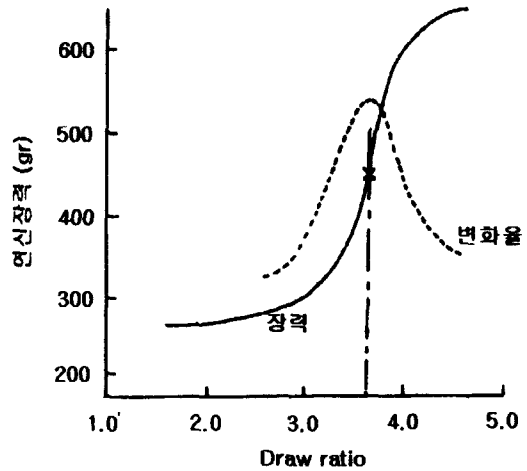


Figure 23. An example of drawing tension vs. draw ratio for nylon 6.

테르는 소수성 고분자로서 수분율이 작으므로 수분흡수에 따른  $T_g$  변화가 70°C에서 거의 변화가 없어서 열연신(hot drawing)을 한다. 그러나 DSD와 같은 one-step process 경우는 사조 상에서 수분을 흡수할 시간이 안되고, 더구나 타이어 코드용 고강력사 같은 경우는 고점도 칩을 사용하므로 연신성(drawability)을 올리기 위해서 나일론, 폴리에스테르 공히 열연신을 한다.

#### 4. 용융방사 Simulation의 공업적 응용

나일론, 폴리에스테르 등의 방사공정(Figure 24)에서 momentum, energy, mass balance equation들과 rheology equation의 방정식을 이론적으로 computer simulation하여 다음 Figure 25와 같은 세화곡선(thinning curve), 냉각곡선(cooling curve), 장력곡선(spinning tension) 등의 방사상태를 파악할 수 있다[17,18]. Figure 24에서 고화점은 thread line의 속도가 최종속도 (take-up speed,  $V_{T0}$ )의 95%에 도달하는 위치 ( $X_{95}$ )로 정의되며[19], simulation을 통한 방사상태로부터 고화점과 관련된 유용한 정보를 얻을 수 있다. 다음 Figure 26에서 볼 수 있듯이 고화점이 spinneret hole 당의 토출량( $W$ )에 직선적으로 비례함을 알 수 있다[20]. 따라서 spinneret hole 당 토출량이 일반원사에 비해 1/3 이

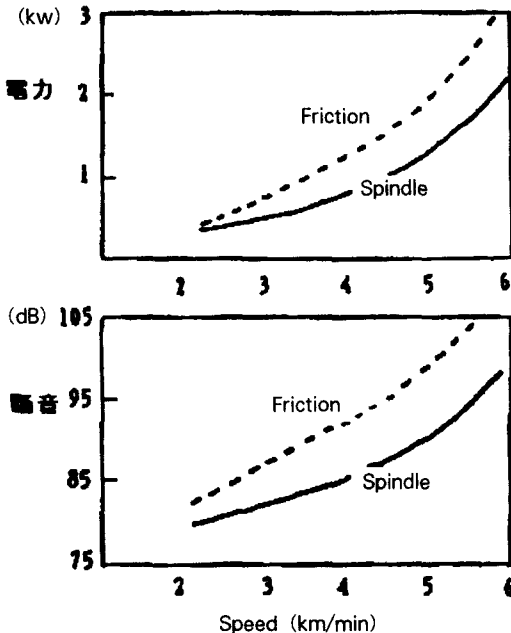


Figure 22. Comparison of surface drive with spindle drive winders in energy consumption and noise.

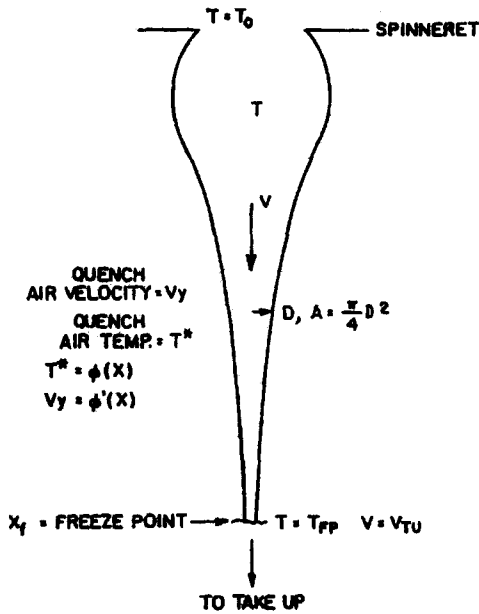


Figure 24. Schematic of continuous filament spinning.

하 수준인 1 dpf 이하의 microfiber를 방사할 때는 고화점이 매우 짧으므로 spinneret부터 고화점  $X_{95}$  위치까지 정류판(整流板)을 사용하여 효과적으로 냉각시켜야 한다.

또한 방사상태의 해로 나올 수 있는 고화완료점부근( $X_{95}$ )에서의 사조의 응력  $\sigma_{95}$ 가 권취된 실

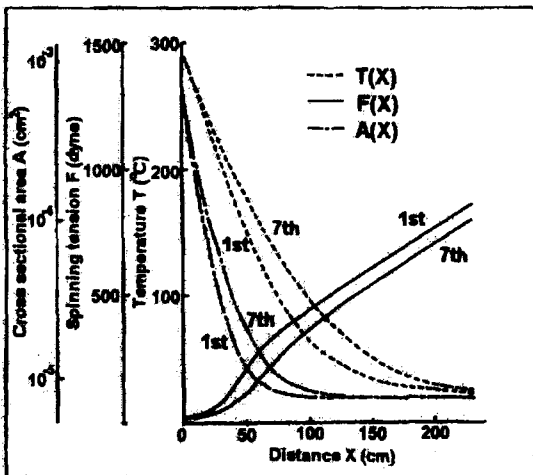


Figure 25. Spinning states A (x), F (x) and T (x). The labels 1st and 7th show the row number counted from the quenching side.

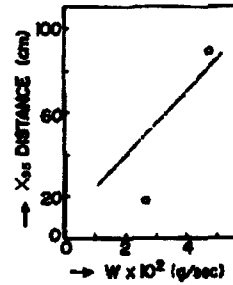


Figure 26. Freezing point vs. through-put for PET.

의 복굴절을  $\Delta n$ 과 밀접한 상관관계가 있음을 다음 Figure 27에서 볼 수 있다[21]. 따라서 권취된 필라멘트의 분자배향도는 simulation test를 하여 구한 계산치  $\sigma_{95}$ 로부터 추정할 수 있다.

### 5. 신소재 개발현황

나일론, 폴리에스테르 섬유 신소재는 이형사(異形絲), microfiber 등이 주체를 이루며, 최근에는 첨가제를 사용한 고분자 개질에 의한 신소재 개발도 진행되고 있다. 경량화(輕量化), 반사광택도, 촉감(hand), 방오성(防汚性), bulkiness 등의 특성부여를 위해 현재 생산되고 있는 이형사의 형상이 다음 Figure 28에 나와 있다. 광택도는 round, square, trilobal, delta 순이며(Figure 29), 이형도(modification ratio, MR)에 따라 bending modulus는 커진다(Figure 30). 이와 같이 이형도가 클수록 resiliency가 크고 또한 covering power도 커지므로 카펫에 쓰이는 나일론

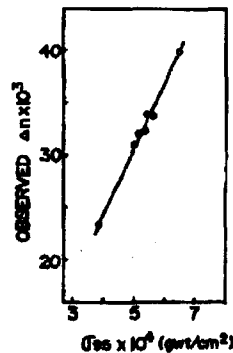


Figure 27. Calculated  $\sigma_{95}$  vs. observed  $\Delta n$  of as-spun polyester filament.

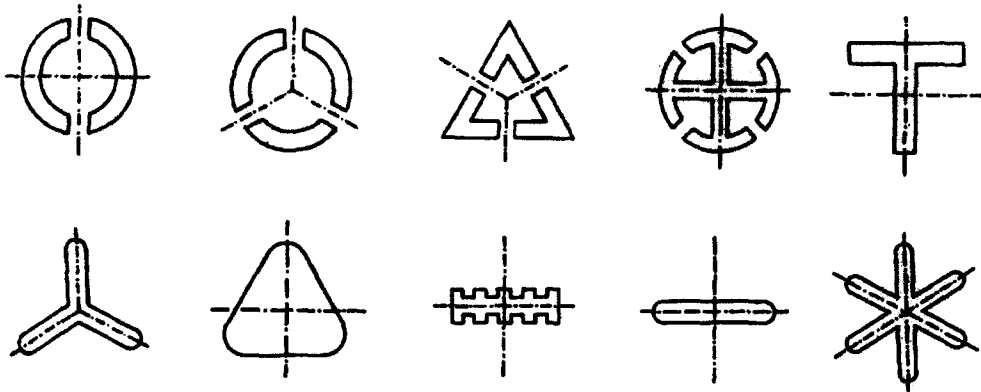


Figure 28. Non-circular spinnerets.

BCF(bulk continuous filament) 원사의 단면은 흔히 trilobal 단면을 갖는다(Figure 31).

섬유 극세화 기술로서 극세섬유(microfiber)의 제조법에는 다음과 같은 방법이 있다[22-25].

(1) 복합방사-분할법

상용성이 없는 2종류의 고분자를 복합방사용 노즐에서 동시에 방출해서 수분의 섬유가 대립되어 붙은 구조의 섬유를 만들고 나중에 물리적, 화학적 처리를 가해서 각각의 섬유물을 분할한다(Figure 32(a)).

(2) 복합방사-용해법

상용성이 없는 2종류의 고분자를 복합방사용

노즐에서 동시에 방출해서 1본의 섬유의 내부에 한쪽의 성분이 필라멘트 상으로 다수 존재하도록 하고, 나중에 다른 성분을 용해 제거한다(Figure 32(b)).

(3) 혼합방사-용해법

상용성이 없는 2종류의 고분자를 혼합하여 방사해서 1본의 섬유내부에 한쪽의 성분이 미세 섬유상으로 분포하도록 하고, 나중에 다른 성분을 용해 제거한다(Figure 32(c)).

(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 denier이고, (4)의 통상방사 방법으로는 0.1 denier 이하의 제조는 곤란하다. 이러한 극세사 소재는 soft touch 제품, 땀에 의한

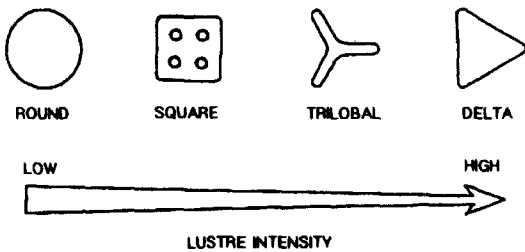


Figure 29. Lustre intensity relative to cross sectional shapes.

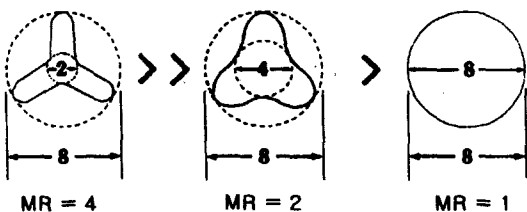


Figure 30. Bending modulus.

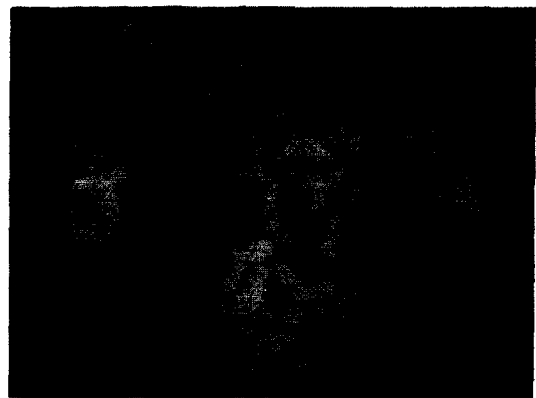
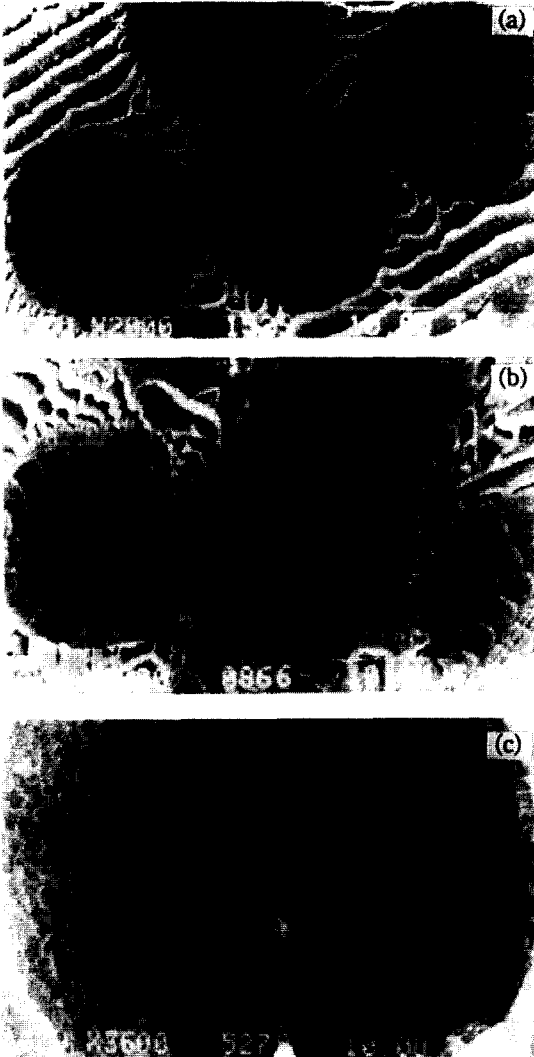


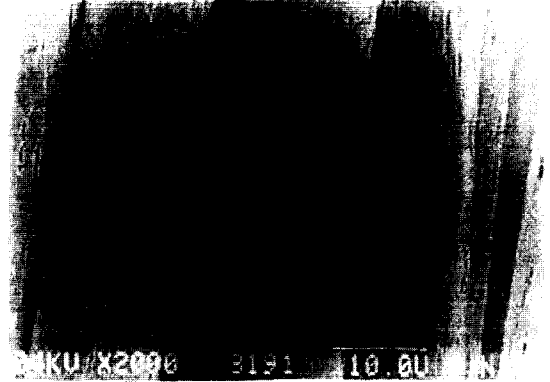
Figure 31. Cross-section of BCF nylon carpets.



**Figure 32.** SEM photomicrographs of composite fibers. (a) radial type, (b) multi-core (sea-island) type, and (c) nebula-like type.

수증기를 외부로 빠지게 하여 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 널리 사용되고 있다.

한편, 합성섬유의 천연섬유 추구로서 silk-like 소재와 맥을 같이하는 인견(人絹)이라고 불리는 레이온이 공해문제로 최근 생산에 많은 문제가 제기되어 폴리에스테르 장섬유를 이용한 ray-



**Figure 33.** Fiber surface with micro-craters due to the effects of the added inorganic particles.

on-like 소재의 개발도 활발히 이루어지고 있다. 고비중에 따른 드레이프성과 발색성이 양호한 레이온에 접근하기 위해 고비중 무기물인  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $SiO_2$  등을 고분자에 균일 분산, 첨가한 후 알칼리 감량 처리함으로써 원사 상에 표면요철구조(micro-crater)를 부여한 rayon-like 소재는 소광성과 광에 대한 난반사 특성에 의해 고급스러운 색조의 파스텔효과와 우수한 드레이프성을 특징으로 한다(Figure 33).

합성섬유의 가장 큰 단점인 정전기 발생을 억제하고 정전기 발생으로 인한 오염물 부착, 불쾌감 등을 개선한 반영구적인 제전사(electric conductive fiber)가 개발되어 무진의, 제전작업복, 안감지 등으로 사용되고 있다. 제전사는 기존의 섬유가 가지고 있는 우수한 물성을 저하시키지 않으면서 반영구적인 제전특성을 가지기 위해



**Figure 34.** Cross-section of conductive fibers developed by conjugated spinning.

섬유내부에 carbon black 등의 첨가제를 미세 균일분산시킨 master batch chip을 복합방사법에 의해 제조한다(Figure 34). 이외에도 난연사(flame retardant and flame proof fiber), UV 차단소재(ultraviolet cutting fiber), 항균방취소재(anti-bacterial and odor-preventing fiber) 등의 기능성 소재(functional fiber) 개발이 활발히 진행되고 있다[23]. 또한 타이어 코드용 원사는 고강력과 함께 저수축률 특성이 요구되는 바, 고점도 중합, 방사기술과 함께 다단계 연신 및 열처리 기술의 조합으로 고탄성 저수축사(high modulus · low shrinkage)의 개발로 타이어의 dimensional stability를 크게 향상시켰다.

## 6. 결 언

이상에서 나일론과 폴리에스테르 섬유를 중심으로 용융방사 기술의 hardware와 software 핵심기술의 진보 및 신소재의 개발현황에 대하여 전반적으로 살펴보았다. 우리 나라가 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 섬유소재의 질적 변화에 유연, 신속하게 대응할 수 있는 high tech, high touch 기술 확보를 위해서는 이제까지의 선진국의 기술모방 단계를 탈피하고 창조적 연구개발을 수행하는 것이

지름길이라고 생각한다.

## 참고문헌

1. M. Kohan, "Nylon Plastics", pp.1-5, John Wiley & Sons, N.Y., 1973.
2. G. Nawata, *Chemical Economy & Engineering Review*, 4(5), 47(1972).
3. R. W. Moncrieff, "Man-Made Fibres", pp.434-436, Newnes-Butterworths, London, 1975.
4. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers", pp.192-193, Elsevier Science, N.Y., 1990.
5. I. C. Twilley, G. J. Coli, Jr., and D. W. H. Roth, Jr., *U.S. Patent*, 3,578,640(1971).
6. 末川睦生, 甲斐繁之, 松本紀朗, *Japan Patent*, 昭62-62911(1987).
7. M. Goto, S. Ito, A. Tanaka, and H. Mihara, *Canadian Patent*, 944498(1974).
8. H. K. Reimschuessel, G. J. Dege, and R. Fuhrmann, *U.S. Patent*, 3,555,114(1971).
9. 久野正, 三木哲郎, 飯室弘之, *Japan Patent*, 昭57-42922(1982).
10. S. Chen and F. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 25, 533(1987).
11. J. M. McKelvey, "Polymer Processing", pp.264-265, John Wiley & Sons, N.Y., 1962.
12. C. I. Chung, *Plastics Eng.*, 33, 34(1977).
13. W. L. Phillips, Jr., *U.S. Patent*, 3,896,028(1975).
14. J. A. Brydson, "Flow Properties of Polymer Melts", pp.63-81, The Plastics Institute, 1970.
15. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fibre Formation", p. 242, John Wiley & Sons, N.Y., 1976.
16. W. Postman, *Text. Res. J.*, 50, 444(1980).
17. S. K. Garg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2111(1984).
18. T. K. Matsumoto, *Text. Res. J.*, 51, 18(1981).
19. H. H. George, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 292(1982).
20. H. Yasuda, H. Ishihara, and H. Yanagawa, *Sen-I Gakkaishi*, 34, P-20(1978).
21. H. Yasuda, H. Sugiyama, and H. Yanagawa, *Sen-I Gakkaishi*, 35, T-370(1979).
22. 片山建一 et al., "最新の紡絲技術", pp.205-228, 日本纖維學會編, 1992.
23. Y. Washino, "Functional Fibers", Toray Research Center, 1993.
24. S. M. Choi and S. I. Hong, *The Korean J. of Rheology*, 5, 23(1993).
25. 東京化學同人, "ポリマーアロイ", pp.374-397, 高分子學會編, 1987.