

폴리에스터 섬유시대

- 폴리에스터 섬유공업의 전환기(3) -

2.3 연속중합 및 연중직방의 생산방식

배치중합에서는 매 중합 사이클마다 압력을 상승 하강시켜야 하기 때문에 에너지 손실이 많아 중합방식이 배치중합에서 에너지 손실이 적은 연속중합으로 바뀌게 되었다.

배치법에서의 에너지 소비가 연속중합에 비해 약 1.7배 큰 것으로 보고되어 있다. 그러나 연속중합 장치에서는 용융고분자의 역류가 발생하여 이상적인 피스톤 흐름이 되지 않으므로 반응기 내에서의 체류시간에 차이가 나게 되고 이로 인하여 배치 중합에서 얻은 중합체에 비해 중합도의 분포가 약간은 넓어지게 되는 단점도 있으나 연속중합의 경우가 같은 생산규모라면 설비비가 배치중합에 비해 20~30% 저렴한 것으로 알려져 있다.

그러므로 최근에 새로 설립된 동국합섬과 한국합섬의 경우는 중합 설비의 전부가 직접 에스테르화 반응에 의한 연속중합 방식을 채택하고 있으며 고향, 제일합섬, 동양폴리에스터, 코오롱, 선경인더스트리, 대한화섬, 삼양사 등 기존의 폴리에스터 섬유 메이커들도 특수한 용도의 수지 생산을 위한 약간의 배치중합 시설을 제외하고는 대부분의 생산시설을 교체하여 연속중합 방식을 채택하고 있다. 삼양사는 74년 5개 라인의 연속중합 장치를 가동시킨 이래 연속중합 장치만을 증설하였다.

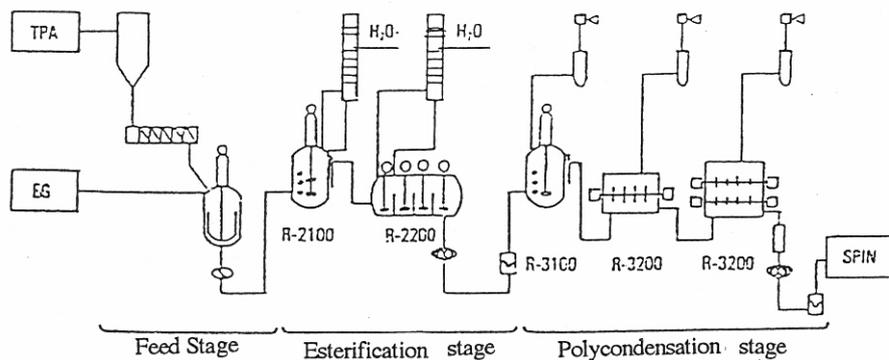
선경인더스트리에서는 필라멘트사와 특수용도의 PET를 주로 생산하는 수원공장에는 연속중합 1라인과 배치중합 15라인을 설치 운영하고 있으며 스테이플 파이버와 PET병용 수지를 생산하는 울산 공장에는 연속중합 2개라인과 배치 9개라인을 가동하고 있는데, 이 중 배치 3개 라인만은 DMT법이다.

제일합섬은 주로 의류용의 PET 수지의 생산에 사용되는 3개의 연속중합라인과 차별화 상품용 수지의 생산에 사용되는 15개의 배치 중합 라인을 보유하고 있는

데 여기서 차별화 상품이란 차별화된 섬유제품용 즉 원착사와 필름용 수지를 말한다. 필름용 수지는 다시 고상중합을 거쳐 중합도를 높인 후 필름화된다. 병(bottle)용 수지는 연속중합 라인에서 생산되며 중합 후 다시 연속식 고상중합 장치에서 고유점도 값이 1.0정도가 되도록 처리된 후 병용 수지로서 성형에 사용된다.

또 배치 중합에서는 PBT 중합도 행해지는데 연간 1,300톤 가량 생산되고 있다. 이 수지는 삼성전자로 공급되어 전기, 전자 부품에 사용되고 있다.

코오롱, 동양폴리에스터, 고합이나 대한화섬 등 기존의 공장에서도 연속중합이 주류를 이루고 있기는 마찬가지이며 기존의 배치중합 장치는 소르트 생산이나 특수용도의 중합물 생산에 이용되고 있다. 현재 국내의 공장에서 채택되고 있는 PET 연속중합 장치는 <그림 1>과 같다.



<그림 1> PET 제조용 연속중합장치 개략도

이 시스템은 슬러리(slurry) 저장조, 2개의 에스테르 반응기(R-2100, R-2200)와 3개의 축합중합 반응기로 이루어져 있으나 물론 이 생산 시스템은 회사에 따라 구성이 다르게 되어 있다. 에스테르화 반응은 보통 EG/TPA의 몰비를 1.05~1.2의 범위로 조절하며 온도는 240~260℃, 압력은 1~2kg/cm²이다.

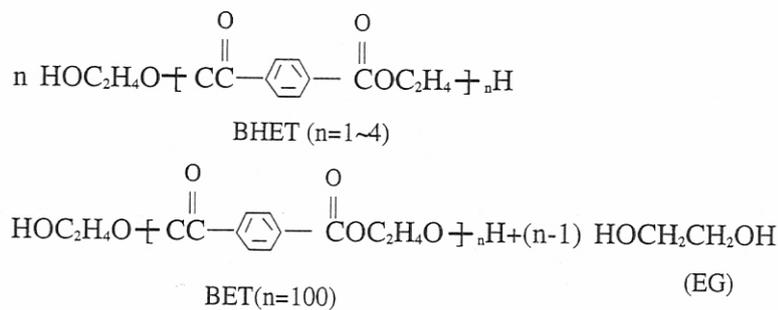
TPA법의 에스테르화 반응에 있어 TPA가 산으로 촉매로 작용하므로 별도의 촉

때는 사용하지 않는다. TPA는 EG에 용해되지 않으므로 전형적인 불균일계 반응으로 반응시간이 매우 길어진다. 그러므로 공업적으로는 에스테르화 반응기에 적당량의 BHET 올리고머를 잔류시키고 반응이 종료된 후에도 일부만을 축합중합 반응기로 보낸다. 반응 진행 정도는 반응으로 유출된 물의 양으로부터 확인한다.

에스테르화 반응의 반응율은 대개 95~98% 수준이며 BHET의 산가는 350~450eq/10⁶g이며 반응시간은 평균 3~3.5시간이 소요된다. 에스테르화 반응시 물이 유출되는데 이 때 EG도 공비혼합물(azeotrope)로 같이 유출되기 때문에 EG가 과도하게 유출된 경우에는 반응률이 증가하지 않거나 반응에 소요되는 시간이 길어지므로 유출된 EG는 다시 반응기로 돌려보내 주어야 한다. 그러므로 증류탑의 상부 및 중부의 온도를 철저히 관리하여야 하며 상부의 온도가 과도하게 상승되었을 때는 다시 증류물을 반응기 내로 돌려 보낸다.

2.4 축합중합공정

축합중합 반응은 중합도 1~4의 BHET을 올리고머를 중합축매 및 안정제의 존재 하에서 반응시켜 중합도 100정도의 중합체를 얻는 반응을 말하며 DMT법이나 TPA법으로 얻은 BHET의 축합중합 거동에는 차이가 없어 여기서는 함께 취급하기로 한다.



<그림 2> 축합중합반응

반응온도 285~290, 감압도가 0.1~0.2torr로 조절하는데 배치중합이나 연속중합에서의 중합원리는 동일하다. 배치중합에서는 초기의 반응온도를 260로 하고 천천

히 온도를 상승시켜주면서 감압도도 증가시키면서 40분~1시간 후에 최종 온도인 287에 이르도록 한다. 일반적으로 최종 온도에 도달하기까지 탈리된 EG의 95%가 계외로 제거되어야 하며 이 때부터 중합계의 점도가 상승된다. 축합중합 반응의 진행 정도는 중합반응기의 교반기에 걸리는 부하를 보고 알 수 있다. 축합중합 반응은 보통 2.5~3.0시간이 소요된다.

중합이 끝나면 중합체인 질소압으로 반응기 밖으로 토출되어 냉각되면서 칩 형태로 만들어진다. 연속중합에서는 중합체를 바로 방사장치로 보내 방사하거나 배치중합에서와 같이 칩으로 만들기도 한다.

고온의 용융상태에서 오랫동안 중합체를 방치하면 열분해나 가수분해 반응을 일으켜 중합체의 점도(중합도)가 감소하므로 가능한 한 빨리 토출시키는 것이 유리하며 배치당 1.2~2.0톤의 용량을 갖는 일반적인 배치중합 반응기에서 토출에 요하는 시간은 25~40분이 소요된다.

그러므로 TPA와 EG를 출발물질로 하여 PET수지를 생산하는데 소요되는 시간은 6~7시간이 되나 배치공정이 에스테르화 반응과 축합중합 반응이 연속적으로 이루어지므로 보통 하루에 5~7배치 분량의 중합체를 얻을 수 있게 된다.

연속중합에서는 축합중합에 직렬로 연결된 3개(또는 2개)의 중합반응기를 사용하며 반응이 진행됨에 따라 중합체의 점도가 급격하게 증가하므로 가로형의 반응기를 사용하여 교반을 용이하게 한다.

최종중합 반응기(finisher)에서는 생성되는 EG를 완전하게 제거하여 중합도를 높이기 위해 반응물이 필름 상태로 존재하는 압출기(extruder)형태의 중합반응기를 사용한다. 축합중합 반응에 있어 촉매는 PET의 물성에 큰 영향을 미친다.

안티몬, 게르마늄, 주석, 티타늄 등의 화합물들이 주로 촉매로 사용되고 있는데 특히 삼산화안티몬과 안티몬 트리아세테이트가 촉매로서는 가장 많이 사용되고 있으며 주석계의 화합물이 병용되는 경우도 있다.

중합공정이 연속화 됨에 따라 얻어진 중합체는 칩 형태로 만들지 않고 <그림 2>에 보인바와 같이 곧바로 방사공정으로 공급되는 소위 연중직방방식이 일반화되었다. 이러한 생산 시스템에서는 중합체를 냉각하고 칩으로 만드는 공정, 칩의

건조공정 등이 생략될 수 있는 이점이 있어 대량생산체제에 적합한 방법이기도 하나 소량 다품종 생산에는 적당치 않다.

연중직방 시스템은 스테이플 파이버의 생산에 널리 채용되고 있으나 필라멘트 사에는 채용이 조금 늦어지고 있는데 아마도 연속중합에서 얻어지는 중합체의 품질의 안정성과 균일성에 아직 문제가 남아 있기 때문이 아닌가 생각된다.

2.5 고상중합

PET는 섬유용 이외에도 산업용으로 필름, 병 및 엔지니어링 플라스틱 재료로 사용되고 있으며 또 플라스틱 재료로서의 PET는 섬유 용도 수요의 증가가 별로 크지 않은데 비하여 그 수요가 급증하고 있다.

일반적으로 선상 고분자물의 역학적 성질은 분자량이 클수록 향상되므로 플라스틱 재료로서의 PET는 될 수 있는 한 분자량이 큰 중합체가 요구된다. 그러나 중합체의 분자량이 커지면 용융점도가 증가하여 축합중합이 끝난 후 중합반응기 밖으로 토출시키기 곤란하며 또 고온에서 장시간 용융상태로 축합중합을 진행시키면 PET를 얻기가 어렵다. 그러므로 산업용 폴리에스터 섬유(타이어 코드 원사, 타폴린용 원사)나 필름, 병, 엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 PET 수지의 경우에는 고상중합을 행하여 분자량을 증가시킨다. 고상중합은 용융축합중합에서 얻어진 섬유용 PET 수지를 칩 상태에서 PET의 용점과 이차 전이점의 중간 온도에서 열처리를 하여 IV 값을 1.0근처까지 상승시킨다.

고상중합은 반응장치가 간단하고 시설투자비가 적게 들며 중합체의 말단에 존재하는 카르복실기의 농도를 낮게 하는 역할을 한다.

우리 나라에서는 1980년대 중반에 이르러 산업용 폴리에스터의 수요가 늘어나고 동양폴리에스터, 코오롱, 고합, 삼양사 등이 모두 연속 고상중합 장치를 설치하여 고상중합을 시작하였으며 이들에서 생산된 고중합도의 PET 수지들은 PET병, 필름, 타이어 코드용 원사, 타폴린용 원사 수지로 사용되고 있다.

2.6 방사의 고속화와 생략화 - POY와 HOY의 출현

이와 같은 중합 공저에서의 공정의 생략화에 의한 생산성 향상 외에도 방사속도의 고속화에 의한 생산성 제고 및 원가 절감을 위한 기도가 활발히 이루어졌으며 이러한 다양한 공정의 혁신, 신공정의 개발 등을 통하여 폴리에스터 섬유는 제1의 합성섬유의 자리를 차지하게 되었다. 특히 1970년대 후반부터 권취기술의 눈부신 발달에 힘입어 방사의 고속화가 급속하게 진행되었다.

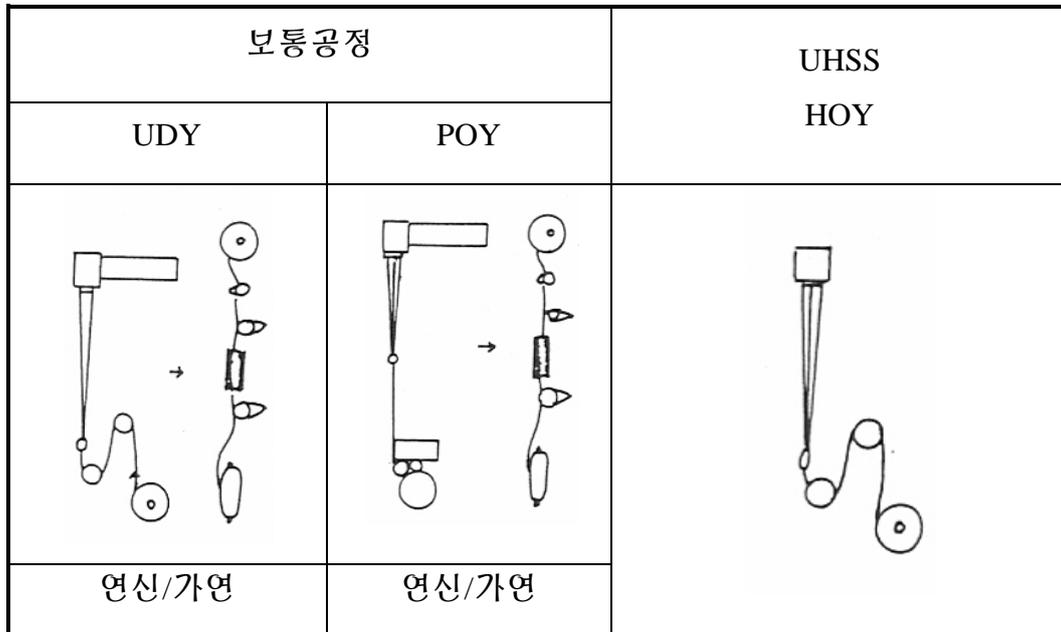
섬유의 방사기술은 주로 방사 속도를 기준으로 구분하여 왔는데 이를 현장 기술자에 의한 관습적인 분류를 따르다면 1,000~1,500m/분의 속도로 생산한 실을 UDY(undrawn yarn), 3,000~4,000 m/분의 것을 POY(Partially orientd yarn) 그리고 6,000m/분 이상의 것을 HOY(highly oriented yarn)라 한다. HOY는 FOY(fully oriented yarn)로도 불린다.

UDY는 저속방사에 의해서 생산된 것으로 권취된 실은 아직 섬유구조를 가지고 있지 못하며 4~5배의 비복원성 연신비를 나타내므로 섬유로 사용하기 위해서는 연신공정의 제고 효과가 그리 크지 않으며 권취 장치의 급격한 발달로 방사속도를 이 보다 훨씬 증가 시킬 수 있게 되었으므로 공업적인 가치가 없으며 4,500~5,500m/분의 영역은 권취된 실의 물성이 미연신사에서 연신사로 바뀌어가는 전이영역이기 때문에 품질의 균일성을 보장한다는 관점에서 공업화의 기도가 별로 없었다. 그러므로 방사 속도의 향상을 위한 연구들은 주로 POY와 HOY에 대한 것이다.

POY는 <그림 3>에 보인 것처럼 UDY와 마찬가지로 방사 후 별도의 연신공정이 필요하나 6,000m/분 이상의 초고속 방사에서 얻어지는 HOY는 방사 공정만으로 연신사가 제조될 수 있음을 보여주고 있다.

그러나 POY는 기존의 UDY에 비해 구조적 안정도가 높으므로 장기보존이 가능하며 상거래가 가능하다. 그러므로 POY사는 폴리에스터 섬유 메이커의 손을 떠나 편성공장으로의 이동이 가능하며 편성(knit) 공장에서 요구에 알맞은 가연처리를 받고 편성용 원사로 사용할 수 있다. 반면 UDY는 구조적으로 불안정하므로 오랫동안 장기 보존, 운반할 수 없으므로 연신사가 된 후에야 상거래가 가능하다. 또 POY는 가공성이 우수하여 연신(draw-twist) 뿐만 아니라 연신 가연 가공

(draw-texturing), WD(warp-drawing), WDS(warp drawing sizing) 등의 공정과 연결되어 처리될 수 있으므로 생산성 향상 및 원가절하를 위해 유용한 방법이며 동시에 에너지의 소비도 UDY에 비해 30%정도 절약되는 것으로 알려져 있다.



<그림 3> 폴리에스터 섬유제조용 제사, 방사법의 비교도(UDY, POY, HOY)

UDY 방사 시스템에서는 연신 후 별도의 독립된 공정에서 가연 처리를 받게 된다.

그러나 POY사가 실용화됨으로써 이렇게 별도로 행해지던 두 개의 공정을 하나의 기계에서 처리하는 방법이 개발되었다. 1단계로 연신-가연처리를 할 수 있는 방법으로는 동일 기계에서 두 가지 처리를 하되 연신과 가연을 차례로 행하는 아웃-드로(out-draw ; sequential draw texturing)와 동일 기계에서 연신과 가연이 동시에 행해지도록 하는 인-드로(in-draw ; simultaneous draw texturing)가 있다.

두 가지 방법 모두 생산성을 향상하기 위한 공정의 생략화를 목적으로 하는 것으로 고속 권취기의 개발과 관련되어 있다. POY-DTY법이 진보됨에 따라 가연 방식도 400m/분 이상의 속도를 갖는 프릭션(friction) 방식으로 발전하게 되었다. 또 POY는 WD와 WDS의 예에서 보는 것처럼 연신과 제직준비 공정을 한 공정으로

처리할 수 있게 하므로 생산성이나 제조원가 측면에서 유리하여 널리 채용되고 있다.

의류용 사를 중점적으로 생산하는 동양폴리에스터의 예를 보면 스푼-드로(spin-draw)는 약 5,000m/분에 이르고 있으며 POY사를 경사로 사용하기 위하여 연신하는 WD 방식이 채택되었다.

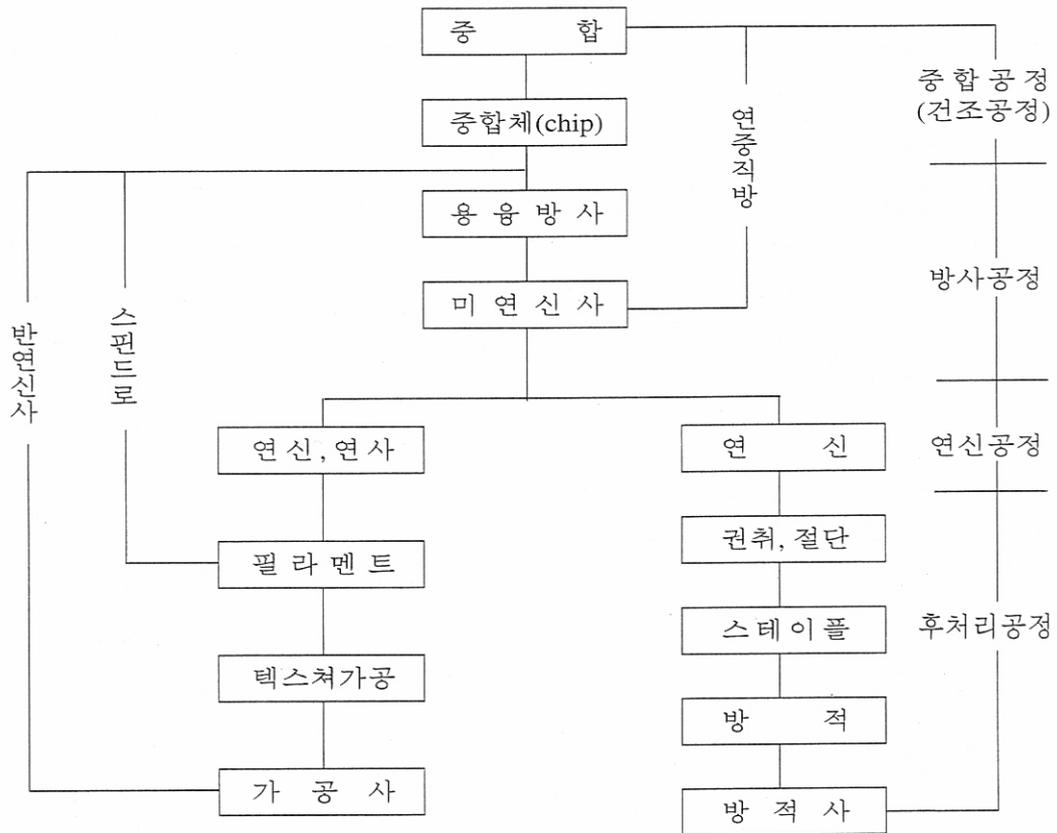
방사속도와 관련된 섬유의 제조기술은 위에서 본 바와 같이 방사의 고속화와 공정의 생략화로 진행되어 왔는데 1960년대의 폴리에스터 섬유산업의 초기에는 UDY, 1970년대에는 POY, 1980년대에는 HOY의 단계로 점차 발전되어 왔다. 현재 방사속도는 7,000m/분의 수준에 와 있으며 앞으로 8,000m/분 이상의 초고속 방사 기술도 실용화될 것으로 기대된다. 연신사의 특성을 갖는 HOY는 UDY에 비해 생산성이 30%이상 증가하며 또 연신 공정이 불필요하므로 설비, 인력 등이 크게 절감되는 효과가 있어 앞으로 더 많은 발전이 있을 것으로 기대된다.

대부분의 우리 폴리에스터 섬유 기업에서는 방사속도를 8,000m/분까지 끌어 올리려는 시도를 하고 있는 것으로 알려지고 있으며 어느 정도 만족할 만한 결과를 얻고 있는데 이는 앞으로 닥칠 후발 개도국의 도전을 생각할 때 아주 중요하고 요긴한 기술이 아닌가 생각된다. 대부분의 공장에서 스테이플 파이버나 타이어 코드용 필라멘트사의 생산에는 원가 절감을 위해 방사와 연신이 곧바로 연결된 스푼-드로 생산방식이 채택되고 있다.

삼양사의 경우를 보면 면, 모혼방용 스테이플 파이버는 연속중합-직방 시스템에 의해, 필라멘트사를 위한 UDY 방사의 경우는 방사와 연신이 연결된 스푼드로 방식, POY 방사에 의한 POY-DTY 방식 등의 다양한 생산방식이 제품의 종류에 따라 채택되고 있는데 이렇듯 다양화된 중합, 방사 이후까지의 생산 시스템의 변천 과정을 <그림 4>에 정리하여 보였다.

방사 이후 공정의 다양화는 80년대 후반 기업의 규모 확장과 더불어 추진되었으며 축적된 자체의 노하우(know-how)로 이루어질 수 있었다. 최근에 건설된 고품의 울산공장은 연속중합-직방, POY-DTY 공정 등이 자동화되어 무인화를 지향하고 있으며 플랜트 수출 및 장치의 수출단계로 발전하고 있는 것으로 보인다. 삼

양사는 건설과 증설 및 새로운 공정의 개발에서 축적된 노하우를 이용하여 이미 파키스탄에 폴리에스터 섬유공장의 플랜트 수출을 성사시켰고 현재도 또 다른 프로젝트를 추진하여 대만과 멕시코에 방사기술을 수출하고자 노력 중이며 선경은 인도네시아에 고향은 인도에 플랜트 수출을 한 것으로 알려져 있다.



<그림 4> 폴리에스터 섬유 제조방법과 후가공 공정 비교도

플랜트뿐 아니라 몇 개 기업에서는 중합이나 방사 장치의 제작에도 착수하여 성공하고 있는데 고향은 스핀 블록의 스피닝 빔(spinning beam)을 자체 제작하여 대만에 수출한 바 있으며 코오롱도 오토-도핑(auto-doffing)이 가능하며 권취 속도가 6,000m/분에 이르는 POY용 와인더를 제작 사용하고 있는 것으로 알려져 있는데 이러한 움직임은 독자적 기술체계를 갖추는 첫 단계로서 우리 섬유산업을 위해서는 경사스러운 일이라 생각된다.