

화성산업의 동향 – 폴리프로필렌 섬유(1)

1. 폴리프로필렌 섬유의 역사

1.1 폴리프로필렌의 등장

폴리프로필렌(PP)은 1953년 이탈리아의 나타(Natta) 교수가 지글러(Ziegler)형 촉매를 사용하여 몬테카티니(Montecatini)사와 공동으로 처음 만들었다. 지글러(Ziegler) 촉매가 개발되기 전에는 고온 고압하에서 산소 또는 과산화물을 촉매로 하여 에틸렌을 중합하여 만든 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)이 생산되어 섬유로 사용되었으나 섬유로서의 강도가 부족하였다.

1952년 독이르이 카이저 빌헬름(Kaiser Wilhelm) 연구소 소장인 케이 지글러(K. Ziegler) 박사가 유기화합물과 올레핀과의 반응을 연구하던 중 금속 알킬화합물과 금속 할로겐 화합물이 에틸렌 중합의 촉매가 되며 저압하에 반응, 결정성인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이 얻어짐을 발견하였다. 나타 교수가 동 연구소를 방문, 지글러 촉매에 대하여 관심을 갖고 프로필렌 중합에 대한 연구에 전념하였다. 그 결과 지글러 촉매를 사용하여 제조한 중합체의 구조가 특이하다는 것을 밝혀내고 입체특이성 중합체를 발명하게 되었다.

이러한 발명은 고분자화학의 신분야를 개척한 것이며 합성섬유나 합성수지 업계를 매혹하게 한 것은 폴리프로필렌이 아주 우수한 섬유적 성질을 갖는다는 것을 암시하였을 뿐만 아니라 폴리프로필렌이 입체규칙성을 갖는 최초의 폴리머이며 이의 분자구조가 해명되었기 때문이다.

이들의 연구결과는 곧 특허로 출원되어 지글러와 나타가 특허권을 공유하게 되었으며 오늘날의 폴리프로필렌은 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매의 덕분으로 탄생되었고 이와 같은 공적으로 지글러 박사와 나타 교수는 1963년 노벨 화학상을 받았다.

1.2 기업화

1957년 몬테카티니사는 지글러-나타 촉매를 사용하여 프로필렌을 중합하는 방

법을 개발하여 폴리프로필렌의 기업화를 완성하였다. 당시 폴리프로필렌은 가볍고 질기며 내마모성 등 섬유로서 우수한 성질과 저렴하다는 점 등 꿈의 섬유로 각광을 받고 의류 및 산업용 자재로서 그 용도가 크게 기대되어 세계 각국 화학공업 회사들이 다투어 몬테카티니사의 기술을 도입하여 기업화하게 되었다. 미국의 허큘리스(Hercules)사 ([프로파센]), 독일의 헤chst(Hoechst)사 ([호스탈렌]), 화란의 셸(Shell)사 ([셸 폴리프로필렌]) 등이 대표적인 회사이다. 일본의 경우는 미쓰이도아쓰 화학사, 미쓰비시 유화사, 스미도모 화학사 등이 토오요 레이온, 미쓰비시 레이온 및 토오요 방직 등의 섬유회사와 제휴하여 1962년에 몬테카티니사로부터 기술을 도입하여 조업을 개시하였다. 한편 미국의 에비슨(Avisun)사는 지글러-나타 촉매에 제3성분을 첨가하여 독자적인 기술을 확립하였고 일본의 치소사(Chisso Eng. Co.)는 1963년에 이 기술을 도입하였으며 1968년에 미쓰이 석유화학이 자사 기술로 기업화하였다. 1969년에는 우베흥산사 및 일본 올레핀화학사가 미국의 렉살(Rexall)사와 이스트만(Eastman)사의 기술을 도입하여 조업 개시하였다.

폴리프로필렌의 수요, 생산은 새로운 수지로 순조로이 발전되었고 전세계적으로 그 신장률이 폴리에틸렌(PE)에 비하여 크게 상회하였는데(1965~68년 평균 신장률 연 40%), 꿈의 섬유라고 기대를 모았던 섬유 분야는 1963년 이후 신장률이 저조하였고 1965년에는 전년도에 비하여 저하되기도 하였다. 이 부진의 원인은 염색성의 불량, 방사성이 기존의 나일론이나 폴리에스터보다 뒤지는 점과, 의류 분야에의 진출 저해였다. 1966년 이후에는 숨, 인테리어 관계의 수요가 개발되어 높은 신장률을 유지하게 되었다.

1.3 국내 폴리프로필렌 산업

폴리프로필렌 공업은 석유화학공업과 밀접한 관계가 있으며 우리 나라는 제2차 경제 개발 5개년 계획(1966~1972년) 기간 중에 석유화학공업 건설 계획이 확정되었으며 1967년 10월에 나프타 분해 공장의 실수요자로 대한석유공사가 선정됨에 따라 석유화학 시대로 돌입하게 되었다. 1968년 11월에 올레핀계 부문 공장을 건설하기 위한 입찰 안내서가 작성되고 1969년 4월에 미국의 켈록(Mw. Kellog)사가

건설 용역회사로 선정되어 8월에 에틸렌 기준 연산 10만 톤 규모의 나프타 분해 공장의 기본 계획이 완료되었다.

정부는 석유화학공업 육성법을 법률 제82호로서 1970년 1월 1일 제정 공포함으로써 석유화학공업 건설을 촉진하게 되었으며 합성수지 및 합성섬유 원료로서 용도가 다양한 폴리프로필렌 공장 계획은 초기 실수요자가 국태산업(주)이었으나 그 후 대한유호공업(주)으로 변경되어 추진되었다. 대한유화공업(주)은 연산 3만 톤 규모의 폴리프로필렌 공장 건설을 위하여 1970년 9월 일본의 마루베니(Marubeni)사와 합작 투자 계획을 체결하고 일본 치소사와 기술 도입 계약을 체결, 1971년 3월 착공 1973년 8월에 폴리프로필렌을 생산하기에 이르렀다. 폴리프로필렌 원료는 생산 공급 초기부터 부족 현상이 있어 1973년 12월에 연산 4만 5천 톤의 생산능력을 갖게 되도록 증설하였다.

우리 나라는 제1차 석유파동에도 불구하고 수출의 지속적인 신장과 석유화학 제품의 수요 급증으로 원료 부족 상태가 심화되어 정부는 1974년에 여천에 국제 규모인 제2 석유화학 콤플렉스 건설을 추진하게 되었다. 여수석유화학(주)은 일본의 제일화학(주)과 합작 투자 계약을 체결하고 HDPE 7만 톤, PP 8만 톤 생산규모의 합작 투자 인가를 받았으며 1976년 3월에 호남석유화학(주)을 설립 HDPE는 미쓰이 석유화학사와, PP는 미쓰이도오아쓰 화학사와 기술 도입 계약을 체결하여 1976년 11월 10일에 착공, 1979년 8월에 준공하여 PP를 생산 공급하게 되었다.

폴리프로필렌 섬유는 1960년대초 합성수지 제품 업자들이 PP 수지를 일본, 미국으로부터 수입하여 사출 제품과 더불어 생산하게 된 것이 이 땅에 PP 섬유 공업의 시초가 되었고 그 후 60년대 중반에 이르러 중소 제조업체들이 순수한 국산 설비에 의하여 PP 섬유를 생산하기 시작하였으나 기술의 미숙과 원료난으로 고전하였다. 그러나 60년대 후반에 들어서면서 이들 제조업체들도 기술 개발과 시설을 보완 적극 생산에 도입하여 PP 섬유 생산에 참여함으로써 국내 시장경쟁은 바야흐로 본격화 되었다.

2. 시설과 생산

2.1 생산 공정

(가) 폴리프로필렌의 제조

지글러-나타 촉매는 트리에틸알루미늄과 4염화티타늄과 같은 천이금속 화합물과의 복합촉매로서 에틸렌 및 프로필렌을 저압에서 배위 음이온 메커니즘을 통하여 중합시켜 고결정성 고분자를 얻게 하는 중요한 촉매이다.

폴리프로필렌은 프로필렌을 배위 음이온 중합 메커니즘으로 용액중합, 현탁중합, 기상중합, 괴상중합이 가능하나 일반적으로 현탁중합을 채택하고 있다.

폴리프로필렌의 제조공정은 (1)단량체 정제공정 (2)반응매체 정제공정 (3)중합과정 (4)후처리 공정 (5)건조, 배합, 조립 고정 (6)회수공정 등을 거치게 된다.

중합에 앞서 프로필렌 단량체와 반응매체 중에 함유된 불순물은 중합촉매를 불활성화 시키거나 또는 중합반응을 저해하기 때문에 반드시 제거하기 위한 정제공정이 필요하다.

폴리프로필렌 제조공정

현탁중합에 의한 프로필렌의 중합은 <그림 1>과 같다. 반응공정은

1) 충분히 건조한 중합 반응기에 반응매체를 넣고 반응기 내 공기를 질소 등 불활성 가스로 치환한다.

2) 촉매를 불활성가스 기류하에 넣는다.

3) 중합온도까지 가열 후 가스상의 프로필렌 단량체를 소정 압력하에서 불어 넣어주어 중합을 개시시킨다.

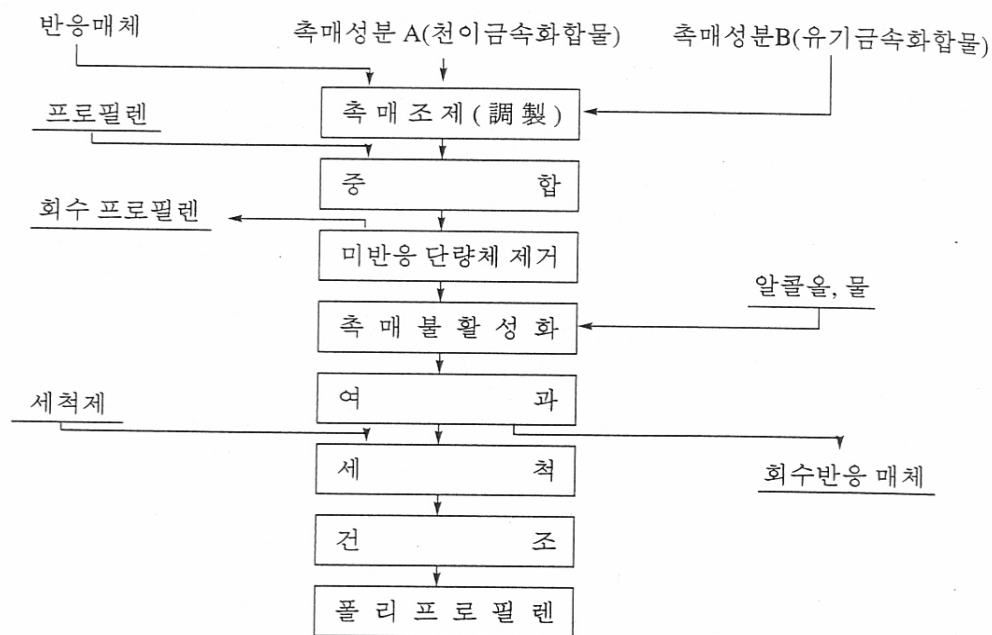
4) 생성된 결정성 중합체는 반응매체에 불용이므로 현탁상태에서 중합이 진행된다.

5) 소정 양의 폴리머가 생성되었을 때 미반응의 단량체를 제거한 후 알코올, 물을 가하여 촉매를 불활성화 시킨 후 중합을 정지시킨다.

6) 슬러리로부터 중합체를 거른 다음 중합체 중에 함유된 촉매 분해 생성물을 제거하기 위하여 산을 함유한 알코올, 물 등으로 충분히 씻은 다음 건조 시킨다.

중합반응할 때 반응매체로는 불활성인 지방족 탄화수소(헥산, 헵탄 등), 지환족 탄화수소(시클로헥산 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔 등) 등이 사용된다. 중합 조건은 중합체의 영향을 주는 인자가 많기 때문에 중합촉매, 중합 조건의 선택이 매우 중요하다. 일반적으로 쓰여지고 있는 중합 조건은 다음과 같다.

- (1) 중합 온도 : 20~100°C(대개 50~80°C)
- (2) 중합 압력 : 1-40기압
- (3) 촉매 농도 : 1~20mmol TiCl_3 /l 반응 매체
- (4) 촉매 성분 몰비 : $\text{Al/Ti}=1/1\text{-}20/1$
- (5) 중합체 농도 : 200~500g 중합체/l 반응 매체



<그림 1> 프로필렌 현탁중합법의 개략

생성 중합체의 분자량은 중합 온도나 촉매 양에 의하여 좌우되지만 분자량 조절제의 첨가에 의하여 제어할 수도 있다. 분자량 조절제로는 수소, 아연, 카드뮴 또는 수은 등의 유기 화합물, 주기율표 상의 제 2b족의 금속 할로겐화물, 염산 등 극성 화합물 등이 쓰인다. 한편 폴리프로필렌 개질의 한 수단으로 공중합법이 이용되고 있으며 공중합 할 수 있는 단량체로는 에틸렌, α -올레핀, 디올레핀, 비닐

단량체 등이 쓰여지고 있다.

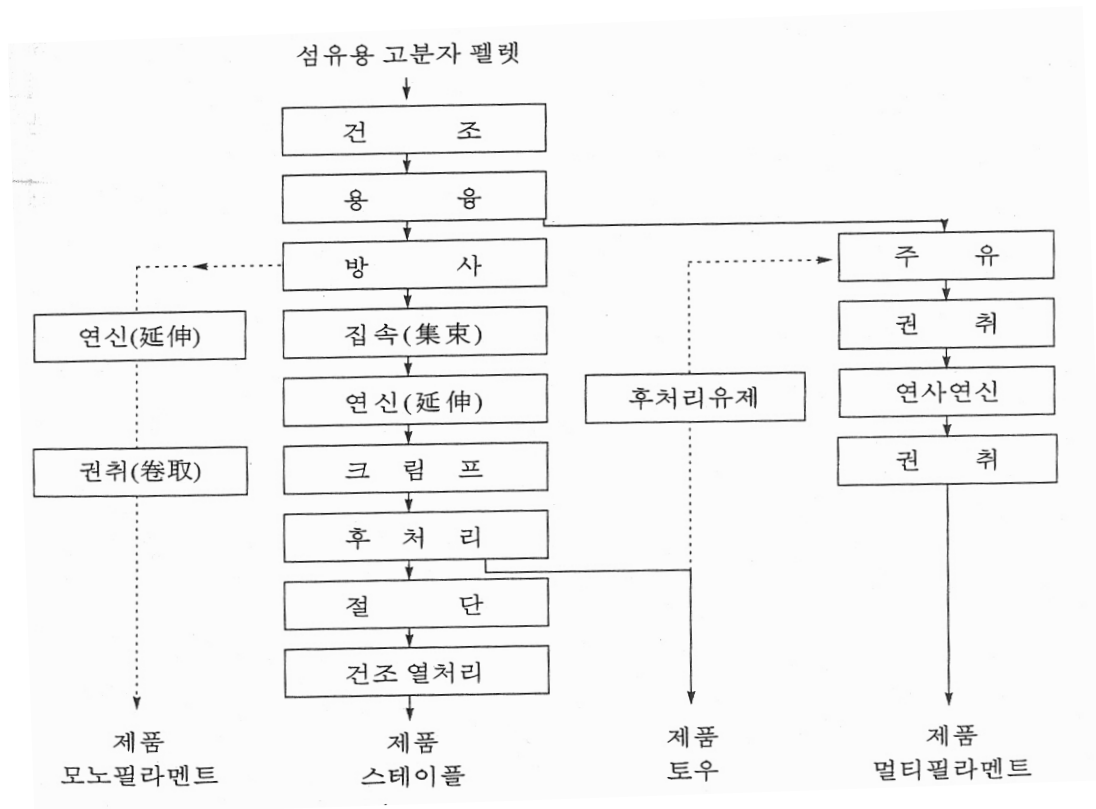
이상의 공정에서 얻어진 분말상 중합체는 그 사용 목적에 따라 안정제(열산화 안정제, 자외선 흡수제 등) 등 첨가제를 배합, 압출기를 통하여 펠렛(pellet)상으로 조립 성형한다.

(나) 폴리프로필렌 섬유의 제조

폴리프로필렌 섬유는 펠렛 공정에서 얻은 펠렛을 용융방사, 연신, 후처리 등 동정을 거쳐 제조된다.

(A) 용융방사

폴리프로필렌은 분해점 이하에서 용융되므로 용융방사에 적합하며, 스크류 압출기(screw-extruder) 방식을 채택 방사하고 있다. 방사는 대개 220~300℃에서 행한다. 이는 폴리플필렌의 용점(170℃)보다 50~130℃ 높은 온도로 용융시 중합도가 저하되는 비율이 크며, 온도, 체재 시간, 스크류의 형, 펠렛의 중합도, 안정제의 종류 등이 중합도에 미치는 영향이 크다.

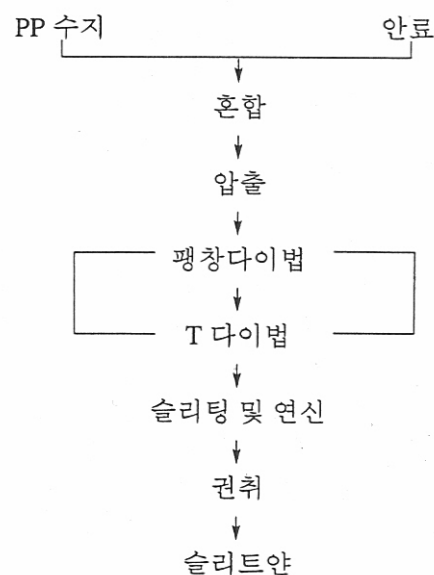


<그림 2> PP 섬유제조 공정도

폴리프로필렌 펠렛은 호퍼를 통하여 220~300℃로 가열되어 있는 압출기에 공급되고 스크류에 의하여 가압되고 방사 헤드의 액로를 따라 방사 펌프를 거쳐서 노즐에서 방사, 공기 또는 액체 고화액에 압출되어진다. 응고된 필라멘트는 권취기에 의하여 캔에 담겨지거나 보빈에 권취된다.

(B) 연신 및 후처리

연신은 필라멘트에서는 열판 접촉식, 롤러 가열, 핫핀(hot pin) 가열 등으로 행하여지는데 공업적으로는 열판 접촉식이 많이 채용되고 있으며 열처리는 연신 주행 중에 열판 상에서 행하게 된다. 한편 스테이플 파이버의 열연신에는 스팀 챔버 방식, 열매체욕에 의한 가열, 롤러 가열 등이 쓰인다. 열처리는 연신 후의 토우를 연속적인 기장하에 하거나 일단 콘테이너(container)에 수용하여 무긴장하에서 스팀 가열 처리한다. 이렇게 열처리를 받으면서 연신된 토우는 크림핑 머신을 거쳐 절단되어 스테이플 파이버 상태가 된다.



<그림 3> 슬리트 양의 제조 공정

(다) 폴리프로필렌 슬리트 양의 제조

폴리프로필렌 슬리트 양(slut yarn)은 플랫 양(flat yarn)이라고도 하는데 마대 대용 포대에 많이 쓰이고 있다. 슬리트 양은 일축 연신된 29~50μm 두께의 필름을

너비 1.5~4mm 정도의 스트라이프(stripe) 상으로 슬리팅(slitting)함으로써 제조된다. 슬리트 양의 제조 공정은 재래식 합성 섬유 제조 공정에 비하여 상당히 간단할 뿐 아니라 대량 생산이 용이하다. 생산성이 크고 천연 섬유와 같이 기후의 영향을 받지 않으므로 제품의 가격도 안정화되어 있을 뿐 아니라 균일한 품질의 제품을 얻을 수 있다.

PP 레진과 안료를 섞어 압출하여 중간 재료인 필름을 제조하고 이것을 슬리팅과 연신을 하여 권취하면 슬리트 양이 된다.

2.2 생산현황

프로필렌 및 폴리프로필렌 레진의 생산량, 수입 및 수출량은 <표 1> (가), (나)와 같다.

우리 나라에서 PP가 생산된 것은 70년대 초이지만 PP 섬유공업은 60대 초에 시작되었다. 1960년대 초까지 국내 의류용 솜은 전량 미국에서의 원면 도입에 의존하였는데 PP F사의 공급과 PP 솜이 개발되어 국내 생필품 공급으로 크게 이바지하게 되었다. 특히 PP 이불솜의 대체야말로 PP 화섬의 급속한 성장을 촉진하는 계기가 되었다. 60년대의 국내 PP 방사 시설을 갖춘 업체는 약 20개사였으며 60년대 말부터 70년대 초에 이르는 시기에는 PP 화섬의 급속한 성장을 촉진하는 계기가 되었다. 60년대 말부터 70년대 초에 이르는 시기에는 PP 화섬 품목 이외의 국내 PP제품의 수요도 크게 증가하였다. 정부는 이러한 수요 증가에 힘입어 석유화학공업 육성계획을 확정하게 되었고 또한 업계도 신제품 개발 및 기술 개발 등을 전개, PP F사, PP 솜 외에 각종 PP 필름 포장재 제품을 비롯하여 PP 천막포, 어망, 로프, PP 밴드 등이 개발되었다.

<표 1>

(가) 1971~1983 연도별 PP 수급 현황

(단위 : 톤)

구분 연도	생 산 (출 하)	수 입	수 출	구분 연도	생 산 (출 하)	수 입	수 출
1971	-	16,064	-	1978	74,954	55,336	10
1972	10,251	18,209	79	1979	102,122	70,981	4,732
1973	43,225	7,174	3,389	1980	146,223	14,537	13,156
1974	53,920	5,220	1,612	1981	156,272	12,876	19,508
1975	60,359	5,243	1,285	1982	162,533	21,978	26,307
1976	79,916	2,504	3,962	1983	199,491	34,893	31,586
1977	107,775	15003	179				

(나) 1983~1992 프로필렌 단량체 및 중합체 수급현황

(단위 : 톤)

구 분	프로필렌			폴리프로필렌		
	생 산	수 입	수 출	생 산	수 입	수 출
1984	294,749	75,803	17,167	214,011	30,059	24,063
1985	315,999	92,508	4,833	267,707	22,014	51,594
1986	308,940	106,539	-	273,574	24,301	8,708
1987	325,408	206,162	-	346,332	38,011	2,710
1988	350,831	356,391	-	501,092	9,443	47,243
1989	373,364	327,177	-	548,011	15,173	92,812
1990	610,529	270,208	22,048	606,698	15,824	74,566
1991	881,847	301,347	24,360	771,196	13,874	248,771
1991.12	123,469	1,053	11,017	95,435	550	45,928
1992.1	134,829	10,470	5,125	103,695	515	41,392
2	118,550	7,932	4,336	93,803	583	46,069
3	136,521	10,314	5,107	113,561	473	59,742
4	123,773	12,302	5674	100,962	808	47,611
5	127,185	3,304	5,202	96,451	657	39,862
6	137,855	12,699	9,571	98,430	573	48,792
7	141,828	9,617	8,992	94,993	563	40,941

8	145,574	5,700	13,157	100,650	747	55,470
9	146,578	4,117	14,462	106,235	645	62,504
10	145,329	3,142	8,612	110,953	789	61,287
11	134,051	14,497	6,539	106,054	813	49,316

70년대 초에 국내 방사기 제조업체도 30여개로 늘어났고 관련 PP 수지 제품 생산업체도 100여개에 이르렀다. 1972년 대한유화(주)가 PP를 생산, 공급하기 시작하자 PP 섬유업계는 활기를 띠고 신 증설 또한 크게 늘어났다. 그러나 1차 석유파동의 여파로 74년, 75년도에는 성장이 다소 둔화되었으며 폴리에스터 및 타 섬유의 시장 침투로 PP 필라멘트, PP 스테이플 파이버의 판매 영역이 위축되기 시작하였다.

한편, PP섬유업종이면서 필라멘트나 스테이플 파이버 분야보다 더욱 눈부시게 발전한 것은 각종 포장재 산업용으로 개발된 PP포대라 하겠다. PP 포대는 60년대 초부터 일부 폴리에틸렌과 PVC 필름 제조업체들이 시설을 보완하여 소규모로 시작하였으며 그 후 70년대 초부터 원림상사(주), (주)서통, 성광실업(주) 등을 비롯한 수많은 제조업체들이 참가 급팽창하게 되었다.

74년 PP조합이 설립되어 해의 조합원 수는 17개사, 2년 후에는 83개사, 다시 천막지, 군소 포대 제조업체를 영입함으로써 100여개사로, 비조합원까지 합쳐 130여개사로 늘어났다.

1979년 호남석유화학(주)의 가동은 PP 수지의 자급률을 100%선으로 끌어 올렸고 업계는 원료 구독난을 해결하자 그 전망이 매우 밝아졌다. 그러나 79년 하반기부터 일기 시작한 제2차 석유파동으로 원자재 가격이 상승하였고 수출 경쟁력이 대만에 비하여 뒤지기 시작하여 불황을 맞게 되었다. 81년부터 내수 분야의 새로운 용도 개발, 수요 창출이 경기 활성화를 유도하게 되었다. 그러나 최근 PP 섬유업계는 후진 개발도상국의 출현으로 수출 수요가 감소되어 국내 업계는 어려운 국면을 맞게 되었다.

이러한 업계 성장 과정을 분석해 보면 60년대를 PP 섬유의 태동단계라 볼 수

있고 60년대 후반부터 70년대 초 제1차 석유파동 때까지를 개발단계, 그 이후 제2차 석유파동까지를 성장단계, 그 이후를 안정을 위한 성숙단계라고 볼 수 있다.

82년도와 83년도에는 과잉 투자 및 시설에 따른 초과 공급으로 업계 상호간의 가격 경쟁등이 심화됨에 따라 경영합리화, 원가절감, 시설의 자동화, 신기술 개발 등 눈부신 노력을 경주하고 있으나 공급의 초과는 여전하여 치열한 경쟁 상태에 있다.

국내 PP 필라멘트와 스테이플 파이버의 생산 추이를 보면 68년도부터 매년 생산량은 계속 높은 증가를 보여 73년도에는 PP 필라멘트가 1,163톤, 스테이플 파이버가 6,021 톤으로 높은 신장을 보였다.

<표 2> PP 섬유 생산 추이

(단위 : 톤)

구분 연도	필라 멘트	스테이플 파이버	계	비고	구분 연도	필라 멘트	스테이플 파이버	계	비고
1968	198	13	202	화 섬 협 회 자 료	1976	703	5,282	5,985	화 섬 협 회 자 료
1969	303	1,005	1,303		1977	1,027	4,360	5,387	
1970	508	2,804	3,311		1978	1,272	5,893	7,165	
1971	606	4,522	5,138		1979	1,509	6,174	7,683	
1972	754	5,876	6,630		1980	5,720	3,520	9,240	PP 조 합 자 료
1973	1,463	6,021	7,485		1981	7,658	3,145	10,803	
1974	880	4,734	5,614		1982	12,433	1,967	14,400	
1975	860	4,332	5,192		1983	15,323	1,880	17,203	

그러나 제1차 석유파동의 여파로 생산이 감퇴되었고 다시 76년부터 회복세를 보여 PP 필라멘트의 경우 77년에 1,027톤, 78년에 1,272톤, 79년에 1,509톤으로 계속 높은 신장률을 보이고 있다. 한편 PP 파이버는 79년까지 계속적인 신장률을 보였으나 제2차 석유파동이 일어난 79년도 이후에는 전체적 경기 침체로 인한 내수의 감퇴로 고전을 면치 못하고 있다.

80년대 초부터 폴리에스터가 저렴한 가격으로 대량 공급됨으로서 PP 스테이플

파이버는 불황의 늪에서 헤어나지 못하고 매년 휴업, 폐업, 도산하는 업체가 속출하고 있으며 현재는 몇몇 업체들이 명맥을 유지하고 있을 뿐으로 폴리에스터 파이버가 PP 스테이플 파이버를 대신하여 시장을 주도하고 있다.

3. 판매, 수출에의 기여

PP 섬유의 연도별 내수 소비량 및 수출량은 다음과 같다.

<표 3> PP 섬유 내수량

(단위 : 톤)

구 분	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988~1991
PP 필라멘트	8,374	14,514	9,157	12,325	16,519	13,680	-
PP 스테이플 파이버	2,228	1,992	1,920	2,142	2,092	885	-

<표 4> PP 직포 포대의 연도별 생산 추이