

화섬산업의 동향 - 스판덱스(1)

1. 폴리우레탄 섬유 역사

스판덱스는 탄성섬유를 의미하는 일반용어로 쓰이고 있으며 섬유형성물질은 그 주쇄 중에 적어도 85% 이상의 폴리우레탄(polyurethane) 세그먼트(segment)를 함유하고 있다. 스판덱스의 어원은 ‘Expands’라고 알려져 있으며 품질표시의 통일문자는 [폴리우레탄 섬유]로 통용되고 있다[1].

스판덱스의 개발은 1937년에 서독의 오 바이어(O. Bayer), 에이치 린케(H. Rinke) 등에 의하여 성공, 특허출원되었으며 1959년 미국의 듀폰(Du Pont)(상품명 : Lycra)에 의하여 처음으로 상업적으로 생산 개시되었다. 세계의 스판덱스 공업의 발전 약사를 보면 다음과 같다.

1937년 독일 이게 파르벤 인더스트리(I. G. Farben Industrie), 폴리우레탄섬유
“펠론 유(Perlon U)”의 특허 출원(11월 13일)

1940년 미국 폴리우레탄 섬유의 개발 연구에 착수(Du Pont)

일본 호시노도시오 폴리우레타나 섬유 “포르란” 발명

1959년 미국 듀폰(Du Pont), 폴리우레탄 섬유 “라이크라(Lycra)” 상업생산 개시

1960년 미국 유에스 러버(U. S. Rubber), “바이렘(Vyrene)” 생산개시

1961년 이탈리아 피렐리 라스텍스(Pirelli Lastex), “바이린(Vairin)” 생산개시
(U. S. Rubber와 합작)

미국 파이어스톤(Fireston), “스판델(Spandelle)” 생산개시

1962년 미국 글로브 제조사(Globe Mfs)” “글로스판(Glospan)” 생산개시

영국 라텍스 양 엔드 락트론 트레드사(Latex Yarn & Lactron Thread)가
생산개시

브리티쉬 아메리칸 스판덱스사(British American spandex)가 “스판
젤(Spanzelle)” 생산개시

1963년 미국 인터내셔널 스트레치사(International stretch)가 “인터스판(Interspan)”

영국 폴리탄사(Polythane)이 “블루 씨(Blue C)” 생산개시

캐나다 듀폰사, “라이크라” 생산개시

일본 토요보 “에스파” 생산개시

1964년 일본 후지보 “후지보 스판덱스” 생산개시

1965년 서독 바이어사(Bayer) “돌라스탄(Dorlastan)” 생산개시

미국 사이아나미드(Cyanamid), “누마(Numa)” 생산개시

1966년 미국 파이어스톤사, “스판델” 생산중지

몬산토(Monsanto), “블루 씨” 생산중지

영국 몬산토 및 라텍스 양이 생산중지

일본 토레이·듀폰이 “오패론” 생산개시

1967년 미국 유니온 카바이드(Union Carbide)가 “유넬(Unel)” 생산개시

1969년 일본 닛상보 “모비론” 생산개시

1971년 일본 아사히카세이, 테이진 생산개시

1975년 소련 토요보 기술제휴 스판덱스 생산개시(연사 700톤)

1977년 일본 카네보 생산개시(10톤/월)

1979년 한국 태광산업 1톤/일 (울산)

1985년 동독 쿤스트사이덴베르크 피르나(Kunsteidenwerk Pirmascheid), 600톤/년
(일본기술)

1987년 중국 토요보 기술로 1톤/일 플랜트

1988년 미국 듀폰, 1992년 까지 3만 톤/년 배가계획

한국 태광산업 8톤/일로 증설

1990년 한국 선경인더스트리 수원공장 2천 톤/년 준공

동양나인론 1톤/일

제일합섬 500톤/년 준공

1991년 한국 고려합섬이 “코판덱스(Kopandex)” 생산개시(300톤/년 규모)

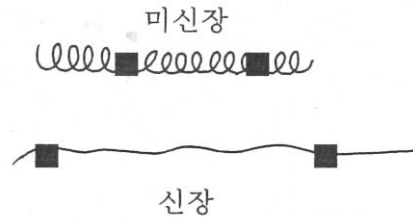
동국합섬이(135/톤/월 규모 생산개시)

이상과 같이 스판덱스 공업은 일부 공장이 생산 중지한 곳도 있으나 전세계적으로 볼 때 많은 국가에서 많은 기업이 생산에 참여하고 있다.

2. 시설과 생산

2.1 제조공정

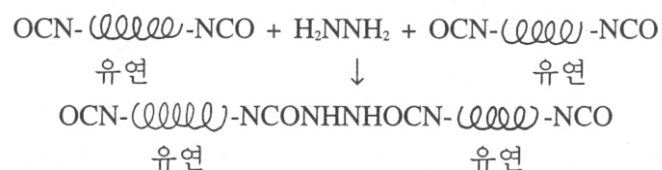
폴리우레탄은 디올과 디이소시아네이트의 중부가반응으로 이루어진다. 폴리우레탄 섬유는 분자쇄중에 폴리에테르와 같은 비결정성이고 유연성을 가지는 분자쇄가 긴 연질 세그먼트(soft segment)와, 결정성이고 극성인 분자쇄가 짧은 경질 세그먼트(hard segment)로 이루어져 있다. 섬유를 인장하면 연질 세그먼트(soft-segment)가 신장되고 인장을 멈추면 원상태로 돌아간다.



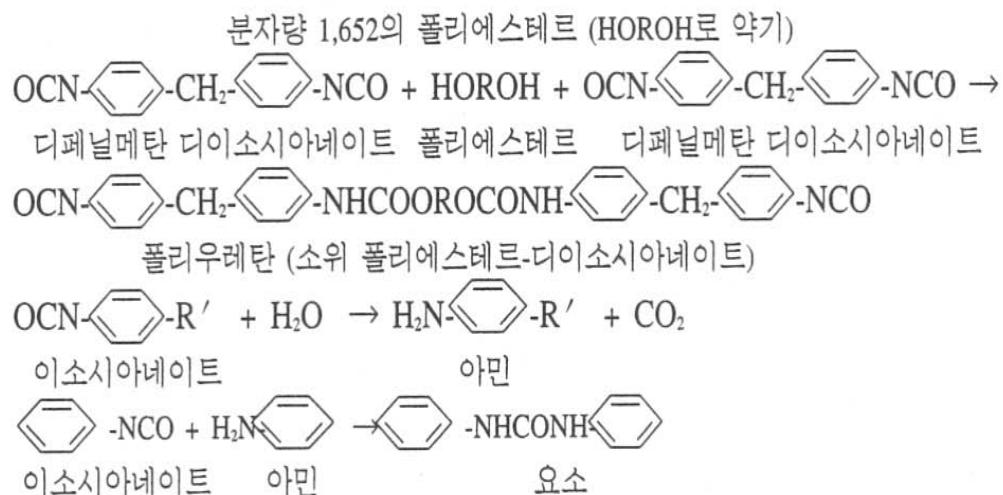
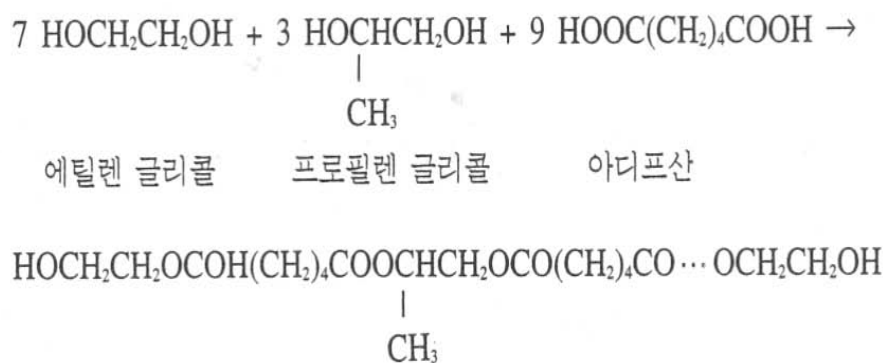
<그림 1> 스냅 백 섬유

스판덱스를 만드는 제조방법은 많은 특허가 있고 제조회사마다 노하우가 다르다. 듀폰사 “라이크라”의 경우를 보면 폴리에틸렌 글리콜(분자량 750~10,000)과 토릴렌-2, 4-디이소시아네이트를 물과 소량의 산클로리드(acid chloride) 존재하에 50~100°C로 2시간 가열하여 프리폴리머를 만들고 다시 물을 첨가하고 계속 가열, 140°C, 200기압하에서 적절한 가교를 시킨다.

일례를 들면 테트라히드로푸란을 개환시켜 디올을 만들고 여기에 과잉량의 디이소시아네이트를 반응시켜 디이소시아네이트가 말단에 있는 폴리머를 만들고 다시 히드라진과 같은 디아민과 반응시켜 분자량을 조절하고 모노아민과 반응시켜 안정화시킨다.



이 액상 중간체는 소량의 물과 반응시켜 이소시아네이트기의 일부가 아민으로 바뀌어지고 이 상태에서 섬유로 방사된다. 방사된 후 섬유는 최종적으로 가교반응을 하게 된다.



“라이크라(Lycra)”와 “바이렌(Vyrene)”의 제조 공정상 차이를 비교하면 다음과 같다.

<표 1> 라이크라와 바이렌의 제조공정의 비교

합성 단계	각 단계의 주된 특징	합성 사양	
		“라이크라”	“바이렌”
1	말단 히드록시기를 가지는 저분자 선형 중합체	저분자 중합체는 폴리부틸렌 글리콜이다.	저분자 중합체가 과잉의 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜로부터 만들어진 폴리 에스터이다(말단 히드록시기를 가지게 하기 위함)
2	말단 이소시아네이트기를 갖도록 저분자 선형 중합체를 과잉의 디이소시아네이트와 반응시킨다.	톨루엔-2,4-디이소시아네이트를 반응시킨다.	디페닐메탄 디이소시아네이트를 반응시킨다.
3	물을 소량 가하여 말단 이소시아네이트기를 아민기로 변화시킨다.	이 단계에서 선형 프리폴리머는 말단 이소시아네이트기와 아민기를 가진다.	이 단계에서 선형 폴리머는 말단 이소시아네이트기와 아민기를 가진다.
4	선형고분자는 가열로 경화된다. 아민과 이소시아네이트기가 반응하여 요소가교 결합을 하게 된다. 풍부한 기교 결합으로 스냅 백 성질을 갖게 된다.	가교된 폴리머가 “라이크라”이다. 이것은 에테르(글리콜로부터), 우레탄 요소결합 및 기타 결합을 포함한다.	가교된 폴리머가 “바이렌”이다. 이것은 에스테르(첫단계로부터), 우레탄, 요소 결합 및 아마도 다른 결합을 포함한다.