

스판덱스 섬유의 이해와 제조 기술

이한섭¹ · 서승원¹ · 서봉석¹ · 이태연² · 송기석²

1. 서 론

Polyurethane은 가장 다양한 응용범위에서 사용되고 있는 탄성체로서 1937년 독일의 Otto Bayer와 공동 연구자들에 의해 개발되었다. 그 후 polyurethane은 약 50년간의 꾸준한 연구, 개발을 통해 탄성체의 대명사로 자리잡았다. Otto Bayer 등은 diisocyanate의 반응을 연구하는 과정에서 diisocyanate와 diamine의 반응에 의해 최초로 우레탄을 합성하였다[1]. 그러나 이 물질은 용융이 되지 않으며 매우 큰 친수성을 가져 섬유나 플라스틱 재료에 응용되지 못하였다. 그 후 1,4-butanediol과의 반응을 통하여 섬유나 플라스틱으로 응용이 가능한 물성을 갖는 polyurethane을 합성하였으며, 이것이 오늘날 상업적으로 성공한 유일한 탄성섬유인 스판덱스의 시초이다. polyurethane은 섬유용 재료로서 세상에 처음 알려지기 시작했으며, 점차 많은 연구를 통하여 그 polyurethane의 물리적 성질을 다양하게 변화시킬 수 있는 기술이 발달함에 따라 사용범위가 점차로 넓어지기 시작했다.

polyurethane으로 제조되는 탄성섬유인 "스판덱스"는 U.S. Federal Trade Commission에 의해 다음과 같이 정의되었다. "A manufactured fiber in which the fiber forming substance is a long chain synthetic polymer comprised of at least 85% of segmented polyurethane" [2].

polyurethane은 화학조성 및 화학구조에 따라 매우 다양한 물리적 성질을 나타낸다. polyurethane의 응용 범위는 Table 1에 나타난 것과 같

이 고탄성 섬유로서의 스판덱스외에 건축 배관용 자재에서부터 접착제에 이르기까지 그 용도는 매우 광범위하다[3]. 이와 같이 다양한 응용 범위에 적용하기 위하여서는 각각의 용도에 맞추어 화학조성과 화학구조를 적절하게 변화시켜 최적의 물리적 성질을 나타내는 polyurethane을 생산하여야 한다. 이 중 고탄성 섬유인 스판덱스는 유연한 성질을 지니며 결정이 거의 없는 비결정 구조로 이루어져 있고, 선형성 분자쇄로 이루어져 있다.

탄성섬유가 개발되기 전에 탄성의 섬유가 요구되는 분야에서는 rubber thread가 사용되었으며, 이들 분야에서 사용되던 rubber thread는 점차 스판덱스로 대체되고 있다. rubber thread는 주로 latex를 사출하거나 rubber sheet를 잘라 섬유화하였기 때문에 굵은 섬도를 가졌다. 따라서 세섬도의 탄성섬유가 요구되는 분야에서는 응용이 어려웠으며, 낮은 탄성계수나 인장강도,

Table 1. polyurethane의 분류 및 최종 응용 예

polyurethane 제품	최종 응용 예
도료, 피복제	각종도장품, 합성 및 인공피혁(가방, 장갑, 혁대, 구기용볼 등)
접착제, 접합제	목재 chip board, 적층 film, 자기 테이프, 비닐레자용 film 등
elastomer	roller, 구두창, 콘베어벨트, 테니스 코트, 육상용 트랙 등
연질, 반경질 foam	자동차 부품(의자, 범퍼, 계기판), 매트리스, 응접세트, 의자용 쿠션 등
경질 foam	합성목재, 냉장고, 건축 및 배관 단열재, 콘테이너 등

Spandex Fibers: Introduction and Manufacturing Technology /

Han Sup Lee¹, Seung Won Seo¹, Bong Suk Seo¹, Tai Youn Lee², and Ki Suk Song²

¹인하대학교 섬유공학과 부교수, (402-751) 인천시 남구 용현동 253, Phone: 032)860-7495, Fax: 032)873-0181, e-mail: hslee@dragon.inha.ac.kr

¹(주)효성 T&C 중앙연구소, ²(주)고합

광이나 대기상태에서의 산화도가 커 사용 분야가 제한적이었다. 이에 반해 스판덱스는 세섬도의 섬유를 제조할 수 있으며, rubber thread에 비해 높은 탄성계수, 인장강도를 나타낸다. 또한, 스판덱스는 화학적으로 포화된 구조를 가지므로 고무에 비하여 광이나 대기상태에서의 산화도가 낮아 rubber thread보다 더 광범위한 범위에서 응용되고 있으며 그 사용범위가 계속적으로 확대되고 있다[1-3].

탄성섬유인 스판덱스는 기존의 나일론과 폴리에스테르 등의 합성섬유에 비해 고부가가치 섬유이다. 따라서 국제적인 섬유제조회사 뿐만 아니라 국내의 여러 합성섬유 제조회사에서도 스판덱스에 대한 관심이 고조되고 있는 상황이다. 그러나 국내 합성섬유의 스판덱스 제조 기술 수준은 다른 합성섬유에 비해 방사 및 후처리 기술이 외국에 비해 미약한 형편이므로, 지속적인 연구를 통하여 기초기술을 확보하며 고품질의 탄성사 생산 기술개발이 요구되는 분야이기도 하다. 특히 스판덱스 섬유의 큰 단점인 낮은 내열성 및 내염소성에 대한 기술적인 문제는 앞으로 탄성섬유 시장의 발전에 큰 장애물로 작용하리라 예측되며, 이들 문제의 해결은 탄성사 및 탄성체의 시장 확대에 획기적으로 기여하리라고 생각된다. 본고에서는 polyurethane 및 스판덱스에 대한 일반적인 이해를 위한 화학, 물리적 구조를 설명하고, 제조방법 및 앞으로의 전망 등에 대해 기술하고자 한다.

2. 스판덱스의 구조

polyurethane이란 그 분자량에 상관없이 urethane기를 포함하고 있는 고분자 물질을 총칭한다. urethane기는 isocyanate기($-N=C=O$)와 hydroxyl기($-OH$) 사이의 반응을 통하여 생성된다. 또한 isocyanate기($-N=C=O$)와 amine기($-NH_2$) 사이의 반응을 통하여 얻어지는 urea기($-NH-CO-NH-$)를 포함하는 고분자 물질도 polyurethane에 포함된다. 즉, polyurethane은 위의 화학반응들을 통하여 urethane기($-NH-COO-$)를 포함하는 모든 고분자 물질을 총칭하는 것이다

[1-4].

스판덱스는 일반적으로 diisocyanate와 저분자의 diol이나 diamine 그리고 고분자의 hydroxy terminated ether 또는 ester polyol과 반응하여 형성된다. 이렇게 형성된 고분자는 선형구조이며 화학적으로 di-block copolymer의 분자구조를 갖는다.

3. 스판덱스의 탄성발현

스판덱스는 상온보다 높은 유리전이온도를 가지는 hard segment와 상온보다 낮은 유리전이온도를 가지는 soft segment들의 ...ABAB... 교호공중합체이다. 이들 두 segment간의 열역학적 불친화성으로 인하여 미세 상분리 현상이 일어나, hard segment들에 의한 hard domain과 soft segment들에 의한 soft domain이 공존하는 불균일 구조를 구성한다[4-7]. hard segment는 유리전이온도가 상온보다 높으므로 상온에서 유리상태로 존재하며, soft segment는 유리전이온도가 상온보다 낮아 상온에서 분자쇄들의 운동이 자유로운 고무 상태로 존재한다. 이러한 열가소성 탄성체에 응력을 가하면 유리 상태로 존재하는 hard domain의 변화는 적은 반면, 고무 상태로 존재하는 soft segment들은 무배향 상태에서 응력방향으로 배향된 상태로 변화된다. 그러나 외부의 응력을 제거하면 배향된 상태의 soft segment는 다시 무배향 상태로 회복하는 엔트로피 효과에 의한 탄성을 나타내게 되는 것이다[5, 8, 9]. hard domain내의 hard segment들은 상호간 수소결합 등의 물리적 가교결합을 형성함으로써 안정된 구조를 형성하도록 한다. 결과적으로 hard domain은 외부의 응력에 대한 변형을 제한하고 응력이 제거되면 원래의 상태로 회복하려는 탄성의 성질이 나타나도록 한다.

4. 스판덱스의 중합

스판덱스 중합시 사용된 각각의 원재료에 따라 반응성이 달라지므로 다양한 중합 방법이 시도된다[1,3,4,10]. 또한 사용된 원재료에 의하여

물리적 성질 및 화학적 성질이 변하게 되므로 방사 및 후처리 방법이 달라진다[1,4]. 예를 들어 중합시 사용되는 쇠연장제의 종류에 따라서 스판덱스의 방사방법이 달라지게 되는데, diol 쇠연장제가 사용된 스판덱스는 urethane기만이 존재하므로 용융방사가 가능하다. 그러나 쇠연장제로 diamine이 사용된 경우에는 urethane기 외에도 urea기가 형성되며 urea기의 용융온도가 polyurethane의 열분해 온도보다 높기 때문에 용융방사가 불가능하여 건식 또는 습식방사에 의하여 섬유화된다[3,4,11]. 이와 같이 스판덱스의 제조공정에 영향을 미치는 요인들을 파악함으로써 원하는 물성의 스판덱스를 제조하기 위한 적절한 원재료 및 제조 공정을 선택할 수 있다.

4.1. 스판덱스의 원부재료

Diisocyanate : 현재 스판덱스에 사용되는 diisocyanate는 선형 대칭구조의 방향족 diisocyanate인 MDI[4,4'-diphenyl(methane diisocyanate)]가 주로 사용된다. 방향족 diisocyanate는 지방족 diisocyanate에 비하여 응집 에너지가 크므로 방향족 diisocyanate로 합성된 스판덱스는 modulus와 탄성이 높다.

쇠연장제 : 쇠연장제(chain extender)는 2관능성 활성수소를 갖는 화합물이며, 주로 ethylene diamine(EDA), propylene diamine(PDA)과 1,4-butane diol 등이 사용된다. 쇠연장제는 스판덱스에 사용되는 원료 중에 점하는 비율이 소량에 지나지 않으나 중합시 사용된 쇠연장제의 종류에 따라 스판덱스의 물성 및 제조 공정에 많은 영향을 미친다[3,4,11]. diamine 쇠연장제를 사용하여 중합될 경우 hard segment는 urea기를 포함하며 diol 쇠연장제를 사용하면 urethane기만을 포함하는 hard segment가 형성된다. urea기는 urethane기보다 응집력이 매우 크기 때문에 물리적 가교 결합이 견고하여 diamine 쇠연장제로 합성된 스판덱스는 탄성계수와 탄성회복률이 우수하고 또한 열에 대한 안정성이 우수하다.

첨가제 : 스판덱스는 nylon, polyester 등의 섬유에 비하여 열 또는 빛(자외선)에 의해 쉽게 열화되며, 공기 중의 산화질소에 의해서도 쉽게 변

색된다. 이를 방지하기 위하여 여러 가지 첨가제가 사용된다. 산화방지제로는 phenol계 또는 입체장애효과를 나타내는 amine계, 자외선 흡수제로는 benzotriazole계, phosphite계, 산화질소흡수제로는 tertiary amine류, carboxylic acid ester계 등이 사용되며, 백색도 향상을 위해 TiO₂ 등도 사용된다. 스판덱스를 nylon과 교직할 때 nylon보다 염착속도가 느리기 때문에 염착증진제로서 N-alkylalkanoamine, N-alkyldiaminoalkylamine 등의 화합물을 사용하기도 한다. 또한 polyester계의 polyol을 사용한 경우 내염소성을 증진시키기 위해 ZnO, MgO 등을 첨가하기도 한다[1,3,4].

스판덱스의 중합반응 : 일반적으로 스판덱스는 분자량이 2000 g/mol 내외의 polyol과 diisocyanate, diol 또는 diamine 쇠연장제 사이의 중합반응 및 방사를 통하여 형성된다. 스판덱스의 중합은 모든 구성성분을 동시에 투입하여 반응을 시행하는 1단계 중합법과, 반응을 두 번에 걸쳐서 진행시키는 2단계 중합법이 있다. 2단계 중합법에서의 첫번째 반응은 과량의 diisocyanate와 polyol의 반응에 의해 prepolymer가 형성되는 prepolymerization 반응이며, 두번째 반응은 첫번째 반응에서 형성된 prepolymer에 저분자량의 diol 또는 diamine을 반응시켜 중합도를 높이는 쇠연장반응(chain extension)이며 이들 두 반응을 통하여 고분자량의 스판덱스용 polyurethane이 형성된다. 2단계 중합법은 1단계 중합법에 비하여 보다 규칙적인 구조를 얻기가 용이하며, branch나 가교결합의 가능성이 낮아 중합계의 조절이 용이하다[1,4,10,12,13]. 현재 생산되고 있는 스판덱스의 대부분은 2단계 중합법에 의하여 제조된다.

Prepolymerization : prepolymerization은 polyol과 과량의 diisocyanate의 반응에 의해 urethane 결합을 형성하며, polyol의 양말단에 isocyanate기를 가지는 prepolymer를 만드는 단계이다. 스판덱스는 15~30%의 hard segment 함량을 갖는데, 일반적으로 polyol의 분자량은 약 2000 g/mol 정도이며 NCO/OH 비는 2에 가까운 값으로 중합이 진행된다.

prepolymerization은 보통 용제가 없는 bulk

상태로 약 60~90°C에서 1~2시간에 반응이 완료된다. 반응온도가 높을수록 반응속도는 빨라지며, DMAc나 DMF와 같은 용매를 사용하면 용매의 촉매작용에 의해 반응속도가 상승하여 30~60°C에서 10~20분내에 반응이 완료된다.

쇄연장반응 :쇄연장 반응은쇄연장제인 EDA, PDA, 1,4-BD 등과 같은 저분자량의 활성수소를 갖는 화합물과 prepolymer의 반응에 의해 중합도를 높이는 반응이다. diamine과 반응시킬 경우 urea 결합이 형성되며 diol과 반응시키면 urethane 결합이 형성된다[1-4].

쇄연장 반응은 prepolymerization과 달리 반응속도가 빠르며 발열반응이기 때문에, 균일한 반응을 위해서 DMAc나 DMF와 같은 극성용매를 사용하여 용액중합을 한다. 특히 diamine쇄연장제가 사용될 경우 반응속도가 극히 빠르기 때문에 균일한 반응조건을 유지하기가 어려워 반응속도를 낮추기 위하여 0~15°C의 저온에서 반응을 진행시키며쇄연장제를 반응 전기간에 걸쳐서서히 투입한다. 또한 반응속도 및 반응도를 조

절하기 위해 소량의 monoamine이쇄연장 반응시 사용된다.

Figure 1은 중합공정의 개략도이다. 스팅덱스의 중합반응, 특히쇄연장 반응은 반응속도가 극히 빠르고 발열반응이기 때문에 균일한 mixing, 신속한 반응열의 제거를 위한 반응기의 설계 및 원료의 균일한 공급을 위한 공정제어계의 설계가 매우 중요하다.

5. Spandex의 제조

탄성섬유인 스팅덱스의 방사공정은 위에서 언급한 바와 같이 생성되는 고분자쇄의 구조와 반응성의 차이로 인해 여러 가지 방법으로 나뉘어진다[3,4,11]. 현재 대부분의 스팅덱스가 건식방사에 의해 섬유화되고 있으나, 이외에도 습식, 화학 그리고 용융방사에 의해 섬유화 할 수 있다.

방사방법은 방사시의 겔화(gelation) 여부나 hard domain의 용융여부에 영향을 받으므로 방사 방법은쇄연장제의 종류에 따라 변화된다. diol과

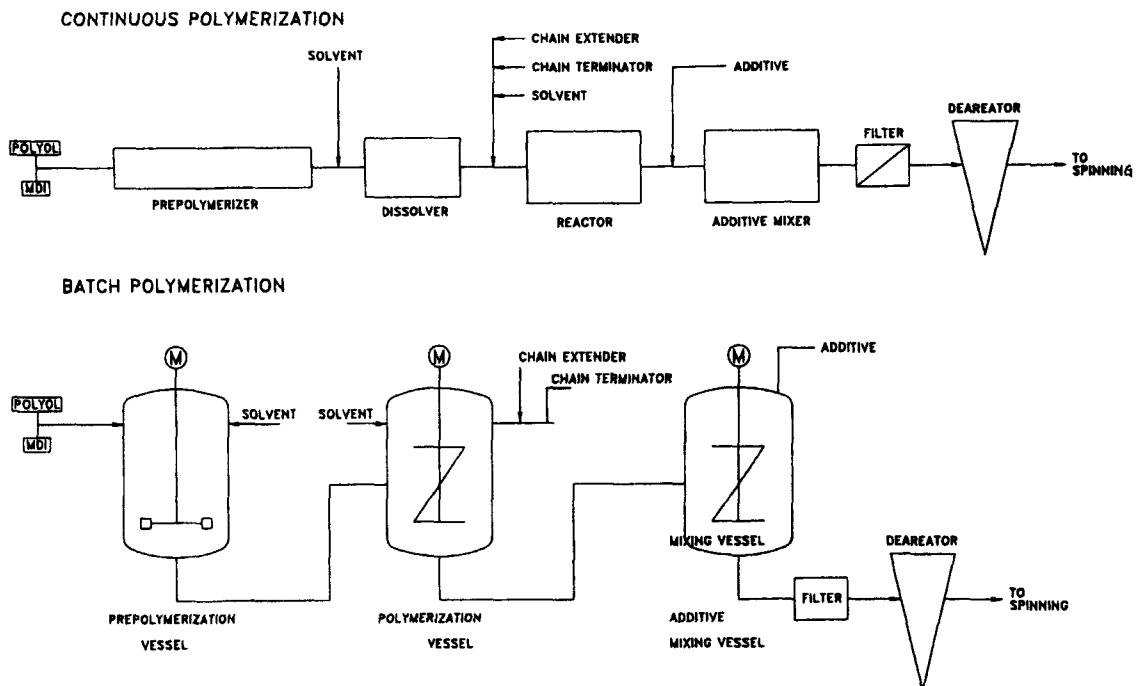


Figure 1. 스팅덱스의 중합공정의 개략도.

같이 isocyanate와의 반응속도가 느린 쇠연장제가 사용되면 bulk 중합과 용융방사가 가능하다. 그러나 diamine과 같이 prepolymer와의 반응속도가 큰 쇠연장제가 사용되면 bulk 중합시 고분자가 겔화되며 가공이 어려워지므로 섬유화할 수 없다. 따라서 이 경우에는 용액중합을 통해 건식, 습식 또는 화학방사에 의해 섬유화한다. 건식이나 습식방사는 중합시 prepolymer와 쇠연장제를 모두 용해시키는 극성용매(DMAc, DMF)를 사용하며, 중합된 점도있는 용액을 방사하여 섬유를 제조한다. 이밖에 화학방사는 점도있는 prepolymer 용액을 쇠연장제가 용해된 물과 같은 응고욕에 토출시킴으로써 섬유형태의 스판덱스를 제조한다[1,4].

섬유화 과정의 가장 중요한 점은 균일한 물성과 외관을 갖는 섬유의 제조이다. 스판덱스 섬유의 생산초기에는 반응속도와 점도의 조절이 어렵고 urethane이나 urea기와 미반응된 isocyanate의 반응에 의해 branch를 형성하여 균일한 성질의 섬유를 제조하는데 많은 어려움이 있었다[1, 14,15]. 건식과 습식방사는 용매사용에 따른 경제적 손실과 용매의 제거나 재사용에 대한 기술적, 경제적 문제가 존재하지만, 반응속도의 조절 및 점도조절이 용이하여 다양하며 물리적 특성이 우수한 스판덱스를 생산할 수 있다. 각 방사 방법에 따른 특징을 Table 2에 나타냈다.

가장 경제적인 방사방법은 용매를 사용하지 않는 용융방사이다. 따라서 용융방사는 용매를 제거할 필요가 없으며 경제적이고 세섬도를 갖는 스판덱스를 생산할 수 있는 장점이 있으나, polyurethane의 열적 안정성이 낮아 diol 쇠연장제를 사용하여 중합된 스판덱스만이 가능하다.

5.1. 건식방사

건식방사는 용융방사 방식에 적당하지 않은 여러 쇠연장제(water, diols, aminealcohol, diamine, dihydrazides)의 사용이 가능하다. diamine이 사용된 스판덱스는 용점이 높아 용융방사가 불가능하며 주로 건식방사에 의해 섬유화된다. 건식방사는 용매를 사용하기 때문에 반응속도의 증가를 억제할 수 있고, 중합과 방사시의 겔화를 방지할 수 있으며 diamine류의 쇠연장제를 사용하여 기계적 성질이 우수한 스판덱스를 생산할 수 있다.

Figure 2는 건식방사 공정의 개략도이다. 탈포, 여과를 거친 방사원액을 기어펌프로 방사노즐을 통해 방사통 내로 토출시킨다. 방사통 상부에서는 가열된 고온가스가 도입되므로 토출된 고분자 용액중의 용제는 고온가스로 증발 확산되며 필라멘트는 고화 및 세화가 진행된다. 가연(false twist) 장치에 의해 필라멘트는 방사통 내부의 일정 위치의 합착점에서 융착되어 단사

Table 2. 방사방법에 따른 특징

Method	Characteristics
Solution spinning	<ol style="list-style-type: none"> 1. Use of reactive extenders possible 2. Thermal degradation of urethane and urea groups avoided 3. Crosslinking readily achieved if desired 4. Use and recovery of large volumes of expensive and hazardous solvents 5. Throughput rates limited by the slow diffusion of solvent out of the fibre
Reaction spinning	<ol style="list-style-type: none"> 1. } As for solution spinning 2. } 3. } 4. Throughput rates limited by the slow diffusion of chain extender into the fibre
Melt spinning	<ol style="list-style-type: none"> 1. No solvent needed 2. Higher spinning speeds possible 3. Potentially finer filaments possible 4. Heterofilament production facilitated 5. Upper limit on the m.p. of fibre (not greater than 220°C) 6. Fibre properties may be more temperature-sensitive

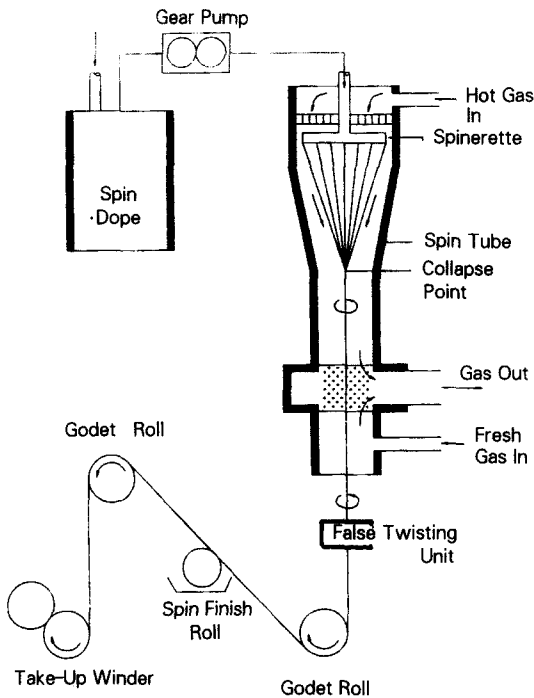


Figure 2. 건식방사 공정의 개략도.

의 집합체를 형성해 monofilament처럼 된다. 이 용착은 후가공 공정인 편성공정 등에서 단사절을 피하기 위함이다. 방사통을 통과한 필라멘트는 godet roll 및 유제 처리장치를 거쳐 권취기에 감기게 된다. 용제를 함유한 가스는 가스 배출구를 통해 배출되어 용제 응축 및 정제공정을 거쳐 재사용된다. 건식방사에 있어서 방사원액의 농도는 25~35%, 권취속도는 200~600 m/min이며, 가스는 공기 또는 질소를 사용하는 것이 보통이나 어느 것이라도 용제의 폭발 한계농도(flammability limit)내에서 공정조건을 설정해야 한다.

Figure 3은 건식방사 과정중 방사통 내에서 필라멘트 내에 함유된 용제의 증발분율, 필라멘트의 온도, 단면적 및 장력의 변화를 모사한 결과이다. 방사 노즐로부터 짧은 거리 내에서 용제는 대부분이 증발된다. 고온열풍으로부터 방사액으로 전해진 전도열량은 그 대부분이 필라멘트 표면에서의 용제 증발에 의한 잠열(latent heat)로 소비되어 필라멘트는 초기에는 일정한 낮은 온도를 유지한다. 방사노즐로부터의 거리가 멀어질

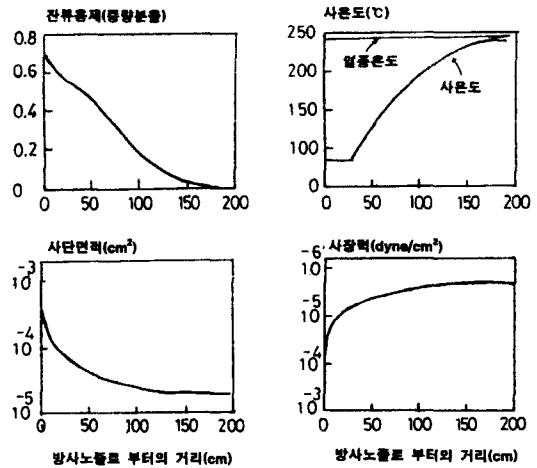


Figure 3. 건식방사 과정중 방사통내에서 필라멘트 내에 함유된 용제의 증발분율, 필라멘트의 온도, 단면적 및 장력 변화의 simulation 결과.

수록 전도열이 필라멘트 내부로 전달이 되어 필라멘트의 온도는 분위기 가스온도까지 상승한다. 필라멘트의 단면적은 주로 신장유동변형에 의해 토출 초기에 급격히 감소하며 이후에는 용제의 증발 및 필라멘트의 고화에 따라 완만하게 감소한다. 장력은 용제의 증발에 의한 필라멘트 점도의 상승으로 상승한다.

방사된 실의 단면은, 섬유 표면에서의 용제의 증발속도(E)가 섬유내로부터 표면으로의 확산속도(V)보다 클 경우 표면부터 고화가 진행되기 때문에, 내부로부터 용제가 확산되어 나오면 섬유의 용적변화가 일어나 땅콩모양으로 된다. 반면 E < V일 경우는 단면이 원형으로 유지된다. E와 V의 관계는 방사원액의 농도 및 방사속도에 크게 의존한다.

건식방사 중 섬유의 물성을 개선하기 위하여 첨가제를 사용할 수 있다. 방사되기 전에 불용성 가소제나 poly(vinyl alcohol)과 같은 수용성 가소제를 첨가하면 섬유의 배향도를 증가시킬 수 있으며 결과적으로 강도나 기타 물리적 성질을 개선할 수 있다. 사용된 첨가제는 방사후 물에 용해시키거나 후처리하여 제거한다.

5.2. 습식방사

Figure 4는 습식방사 공정의 개략도이다. 방사

원액은 기어펌프와 방사노즐을 통해 용제를 함유한 수용액으로 채워져 있는 응고욕 중으로 토출된다. 응고욕 내에서 방사액상과 응고욕 상에서 용매와 침전제의 상호확산이 일어나 방사액상으로 침전제가 침투하여 폴리머-용매-침전제의 3성분계에서 상분리, 침전이 발생하면서 필라멘트의 고화가 진행된다. 응고욕을 통과한 필라멘트는 세정욕중에서 용제가 완전히 추출된 후 건조 연신, 열처리 및 유제 처리 장치를 거쳐 권취기에 감기게 된다. 추출된 용제는 전량 회수되어 정제공정을 거쳐 재사용된다. 습식방사에서는 탈용제 속도가 느리기 때문에 방사원액의 농도는 25% 이하로 한다. 습식방사에서는 필라멘트가 응고욕 중에서 주행하면서 응고욕의 저항을 크게 받기 때문에 권취속도는 보통 100~150 m/mim 정도로 건식방사에 비해 느리다. 필라멘트의 단면 형상은 건식방사된 것과는 달리 불규칙한 형태이며 표면도 거친 상태이다.

5.3. 화학방사

화학방사는 양말단에 isocyanate기가 있는 pre-polymer를 방사노즐을 통하여 쇄연장제가 포함

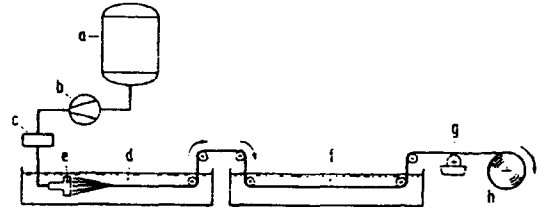


Figure 5. 화학방사 공정의 개략도; (a) prepolymer or spinning solution, (b) metering pump, (c) filter, (d) reaction or coagulating bath, (e) spinnerets, (f) wash or post reaction bath, (g) finishing, (h) take-up.

된 용액속으로 토출함으로써 이루어진다. 그 개략도를 Figure 5에 나타내었다. 방사된 고분자용액은 응고욕에 존재하는 쇄연장제와 즉시 반응하여 섬유 표면을 고화시키며 점차 섬유내부로 반응이 진행된다. 권취되기전에 섬유간 접촉을 방지하기 위해 응고욕을 통과한 섬유에 회석된 암모니아 용액을 뿌려주어 권취를 용이하게 한다. 표면층의 빠른 반응은 섬유표면의 조기 고화 현상을 유발하는데, 이는 계속적으로 권취기에 섬유가 감길 수 있도록 하는데 기여한다. 방사된 섬유가 권취기에 감기더라도 섬유중심부는 아직

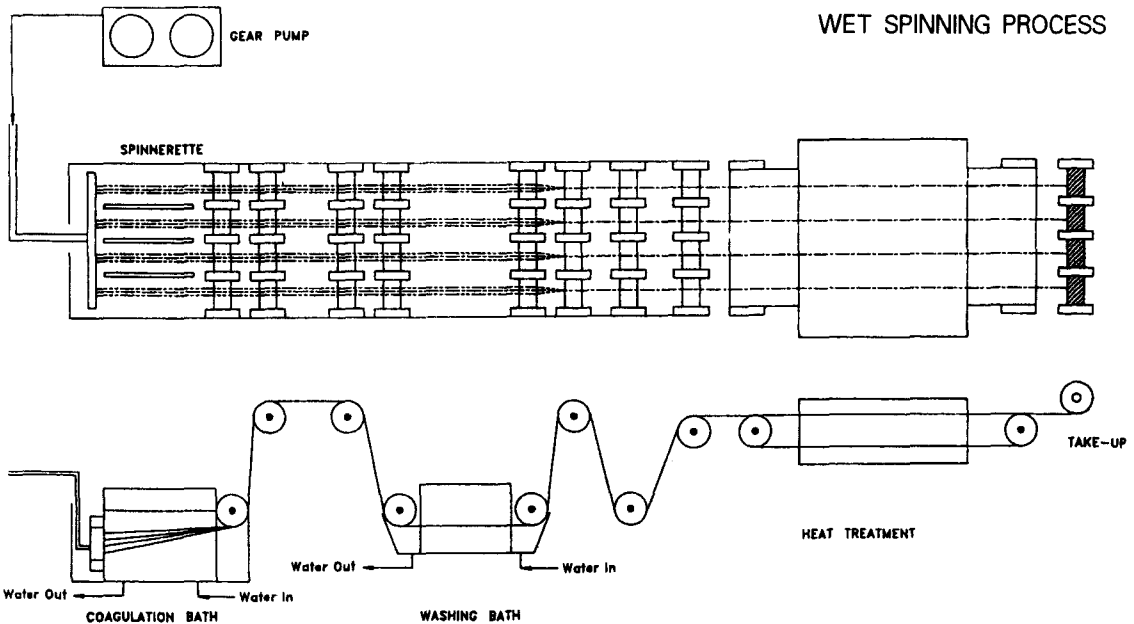


Figure 4. 습식방사 공정의 개략도.

액체상태이다. 그러므로 필라멘트 내부의 고화는 권취된 후에도 계속 일어난다. 압력을 준 상태에서 고온의 물을 사용하여 섬유내부의 고화를 촉진시킨다. 첨가제는 soft segment나 응고속으로 방사되기 전에 prepolymer에 첨가한다. 이 방사법은 주로 지방족 diamine계 사용된 스판덱스에 사용되며 ether나 ester계 polyol이 모두 사용될 수 있다. 또한 화학방사는 최종 고분자의 용해성에 대한 문제가 발생하지 않기 때문에 부분적으로 가교된 고분자를 방사할 수 있다.

화학방사는 건식방사보다 용매를 적게 사용할 수 있는 장점이 있다. prepolymer에 DMF나 DMAc 등의 극성용매를 첨가하여 방사원액의 점도를 조절하는 경우도 있으나, 쇄연장제가 용해된 응고속의 주 용매가 물이기 때문에 건식방사보다 경제적이다.

화학방사에 의해 섬유화할 경우 불규칙하거나 평평한 모양의 섬유단면이 형성될 수 있다. 이는 섬유내부로 쇄연장제가 충분히 침투하지 못했기 때문에 나타나는 결과이며, 이를 방지하기 위해서 응고속에 monoalcohol, glycol 또는 이의 혼합물을 첨가한다. 또한 water curing 시간을 단축시키기 위해서 3급아민과 같은 촉매로 처리하기도 한다.

6. Spandex의 내부구조

반응물의 1차 구조(화학조성 및 화학구조와 분자쇄 길이, 사슬강직성, 가교 정도)에 따라서 스판덱스의 물리적 성질이 변화한다[1,3,10]. 스판덱스는 segmented copolymer의 구조를 갖고 각 segment는 서로 친화성이 존재하지 않아, homopolymer에 비해 구조나 물성이 민감하게 변화하며 많은 인자들에 의해 영향을 받는다. 특히 스판덱스는 주로 미세 상분리된 구조에 의해 그 물성이 변화하는데, 이에 대한 연구결과는 polyurethane의 구조와 물성간의 관계를 밝히는 데 많은 도움을 준다.

polyurethane의 가장 중요한 물리적 특성은 탄성 및 탄성회복성이다. 이와 같은 성질은 탄성체가 외부의 장력을 받아 변형이 일어나는 과정

과 장력을 제거하였을 때 회복되는 과정에서 결정된다. 따라서 탄성체의 특성을 이해하거나 원하는 물성을 가지는 탄성체를 제조 및 제어하기 위하여서는 탄성체의 상분리 구조, 상분리 과정뿐만 아니라 외부 장력에 의한 내부 구조 변화의 연구가 필수적이다. 내부 구조의 변화는 분자쇄의 배향거동, 분자쇄를 구성하는 segment의 배향거동, domain 구조의 변화 및 배향거동에 관한 연구가 필수적이며 이들 분야는 오랜 연구관심 분야이었다[38-46].

그 외에, 주된 연구분야는 segment의 조성비에 따른 구조 및 물성변화와 같은 거시적인 면뿐만 아니라 중합방법[1,12,13,16], diisocyanate와 polyol의 구조변화에 따른 물성 변화[1,3,10,16], 각 segment의 구조변화에 따른 구조와 물성변화[10,11,18], 열처리에 의한 상분리 거동 및 상분리 속도론[7,18,19], hard segment의 평균길이에 따른 domain의 구조 및 결정화[20-22], 기계적성질의 변화[1,4,7,12,20-22], 열적 안정성 및 내염소성, 내가수분해성 등[1,3,23]에 대한 연구 등이 있으며, 섬유인 스판덱스에 대해서는 섬유의 배향변화를 관찰한 여러 연구결과가 발표되었다[24-27].

위와 같이 스판덱스는 각 segment의 구조 또는 함량, 전처리 조건 등 여러 가지 인자에 의하여 내부구조가 변화하는데, 이러한 내부구조의 변화로 인하여 스판덱스의 물리적 성질이 변화한다. 반응물의 1차 구조를 통하여 스판덱스의 개략적인 물성을 예측할 수 있으나, 스판덱스의 내부구조와 물성간의 상관 관계를 근본적으로 파악하기 위해서는 상세한 구조관찰 및 구조변화에 대한 연구가 필수적이다.

6.1. 스판덱스의 미세 상분리

polyurethane은 분자를 구성하는 hard segment와 soft segment들은 상호간에 열역학적 불친화성에 의하여 미세 상분리 현상이 일어나 주로 hard segment들로 이루어진 hard domain과 soft segment들로 구성된 soft domain이 공존하는 불균일 구조를 가진다. 이러한 미세 상분리 현상은 order-disorder 전이온도 이하에서 가능

하며, 온도가 낮아짐에 따라 계속적으로 상분리가 진행되어 상분리 정도를 증가시킨다[7,18,19]. hard segment와 soft segment들의 미세 상분리 구조를 Figure 6에 나타냈다. 이 그림은 무배향 상태의 polyurethane 필름의 미세 상분리 구조이다. 스판텍스는 방사에 의하여 hard segment들이 섬유축 방향으로 어느 정도 배향되어 있고 soft segment들은 무배향 상태의 미세 구조를 형성한다. 스판텍스의 미세 상분리도는 hard segment의 함량, 중합시 사용된 쇠연장제 및 polyol의 종류와 전처리 조건 등에 의하여 영향을 받는다.

Hard Segment의 함량에 따른 내부구조의 변화 : 스판텍스의 내부구조는 hard segment의 함량에 따라 변화한다[1,4,7,20,28]. hard segment의 함량이 증가함에 따라서 스판텍스의 내부구조는 고립된 hard domain에서 상호 연결된 hard domain으로 변화하며, 결과적으로 스판텍스의 물리적 특성이 민감하게 변화한다[7,8,20].

스판텍스의 물리적 특성에 직접적인 영향을 주는 상분리 정도는 유리전이온도를 측정함으로써 예상할 수 있다[7,18,19]. Figure 7은 soft segment의 함량에 따른 soft segment의 유리전이온도이다. polyol의 유리전이온도는 분자량에 따라 약간의 차이는 있으나, 대체로 -80°C 내외이나 이를 사용하여 제조된 스판텍스의 유리전이온도는 polyol의 유리전이온도보다 2~30°C 정도 증가한다. 이로부터 스판텍스는 완전한 미세 상분리된 구조를 형성하는 것이 아니며, hard segment와 soft segment가 부분적으로 혼합되어 있는 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. polyol의 분자량이 감소함에 따라 스판텍스의 유리전이온도가 증가하는 것은 hard segment의 함량이 증

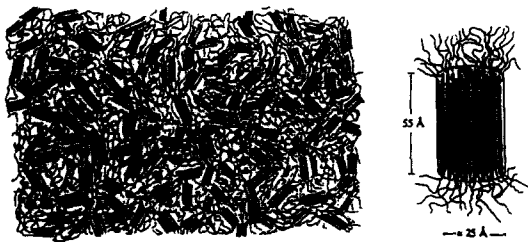


Figure 6. Polyurethane film의 미세 상분리 구조.

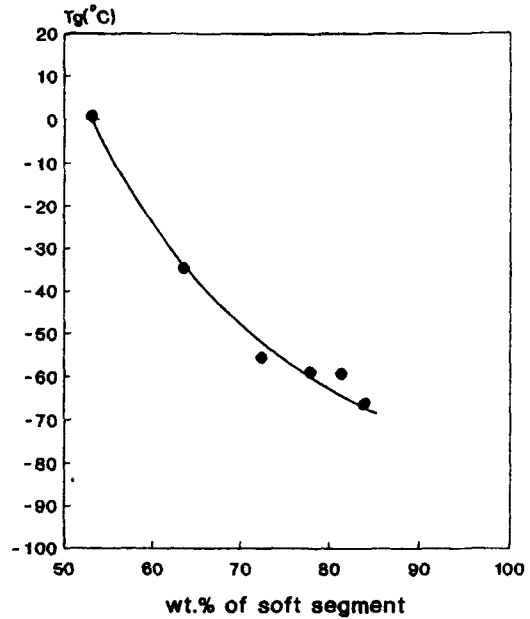


Figure 7. soft segment의 함량에 따른 스판텍스의 유리전이온도의 변화.

가함에 따라 soft domain에 용해된 hard segment의 양이 증가하여 soft segment의 유리전이온도를 높이기 때문이다[1,4,7,18,19,28].

스판텍스의 내부구조는 IR 스펙트럼을 통해서도 관찰이 가능하다. 스판텍스의 스펙트럼을 관찰하면 Figure 8에 나타난 것처럼 우레탄기의 C=O 신축진동 피크는 수소결합을 하지 않고 있는 피크(1730 cm⁻¹)와 수소결합을 이루고 있는 피크(1708 cm⁻¹)로 나누어진다. urea기는 hard segment의 중앙부에 존재하기 때문에 거의 모두

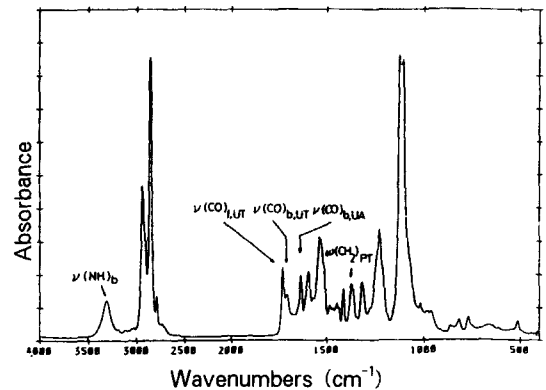


Figure 8. 스판텍스의 IR spectrum.

수소결합을 형성하여 단일 피크로 나타난다. 그러나 urethane기는 수소결합의 여부에 따라 두 개의 피크로 갈라지므로 수소결합된 urethane기의 C=O 피크의 분율로부터 상분리도를 측정할 수 있다[7,8,20].

Figure 9는 polyol의 분자량에 따른 수소결합된 urethane의 C=O기의 분율이다. polyol의 분자량이 감소함에 따라서 수소결합을 이루고 있는 1708 cm^{-1} 의 urethane기 C=O 피크는 증가한다. 이는 hard segment의 함량이 증가함에 따라 고립된 hard domain 구조에서 서로 연결된 hard domain 구조로 변화시키므로 두 상간의 계면이 감소하기 때문이다[7,8,20].

쇄연장제 및 polyol에 따른 내부구조의 변화 : 스판텍스 중합시 사용된 polyol과쇄연장제의 종류에 따라 내부구조 또한 변화한다[1,3,4,10,11, 16]. ether polyol을 사용한 스판텍스의 상분리도는 ester polyol에 비하여 더 높다. ester polyol은 ether기보다 극성이 크고 hard segment의 urethane기의 NH기와 수소 결합을 형성할 수 있어 ether polyol보다 상분리도가 낮다. hard domain과 soft domain으로의 상분리도는 hard segment들 또는 soft segment들간의 응집에너지를 결정하는 상호인력에 의하여 결정된다.

쇄연장제에 의해서도 상분리도가 변하는데,쇄연장제로써 diol을 사용한 것보다 diamine쇄연

장제를 사용한 스판텍스가 높은 상분리도를 나타내고 큰 size의 hard domain을 형성한다. 이는 urea기간의 응집 에너지는 약 15 kcal/mole로서 urethane기의 8.74 kcal/mole에 비하여 약 2배이며, 결과적으로 urea의 분자간 인력이 urethane의 분자간 인력보다 강하기 때문이다. 따라서 diamine쇄연장제를 사용하여 중합한 스판텍스가 보다 더 높은 상분리도를 나타내며 높은 열적안정성을 보인다[1,4,7,32].

열처리에 의한 내부구조의 변화 : 스판텍스의 내부구조는 열처리 조건에 의해 영향을 받는다[1,4,7,18,19,28]. 중합된 스판텍스의 유리전이온도는 순수한 soft segment의 유리전이온도보다 20~30°C 정도 높는데, 이는 soft domain내에 hard segment가 녹아 있기 때문이다. 상분리도는 열처리의 온도와 시간에 의하여 영향을 받는다[16,18,19,28]. Figure 10에 hard segment 37%를 함유한 스판텍스의 열처리 온도와 시간에 따른 유리전이온도의 변화를 측정된 결과를 나타내었다. Figure 10에서 보면 각각의 열처리 온도에 따라서 평형상태에 도달하는 시간은 다르지만 일정 시간이 경과한 후에는 더 이상의 유리전이온도의 변화가 없이 평형상태에 도달하는데, 이는 각각의 온도에서 더 이상의 상분리는 진행되지 않는다는 것을 의미한다. 열처리 온도가 낮을수록 평형 상태에서의 유리전이온도는 낮아진

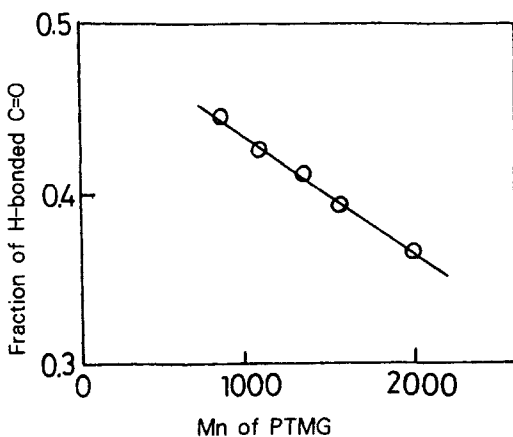


Figure 9. polyol의 분자량에 따른 수소결합된 urethane carbonyl기의 분율.

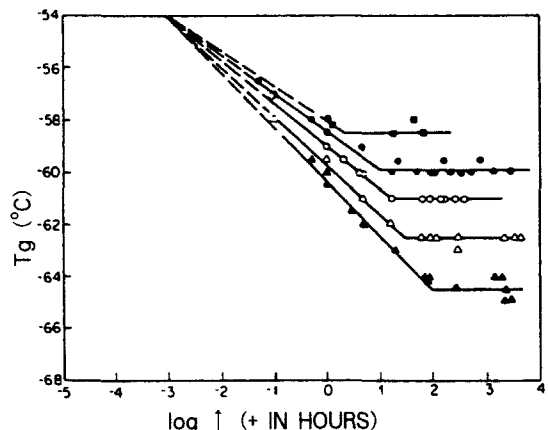


Figure 10. 열처리 온도 및 시간에 따른 스판텍스의 soft segment의 유리전이온도; (■) 120°C, (●) 90°C, (○) 80°C, (▲) 22°C.

다. 이는 열처리 온도가 높을수록 soft domain내에 녹아있는 길이가 짧은 hard segment는 soft domain에 녹아있는 상태로 존재하고 길이가 긴 hard segment들만이 상분리를 일으켜 hard domain을 형성하기 때문에 상분리도는 떨어지게 된다. 반대로 annealing 온도가 낮을수록 길이가 짧은 hard segment들도 상분리되므로 상분리도는 증가하는 것이다.

열처리 온도가 높을수록 평형 상태에 도달하는 시간은 짧아지는데, 이는 열처리 온도가 높을수록 상분리가 가능한 hard segment의 길이는 한정되어 있으며, 분자의 유동성이 커 상분리 속도가 증가하기 때문이다. 반면에 낮은 온도에서의 열처리는 짧은 hard segment들도 상분리되므로 상분리되는 hard segment들의 개수가 증가하며 온도저하에 따른 점도의 증가로 인하여 분자의 확산속도가 감소하여 평형상태에 도달하기까지 긴 시간이 소요된다. 따라서 열처리 시간의 설정은 열처리 온도와 polyurethane의 화학 구조를 고려하여 결정하여야 한다.

Figure 10에서 보면 각 점들을 외삽하면 하나의 점으로 모이는데 이 온도는 -54°C 로 hard segment와 soft segment들이 단일 상으로 되어 있을 때의 유리전이온도이다. 열처리 시간이 증가함에 따라 상분리도도 증가한다. 그림에서 열처리 시간이 경과함에 따라 유리 전이 온도가 감소하는데 이는 바로 미세 상분리가 계속적으로 진행된다는 것을 나타내는 것이다.

6.2. hard domain의 내부구조

hard domain의 규칙성은 스판텍스의 물리적·열적 성질에 영향을 미친다. hard domain의 내부구조는 쇠연장제와 hard segment의 함량과 길이, 열처리 등에 의하여 영향을 받는다. 또한 hard segment들의 길이의 분포도 hard domain의 구조를 결정하는 중요한 인자이다.

쇠연장제에 따른 hard domain의 내부구조의 변화 : hard domain의 내부구조는 스판텍스 중합시 사용된 쇠연장제에 의해 변화된다. diol 쇠연장제를 사용한 스판텍스에 비하여 diamine 쇠연장제를 사용하여 중합된 스판텍스가 높은 상분리

도를 나타내고 견고한 hard domain을 형성한다. urea기는 수소결합을 통한 큰 응집에너지로 인하여 urethane기 보다 견고한 hard domain을 형성한다.

스판텍스 섬유는 일반적으로 nylon, PET, wool 등의 다른 섬유와 함께 사용된다. 따라서 염색, 가공공정 중에 다양한 온도처리가 동반되므로 온도변화에 따른 내부 구조 및 탄성특성의 변화 및 열적안정성에 관한 검토가 필수적이다. 온도에 따른 domain의 구조 변화 및 열에 대한 안정성은 온도를 승온시키며 IR 스펙트럼을 얻음으로써 관찰할 수 있다[21,29-31]. Figure 11에 열에 대한 hard domain의 안정성을 측정된 결과를 나타냈다. 온도가 증가함에 따라 상분리도가 감소하는데, 이는 온도가 증가함에 따라 hard domain내에서 수소결합을 형성하고 있던 hard segment의 수소결합이 깨지면서 soft domain으로 녹아 결국에는 단일상을 이루기 때문이다. diamine 쇠연장제로 중합된 스판텍스가 diol 쇠연장제로 중합된 스판텍스에 비하여 보다 고온에서 단일상을 형성하므로, diamine 쇠연장제를 사용하여 제조된 스판텍스는 열에 대한 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

hard domain의 내부구조는 urethane기 사이의 탄소수에 따라서 변화된다[1,4]. Figure 12는

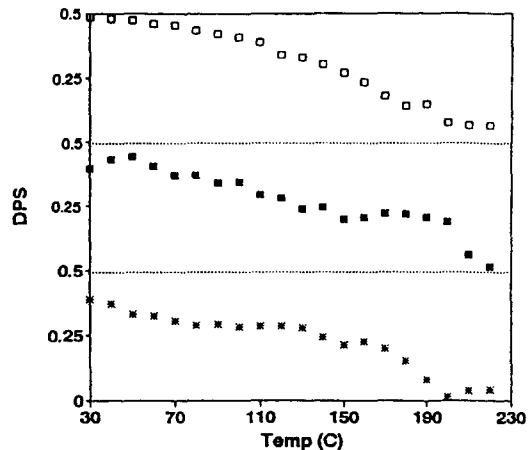


Figure 11. 쇠연장제의 종류에 따른 hard domain의 열안정성. (□) butane diol 쇠연장제, (■) ethylene diamine 쇠연장제, (*) propylene diamine 쇠연장제를 사용하여 중합된 스판텍스.

urethane기 사이의 탄소수에 따른 스판덱스의 용점의 변화를 보이고 있다. 탄소수가 홀수일 경우 분자쇄의 직선성이 떨어지므로 hard domain 내에서 hard segment의 규칙성이 떨어지기 때문이다. pendent의 유무에 따른 용점의 변화도 동일한 이유이다[1,4,10].

hard segment의 길이에 따른 hard domain의 내부구조의 변화 : hard domain의 규칙성은 hard segment의 길이와 열처리에 의하여 주로 결정된다. hard segment의 길이가 길어짐에 따라 hard segment의 미세결정을 형성함으로써 규칙성이 높은 hard domain이 형성된다. Figure 13은 hard segment의 길이에 따른 DSC thermogram의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 hard segment의 길이가 길수록 보다 높은 용융 온도를 나타내고 있는 것으로 보아 hard segment의 길이가 길수록 규칙적이고 안정한 hard domain이 형성됨을 알 수 있다. 현재 생산되고 있는 스판덱스는 평균적으로 하나의 hard segment에 약 2개 정도의 diisocyanate기를 함유하고 있으므로 hard segment의 결정화는 거의 일어나지 않는다.

열처리에 의한 hard domain의 내부구조의 변화 : hard domain의 규칙성은 열처리에 의하여 향상된다. 열처리에 의해 hard domain의 규칙성이 향상됨으로써 hard domain의 안정성이 증가된다. Figure 14는 열처리 온도에 따른 DSC thermogram의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 낮은 온도의 흡열 피크는 점

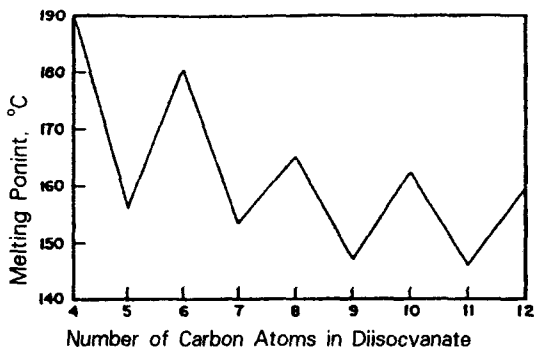


Figure 12. urethane기 사이의 탄소수에 따른 hard domain의 용융온도(aliphatic diisocyanate와 1,4-butanediol로 합성된 스판덱스).

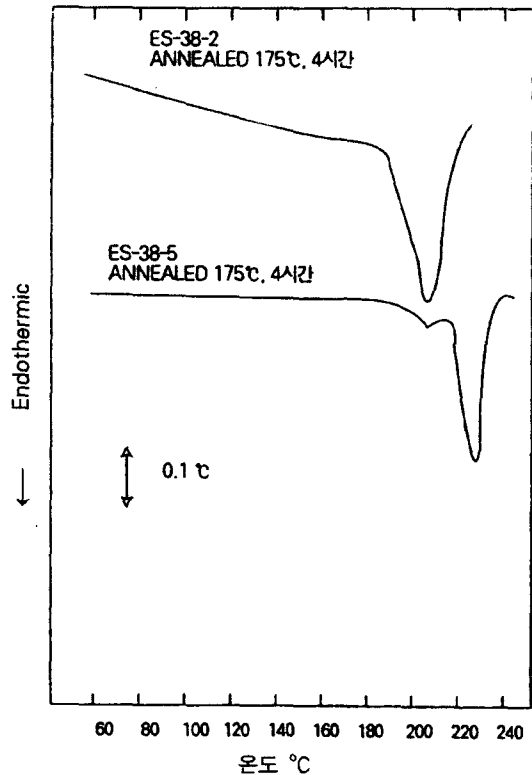


Figure 13. hard segment의 길이에 따른 스판덱스의 DSC 곡선.

차 고온으로 이동하여 가장 고온의 흡열 피크에 병합된다. 흡열 피크가 고온으로 이동함과 동시에 고온에서의 흡열 피크의 면적이 증가하는 것은 hard domain의 형성과 규칙성의 증가가 동시에 일어나는 것을 의미한다[16,18,19,28,31]. 스판덱스의 hard domain도 열처리에 의해 hard domain의 규칙성을 향상시킴으로써 물리적·열적 성질을 향상시킬 수 있다[31].

7. 스판덱스의 배향거동

다른 화학 섬유와는 달리 스판덱스는 두 가지의 성질이 상이한 segment들로 이루어져 있으며 이들 segment들은 서로 다른 domain 구조를 형성하고 있다. 또한 상온에서 hard segment는 유리 상태에 존재하며 soft segment는 고무와 같은 상태로 존재하므로 외부 장력에 대한 배향거동이 상이하다. 즉 동일한 분자 내에 존재하는 두

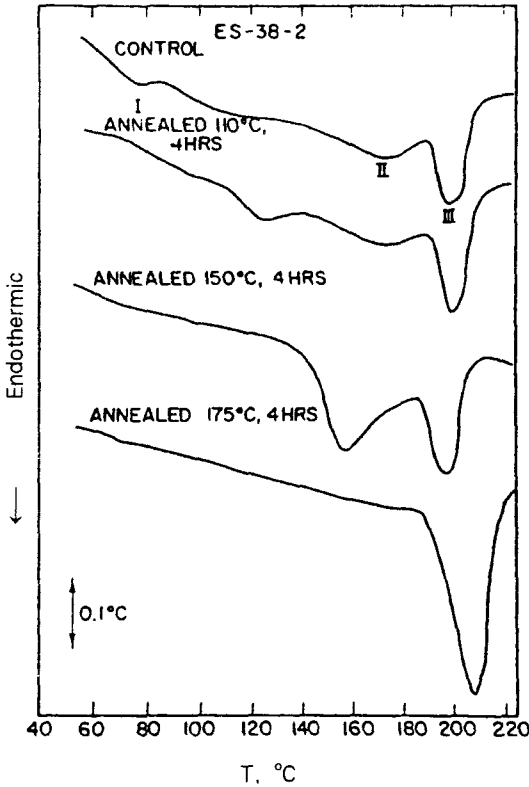


Figure 14. 열처리 온도에 따른 스판텍스의 DSC 곡선.

segment의 배향 거동이 상이하므로, 스판텍스의 탄성 및 탄성회복을 근본적으로 이해하거나 원하는 성질을 나타내는 스판텍스를 설계하기 위하여서는 domain의 변화 및 배향, 분자사슬의 배향 뿐만 아니라 각 segment의 배향 거동을 선별적으로 분석하여야 한다. segment 및 분자쇄 배향거동은 적외선 분광법과 편광 현미경 등을 통하여 관찰할 수 있으며, 전체 domain의 배향 및 변화 거동은 소각 X-선 산란법을 사용하여 분석할 수 있다[7-9,38-46].

7.1. IR dichroism을 이용한 배향거동의 관찰

IR 스펙트럼으로부터 각 segment의 특징적인 흡수띠를 이용하여 연신에 따른 광 이색성을 측정함으로써 각 segment별 배향거동을 알 수 있다[7,8,29,34]. IR 광의 흡광도는 편광된 빛이 연신 방향과 평행하여 고분자쇄내의 전자운동 방향과 일치할 경우 최대를 나타내며 수직일 경우

최소를 나타낸다. 무배향의 고분자는 모든 방향으로의 배향도가 동일하여 수직과 수평으로 편광된 광에 대해 흡광도의 차이를 나타내지 않는다. 이러한 두 방향성을 갖는 IR 광에 대한 흡광도의 차이(dichroic ratio)를 관찰하면 고분자쇄의 배향정도를 관찰할 수 있으며 이로부터 배향함수를 계산할 수 있다.

Figure 15는 1638 cm⁻¹의 urea C=O 피크의 흡수띠를 이용한 신장에 따른 hard segment의 배향거동을 보여주고 있다. 배향의 초기에 hard segment는 shear force에 의해 분자쇄가 신장방향에 대하여 수직으로 역배향을 한 후 겹보기 무배향 상태를 거쳐 신장방향에 대하여 순배향을 한다. hard segment의 결정은 block성을 가지기 때문에 분자쇄 방향으로의 성장은 제한되어 있고 수소결합 방향으로 주로 성장하며 rod상의 라멜라를 형성한다. 배향의 초기에는 이 라멜라의 장축(수소결합 방향)이 우선적으로 신장방향으로 배향을 하며 신장이 진행됨에 따라 라멜라는 파괴되어 재배열함에 따라 순배향을 하게 된다. 이러한 역배향거동은 hard segment의 구조에 의해 변화하는데 응집력이 큰 우레아가 hard segment내에 존재하면 위에서 관찰한 것처럼 상분리가 우수하고 큰 domain이 형성되어 역배향의 정도가 증가한다[7,28,29].

Figure 16과 Figure 17은 각 segment의 신장회복 거동을 보여주고 있다. hard segment는 100% 정도의 저신장 상태에서 신장력을 제거하

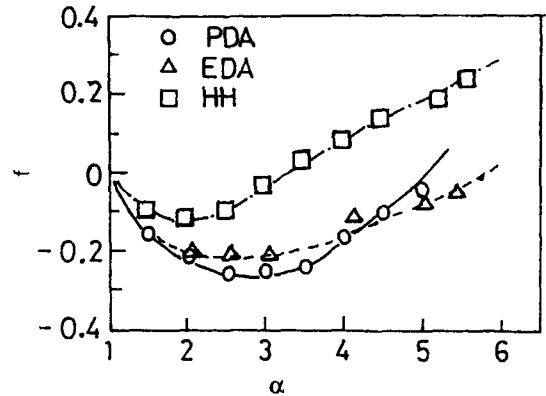


Figure 15. 광이색성에 의한 hard segment의 배향 거동.

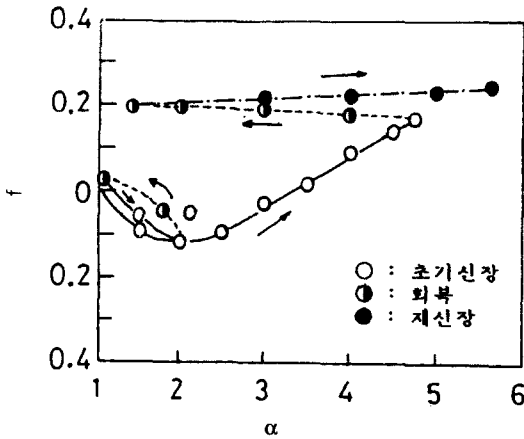


Figure 16. 광이색성에 의한 hard segment의 신장회복 거동.

면 원래의 상태로 되돌아오지만 그 이상의 신장에서는 hard segment 라멜라들이 파괴되고 신장력을 제거하여도 원래 상태로 되돌아오지 않는다. 반면 soft segment는 엔트로피적 탄성에 의해 원래의 상태로 회복을 하게 된다. 스판덱스의 hysteresis 거동은 바로 hard segment의 hysteresis 거동에 의한 것으로 hard segment의 함량이 증가할수록 hysteresis는 커지고 탄성 회복률은 저하되는 원인이다. 앞에서 나타낸 것과 같이 적외선 분광법을 통하여 분자를 형성하는 여러 segment의 배향 거동을 선별적으로 관찰할 수 있으며, 배향 함수의 변화거동으로부터 외부장력에 대한 domain의 안정성에 관한 정보를 얻을 수 있다. 따라서 적외선 분광법은 스판덱스의 탄성 및 탄성회복의 연구에 긴요하게 사용된다.

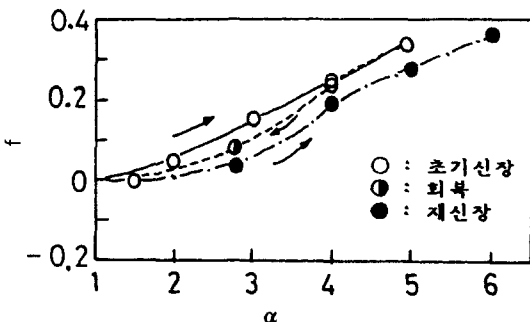


Figure 17. 광이색성에 의한 soft segment의 신장회복 거동.

7.2. 편광 현미경을 이용한 배향거동의 관찰

섬유의 배향정도는 적외선 이색성 원리를 이용한 방법 외에 편광현미경을 사용하여 복굴절률을 측정함으로써 관찰할 수 있다. 복굴절률에 의한 배향도의 관찰은 적외선 이색성 원리와 달리 섬유 전체의 배향도를 알 수 있으며 각 segment의 배향도와 비교함으로써 여러 가지 정보를 얻을 수 있다[37].

7.3. 소각 X-선 산란법을 이용한 domain 배향 거동 및 구조 관찰

스판덱스에 외부 장력이 작용하여 연신 및 회복이 일어나면 domain의 배향 및 구조의 변화가 일어난다. 특히 domain의 구조적 변화는 스판덱스의 탄성회복력을 직접적으로 결정하는 중요한 인자이므로 탄성회복력을 제어하기 위하여서는 domain의 변화거동을 관찰하는 것이 필수적이다. 소각 X-선 산란법(SAXS)을 사용하면 domain의 구조 및 계면구조 그리고 온도에 따른 domain의 order-disorder 전이과정을 관찰할 수 있으며 외부 장력에 대한 domain의 배향거동을 분석할 수 있다. SAXS에 의한 구조 분석은 시료로부터 산란되는 X-선을 이용하여 산란 X-선의 세기는 두 domain간의 전자밀도차의 제곱에 비례한다. 즉 스판덱스와 같이 hard domain과 soft domain간의 전자밀도의 차이가 크지 않은 경우는 산란되는 X-선의 세기가 크지 않아 일반적인 SAXS 장치의 응용이 거의 불가능하며, 강력한 X-선을 제공하는 방사광 가속장치가 필수적이다. 최근 국내에서도 포항 방사광 가속기 연구소에서 synchrotron 장치를 건설하여 고분자 재료의 분석에 응용할 수 있는 SAXS 장치를 운용하므로 스판덱스의 domain 구조분석을 통한 탄성회복 및 domain 구조 형성과정의 연구에 매우 유용하게 사용될 수 있다[46].

8. 스판덱스 생산국 및 전망

polyurethane 탄성섬유인 스판덱스의 세계 연간 생산능력은 정확하게 밝혀져 있지는 않으나 약 80,000여톤으로 추정되고 있다. 이 중 50% 이

상을 다국적 기업인 Du Pont사가 생산하고 있다. 우리 나라도 태광산업을 비롯하여 동국합섬, 효성 T&C, 제일합섬, 고려합섬 등에서 스판덱스를 생산 또는 생산계획을 추진하고 있으며 생산 능력은 약 15,000톤 이상이다.

최근 들어 스판덱스의 시장이 급격하게 팽창하고 있으며 이와 같은 수요의 증가는 당분간 지속할 것으로 예측됨에 따라, 세계 각국에서는 스판덱스 생산 시설의 증설 계획을 추진중이다. 미국에서도 Du Pont 외에도 Globe사와 Mills사가 생산하고 있으며, Du Pont사는 중국에 생산 설비를 건설중이며, 싱가포르 공장의 생산능력을 배로 하기 위한 증설을 계획하고 있다. 일본에서도 東洋紡과 旭化成이 스판덱스의 증설에 착수하여 9월부터 가동에 들어갈 예정이다. 또한 Toray · Du Pont사와 Kanebo 합섬도 증설할 계획을 갖고 있어 스판덱스의 수요 확대에 대응한 스판덱스 생산업체의 증설이 계속될 것으로 전망되고 있으며, 국내의 스판덱스 업체들도 스판덱스 생산량을 앞다투어 증설하고 있다.

제조 각사의 설비투자비, 인건비 등을 알 수 없어 제조원가를 정확하게 알기 어려우나, 단순히 원료비와 제품가격만을 비교해 보면 스판덱스의 부가가치는 nylon에 비해 훨씬 높을 것으로 추정된다. 단위생산량당 소요토지 면적, 인건비 등을 고려할 때 현재 합섬섬유 중 가장 부가가치가 높은 섬유로 알려져 있다. 스판덱스의 생산은 다른 합섬섬유와 비교하면, 양적인 측면에서 nylon에 대하여 6% 정도로 미미하나 원사 kg당 가격이 nylon에 비하여 6배 정도로 금액적인 측면에서 보면 nylon의 약 40% 정도이다.

최근에는 스트레치 직물이 패션의류 소재로 각광받으면서 스판덱스의 원사가격이 상승하고 있다. 스판덱스의 원사가격은 PET 스판용으로 주로 사용되는 70D, 40D, 30D가 kg당 각각 22달러, 23달러50센트, 27달러이며, 20D는 34달러 선으로 거래되고 있다. 스판덱스 원사의 부족으로 인하여 국내의 스판덱스 생산업체들은 증설 계획을 추진중이거나 본격 생산에 들어갔다. 태광산업은 증설분 월 120톤 정도가 지난 6월 본격 생산에 들어갔고 동국합섬도 9월말을 전후해 월

산 450톤 정도의 증설분이 본격 생산에 들어갈 계획으로 스판덱스는 당분간 전망이 좋은 섬유 산업 분야를 유지할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", 1962.
2. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book" ICI Polyurethane, 1987.
3. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers" Elsevier Science, New York, 1992.
4. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, 1994.
5. J. C. West and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Sym.*, **60**, 127(1977).
6. J. Blackwell, J. R. Quay, and M. R. Nagarajan, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **22**, 1247(1984).
7. J. H. Saunders and S. L. Cooper, *Macromol.*, **6**, 48(1973).
8. G. M. Ester, R. N. Seymour, and S. L. Cooper, *Macromol.*, **4**, 452(1971).
9. R. W. Seymour, A. E. Allegrezza, Jr., and S. L. Cooper, *Macromol.*, **6**, 896(1973).
10. P. A. Gunatillake, G. F. Meijs, and E. Rizzardo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 199(1993).
11. M. E. Kazmierczak, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 2173(1989).
12. L. H. Peebles, *Macromol.*, **9**, 58(1976).
13. L. H. Peebles, *Macromol.*, **7**, 872(1974).
14. A. Sebenik, U. Osredkar, and I. Vizovišek, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A23**(3), 369(1986).
15. I. C. Kogon, *J. Org. Chem.*, **26**, 3004(1961).
16. P. A. Gunatillake, G. I. Meijs, E. Rizzardo, R. C. Chatelier, S. T. McCarthy, and K. Schindhelm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 319(1992).
17. T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart, D. A. Bluemke, and S. L. Cooper, *Polymer*, **22**, 1428(1981).
18. T. K. Kewi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2892(1982).
19. K. K. Chee and R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2529(1984).
20. J. A. Miller, S. B. Lin, K. S. Hwang, K. S. Wu, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, *Macromol.*, **18**, 32(1985).
21. C. P. Christenson, M. A. Harthcock, M. D. Meadows, H. S. Spell, W. L. Howard, R. E. Guerra, and R. B. Turner, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **24**, 1401(1986).

22. H. N. Ng, A. E. Allegrezza, R. W. Seymour, and S. L. Cooper, *Polymer*, **14**, 255(1973).
23. M. F. Rubner, *Macromol.*, **19**, 2114(1986).
24. B. Erman and T. Haliloglu, *Macromol.*, **24**, 901 (1991).
25. J. H. Nobsbm and D. I. Bower, *Polymer*, **19**, 1100(1978).
26. D. I. Bower, *J. Polym. Sci., Phys.*, **19**, 93(1981).
27. S. Nomura and H. Kawai, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 479(1967).
28. W. Hu and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 437(1994).
29. V. V. Zharkov, A. G. Strikovskiy, and T. E. Verteletskaya, *Polymer*, **34**, 938(1993).
30. G. A. Senich and W. J. Macknight, *Macromol.*, **13**, 106(1980).
31. I. Goodman, "Develpments in Block Copolymers", Applied Science Publishers, London and New York, 1985.
32. H. K. Lee and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 851(1993).
33. D. J. Skrovanek, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromol.*, **19**, 699(1986).
34. R. M. Briber and E. L. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **23**, 1915(1985).
35. R. M. Briber and E. L. Thomas, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B22**, 509(1983).
36. H. S. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 8(1991).
37. K. J. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **21**, 59(1984).
38. H. S. Lee, T. K. Wang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **20**, 2089(1987).
39. H. S. Lee, Y. K. Wang, W. J. MacKnight, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **21**, 270(1988).
40. H. S. Lee and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 1100(1989).
41. H. S. Lee, N. W. Lee, K. H. Paik, and D. W. Ihm, *Macromolecules*, **27**, 4364(1994).
42. H. S. Lee and S. L. Hsu, *J. Polymer Sci., Physics*, **32**, 2085(1994).
43. H. S. Lee, J. H. Ko, K. S. Song, and K. H. Choi, *J. Polymer Sci., Physics*, in press (1997).
44. H. S. Lee, N. W. Lee, and D. W. Ihm, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 41(1993).
45. B. S. Seo, H. S. Lee, and M. J. Jin, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 148(1997).
46. S. R. Yoo, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer (Korea)*, **21**, 467(1997).