

21C 신소재-PTT 섬유

김정철[†] · 오태환¹ · 현정훈¹

1. 서 론

국내 섬유산업은 그 수출이 2001년말 현재 연간 약 130억불로, 국내 총수출의 8.5%를 차지하는 중요한 산업으로 자리잡고 있다[1]. 하지만 동남아시아, 중국 등 후발 개도국에 비해 인건비가 높고 이에 상응하는 생산 효율 및 기술수준의 미흡 등으로 제품 경쟁력이 높지 않아, 경쟁력은 시간이 지날수록 악화되리라는 것이 일반적인 예측이다. 우리의 섬유산업이 제품경쟁력을 갖추기 위한 과제로서는 디자인 및 봉제 기술개발, 제작 염 가공 기술의 향상과 함께 새로운 섬유소재의 개발이 꼽히고 있는데, 소재 개발은 PET가 주종을 이루는 우리의 합성섬유 생산 구조상 절실히 필요한 과제라 할 수 있다.

PET 섬유는 국내 합성섬유 생산량의 80% 가량을 점하고 있는데, 최근 PET의 원료 및 섬유 제조 기술이 보편화되면서 국내뿐 아니라 대만, 중국 및 동남아시아 국가들 전체에 걸쳐 PET 섬유의 신, 증설에 의한 공급 증가로 채산성이 극도로 악화되고 말았다. 다음에 설명하고자 하는 PTT 섬유는 1950년 PET가 상업화된 이래 가장 주목을 받는 합성섬유종 하나로, 제조 방법이 기존의 PET와 유사하나 독특한 물성으로 인하여 시장성이 클 것으로 예상되고 있다. Huvis의 전신인 SK케미칼이 미국의 Shell과 공동으로 1998년 세계에서 처음으로 상업화에 성공한 PTT 섬유[2,3]는 기존 nylon이나 PBT(polybutylene terephthalate) 섬유보다 신축성이 우수하고 touch가 부드럽고 100~110 °C에서 염색

이 가능한 것으로 확인되어 새로운 영역의 의류용 섬유소재로 기대되고 있다.

본고에서는 PTT 섬유의 개발역사 및 새로운 특성을 가진 섬유로서의 미래에 대하여 살펴 보고자 한다.

2. PTT 개발 역사

2.1. PTT의 출현

PTT(polytrimethylene terephthalate) 섬유가 새로운 섬유라고 불리고 있지만, 사실 PTT 자체는 새로운 물질이 아니다. 1941년 영국 Calico Printing Ink의 Whinfield와 Dicson의 PET에 대한 특허[4]에 PBT와 함께 PTT에 대하여서도 언급되어 있으니 PET만큼 오래된 물질이라고 할 수 있다. 다만, PET와 달리 PTT는 주원료인 PDO(1,3-propanediol)의 높은 가격 때문에 1996년 미국 Shell의 대량생산 기술이 확립될 때 까지 상업화가 지연되었다[5]. PTT는 TPA(terephthalic acid)나 DMT(dimethyl terephthalate)와 PDO를 축중합(polycondensation)한 물질로서 PET와 중합방법뿐 아니라 그 화학적 구조가 매우 유사하다. 그러나 이런 제법상 또는 화학적 구조상의 유사성과는 달리, PTT는 기계적, 열적 성질, 또는 내약품성에 있어 기존의 PET 또는 PBT와 많은 차이를 나타내며, 섬유로 만들었을 경우 중요한 성질들인 신축성, 촉감, 알칼리 감량성, 염색성 등에서 기존 합성섬유와는 다른 독특한 성질을 나타낸다. Figure 1은 PTT 및 PET의 화학적 구조를 비교한 것이다.

PTT-New Fibers in 21C/Jeong-Cheol Kim[†], Tae-Hwan Oh¹, and Jung-Hoon Hyun¹

(주)Huvis 연구소 수석연구원, (440-300) 경기도 수원시 장안구 정자동 600, Phone: 031)259-4270, Fax: 031)254-8896, e-mail: jckim@huvis.com

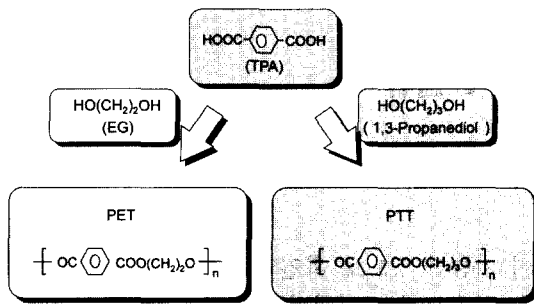


Figure 1. PET와 유사한 PTT의 화학구조.

2.2. PTT의 제조 및 기술

PTT는 앞서의 언급과 같이 DMT 또는 TPA와 PDO를 반응시켜 중합을 하는데, 같은 aromatic polyester인 PET와 반응원리와 반응설비가 매우 유사하다. DMT를 사용하는 경우, 촉매하에서 PDO와 ester interchange 공정을 통해 메탄올을 유출시켜 올리고머를 합성한 후 고온, 진공상태 하의 축중합 공정에서 PDO를 뽑아내며 원하는 중합도의 PTT를 제조한다. TPA에 의한 중합시 PET 경우와는 달리 esterification 공정에 Ti 촉매가 효과적인 것으로 알려져 있으며, polymerization 공정에서는 Sb compound와 함께 Ti 촉매가 쓰인다. 축중합 공정중 cyclic dimer로 이루어진 oligomer가 다량 발생하는데, 발생된 oligomer는 이어지는 원사 제조공정에 나쁜 영향을 미칠 수 있으므로 이의 제거 기술이 중요한 것으로 알려져 있다[6]. 중합방법에 따라 여러 가지 촉매가 보고되어 있는데, 아래 Table 1은 이것들을 정리한 내용이다.

PTT 중합은 약간의 설비보완만 갖추면 기존 PET 중합 설비에 의하여서도 가능한 것으로 알

Table 1. Acid type에 따른 중합조건[7]

Type of acid		DMT	TPA
Catalyst	EI/ES	Ti, Zn, Ge, Co, Sn	Ti
	PA	Ti, Sb, Sn	Ti, Sb, Mg, Sn
Reaction temperature (°C)	EI/ES	140~220	200~250
	PA	255~265	260~265

려져 있고, licensing에 의한 설비 및 기술제공도 2001년말 현재 Zimmer 및 DuPont과 같은 회사로부터 받을 수 있다. 기술을 살펴보면, PET 중합 설비 maker로 유명한 Zimmer는 97년부터 미국의 Shell과 협력하여 TPA를 사용하는 연속중합 기술을 개발하였고, DuPont은 기존 PET 제조 기술 및 설비를 이용하여 DMT를 사용하는 연속중합 기술을 개발하였다. 이와는 별개로, Shell은 1991년 Good Year로 부터 인수한 PET 중합기술을 근거로 TPA를 사용하는 batch 중합 기술을 개발하여 licensing을 제공하고 있다. 이 기술은 batch 중합에 의해 다소 낮은 중합도의 PTT를 생산한 후, 고상중합(solid state polymerization)에 의하여 목표 IV(intrinsic viscosity) resin을 만드는 것으로 알려져 있다. 고상중합은 일반적인 PET 경우와 마찬가지로 PTT의 용점보다 20~40 °C 낮은 온도에서 질소 기류하 또는 고진공하에서 가능한 것으로 알려져 있다. 중합시 발생하는 acrolein이라는 유독 가스의 발생억제와 제거기술이 중합의 주요기술로 알려져 있다.

Table 2는 각 licensing 기술의 장단점을 정리한 것이다.

Table 2. 현재 중합 licensing이 제공 되는 회사 및 기술의 장/단점

기술제공 회사	기술내용	장/ 단점
Zimmer	TPA를 사용하는 연속중합 공정	- 낮은 생산 원가 - 높은 설비 비용
Shell	TPA를 사용하는 배치중합 공정	- 기존 PET batch 설비 이용가능 - 고상중합 설비 필요
DuPont	DMT를 사용하는 연속중합 공정	- 낮은 생산온도에 의한 polymer 안정 - 높은 생산 비용

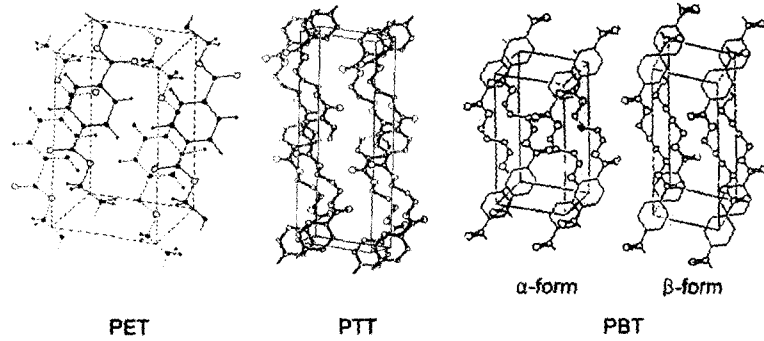


Figure 2. PET, PBT와는 달리 나선구조를 갖는 PTT.

2.3. PTT의 특성

PTT의 신축성이 뛰어난 이유 : PTT의 일반적인 물성이나 열적 특성은 그 화학적 구조에서 보는 바와 같이 PET와 PBT의 중간성격을 가지지만 신장탄성률은 PBT보다 뛰어나다. 뛰어난 신장탄성률은 화학구조내 diol중 methylene unit의 입체적인 3차원 구조[8]에서 유래되는 것으로 알려져 있다. 즉 PET나 PBT는 메틸렌기가 평면적인 지그재그 구조를 가지는데 반하여 PTT는 3차원적 스프링 구조를 갖기 때문에 신장 및 신장회복에 뛰어난 성능을 보인다는 것이다. Figure 2에서 나타낸 결정구조로 PTT와 PET 및 PTT의 차이점을 설명하자면, PET와 PBT는 결정의 c방향의 길이와 사슬이 완전히 퍼진 길이가 거의 같은 (PET 98%, PBT 88%(α 형), 96%(β 형)) 반면 PTT의 경우는 구조내 메틸렌기의 monomer와 monomer가 약 60° 정도로 각도를 가진 나선형 구조가 되어, 결정의 c 방향의 길이가 사슬이 완전히 퍼진 길이의 75%에 불과하다. 이러한 이유로 PTT는 신장을 시키면 마치 스프링이 늘어나는 것처럼 결정의 bond angle rotation과 bond angle이 변하면서 늘어나게 된다[9]. Ward와 Wilding은 연구 결과 발표를 통해 홀수의 메틸렌기를 가진 PTT가 짝수의 메틸렌기를 가진 PET나 PBT에 비해 탄성회복률이 뛰어나며 이 세가지 폴리에스테르의 신축성을 높은 순서대로 나열하면 $PTT > PBT > PET$ 의 순서가 된다고 하였다[9]. X-ray에 의한 PTT 신장특성 연구 결과는 신장 초기에 늘어난 길이가 결정부의 늘어난 길이와

같은데 이러한 결과는 PET나 PBT에서는 관찰되지 않는 현상이다[10]. PTT의 뛰어난 신축성은 이러한 결정구조의 독특한 초기 신장 특성에 의해 부여되는 것으로 알려져 있다.

주의를 요하는 열적성질 : PTT는 용점이 227°C 이고 유리전이 온도가 45°C 로 열적 성질이 대략 PET와 PBT사이에 있다. 섬유산업에 종사하는 기술자들은 PET나 nylon 6의 열적 특성과 비교하면 유용한데, DSC 결과에 의한 PTT의 열적성질은 PET보다는 오히려 nylon 6에 유사하다. 특히 PTT는 결정화 속도가 PET나 nylon 6보다 빠르고 유리전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_c) 사이가 좁아 섬유로 제조할 때 세심한 온도 조절을 요한다. 즉 process window가 작아 제품불량이 날 확률이 높다. Figure 3은 PTT의 DSC curve를 PET 및 나일론과 비교한 것이다.

PTT melt의 rheological property는 IV에 따라 달라지며, 현재 시중에서 구입할 수 있는 PTT의 IV는 S사의 0.92와 D사의 1.05 두가지다. 일반 섬유용 PET($IV=0.64$)와 비교할 경우, 동일한 온

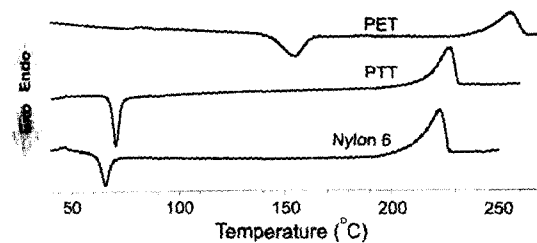


Figure 3. PET, PTT, nylon 6의 DSC curve 비교.

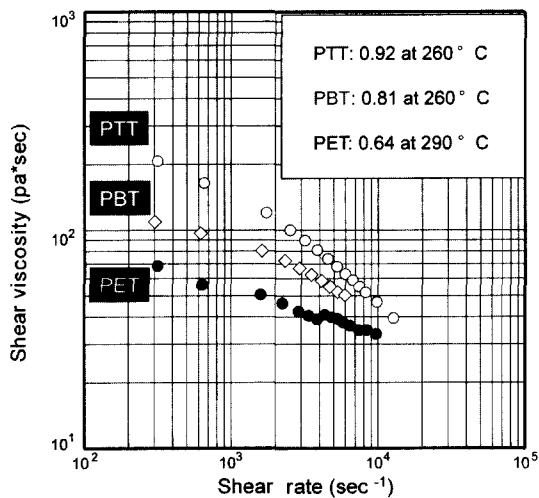


Figure 4. PTT, PBT, PET의 shear viscosity.

도에서는 shear rate에 따른 melt viscosity가 PET보다 낮지만 통상 melt process 온도인 용융 온도보다 20 °C 정도 높은 온도에서는 오히려 PET보다 높다. 또한 melt 공정에서 고려해야 할 점이 열안정성인데, PTT가 PET에 비해 열안정성이 많이 떨어져 낮은 온도에서도 급격한 IV drop이 일어나는 것으로 알려져 있어[11], Extruder, pack assembly 및 spinneret design시 이에 대한 고려가 필요하다. Figure 4는 PTT, PET 및 나일론의 shear viscosity를 나타낸 것이다.

3. PDO 상업화 현황

1941년 PTT의 중합방법이 알려진 이후 80년대 까지 Hoechst, Union Carbide, Shell, DuPont 등 많은 세계적인 화학회사들이 원료인 PDO 제조 기술개발을 위해 많은 노력을 해왔다. Shell이 1960년대 acrolein을 starting material로 하는 공법으로 상업화를 시도하였는데 이후 이 기술은 1972년 독일의 Degussa에 이전 되었다. Degussa는 생산하는 농약의 부산물인 acrolein을 원료로 90년대 중반까지 PDO를 상업적으로 생산하는 유일한 업체가 되었다. 그러나 비싼 제조 공법 때문에 PDO 가격은 90년대 중반까지도 EG의 10 배에 달하였고 일반 섬유나 필름보다는 제약 등

특수 화학분야의 원료로 사용되었다. 1995년 Shell은 Syn Gas(CO+H₂)를 이용하여 ethylene oxide로 부터 PDO를 생산하는 새로운 공법을 개발하게 되었는데 이로 인해 PDO의 생산가격은 EG의 2배 정도로 낮아지게 되었다. 이러한 가격 인하는 PTT 수지 및 섬유로 용도 확대를 가능하게 하였고, 99년 11월 Shell은 미국 Louisiana의 Gaismar에 있던 연간 3,200톤 규모의 PDO 생산 설비를 연간 72,000톤으로 증설하게 된다.

한편 1930년대부터 소위 3대 합성인 나일론, 아크릴, 폴리에스테르를 상업화시킨 세계 최대의 합성섬유 제조업체인 미국의 DuPont도 PTT의 가능성에 기초하여 90년대 초부터 박테리아를 이용하여 전분으로부터 PDO를 합성하는 bio-process 연구를 진행하여 왔다[12]. 원활한 PTT 사업의 진행을 위해 1997년 7월 Degussa로부터 PDO technology를 매입한 DuPont은 1998년 독일 Wessling에 연간 9,000톤 규모의 acrolein을 원료로 사용하는 PDO 제조 공장을 지었다. 이와 동시에 박테리아를 이용한 PDO 생산방법 개발에도 박차를 가하는데 1999년 Eastman Chemical과 Cultor의 합작회사로 발효전문 회사인 Genecor와 함께 옥수수의 전분을 원료로 하는 PDO의 상업화 개발에 들어갔다[13]. 현재 Genecor 이외에도 영국의 Tate & Lyle사와도 공동으로 유사한 연구를 진행하는 것으로 알려져 있다. 초기 발표된 계획에 의하면 2003년도에는 효소에 의한 PDO가 상업생산이 될 예정이고 PDO의 생산가격도 EO에 의한 Shell 공법보다 30%이상 저렴할 것이라고 말하고 있다. Figure 5는 현재 상업

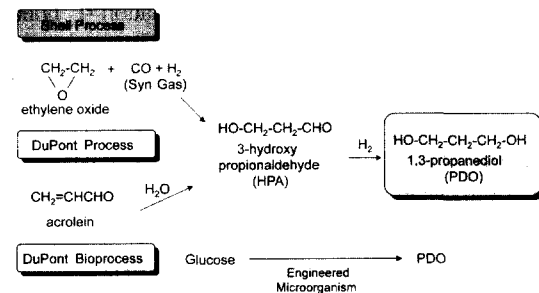


Figure 5. PDO 생산 방법에 따른 chemical route.

Table 3. PDO 생산 능력 및 제조 회사

제조회사	Shell	DuPont	
공정	EO 공법	acrolein 공법	Bio-process
Capacity (Ton/년)	75,000 ton/년	9,000 ton/년	2003년 상업화
비고	Gaismar, La	Wessling, Germany	Genecor와 공동개발

화되어 있는 PDO 제조 공법 2가지와 박테리아를 이용하는 새로운 PDO 제조 방법에 대한 간략한 설명이다.

Shell과 DuPont이외에 현재 EG나 BDO(butane diol)를 생산하거나 기술을 갖고 있는 화학회사들과 bio-process 기술을 갖고 있는 Unilever나 Henkel과 같은 회사에서 별도로 PDO의 상업화 기술 개발을 진행하는 것으로 보이나 상세한 내용은 알려지고 있지 않다. Table 3은 현재 PDO의 생산현황을 정리한 것이다.

4. PTT 섬유의 제조

4.1. PTT 섬유의 상업화 역사

PTT를 섬유화시켜 특성을 알아보는 논문들은 70년대 초부터 나오기 시작하였지만, 합성섬유 회사에 의해 섬유제법 및 섬유특성에 대하여 실제로 연구가 이루어진 것은 1970년 중반인 것으로 판단이 된다. 76년부터 88년까지 일본의 Teijin에 의해 처음으로 섬유화에 대한 특허가 십여편 등록이 되었다[14]. 이기간 동안 Teijin은 섬유제조 기술 및 용도개발에 대하여 집중적으로 많은 연구를 하였으나 높은 제조 원가를 극복할만한 용도를 찾지 못하여 상업화를 중단한 것으로 판단된다. 이후 주목할 만한 PTT 섬유에 대한 연구가 없다가, 1995년 미국의 Shell이 PTT의 원료인 PDO의 가격을 EG 가격의 2배 수준으로 제조할 수 있는 공법을 개발하면서 다시 시작이 된다.

1997년 7월 Shell과 SK 케미칼은 의류용 PTT 섬유 개발을 위한 공동연구를 2000년 7월까지 3년 예정으로 시작을 하게 되었다. 1998년 11월 Shell과 SK 케미칼은 공동연구의 결과로 일부 품종에 대한 상업화 생산 개시를 싱가포르에서 열린 "The World Fibers and Feedstocks Confer-

ence"에서 발표하였다. SK 케미칼은 1999년 6월 프랑스 파리에서 열린 ITMA에서 Shell, KoSa와 함께 PTT 섬유(브랜드명 Espol)로 만든 편물과 직물들을 소개하기도 하였다.

이와는 별도로 일본의 Asahi Kasei가 Shell의 PTT polymer(상품명 Corterra) 사용하여 PTT 섬유의 개발연구를 진행하였는데, 1999년 Asahi Kasei는 자사의 PTT 섬유의 브랜드명을 "Solo"로 정하고 이를 이용한 knit shirt 등 일부 상품을 시장에 내놓았다. 미국의 KoSa 역시 98년경부터 개발을 시작하고, PTT 사업을 위하여 별도의 조직[15]을 만드는 등 사업화를 진행하였으나 PTT 섬유의 생산효율이 떨어지고 용도개발이 미진하여 현재는 상업화 활동이 거의 없는 상태이다. 이외에도 대만의 Hualon, 스페인의 CdP, 프랑스의 Setila, 한국의 삼양사, 한국합섬 등이 PTT 섬유의 상업화를 시도하였으나, 여러가지 이유로 상품을 시장에 내지는 못하였다.

의류용 섬유이외에 카펫용으로 전개하려는 노력도 진행이 되었는데 미국의 Shaw Industry와 한국의 효성이 여기에 속한다. Shaw는 2000년 미국에 PTT 섬유로 만든 카펫을 선보였고 한국의 효성은 2001년 일본에서 PTT 카펫의 road show를 벌여 호평을 받았다.

4.2. DuPont의 PTT 시장 진입

1998년 DuPont이 Degussa의 기술로 PDO 공장을 독일에 지으면서 DuPont은 PTT 섬유를 생산할 수 있는 몇 개의 회사에 PTT resin을 공급하기 시작하였다. 일본의 Toray, Teijin, 한국의 새한, 삼양사(Huvis로 원사사업 이관), 대만의 Far Eastern, 영국의 DuPontSa 등이 DuPont의 PTT resin을 공급받았다. Shell에 비해 뒤늦게 PTT polymer 시장에 뛰어들었지만, DuPont은 옥수수

Table 4. Asahi-Teijin J/V 내용[17]

항 목	내 용	비 고
회사명	Solotex	창사 예정일: 5월 중순
본사	Osaka, Japan	Asahi Osaka 본사 내 위치
자본금	Paid - in Capital : 2억5천만엔 Capital Reserved: 2억 5천만엔	지분: Asahi와 Teijin이 50:50 투자
사업영역	1. PTT fiber의 생산 및 판매 2. 섬유용 PTT resin의 생산 및 판매	장섬유, 단섬유, DTY, mono filament Marketing, production, R&D 기능 소유
사업지역	전세계	사업 개시예정일: 6월 1일 초기 종업원 20명으로 출발
예상매출	2002년 : 10억엔 2006년 : 100억엔	

전분을 사용하여 PDO를 생산할 수 있는 기술을 가지고 있고, 이 기술에 의한 PDO의 제조원가가 기존 EO에 의한 PDO의 제조원가 보다 30%이상 저렴하다는데에 장점이 있다. 이 경우 PTT 섬유는 원가가 나일론보다 저렴하게 되어 급격한 대중화가 예상이 되는데, 2003년 이 제조기술이 상업화되는 것으로 알려져 있다.

bio-process는 옥수수 전분을 원료로 하여 유전공학적으로 변형된 효소를 이용한 일종의 발효과정을 거치면서 PDO를 생산하도록 하는 것이다. 일반적으로 bio-process를 통한 화학제품의 제조는 정제과정에 많은 비용이 들기 때문에 많은 전문가들이 DuPont의 bio-process를 통한 PDO 제조 가격에 대하여 반신반의하는 의사를 표명하고 있는 상황이어서 DuPont의 2003년 bio-process의 상업화는 좀더 기다려 판단해야 할 것으로 보인다.

4.3. 발 빠르게 움직이는 일본 업체들

앞에서 언급한 것처럼, 70년대 일본의 Teijin에 의해 처음으로 PTT 섬유에 대한 연구가 있다가 용도에 대한 가격이 맞지 않아 개발이 중단되었다. 98년도부터 일본의 Asahi Kasei가 생산기술 개발 및 용도개발에 많은 노력을 하며 Solo라는 브랜드로 99년부터 상품을 내기 시작하면서, Toray 및 Teijin에서도 원사제조 기술 및 상품개발에 박차를 가하기 시작하였다. 2001년 4월 현재 Asahi에서 PTT 섬유 관련하여 낸 특허가 모

두 120개, Toray가 78개, Toyobo가 43개, 기타 Teijin Unitika 등이 66개로 전체가 307개에 이르는데, 대부분이 98년 이후 출원된 특허들이다. 일본 화학제조회사들의 특허는 국내 합성회사들이 출원한 10~20개에 비해 월등히 많아 차후 일본을 포함한 해외뿐 아니라 국내에서도 PTT 섬유에 대한 권리분쟁의 소지가 될 수 있다는 점에서 주의가 필요하다.

2002년 4월 10일자로 Asahi Kasei와 Teijin이 PTT 섬유를 전문으로 생산하는 50:50 joint venture 설립을 발표[16]한 것은 일본섬유업체의 역사로 볼 때 대단히 예외적인 일이다. Asahi와 Teijin이 각2억5천만엔을 투자하여 “Solotex”라는 PTT 수지 및 섬유 제조회사를 5월 중순 예정으로 설립한 것이다. 원재료인 PDO는 미국 Shell에서 공급받는 것으로 추정이 되며, 2006년 100억 엔 매출을 목표로 하고 있다. 이 경우 PTT 관련 양사 특허가 합하여 200건을 넘는 것으로 추정이 되며 타사에서 PTT 섬유를 사업화하는데 상당한 영향을 줄 것으로 판단이 된다. Table 4는 발표된 J/V의 사업 요약이다.

4.4. PTT 섬유 생산 업체 및 원료의 수급관계

PTT 섬유 생산은 아직은 초기 단계로 생산에 참여하는 회사가 많지 않다. 세계적으로 10개 남짓 회사가 생산기술을 개발하거나 초기 상업화 생산수준이다. Table 5는 PTT 섬유를 생산하는

Table 5. PTT 섬유 생산업체

국가	회사	현황	비고
한국	Huvis 효성 새한	FY 및 DTY 생산 판매중 BCF사 및 카펫 판매중 생산기술 개발중	SK 케미칼/ 삼양사 합작회사 상품명: Neopol
일본	Solotex Toray	장섬유 생산 판매중 생산기술 개발중	Asahi/Teijin 합작회사 상품명: Fitty
대만	Hualon Far Eastern	POY/DTY 소량 판매중 POY/DTY 소량 판매중	
미국	KoSa	생산기술 개발중	
유럽	DuPontSa Setila CdP	생산기술 개발중 생산기술 개발중 단섬유 위주 생산 판매중	DuPont/Sabancı 합작회사 부직포 용도로 사용중

Table 6. 상업생산중인 PTT 수치

회사	Shell	DuPont	
생산능력(T/Yr)	21,000	95,000	12,000 (최대 20,000)
생산방법	TPA 사용, batch 중합	TPA 사용, 연중	DMT 사용, 연중
특징	melt 중합후 고상중합	Zimmer 개발기술	
장소	Point Pleasant, USA	Montreal, Canada	Kinston, USA
비고		2003년 3/4분기 생산예정, Shell/Canada 합작회사	기술판매 계약 후 구매 가능

업체에 대한 요약이다.

현재 섬유용 PTT 수지를 상업적 생산하는 회사는 미국의 Shell과 DuPont 두 회사인데, Shell의 경우는 특별한 조건없이 PTT 수지의 구매가 가능하고, DuPont의 경우는 별도의 생산능력 계약을 맺어야만 구매가 가능한 것으로 알려져 있다. 생산방식이 Shell은 TPA 방식이고 DuPont은 DMT 방식으로 사용 촉매 및 함유 부산물에 약간의 차이가 있으나 수지의 물성에는 큰 차이가 없는 것으로 알려져 있다.

최근 Shell은 Canada의 SGF Chimie와 50:50 joint venture를 만들어 PTT 중합을 하기로 발표하였다[18]. 2003년 3/4분기 polymer 생산 개시를 목표로 회사이름은 "PTT Poly Canada"이며 95,000톤/년의 규모의 공장을 캐나다의 Montreal에 설립하는 것으로 발표되었다. 생산기술은 TPA를 이용한 연중방법으로 Zimmer에서 개발한 기술로 알려져 있다. 아래 Table 6은 현재

상업 생산중 또는 계획중인 PTT polymer 상세 현황이다.

4.5. PTT의 제사기술

PTT는 PET나 나일론과 같이 용융방사에 의해

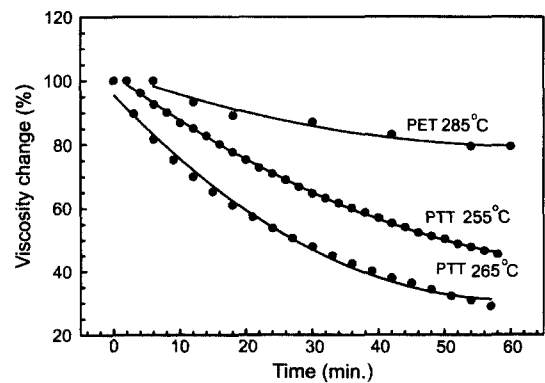


Figure 6. 압출기내 체류시간에 따른 PTT 및 PET 용융 점도 변화.

섬유를 제조한다. 수지가 열에 약하고 용융중 분해가 일어나기 쉬워 extruder로 공급되는 chip의 수분율은 50 ppm이내로 관리되어야 하며[11], 용융 상태의 온도와 체류시간을 가능한 낮고 짧게 관리하는 것이 중요하다. Figure 6은 체류 시간이 길어질수록 열분해가 일어나 melt viscosity가 감소되는 것을 보여주는 자료이다.

현재까지 알려진 특이한 현상중 하나는 방사후 수축이 시간에 따라 계속 진행되는 현상으로 특히 장력이 없는 상태에서 심하다. 이것은 PTT의 T_g 가 45 °C로 낮아, 비결정 부분의 고분자 chain들이 통상의 제사 온도에서 열역학적으로 안정된 상태로 rearrangement를 일으키는데에 기인하는 것으로 판단된다. 특히 staple fiber 생산시 이 수축현상이 제품 품질관리에 큰 영향을 미치므로, 미연사를 can에 담아 연신을 하는 일반적인 2단계 공정보다 방사와 연신이 동시에 가능한 1단계 공정 설비의 적용이 필요한 것으로 알려져 있다. 또한 filament 생산에도 같은 이유에 의해 보빈의 양끝이 블록 솟는 bulge 및 이고 현상이 발생이 되는데 공정중 열처리 등에 의해 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다. Figure 7은 시간에 따라 수축되는 정도를 나타낸 그림이다.

가장 까다로운 현상은 직물 제작후 tentering 공정인데, 일반적으로 170 °C 이하에서 열처리 하도록 권하고 있으며, 이 이상의 온도에서는 촉감이 급격히 harsh해 진다. 이 급격한 touch 변화는 내부 미세 구조가 170 °C 이상에서 급격히 재결

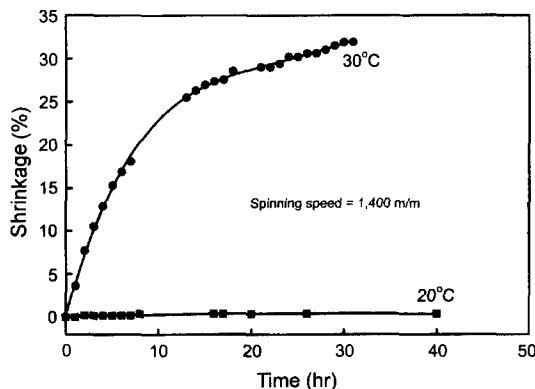


Figure 7. PTT의 시간에 따른 수축률.

섬유기술과 산업, 제 6 권 제 1/2 호, 2002년

정화가 일어나는 현상으로 판단이 되나 이에 대한 구체적인 연구결과는 아직 나오지 않은 상태이다.

5. PTT 섬유의 물성 및 적용분야

5.1. PTT 섬유의 차별화 성질

현재까지 확인된 PTT 섬유의 장점중, 가장 뚜렷한 특성 3가지는 첫째, 우수한 신축성, 둘째, 100-110 °C 에서 가능한 염색성, 그리고 셋째, soft하고 새로운 touch이다.

신축성은 최근 전반적인 섬유직물의 trend로, 당분간 지속 발전되리라 예상되는데, PTT 섬유의 경우 탄성사인 spandex에는 미치지 못하지만 약 15%정도의 신장에는 완전한 탄성회복을 보이고 있다(Figure 8 신축성 비교 참조). 현재 spandex covering사를 사용하는 많은 신축성 직물 용도중 높은 신축성을 요구하는 일부 특수용도의 경우를 제외하면 draw textured PTT 섬유의 사용이 가능할 것으로 예상되는데, 이 경우 신축성 직물의 제조원가가 크게 낮아질 뿐 아니라 spandex 사용에서 오는 제직 및 가공의 어려움을 해결할 수 있다는 장점이 있다.

PTT 섬유는 110 °C 염색이 최적이나 담염의 경우, 100 °C의 상압염색도 가능하기 때문에 acetate, rayon 및 기타의 천연섬유와 복합하여 직물을 제조할 경우 풍부한 염색 효과를 얻을 수 있다. 130 °C에서 고압염색을 해야하는 PET와 비교할 때 커다란 장점으로 에너지 절감뿐 아니라

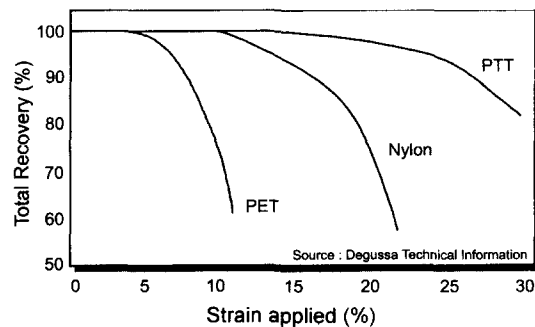


Figure 8. PET, nylon, PTT의 신축성 비교.

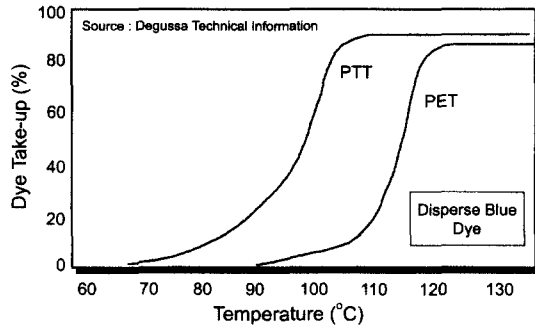


Figure 9. PET와 PTT의 온도에 따른 염착량.

용도전개에 용이할 것으로 판단된다. 염료는 PET와 동일한 분산 염료를 사용할 수 있으며 염료 소비량 역시 PET 직물 염색의 경우와 비슷한 수준이다. 염료에 따라 동일한 조건으로 염색을 해도 PET 직물과 다소 다른 색상이 발현 되는 경우가 있을 수 있으니 이에 대한 다소의 주의가 필요하리라 예상된다. Figure 9는 PTT와 PET의 염착성질을 비교한 것으로, PTT의 경우 이미 100°C에서 염착이 완료된 것을 알 수 있다[19].

PTT의 가장 큰 장점중 하나는 새로운 touch에 있다. 초기 탄성계수가 PET 섬유의 40%인 25 g/de에 불과하여 나일론과 유사한 수준으로, 섬유를 만질 때 훨씬 부드러운 느낌을 준다. 또한 그 touch가 기존의 나일론이나 PET와는 달라, 독특한 질감을 직물에 부여할 수 있다. 이러한 특징을 이용하여 제직후 알칼리 감량을 생략하거나 감량 시간을 줄일 수 있어 제조원가 절감 및 불량제품 감소에도 기여를 할 수 있을 것으로 생각된다.

5.2. PTT 섬유의 일반물성

PTT 섬유는 강도가 3.1~3.5 g/de 수준으로 PET나 나일론에 비해 다소 낮고, 신도가 50~55% 수준으로 높은 편이다. 100 °C 끓는 물에서 30분간 무긴장 처리한 후 수축률(BWS)이 10~12% 수준으로 기존 PET보다 다소 높다. Figure 10은 PTT의 stress-strain 특성 curve를 PET 및 나일론과 비교한 것이다.

알칼리 감량은 PET의 약 50% 수준으로 감량 속도가 느리나 PBT보다는 빠른 편이다. PTT가

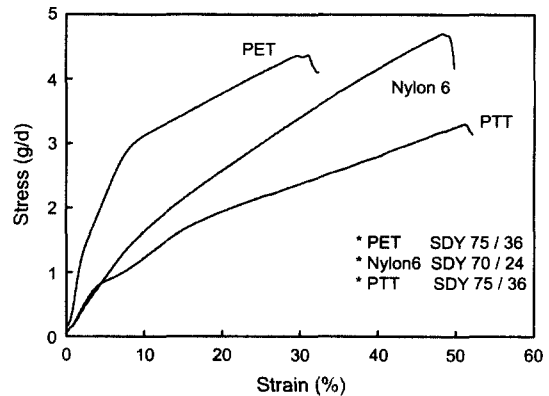


Figure 10. PPT, PET 및 nylon의 stress-strain curve.

PET에 비해 감량속도가 현저히 저하되는 것에 대한 이론적 보고는 아직 없으나 알칼리의 OH기에 의해 침해를 받을 수 있는 비결정 영역의 분포의 차이와 분자쇄내 공격 장소의 전자밀도가 다른 것 때문으로 추정된다. 이러한 특성은 sea-island type같은 알칼리 감량을 통한 극세사를 만드는 경우 등에 유리한 조건이 될 것으로 판단된다.

일반적인 PTT 섬유의 비중은 약 1.33으로 PET의 1.40에 근접하며, 1.13인 나일론에 비하면 상당히 높은 편이다. 직물의 태를 나타내는 척도의 하나인 drapery는 같은 직물 구조 조건이면 구성 섬유의 비중이 높은 경우가 높게 나타나므로 PTT 섬유로 만든 직물의 경우 PET보다는 다소 떨어지지만 나일론보다는 우수하게 나타난다. Table 7은 PTT 섬유와 PET 및 나일론 섬유의 일반적인 물성을 비교한 것이다.

5.3. PTT 섬유의 용도

PTT 섬유의 특성을 고려해 볼 때 용도를 크게

Table 7. PTT 섬유와 일반 합성 섬유의 물성 비교[20]

	PTT	PET	Nylon
강도 (g/de)	3.1	4.5	4.6
신도 (%)	50	31	47
초기 탄성률 (g/de)	25	90	20
10% 신장 탄성률	86.6	65.0	80.0
비중 (g/cm ³)	1.33	1.4	1.13

Table 8. PTT carpet 염색에 사용된 분산 염료와 일광 견뢰도 및 오존에 대한 견뢰도[21]

Disperse dye primary	Liquor appearance after dyeing	Light fastness*	Fastness against ozone
BASF Palanil Yellow 3GE	Clear	3	4.5
Sandoz Foron Rubine RD-GFL	Pink	3.5	5
C&K Intrasil Blue Red 2B	Clear	3.5	5
C&K Intrasil Blue FBL-N	Clear	4.5	5

*일광견뢰도는 40시간 노출결과.

4가지로 구분해 볼 수 있다. 첫째, 여성용 내의류로, PTT 섬유는 soft touch와 신축성을 강조한 상품군으로 볼 수 있다. 상세 용도로는 여성용 lingerie, pantyhose, night gown 등이 있으며, 100% PTT 섬유제품뿐 아니라 면 또는 Tencel과 혼방제품으로 사용이 가능하다. 둘째, 운동/레저용으로 PTT의 신축성을 십분 활용한 상품군들이다. 수영복, 에어로빅복 등이 속하며 100% PTT 가연사를 사용할 수 있다. 일반적으로 사용하는 spandex 양을 줄이거나 없앨 수 있는 장점이 있다. 셋째, 여성 또는 남성의 formal wear에 적용하는 경우로, 일반 정장에 신축성을 부여하는 개념이다. PTT의 신축성과 100 °C 근처에서 염색할 수 있는 성질을 이용한 것으로 100% PTT보다는 울 등과 혼방하여 사용하는 용도이다. 넷째, 기타 out wear로 PTT 섬유의 softness와 신축성을 활용한 용도로 티셔츠나 스웨터와 같은 용도가 있다. 100% PTT 또는 Tencel, 면과의 혼방을 사용한다. 또한, 신축성 및 softness를 활용하여 모자, 양말 등 잡화에 이용이 가능하다.

기타 용도를 살펴보면, 1.5~2.0 denier의 staple

fiber를 제조하여 부직포 용도로 전개도 가능할 것으로 예상된다. 신축성과 softness를 이용하여 운동화용 인조가죽, 자동차 내장재 또는 기타 1회용 부직포로 사용이 가능하다. 우수한 신장탄성을 이용하여 베개, 쿠션, 인형 등의 stuffing에도 용도전개가 가능할 것으로 판단이 된다. 커피나 화장품이 묻었을 때 쉽게 세탁이 되는 내오염성 및 보행자가 밟은 후 원래형태로 쉽게 돌아오는 우수한 resilience를 이용하여 BCF사를 만들어 카펫 용도로 전개도 전망이 밝은 것으로 판단되고 있다.

5.4. 직물염색의 예

PTT의 염색은 PET와 같은 분산염료로 염색하며 염색 견뢰도 역시 우수한 결과를 나타내는 것으로 보고 되고 있는데, 몇몇 염료에 대한 예를 들면 Table 8과 같다.

국내 Huvis에서 제작한 PTT 섬유를 사용한 편물의 실제 염색 예를 보면 다음과 같다. 75/24 DTY사를 24 gage의 interlock 조직으로 환편을 하였다. 110 °C에서 relaxation을 거쳐 140 °C에서 preset을 하고, 110 °C에서 염색을 한 후 140

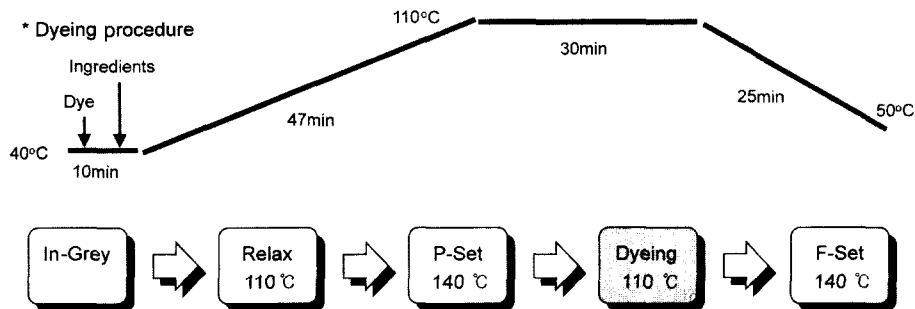
**Figure 11.** 신축성 PTT 편물의 가공 조건.

Table 9. PTT와 5% spandex PET 편물의 물성비교

Sample	60% 신장 탄성률	일광 견뢰도	마찰견뢰도		세탁견뢰도			땀 견뢰도	Pilling
			건조	습윤	면	PET	나일론		
PTT	100%	4	4 - 5	4 - 5	5	4 - 5	4	4	4
PET +Spandex	100%	4	3	3	4 - 5	4 - 5	3	4	5

°C에서 final set을 하였다. 염료는 Resolin Black K-BLS 4.0% o.w.f.를, 조제는 Supermelt 700 0.5 g/L, Disperse VGT 0.5 g/L, 초산 0.5 g/L를 사용하였다. Figure 11은 염색조건을 도식화한 것이다.

이렇게 제작된 100% PTT knit fabric을 5% spandex가 섞인 같은 구조의 편물과 비교하였을 때 Table 9와 같이 신축성, 염색 견뢰도 및 pilling 등이 동등한 수준이거나 다소 좋게 나타난다. 특히 60% 신장후에도 100% 회복이 되는 우수한 신축성을 보였는데, 이러한 결과는 많은 신축성 용도에 spandex 없이 PTT 섬유를 사용할 수 있는 가능성을 보여준 것이라 할 수 있다.

6. PTT 섬유의 미래

6.1. 갈수록 경쟁이 심해지는 PET 섬유 시장

전 세계에서 생산되는 합섬섬유(아크릴, 나일론, 폴리에스테르)의 양은 2000년말 기준 생산능력 기준으로 볼 때 연간 약 2,600만톤으로, 이중 폴리에스테르가 74%에 달하는 1,900만톤이다[22]. 지역별로 폴리에스테르 생산을 살펴보면, 중국 520만톤, 대만 240만톤, 한국 220만톤, 미국 180만톤, 그리고 일본 67만톤 등으로 세계 생산량의 50% 이상이 아시아에 몰려 있다. 이중 수요가 공급에 비해 절대적으로 많은 국가는 중국으로, 전반적인 물동량을 볼 때 전세계 다른 지역의 초과 생산량을 수입하고 있는 상황이다. 우리나라의 경우, PET 섬유는 생산되는 220만톤중 대부분이라 할 수 있는 170만톤을 원사 및 직물형태로 수출하고 있는 전형적인 수출의존 산업이다. 이러한 수출 의존성은 국내 섬유 제조회사간 치열한 경쟁을 유발시킬 뿐 아니라 비슷한 처지에 있는 대만과도 경쟁이 되어 날이 갈수록 수익성이 악화

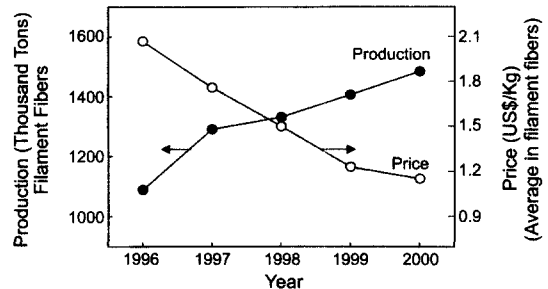


Figure 12. 최근 5년간 PET 섬유의 생산-가격 동향.

되고 있다. Figure 12는 최근 5년간 PET 장섬유의 국내 공급량과 가격간의 추세인데, 공급량의 증가에 따라 가격이 떨어지는 경향이 뚜렷하다. 더욱이 중국은 현재 연간 500만톤의 PET 섬유 생산설비를 2005년까지 연간 900만톤으로 증설하게 되어[23], PET 섬유 생산업체간 가격경쟁은 지금보다 더욱 심각하게 될 것으로 판단이 된다.

6.2. PTT 섬유시장의 예측

PTT 섬유는 새로운 touch와 물성으로 현재 PET 위주의 의류용 섬유시장을 상당 부분 대체하며 치열한 가격경쟁의 대안이 될 것으로 예상된다. PTT 섬유의 확산에 가장 걸림돌이 되는 것은 제조 비용인데 현재 PET 섬유의 약 2배 정도이고 대략 나일론 섬유와 유사한 것으로 알려져 있다. PTT 제조경비의 절감에 대한 기술 개발이 DuPont 등 유수의 화학업체 등에서 상당히 진행되고 있어 2-3년내 PTT 제조 경비는 PET의 1.2 배에서 1.5배 수준으로 낮추어 질 것으로 예측되고 있다[24]. 이 경우 현재의 나일론 섬유 용도나 PET 섬유 용도를 상당히 대체할 것이라는 예상이 지배적이다. PTT 섬유의 수요량에 대한 예측을 해보면, 의류용 PET 섬유 시장이 3%의

성장을 예상으로 2005년에는 세계적으로 연간 2,500만톤 생산에 도달할 것이고, PTT 섬유가 이 양의 5% 정도를 대체할 것으로 기대하면, 연간 약 130만톤의 PTT 섬유 수요가 이때쯤에는 발생할 것으로 예상된다.

7. 결 론

본고에서는 PTT 섬유 및 원료인 PDO의 개발 역사, PTT 섬유의 특성, 용도 및 예측되는 수요에 대하여 검토하여 보았다. PTT 섬유는 1930년대부터 40년대에 걸쳐 레이온, 아크릴, 나일론 PET 섬유가 차례로 시장에 나온 이후 가장 관심을 받고 있는 합성섬유중 하나이다. 또한 상기 열거된 합성섬유들이 선진국인 미국과 일본에서 상품화 기술이 완료된 후 우리나라로 기술이전이 된 반면, PTT 섬유는 섬유제조 기술과 용도개발이 국내에서 가장 먼저 이루어진 유일한 섬유이기도 하다. 기술자의 관심과 노력은 제조 공정 자체에 있지만, 상품이 사업화되어 이익이 남지 않으면 노력과 수고는 아무런 가치가 없어지고 만다. 새로운 섬유가 상업화에 성공을 하려면, 섬유제조 기술뿐 아니라 제직, 가공기술 및 디자인에 이르기까지 모든 관련기술이 함께 발전해야만 한다. 모처럼 어렵게 개발이 된 PTT 섬유가 그 용도개발도 함께 성공적으로 이루어져 국가적으로 이익이 되는 신합성섬유가 되기를 빌어본다.

참고문헌

1. 한국은행 통계 자료, 2002년 4월.
2. *International Fiber J.*, **13**, Aug., p.82(1988).
3. 한국경제, PTT차세대 섬유로 각광, 11월 6일, 1999.
4. *Br. Patent*. 578,097.
5. *International Fiber J.*, **12**, Feb., p.12(1997).
6. Zeitler, *Melliand Textilberichte*, **66**, pp.132-138(1985).
7. Degussa Information, 1996.
8. *Polym. Prep. Japan*, **26**, p.427(1977).
9. I. M. Ward and M. A. Wilding, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **14**, pp.263-274(1976).
10. R. Jakeway, I. M. Ward, M. A. Wilding, I. H. Hall and I. J. Desborough, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **13**, p.799(1975).
11. <http://www.shellchemicals.com/corterra/1,1098,283,00.html>
12. Personal discussion with R&D members in DuPont.
13. <http://www.dupont.com/sorona>
14. 일본특허 JP 51-140992 (1976), JP 51-142098 (1976), JP 52-005320 (1977), JP 52-008124 (1977), JP 52-008123 (1977), JP 58-031114 (1983), JP 58-104216 (1983), JP 58-180612 (1983), US 4475330 (1984), JP59-211620 (1984), JP 63-059412 (1988).
15. *International Fiber J. February*, p.14(2000).
16. 일본공업신문, 2002년 4월 11일.
17. <http://www.teijin.co.jp/english/news/2002.html>
<http://www.asahi-kasei.com/asahi/en/news/2002/e020410.html>
18. <http://www.shellchemicals.com/corterra>
19. H. L. Traub, Ph. D. Dissertation, University of Stuttgart, 1994.
20. Internal data, Huvis.
21. H. Chuah, F. Werny, and T. Langley, AATCC Int. Conf. Exh., p.98, 1995.
22. “화섬편람”, 한국화섬협회, 2001.
23. L. Jin, 6th World Congress The Polyester Chain, Zurich, Swiss, Dec., 2001.
24. Personal discussion with DuPont Business Manager, June, 2001.