

목 차

제 1 장	서론(기술개발의 개요)	4
제 1 절	개발대상 제품의 중요성	4
제 2 절	국내외 관련기술의 현황(시장규모 포함)	7
제 3 절	기술개발 시 예상되는 파급효과 및 활용방안	8
제 2 장	본론 (기술개발 내용 및 방법)	9
제 1 절	기술개발 목표 및 세부내용(계획)	9
제 2 절	세부개발내용 및 방법(실적)	11
제 3 절	실험데이터, 도면, 인증서 등, 실물사진	25
제 3 장	결론	30
제 1 절	계획대비 실적 및 성과	30
제 2 절	향후 개선 사항	33
제 3 절	적용분야 및 기대효과	33

제 1 장 서론

제 1 절 개발대상제품의 중요성

1. 개발대상제품의 중요성

본 기술혁신개발 제품은 “필라멘트용 방사유제 원료유 개발”이며, 섬유유제제조 기술뿐만 아니라 관련되는 폴리머의 종합기술, 제사기술, 섬유기계기술 및 그 외의 부대설비 관리기술, 품질관리 등의 섬유제품제조기술을 종합적으로 집약시켜 유제를 제조 할 수 있도록 하는 것이다.

나일론, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 아세테이트, 아크릴섬유 등과 같은 합성섬유는 용융방사, 건식 방사 또는 습식방사 후 섬유에 적당한 강도, 탄성, 수축성 및 염색성을 부여하기 위하여 냉연신 또는 열연신을 한다. 이러한 미연신사의 권취에서 부터 연신사 제조 공정까지의 섬유제조공정을 평활하게 하는 유제를 방사유제 또는 넓은 의미에서 섬유용 유제라 한다.

특히, 방사용 유제 중 필라멘트를 제조하는데 사용되는 유제를 필라멘트용 방사유제라 하며, 이러한 필라멘트용 방사유제는 용도에 따라서

가. 의류용 필라멘트 방사유제

- (1) 제직용 방사유제 : 나일론 필라멘트용, 나일론 필라멘트 방축사용, 폴리에스테르 필라멘트용
- (2) 제편용 방사유제 : 나일론 필라멘트용, 폴리에스테르 필라멘트용
- (3) 가공사용 방사유제 : 나일론 필라멘트용, 폴리에스테르 필라멘트용(스핀들식 가연, Friction 가연) 등

나. 산업용 필라멘트 방사유제

- (1) 타이어 코드용 방사유제 : 나일론 필라멘트용, 폴리에스테르 필라멘트용
- (2) 기타 산업자재사용 방사유제
- (3) 스테플사 방사유제 등으로 나누어지며,

다. 기타 섬유제품 가공용 유제는

- (1) 방적용 유제 : 방모용, 소모용, 화섬사용, 대전방지제, 선염용 등
- (2) 편직용 유제 : 제직용, Conning oil, 제편용 등
- (3) 사 평활제 : 연방사용 유제, 레이온케이크용 유제, 치즈급 유제, 연사용 유제, 봉제사용 유제, 실 가공제
- (4) 기타 유제 : 유연가공제, 내부 첨가제(펠프, 비스코스용), 합섬용 개질제 등

로 광범위 하게 구분되어진다.

필라멘트용 방사유제의 작용과 관련하여 섬유제조 공정용으로 넓은 의미의 계면활성제가 사용되고 있다. 즉 내구성이 있는 윤활성, 대전방지성, 흡수성, 향 필링성 등을 부여하기 위한 섬유 내부첨가제가 그것이다. 각 섬유유제의 설계에 있어서 제품의 외관, 색상, pH, 점도, 냄새, 유화안정성, 기포성, 습윤성, 미생물 분해성, 피부자극성, 독성, 화재위험성, 공급안정성 등의 일반적인 주의 항목보다도 각 용도에 따른 주된 성능을 만족시키도록 주의해야한다.

즉, 섬유제품 제조공정의 평활화는 물론이고, 후속공정, 품질향상, 기능성 향상에 역할을 다해야 한다. 많은 경우 필요항목 중 몇 가지는 서로 상반되는 기술적 어려움을 갖고 있다. 분석, 합성, 배합, 평가 및 조정기술을 종합하여 구사해야 하며 기술이 더욱 발전되어져야 한다고 생각된다, 특히 필라멘트용 방사유제와 내부 첨가제는 오랜 기간 섬유제조회사와 공동 목적에 의해 연구되고 있다,

섬유가공 공정 중에 사(絲)가 롤러, 가이드, 히터 등의 접촉 매체와 마찰에 의한 사 부풀림(피사), 사 끊김(사절) 및 정전기 발생 등으로 가공 공정상에서 문제가 되고 섬유 제품의 품질저하를 가져온다는 것은 이미 잘 알려져 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 섬유제품 제조자, 유제 제조자, 연구자들은 유제 조성물을 광물유 및 합성유 등을 기초 원료로 하여 윤활성, 평활성, 집속성, 제전성, 정전 방지성, 침투력, 색 변화 안정성, 유화안정성, 부패방지성 등을 부여하기 위하여 각종의 지방산, 저급알코올 지방산 에스테르물, 고급알코올 지방산 에스테르물, 저급 알코올, 계면활성제 및 고분자 물질 (에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드의 단독 또는 혼합물, 또는 지방산 부가물), 아민계에스테르물 등 개발된 각종 기능성 물질과 응용 배합하는 형태로 유제를 제조하고 있다.

필라멘트용 방사유제 제조에 주재료로 사용되고 있는 원료유는 광물유 및 합성유계의 윤활유이다. 구체적으로는 기계유, 유동파라핀, 화이트오일 등으로 구분되며 사용되어지는 원료유는 식품, 화장품, 화학제품 첨가물. 이형제, 가소제 등 다목적으로 사용 될 수 있다. 그러나 윤활유 생산업자들은 원료유를 생산 공급함에 있어서 필라멘트용 방사유제와 같이 특정한 배합기술이 요구되는 제품에 그 용도에 적합하게 필라멘트용 방사유제 제조용 원료유로 적합하게 개발하여 생산 공급되지는 않는다. 단지 한국산업규격, 국제표준화규격, 기타 각국의 석유제품규격에 따라 일괄 생산 공급함으로써 필라멘트용 방사유제로서 갖추어야 할 요건을 충족시키지 못하고 있는 실정이다.

그러므로 석유제품규격으로 일괄 생산 공급되는 원료유를 필라멘트용 방사유제로서 사용하기 위해서는 윤활성, 평활성, 집속성, 정전방지성, 침투력, 변색 방지성, 유화안정성, 부패방지성 등을 부여하기 위하여 각종의 계면활성제 및 에스테르물, 기타 첨가물질들을 응용해야하는 기술의 개발이 필요하다.

자동차 혹은 산업기계에 사용되는 윤활제는 극압성, 윤활성, 내열성과 전단안정성을 고려한 금속과 금속간의 마찰, 금속과 피가공물 혹은 소재와 소재간의 마찰에서 요구되는 표면장력은 [(25℃) dyn/cm{mN/m}] 29.0 ~ 32.0이 바람직하나, 필라멘트용 방사유제에 사용되는 유제는 기계금속에 사용되는 윤활제와는 달리 평활성, 집속성, 정전방지성, 침투력 등의 이유로 표면장력이 23.0 ~ 28.0 인 것이 바람직하다.

필라멘트용 방사유제에 사용되는 원료유는 석유제품의 품질저하 원인 제공이 되는 변색(황변) 문제와 관련하여 원료유의 화학적인 주성분인 탄소와 수소의 조성비에서 하이드로카본파라핀(Cp), 하이드로카본나프텐(Cn), 하이드로카본아로마틱(Ca) 중 하이드로카본아로마틱(Ca)의 함량이 많을수록 변색문제의 주요 원인을 제공한다. 하이드로카본아로마틱(Ca) 함량이 높은 것은 유럽 등의 선진국이나 우리나라에서 석유제품에 대한 변색방지성 등의 문제로 사용을 자제하고 있으나, 세계적으로 사용되고 있는 대부분의 석유계 원료유들은 탄화수소조성비를 일정하게 조절하여 필라멘트용 방사유제에 사용되는 원료유로 제조 공급을 하지 않고 있는 실정이다.

그러므로 필라멘트용 방사유제 원료유 자체에 표면장력 및 변색방지성을 기술적으로 확보할 수 있다면 필라멘트용 방사유제 제조 시 유제 종류와 석유가공물에 따라서 기초 원료유에 최소량의 기능성 물질 첨가로 유제를 제조할 수 있을 것이다.

2. 병용되는 기능성 첨가물과의 관계 중요성

필라멘트용 방사유제는 자동차 혹은 산업 윤활제와 같이 50% ~ 95% 원료유에 5% ~ 50%의 첨가제의 배합으로 이루어진다. 공지된 필라멘트용 방사유제 제조기술에는 윤활성, 평활성, 집속성, 정전방지성, 침투력, 변색 방지성, 유화안정성, 항 필링성, 부패방지성 등을 부여하기 위하여 각종의 계면활성제나 에스테르물, 고분자 중합체 등의 첨가물을 다르게 사용하고 있지만 대체로 많은 량의 첨가물 사용으로 유제가 가지고 있는 문제점을 해결하고 있다.

많은 량의 첨가물 사용 이유는 방사유제의 표면장력 극복이나 변색방지(황변) 등의 문제점을 해결하고자 하는 것이 가장 큰 목적 이유이다. 기술적인 측면에서 더욱 더 구체적으로 밝히면 윤활성, 평활성, 집속성, 정전방지성, 침투력 등은 유제의 표면

장력에 원인이 있으며, 유화안정성, 부패방지성은 첨가물의 응용 기술, 변색 방지성은 탄화수소조성비에 원인이 있다. 첨가물 사용량이 많아지면 유제의 제조원가 상승이나 첨유제품의 제조 원가 상승을 초래하고, 백분 발생과 스킴의 발생, 유막 강도 약화, 원료유와 첨가제의 상용성 및 균일한 조성비 불균형으로 인한 첨가물의 용출, 균일한 부착성 저하, 미생물이 생존할 수 있는 영양분 공급 과다로 인한 세균 및 진균 발생 등의 문제점을 일으킨다.

이러한 문제점들을 극복하기 위하여 앞서 밝힌바와 같이 필라멘트용 방사유제 원료유 자체를 연구 개발하여 **필라멘트용 방사유제 원료유 자체가 유제제조에 필요한 표면장력 및 탄화수소조성비를 알맞게 갖도록 하여 최소량의 기능성 물질 첨가로 필라멘트용 방사유제를 제조 할 수 있도록** 하고 넓은 의미에서 첨유제품 가공용 유제 제조기술을 좀 더 진보적으로 발전시키고자 함이다.

제 2 절 국내외 관련기술의 현황(시장규모 포함)

1. 국내현황

필라멘트용 방사유제 자체에 대한 유제 종류별, 용도별 기술개발이나 이에 관한 공지되어 있는 자료들은 많으나, 기초 원료유의 기술개발에 관한 사항은 국내외 실정으로 아직까지 명확하게 개발되어 있지 않다. 광유계 혹은 합성유계 등 포괄적 의미에서 비슷한 기술 수준에 있다.

이러한 포괄적 의미의 기술 수준은 각국의 석유제품품질규격이나 국제표준화기구(ISO), 한국산업규격(KS)에 따라 기계유 혹은 유동과라핀, 화이트오일 등으로 제조되어 공급되어 오고 있는 실정이며, 유제제조 기술 또한 지금까지 사용되어진 광유 및 합성유계에 각종 기능성 물질 첨가 응용기술에만 집착하고 있다.

현재 필라멘트용 방사유제의 원료유로 사용되고 있는 광유 및 합성유계는 KS, ISO, 석유제품품질규격에 따라서 생산 공급하며 필라멘트용 방사유제 제조 목적에 알맞게 개발하여 생산 공급되지 않음으로서 유제제조에 많은 기술적인 어려움이 있는 실정이다. 계면활성제나 에스테르물, 기타 첨가물 등의 응용 기술에만 집착을 함으로서 이들 첨가물에 대한 기술에는 많은 발전이 있으나, 유제 원료유 자체에 대한 연구가 없음으로서 필라멘트용 방사유제 제조기술 전체는 발전적이라고 할 수가 없다.

2. 국외현황

유럽, 미국, 일본 등 선진국의 경우 필라멘트용 방사유제의 원료유에 대한 기술력은 국내의 기술수준과 거의 유사한 실정이며 기능성 첨가제 및 내부 첨가제, 계면활성제 등의 제조기술, 응용기술이 국내 기술보다 다소 우월하여 국내의 필라멘트용 방사유제 제품 보다 좀더 우수한 제품을 생산 공급을 하고 있다.

3. 시장규모 : 생략

제 3 절 기술개발 시 예상되는 파급효과 및 활용방안

1. 파급효과

개발된 필라멘트용 방사유제의 원료유는 방사유제 제조에 사용되고 있는 각종의 계면활성제, 에스테르물, 침투제, 정전방지제, 방부제, 방균제 등의 첨가물 병용에는 아무런 영향을 주지 않으며, 최소량의 기능성 첨가물 사용으로 방사유제를 제조 할 수 있음으로서 유제제조 기술의 향상, 유제제조 및 섬유제품 제조원가를 감소시킬 수 있고 원료유의 점도, 비중, 표면장력, 굴절률, 굴절률절편 등을 조절할 수 있는 기술습득으로 섬유유제 응용제품 제조기술에 많은 발전을 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

2. 활용방안

본 과제로 기술 개발된 필라멘트용 방사유제 원료유는 국내시장의 거점 확보보다는 세계 시장에 진출하는 것이 목표이며, 세계적인 제품으로의 도약에 있다. 또한, 동북-동남아시아, 중동, 중국 등 경우 원료유 및 유제제조 기술이 국내 기술력보다 낮아 고기능성의 필라멘트용 방사유제가 개발된다면 필라멘트용 방사유제의 수출 시장이 클 것으로 예상되며, 기술개발 된 제품의 활용방안은 다음과 같다.

- 가. 방사용 유제 (제직, 제편, 가공사, 타이어코드, 기타산업자재, 스테이플),
- 나. 방적용 유제 (방모, 소모, 화섬사, 대전방지제, 선염),
- 다. 제직용 유제 (제직, Conning oil, 제편),
- 라. 사 평활제 (연방사, 레이온케이크, 치즈급, 연사, 봉제사, 실 가공제),
- 마. 기타 유제 (유연가공, 내부 첨가제, 합섬용 개질제),

제 2 장 본론

제 1 절 기술개발 목표 및 세부내용(계획)

1. 기술개발 목표

국내에서 석유제품품질규격에 따라서 일괄생산 공급되는 기계유, 유동파라핀, 화이트오일 등의 광유 및 합성유계의 필라멘트용 방사유제 원료유는 표면장력이 높고 탄화수소조성비가 일정하지가 않아 필라멘트용 방사유제의 원료유로서 적합하지 않는 것이 많다.

섬유제품 종류 및 용도에 따른 방사유제로서 요구되는 최적의 **표면장력** [(25℃) dyn/cm{mN/m}] **23.0 ~ 28.0**으로 조절 가능한 기술을 개발하여 필라멘트용 방사유제가 갖추어야 될 **평활성, 집속성, 제전성, 정전방지성, 침투력, 항 필링성** 등을 기초 원료유 물질에서 확보하고 최적의 **탄화수소조성비(Ca/Cn/Cp)**를 구성 할 수 있는 기술을 개발하여 **하이드로카본아로마틱(Ca) 성분을 1.0% 이하로 조절** 하여 타르 및 회분발생 최소화, **변색방지성을 갖추고 필라멘트용 방사유제 제조에 최소량의 계면활성제 및 기능성 첨가물 첨가로** 필라멘트용 방사유제를 제조 할 수 있도록 하며, 섬유유제제조 기술의 향상, 유제제조 원가절감, 더 나아가 섬유제품의 제조원가 절감을 유도 할 수 있도록 한다.

가. 개발제품은 기능적 측면에서 다음과 같은 사항을 만족시켜야 한다.

- (1) 표면장력이 낮아 금속, 도기 등에 대한 동 마찰계수를 최소화하고 필라멘트의 집속성이 양호하며, 평활성이 우수하여 유막의 도막현상이 없을 것.
- (2) 탄화수소조성비의 균일화로 변색 방지성이 우수하고 열연신 중에 타르화물이 발생하지 않고, 회분이 적을 것.
- (3) 윤활성이 양호하여 핀 또는 가이드에 녹 또는 마모가 생성되지 않을 것.
- (4) 원료유 자체가 침투력이 우수하여 대전방지성이 있을 것.
- (5) 퍼짐성이 우수하여 유제가 사(絲)에 부착되는 량을 최소화 할 수 있을 것.

나. 본 과제의 개발 목표는 기술개발제품에 대하여 최적의 표면장력과 탄화수소조성비를 구성하고 변색방지성의 기능성이 있는 필라멘트용 방사유제 원료유 제품개발이 최종목표이다.

과제의 목표를 달성하기 위해서 다음과 같은 기술개발 내용이 이루어져야 한다.

- (1) 표면장력 조절기술

- (가) 표면장력 조절 물질 개발선정
- (나) 표면장력 조절방법 개발
- (2) 탄화수소조성비 구성 기술
 - (가) 광유 및 합성유의 주재료 물질 선정
 - (나) 원료유 종류별 최적 동점도(cSt) 선정 및 배합방법 개발
 - (다) 탄화수소조성의 조절로 카본아로마틱(Ca)함량 최소화로 변색방지 및 변색방지 보조물질 개발 적용
- (3) 개발된 원료유 종류별 {광유, 합성유, 합성유 혼합((광유 및 합성유 혼합) 이하 “합성유 혼합” 이라 함)}로 표면장력, 탄화수소조성비, 변색방지성 등의 특성 시험 시험
- (4) 개발된 원료유를 사용하여 제조된 방사유제에 대한 표면장력, 변색방지성, 유화안정성, 생분해도 등의 특성 시험
- (5) 계면활성제 등의 기능성 첨가물과의 상용성 여부 확인
- (6) 기술개발에 대한 당량적인 목표는 [표 2]와 같다.

[표 2] 원료유의 표면장력 및 탄화수소조성비 개발목표 : 생략

- 1) 표면장력 : 융점이상 측정치로부터 외삽법으로 추정,
- 2) 탄화수소조성비 : 점도, 비중, 굴절률, 굴절률절편, 점도비중정수의 측정치로부터 추정

2. 기술개발 세부내용(계획)

기술개발제품에 대한 목표를 달성하기 위한 기술개발 세부내용 및 개발기술(또는 제품)의 평가방법, 평가항목 및 개발목표치는 [표 3]과 같다.

가. 신제품 유제 동향조사 및 기초시험

- (1) 사용되고 있는 필라멘트용 방사유제 → 표면장력, 탄화수소조성비(Ca/Cn/Cp), 변색방지성 (황변 및 적변현상), 유화안정성(유층), 생분해도(BOD값) 등
- (2) 사용되고 있는 필라멘트용 방사유제 원료유 특성조사 : 표면장력, 탄화수소조성비, 변색방지성 등

나. 원료유 종류별(광유, 합성유, 합성유 혼합)로 최적 동점도(cSt) 선정과 배합방법, 표면장력 조절, 탄화수소조성비구성, 변색방지성 기술개발 및 필라멘트 방사유제 제조에 사용 가능여부시험

다. 개발된 원료유를 사용하여 필라멘트용 방사유제를 제조 할 수 있는 배합비 개발

라. 개발된 원료유(광유, 합성유, 합성유 혼합)를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 제품에 대한 표면장력, 변색방지성, 유화안정성, 생분해도 시험평가 및 원료유 적용가능여부 시험(원료유 사용업체)

마. 개발 원료유 제품에 대한 평가시험

[표 3] 개발기술(또는 제품)의 평가방법 및 평가항목 : 생략

- 주) 1. 표면장력 : [(25℃) dyn/cm {mN/m}]
2. 유화안정성 : 25℃, 24hr 유층의 ml

바. 필라멘트용 방사유제 원료유 제조를 위한 최적관리지침작성

제 2 절 세부개발내용 및 방법(실적)

세부개발에 필요한 내용 및 평가방법의 실시는 사용 중인 필라멘트용 방사유제와 본 과제로 개발된 원료유 제품, 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 제품과의 모든 조건 및 방법을 규정된 방법과 동일한 조건으로 하여 시험한 후 평가지표를 구하고 비교한 결과로서 최적의 기술개발 제품을 개발한다.

1. 신제품 유제 기술동향조사 및 기초시험

가. 기술동향 조사

- (1) 특허관련자료 → 폴리에스테르계 산업용사 방사유제 조성물 및 그 제조방법 외 6건
(2) 섬유유제관련 논문 → 섬유유제와 계면활성제 외 5건

나. 기초시험

사용 중인 필라멘트 방사유제 신제품들에 대한 기초시험은 수입되어 시판 중인 방사유제 완제품들 중 가공사용 방사유제(Sample A), 화섬사용 방적유제(Sample B), 제직용 Conning Oil(Sample C), 연사용 사평활제(Sample D) 등을 종류별로 시중에서 구입하여 실시하였으며, 현재 사용되어 지고 있는 필라멘트용 방사유제 원료유는 국내 유통 유 제조업체에서 제조 공급되어 방사유제 제조업체에서 사용되고 있는 제품들을 시료 채취하여 특성조사를 실시하여 본 연구 개발에 기초 자료로 활용 하였다.

(1) 시험평가 및 방법

본 과제를 연구개발 함에 있어서 사용되는 기기, 시험평가 방법, 평가지표는 별도의 특별한 항목이 추가되지 않는 한 같은 항목에서 모두 같으며, 그 방법은 다음과 같다.

(가) 표면장력 시험평가 (KS M 2525)

- (1) 사용기기 : 듀뉴이식 표면장력계, 온도계
(2) 시험방법 : 실온(25℃)에서 동일한 조건으로 시험
(3) 평가지표 : 표면장력 [(25℃) dyn/cm {mN/m}]

(나) 탄화수소조성비 시험평가(KS M 2140)

- (1) 시험기기 : 비중계, 굴절계, 온도계, 점도계
- (2) 시험방법 : 비중, 굴절률, 온도, 점도 등을 동일한 조건으로 시험하여 탄화수소조성비를 구함
- (3) 평가지표 : 탄화수소조성비(Ca/Cn/Cp)

(다) 비중 시험평가(KS M 2002)

- (1) 사용기기 : 비중계, 온도계
- (2) 시험방법 : KS M 2002의 규격으로 동일한 조건으로 시험
- (3) 평가지표 : 15/4℃의 비중

(라) 굴절률, 굴절률절편 시험평가(KS M 0005 or ASTM D 2140)

- (1) 사용기기 : 아베굴절계, 비중계, 온도계, 점도계
- (2) 시험방법 : ASTM D 2140의 규격으로 동일한 조건으로 시험
- (3) 평가지표 : 20℃(68°F), CK ND20 의 상수

(마) 변색방지성 시험평가(UV-C 조사)

- (1) 시험기기 : UV-기기, 온도계
- (2) 시험방법 : UV-C(180-280nm) 조사를 실온(25℃)에서 2시간 동안 동일한 조건으로 시험
- (3) 평가지표 : 황변 및 적변 현상

(바) 유화안정성 시험평가(KS M 2173)

- (1) 시험기기 : 항유화성 시험기기
- (2) 시험방법 : KS M 2173의 규격으로 동일한 조건으로 시험
- (3) 평가지표 : 25℃, 24hr 유층의 ml

(사) 생분해도 시험평가(OECD 301F)

- (1) 시험기기 : Sensomat system-digital
- (2) 시험방법 : OECD 301F (ISO 9408)의 규격으로 동일한 조건으로 28일간 시험
- (3) 평가지표 : BOD값(밀폐 respirometer에서 산소요구량 측정)

(아) 동점도 시험평가(KS M 2014)

- (1) 시험기기 : 동점도 시험기기
- (2) 시험방법 : KS M 2014의 규격으로 동일한 조건으로 시험
- (3) 평가지표 : 40℃의 점도(ISO VG)

(자) 세이볼트 색 시험평가(KS M 2029)

- (1) 시험기기 : 세이볼트 색도계, 광도계,
- (2) 시험방법 : (KS M 2029)의 규격으로 동일한 조건으로 시험
- (3) 평가지표 : 색도 값(+30 ~ -1)

2. 사용 중인 필라멘트용 방사유제에 대한 기초시험

가. 표면장력(KS M 2525) 및 동점도(KS M 2014) 시험평가

[표 4] 사용 중인 필라멘트용 방사유제에 대한 표면장력 및 동점도 : 생략

- 결과 분석 : 표면장력이 대체로 높아 유제가 사(絲)의 요철(凹凸) 부분에 대하여 침투력, 평활성 부족 및 도막현상과 대전방지성에 문제가 있을 것으로 예상됨.

나. 탄화수소조성비 시험평가

[표 5] 사용 중인 필라멘트용 방사유제에 대한 탄화수소조성비 : 생략

- 결과 분석 : Ca의 함량이 높아 황변현상이 쉽게 일어 날 것으로 예상됨

다. 변색방지성 시험평가

[표 6] 사용 중인 필라멘트용 방사유제에 대한 변색방지성 : 생략

주) 색변화 : 변화 없음은 육안식별의 결과를 나타 냄

- 결과 분석 : 2시간 후의 시료에 대한 육안 식별결과 모두 엷은 미황색으로 변화하였으며, Sample C 및 E는 첨가물로 사용된 계면활성제의 영향으로 세이볼트색의 값이 더 낮게 측정되었다라고 할 수 있음

라. 유화안정성 및 생분해도 시험평가

[표 7] 사용 중인 필라멘트용 방사유제에 대한 유화안정성 및 생분해도 : 생략

주) 생분해도의 시험기간은 28일 후의 BOD 값

- 결과 분석 : 유화안정성은 대체로 안정이 되어 있으나, 생분해도는 BOD값 수치로 추정을 해보면 쉽게 분해가 되지 않을 것으로 판단한다.

마. 문제점의 분석

사용되고 있는 필라멘트용 방사유제 시료들의 분석 결과 표면장력의 경우 34.8 내지 36.1로서 표면장력이 대체로 높아 유제의 집속성 및 평활성, 침투력이 약하며, 도막현상으로 사(絲)절사 및 피사가 일어 날 것으로 예상된다. 또한 높은 표면장력으로 인하여 유제가 사(絲)에 부착되는 양이 많을 것으로 예상되며 대전방지성이 좋지

않을 것으로 판단되고 탄화수소조성비 중 카본아로마틱의 함량이 높아 장시간의 자외선에 노출 될 경우 황변현상이 일어 날 수 가 있다.

3. 사용되고 있는 필라멘트용 방사유제 원료유 특성조사

가. 표면장력 시험평가 (KS M 2525)

[표 8] 사용 중인 필라멘트용 방사유제 원료유 표면장력표면장력 : [(25℃) dyn/cm{mN/m}] 생략

나. 탄화수소조성비 시험평가

[표 9] 사용 중인 필라멘트용 방사유제 원료유 탄화수소조성비 : 생략

다. 변색방지성 시험평가

[표 10] 사용 중인 필라멘트용 방사유제 원료유 변색방지성 : 생략

4. 원료유 종류별(광유, 합성유, 합성유 혼합) 최적 동점도(cSt) 선정과 배합방법, 표면장력 조절, 탄화수소조성비구성, 변색방지성 기술개발 및 필라멘트 방사유제 제조에 사용 가능 여부시험

가. 주재료의 선정과 요구되는 점도의 배합방법 개발

본 과제에서 원료유로 사용 될 수 있는 주재료들은 나프텐계 또는 파라핀계 윤활기유, 수소첨가 윤활기유, 합성유(프로필렌테트라마), 초고점도지수 윤활기유(VHVI : VHVI : Very High Viscosity Index), 폴리알파올레핀올리고머(PAOs), 폴리알킬렌글리콜(PAGs) 등이 있다.

그러나 나프텐계 또는 파라핀계 윤활기유는 제조 및 사용상에 있어서 기술적인 어려움이 많으며, 초고점도지수 윤활기유(VHVI)는 탄화수소조성비 중 하이드로카본아로마틱(Ca) 성분이 많으며 담점 및 유동점이 높고 파라핀 왁스 성분을 함유하고 있어 변색의 우려가 있으며 첨가물과의 상용성이 좋지가 않다. 폴리알파올레핀올리고머(PAOs)는 우수한 주재료로 사용을 할 수가 있으나 가격이 너무 높아 실용적이지 못하며, 폴리알킬렌글리콜(PAGs)은 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜의 화학적인 특성상 첨가물질로 일부 사용을 할 수 있으나 주재료로 사용을 할 수가 없다.

본 과제에서는 실용적이며 첨가물과의 사용성이 우수한 수소첨가 윤활기유(Hydrotreated Petroleum Base Oil) 및 합성유(프로필렌테트라마)를 선정하고 광유,

합성유, 합성유 혼합 등으로 필라멘트 방사유제 원료유로 사용 될 수 있는 3종류의 제품개발을 한다. 수소첨가 윤활기유 및 합성유(프로필렌테트라메)를 선정 한 이유에 관해서는 “다” 항 탄화수소조성비 구성기술개발에서 더욱더 자세히 설명 한다.

필라멘트 방사유제 원료유의 최적 점도(40℃)는 ISO VG 10.0±0.5이다. 또한 필라멘트 방사유제의 최적 점도(40℃)는 ISO VG 11.0 ~ 13.0이다. 사용되는 필라멘트 방사유제의 점도가 높으면 윤활성이 양호하여 핀 또는 가이드에 녹과 마모방지에 는 다소 효과적이나, 마찰계수가 높고 필라멘트의 집속성 및 평활성, 침투력, 대전방지 성이 불량하며, 유제의 퍼짐성이 좋지 않아 유제가 사(絲)에 부착되는 량이 많다. 그러므로 필라멘트 방사유제의 최적 점도(40℃)를 ISO VG 11.0 ~ 13.0이 되도록 제조하 기 위해서는 원료유의 점도는 이것보다 ISO VG 0.5 ~ 1.0 정도가 더 낮아야 한다. 이러한 이유는 필라멘트 방사유제 제조시에 첨가되는 기능성 첨가물들의 영향으로 점 도가 상승하기 때문이다.

본 과제의 필라멘트 방사유제 원료유 제품 개발에는 광유, 합성유, 합성유 혼합 등의 3종류의 제품을 개발하며 이를 위해서 원료유로 사용 할 수 있는 주재료의 물질 들은 아래 (1)항 내지 (4)항의 사항에 따라서 주재료를 선정하여 제조하여 사용하며, 표면장력의 조절, 탄화수소조성비의 구성, 변색방지성 등의 기술개발하고 특성을 시험하 여 그 결과로 본 과제의 필라멘트 방사유제 원료유 개발의 최종 목표를 달성한다.

- (1) 광유는 수소첨가 윤활기유(Hydrotreated Petroleum Base Oil) 중에서 세이볼트 색 +30, 점도범위(40℃) ISO VG 8.0±0.5 내지 20.0±0.5의 것을 선택적으로 사용을 하여 일정한 배합비로 혼합하여 점도범위 ISO VG 10±0.5으로 혼합 제 조하여 사용한다.
- (2) 합성유는 물질명 프로필렌테트라메 세이볼트색 +28, 점도 ISO VG 6.0±0.5 및 15.0±0.5을 선택적으로 사용을 하여 일정한 배합비로 혼합하여 점도범위 ISO VG 10±0.5으로 혼합 제조하여 사용한다.
- (3) 혼합유는 광유와 합성유를 일정한 배합비로 혼합하여 점도범위 ISO VG 10±0.5을 기준으로 혼합 제조하여 사용한다.
- (4) 배합비는 [표]와 같다.

[표 11] 배합비 : 생략

주) 점도는(40℃) ISO VG 기준임.

- (5) 시험 및 결과

[표 13] 개발된 원료유에 대한 표면장력 품질 및 품질기준 : 생략

주) 품질은 품질기준 수치에서 오차범위 $\pm 0.3\%$ 이내이어야 함

다. 탄화수소조성비 구성기술개발

사용되고 있는 필라멘트 방사유제들에 대한 기초시험의 결과 원료유의 탄화수소 조성비 중 카본아로마틱(Ca)의 구성성분은 5.0 내지 5.7로 구성되어 있었으며, UV-C (180-280nm) 조사 2시간 후 변색성 시험에서 세이볼트 색 -8 내지 -1까지 황변현상 일어난다. 이를 기술개발의 기초 자료로 응용하여 탄화수소조성비구성 중 카본아로마틱(Ca)의 성분은 1.0이하, 변색성 시험에서 변색방지성이 우수하여 색변화가 없는 광유, 합성유, 합성유 혼합 등의 원료유 제품을 개발한다. 기술개발 결과에 대한 시험 결과는 [표 14]와 같으며, 그에 대한 연구의 기술적 내용은 (가)항 및 (나)항과 같다.

(1) 시험결과

[표 14] 황산백토 처리, 수소첨가 윤활기유, 합성유의 탄화수소조성비 : 생략

주) [표]내의 수치는 평균치임.

(가) 파라핀계 윤활유를 황산백토 처리로 정제된 주재료의 탄화수소조성비

1) 문제점 및 결과 분석

사용 될 수 있는 나프텐계 또는 파라핀계 윤활유 중 파라핀계 윤활유를 선정하여 황산백토를 처리하는 정제공정을 거쳐 정제한 제품을 사용하는 것이 바람직하나, 황산백토의 처리로 정제한 재료는 그 자체의 분자량을 쉽게 조절할 수가 없으므로 탄화수소조성비를 쉽게 조정하거나 구성을 할 수가 없었다.

2) 환경성 문제 발생

주재료의 제조에 황산백토의 처리 방법은 제조에 많은 비용의 발생문제와 폐수 및 폐기물 발생 등의 2차적인 문제가 발생함으로 제품 제조가격이 제품판매가격보다 비싸게 됨으로 적절하지 못한 방법으로 나타났다.

(나) 수소첨가 윤활기유 및 합성유(프로필렌테트라마) 탄화수소조성비

1) 문제점 해결 및 결과 분석

[표 14]와 같이 수소첨가 윤활기유 및 합성유는 탄화수소조성비가 거의 일정하였다. 황변현상의 주요 원인으로 작용 할 수 있는 카본아로마틱(Ca) 함량%를 1.0이하로 쉽게 구성하기 위해서는 수소첨가 윤활기유와 중합의 방법으로 제조된 합성유(프로필렌테트라마) 등을 주재료로 선정하여 사용하는 것이 바람직하다.

2) 탄화수소조성비(Carbon Distribution): ASTM D 2140, ASTM D 3238에 규정된 방법에 의한 수식은 다음과 같다.

가) ASTM D 2140 (Standard Test Method for Carbon-Type Composition of Insulating Oils of Petroleum Origin) : 오일의 Refractivity intercept (굴절률절편)와 Viscosity-Gravity constant(점도비중정수)를 이용하여 구하는 방법

① Refractivity intercept : $r = ND^{20} - (d/2)$

② n : refractive index at 20°C(68°F)

③ d : density at 20°C(68°F)

④ Viscosity-Gravity Constant(V.G.C)

⑤ $V.G.C = \frac{G+0.0887-0.776 \text{ Log Log}(10V-4)}{1.082-0.72 \text{ Log Log}(10V-4)}$

⑥ G : specific gravity at 15.6°C(60°F) and

⑦ V : kinematic viscosity at 37.8°C(100°F), cSt

[그림 1] 굴절율, 굴절률절편, 점도, 비중 환산표

나) ASTM D 3238 (Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum oils by n-d-M Method) : 동점도에 따른 평균분자량을 구하고 굴절율과 비중을 이용하여 탄화수소 조성비를 구하는 방법.

① 동점도의 측정으로 오일의 평균분자량을 구한다.(ASTM D 2502), 이때 사용하는 동점도는 100°F(37.8°C)와 210°F(98.89°C)이다.

② factor ν 와 ω 를 구한다.

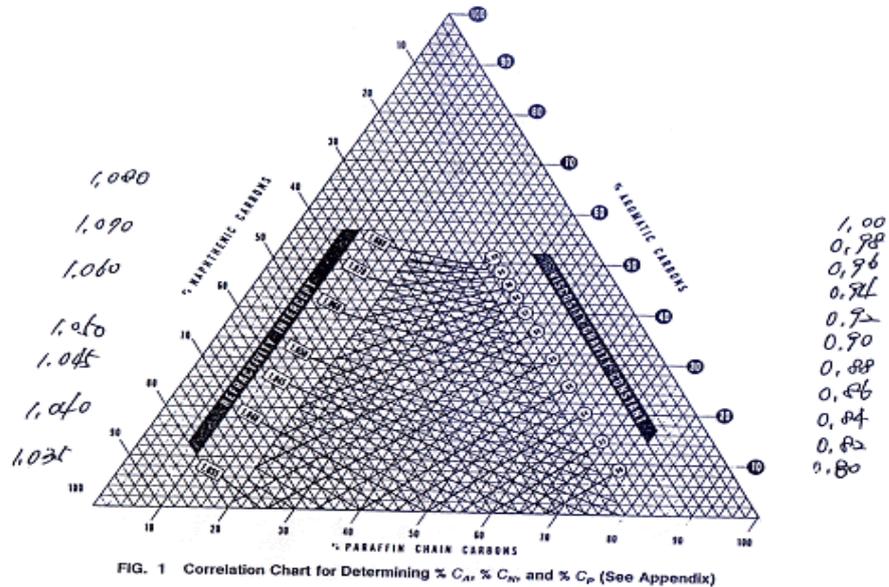
$$\nu = 2.51(n_D^{20} - 1.4750) - (d_4^{20} - 0.8510)$$

$$\omega = (d_4^{20} - 0.8510) - 1.11(n_D^{20} - 1.4750)$$

where : n_D^{20} : 20°C에서의 Refractive index

d_4^{20} : Relative density(Specific Gravity) 20/4°C

③ Aromatic carbon(% C_A)를 구한다.



if ν is positive : $\% C_A = 430 \nu + 3660/M$

if ν is negative : $\% C_A = 670 \nu + 3660/M$

④ Total ring structure(% C_R)를 구한다.

if ω is positive : $\% C_R = 820 \omega - 3S + 10000/M$

if ω is negative : $\% C_R = 1440 \omega - 3S + 10600/M$

where : S = mass % sulfur

⑤ Naphthenic carbon(% C_N)과 Paraffinic carbon(% C_P)을 구한다.

$$\% C_N = \% C_R - \% C_A$$

$$\% C_P = 100 - \% C_R$$

(2) 품질관리

제조공정에서 주재료 인수검사를 필히 하여야하며 공정검사를 실시하여 그에 대한 비중, 굴절률, 굴절률절편, 점도 등을 시험하여 그 값을 구하고 탄화수소조성비 중 카본아로마틱(Ca) 함량%이 1.0이상인 주재료는 사용을 않도록 하여 제품을 제조하는 것이 바람직하다. 개발제품에 대한 탄화수소조성비 구성 및 품질기준으로 정하며 그 내용은 [표 15]와 같다.

[표 15] 개발된 원료유에 대한 탄화수소조성비 구성 품질 및 품질기준 : 생략

주) 품질은 품질기준 오차범위 $\pm 0.3\%$ 이내

라. 변색방지성 기술개발

(1) 시험결과

원료유의 탄화수소조성비 중 카본아로마틱(Ca) 함량%를 1.0이하로 하였을 경우 자외선으로 인한 변색방지성의 문제는 거의 발생이 되지 않았으며, 약 99%이상 변색의 문제가 해결이 되었다라고 할 수가 있다. 그러나 필라멘트 방사유제 제조에 첨가되는 계면활성제 및 에스테르화 첨가물들의 영향으로 필라멘트용 방사유제가 황변현상이 일어 날 수도 있으므로 그에 대한 문제해결 방법이 필요하다.

(2) 문제점 해결방안

원료유 자체에 티누빈(UV-327 등) 등의 자외선 흡수제를 0.0001 내지 0.0005 중량% 첨가로 필라멘트 방사유제의 변색방지성을 확보 할 수 있다.

(3) 품질기준

변색방지성의 시험은 UV-C(180-280nm) 조사로 실시하며, 개발제품에 대한 변색방지성 품질을 품질기준으로 정하며 그 내용은 [표 16]과 같다.

[표 16] 개발된 원료유에 대한 변색방지성 품질 및 품질기준 : 생략

주) 자외선 흡수제의 첨가는 UV-C(180-280nm) 조사 따라서 첨가 또는 무첨가 방법을 선택적으로 한다.

5. 개발된 원료유(광유, 합성유, 합성유 혼합)를 사용하여 필라멘트용 방사유제를 제조 할 수 있는 배합비 개발

개발된 원료유{(광유, 합성유, 합성유 혼합)이하 Base Oil이라 함}를 사용하여 필라멘트 방사유제를 제조하기 위한 배합비의 구성은 [표 17]과 같으며 광유, 합성유, 혼합유에 동일하게 적용 할 수 있다.

[표 17] 개발된 원료유를 사용하여 제조되는 필라멘트용 방사유제 제조 배합비:
생략

- 주) 배합비는 배합의 순서 및 작업조건, 배합시간, 첨가물들의 품질에 따라서 다소 다를 수가 있음

6. 개발된 원료유(광유, 합성유, 합성유 혼합)를 사용하여 필라멘트용 방사유제 제품에 대한 표면장력, 변색방지성, 유화안정성, 생분해도 시험평가 및 원료유 적용가능여부 시험(원료유 사용업체)

각각의 필라멘트 방사유제 제품을 제조하여 사용 중인 필라멘트용 방사유제 제품과 유화안정성 및 생분해도값, 변색방지성 등을 비교평가 하였다.

가. 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 표면장력 시험평가

[표 18] 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 표면장력 시험평가 : 생략

나. 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 유화안정성 시험평가

[표 19] 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 유화안정성 : 생략

다. 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 생분해도 시험평가

[표 20] 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제 생분해도 : 생략

주) 생분해도의 시험기간은 28일 후의 BOD 값

라. 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제의 변색방지성

[표 21] 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트용 방사유제의 변색방지성 : 생략

7. 필라멘트용 방사유제 원료유 제조를 위한 최적관리지침작성

개발된 원료유 제품을 제조하기 위한 품질관리를 위해서 다음과 같은 품질관리기준을 설정하고 관리지침 작성한다.

[표 22] 개발 원료유 제품의 품질관리 지침서 : 생략

제 3 절 실험 데이터 등 실물사진(연구시작품, 개발제품 등)

[그림 2] 사용 중인 필라멘트용 방사유제 원료유 UV-C(180-280nm) 조사 전후 변색방지성(Premium-8)



조사 전



조사 1시간 후



조사 2시간 후

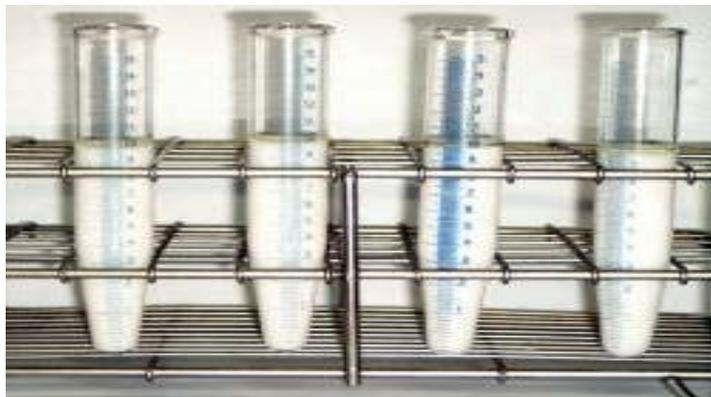
주) 1. 당량적 수치 [표 10] 참조

[그림 3] 사용 중인 필라멘트 방사유제의 UV-C(180-280nm) 조사 전후의 변색성



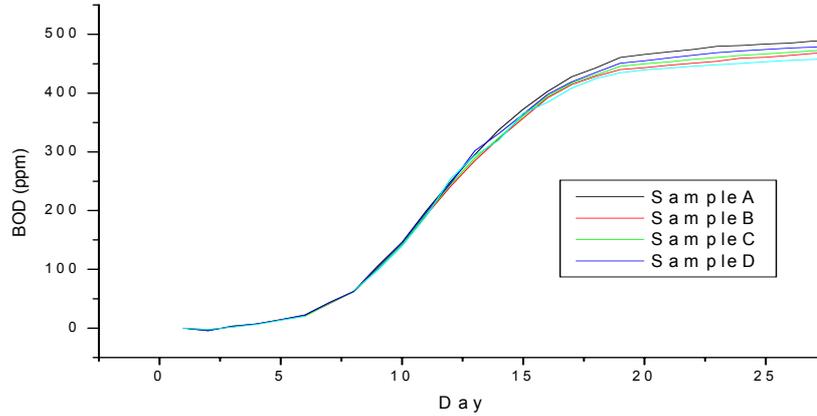
주) 1. 그림 순서 : Sample A, B, C, D
2. 당량적 수치 [표 6] 참조

[그림 4] 사용 중인 필라멘트 방사유제의 유화안정도



- 주) 1. 그림 순서 : Sample A, B, C, D
 2. 당량적 수치 [표 7] 참조

[그림 5] 사용 중인 필라멘트 방사유제의 생분해도

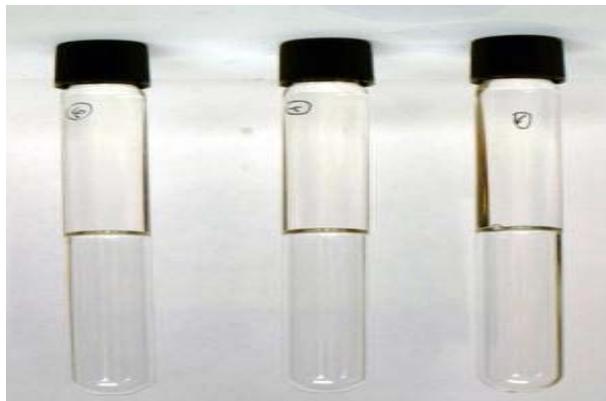


[그림 6] 개발된 필라멘트용 방사유제 원료유의 표면장력 개선 전후



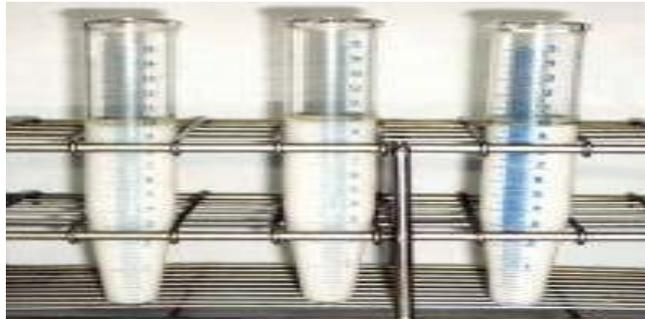
- 주) 1. 우측 : 표면장력 개선 전
 2. 좌측 : 표면장력 개선 후
 3. 당량적 수치 [표 13] 참조

[그림 7] 개발된 필라멘트용 방사유제 원료유의 UV-C(180-280nm) 조사 전후 변색성



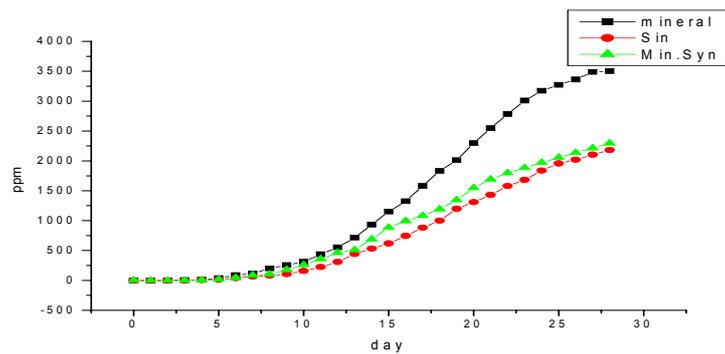
- 주) 1. 그림 순서 : 광유, 합성유, 합성유 혼합
- 2. 당량적 수치 [표 16] 참조

[그림 8] 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트 방사유제의 유화안정도



- 주) 1. 그림 순서 : 광유, 합성유, 합성유 혼합
- 2. 당량적 수치 [표 19] 참조

[그림 9] 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트 방사유제의 생분해도



- 주) 광유 : Mineral, 합성유 : Syn, 합성유 혼합 : Min.Syn

[그림 10] 개발된 원료유를 사용하여 제조된 필라멘트 방사유제의 UV-C (180-280nm) 조사 전후의 변색성



- 주) 1. 그림 순서 : 광유, 합성유, 합성유 혼합
- 2. 당량적 수치 [표 21] 참조

제 3 절 적용분야 및 기대효과

1. 적용분야

개발된 필라멘트용 방사유제 원료유는 방사유제 제조에 사용되고 있는 각종의 계면활성제, 에스테르물, 침투제, 정전방지제, 방부제, 방균제 등의 첨가물 병용에는 아무런 영향을 주지 않으며, 최소량의 기능성 첨가물 사용으로 방사유제를 제조 할 수 있음으로서 방사유제 제조 원가를 획기적으로 절감 할 수 있으며, 기술개발 된 제품의 적용분야는 다음과 같다.

- 가. 의류용 필라멘트 방사유제(제직용, 제편용, 가공사용 등),
- 나. 산업용 필라멘트 방사유제(타이어 코드용, 기타 산업자재사용 등),
- 다. 스테이플 방사유제 등
- 라. 섬유제품 가공용 유제로 응용 할 수 있는 제품
 - (1) 방적용 유제(방모용, 소모용, 화섬사용, 대전방지제, 선염용 등),
 - (2) 편직용 유제(제직용, Conning oil, 제편용 등),
 - (3) 사 평활제(연방사용 유제, 레이온케이크용 유제, 치즈급 유제, 연사용 유제, 봉제 사용 유제, 실 가공제),
 - (4) 기타 유제 {유연가공제, 내부 첨가제(펄프, 비스코스용), 합섬용 개질제 등}

2. 기술개발 완료에 따른 기대효과

- 가. 시장 확보계획 및 매출증가 예상금액 : 생략
- 나. 기대효과
 - (1) 원료유 자체가 방사유제 제조에 필요한 최적 기능성을 확보함 → 최소량의 기능성 물질 첨가로 방사유제를 제조 할 수 있다.
 - (2) 기타 섬유유제 응용제품 제조 원료유로 사용 할 수 있다.
 - (3) 유제제조 원가감소로 → 섬유제품 제조원가 감소 기대
 - (4) 국내시장 3년 이내 → 5%이상 대체 및 수입대체 효과 기대 및 수출시장 진출 가능성 확보
- 다. 종래 제품과의 차별성
 - (1) 필라멘트용 방사유제 원료유로 특별히 연구 개발한 기술혁신의 제품이다.

- (2) 원료유 자체가 회분 발생량이 적고, 마찰계수 최소화 기능, 집속성, 평활성이 우수하며 사(絲)의 요철(凹凸)부위에 침투력 우수하여 유막의 도막현상이 없으며 대전방지성 좋다.
- (3) 품질의 오차 범위가 $\pm 0.3\%$ 이내이므로 품질이 일정하다.
- (4) 장시간의 자외선 노출에도 우수한 변색방지성(황변)이 유지된다.
- (5) 최소량의 기능성 첨가물의 첨가로 유제를 제조함으로 유제제조 원가를 절감 할 수 있다.

[표 28] 종래 제품과의 차별성 : 생략