

라이오셀 섬유의 연구 동향



융복합섬유팀



ECO융합섬유연구원
Korea Institute of Convergence Textile

□ 셀룰로오스와 라이오셀(Lyocell) 섬유

- 셀룰로오스 섬유는 인류의 생활 전반, 의식주와 밀접하게 관련되어 있다. 특히 섬유로는 의류, 종이, 펄프 및 산업용 재료로 현재는 더욱더 생활에 불가결한 재료로 사용되고 있다. 그러나 다른 한편으로는 천연에 존재하는 셀룰로오스는 이용하기 어려운 측면을 갖고 있다. 다시 말하면 셀룰로오스는 단독으로 존재하지 않고 대부분은 다른 화합물과 혼재되어 존재하고 있다. 그것도 대부분은 고분자 또는 그것에 준하는 물질과 함께 혼재되어 있는 경우가 많다. 이러한 상태에서부터 셀룰로오스를 분리 정제하기 위해서는 많은 노력과 에너지가 필요하다. 더욱이 셀룰로오스는 분자 간, 분자 내의 응집력이 강해, 그것을 분자 상으로 용해할 수 있는 용매가 적다. 이런 것들이 셀룰로오스를 이용하는 데 장애가 되고 있다. 그러나 근년에 몇 가지의 새로운 셀룰로오스 용매가 발견되어 셀룰로오스 이용에 새로운 길을 열어주고 있다고 할 수 있다.
- 라이오셀의 원래의 의미는 보통 제조과정, 그것으로부터 만들어진 섬유, 그리고 NMMO/셀룰로오스 혼합물을 지칭하는 것이다. 라이오셀 섬유 ‘유기용제 방사공정’으로 만들어지는 셀룰로오스 섬유를 말하는 것이고, 셀룰로오스 인조섬유 그룹 안에서 별도의 한 카테고리로 현재 분류되고 있다.
- 라이오셀 섬유의 개발 역사는 1969년 Eastman Kodak사가 셀룰로오스 용매로 NMMO를 적용하고 특허화 함으로써 시작되었다. 그리고 또한 American Enka사는 비스코스 공정에 의한 환경오염 등으로 레이온생산에 제약을 받자 NMMO를 이용한 새로운 제조공법을 집중적으로 연구하게 되었다. 1976년 Enka의 McCoursley 등의 연구팀은 혁신적인 레이온 제조공법, 즉 NMMO 공법을 개발하였다. 이 NMMO 공정은 단지 셀룰로오스, 물, 그리고 NMMO만을 사용해 방사용액을 제조하고 섬유화하는 용매방사법으로 새로운 공법일 뿐만 아니라 새로운 물성을 갖는 섬유를 얻는 방법으로 평가되었다. 특허권이 Akzo로 양도되어 연구가 진행되었고, NMMO 공정의 가장 큰 약점이었던 용액의 안정성 문제가 1980년 성공적으로 해결되었다. 1987년과 1990년에 Lenzing과 Courtaulds에 각각 라이센싱되어 공업화에 박차가 가해졌다. 1992년에 Courtaulds가 세계 최초로 모빌(Mobile, 미국 앨라배마주)에 18,000톤/년 규모의 생산 설비를 갖추고

“텐셀(Tencel)”이라는 상품명으로 새로운 레이온의 상업생산을 개시하였다. 오스트리아의 Lenzing도 1997년부터 12,000톤/년 규모로 생산을 시작해 “Lenzing Lyocell”이란 상품명으로 본격 시판 중이다. 그 밖에 독일의 TITK 연구소와 Zimmer가 공동으로 공업화를 연구 중이고 대만의 Formosa도 활발한 연구가 진행 중인 것으로 알려져 있다. 한편 한국 국내에서는 1994년부터 한국과학기술연구소 섬유고분자부와 한일합섬이 공동으로 라이오셀 섬유를 개발해 현재 2,500톤/년 규모의 설비를 갖추고 있으며 ” Hanil Lyocell”이란 상품명으로 판매하고 있다.

- N-Methylmorpholine-N-oxide(NMMO)는 셀룰로오스의 직접 용해(溶解)용매이고 섬유 제조공업(라이오셀 공정)에 이용되고 있다. 이상적으로는 라이오셀(Lyocell) 섬유제조 그 자체는 펄프나 용제에 아무런 화학적 변화를 일으키지 않는 본질적으로 완전한 물리공정이어야 한다. 그러나 셀룰로오스/NMMO/물 시스템에는 몇 가지 부반응과 부산물이 발생하고 있다. 이로 인해 셀룰로오스의 열화(劣化), 생성 섬유의 변색, 제품 성능 저하, NMMO의 분해, 안정제 사용량 증가, 돌발 발열반응 등 불리한 영향을 일으키고 있다.

□ 라이오셀(Lyocell) 기술의 개요

- 라이오셀 섬유 제조공정은 기존의 비스코스 제조공정에 비해 비교적 공정 단계수가 적다. 셀룰로오스 섬유가 NMMO의 셀룰로오스 용액으로부터 직접 얻어지기 때문에, 종래의 레이온 섬유의 경우에서와 같이 alkalization과 xanthation과 같은 유도체화(derivatization)과정이 필요없다. 공정 약품이 거의 필요치 않고, 아주 이론적인 경우NMMO와 물이 100% 순환·재생되기 때문에 이 점 또한 경제성 측면에서 매우 중요하다. 실제로 상업 생산 규모에서 NMMO 회수율은 99% 이상이다. 특히 중요한 것은 면이나 레이온 생산에 비교해 라이오셀 공정은 환경 침해 관점에서 유리한 점이다. 그것은 NMMO 제조 및 취급 시 갖는 낮은 독성 수준과 그 자체가 생분해하기 때문이다. 또 하나의 장점으로는 셀룰로오스 원료의 관점에서 공정이 유연(flexible)하다는 점이다. 이론상으로는 제지용 펄프, 비표백 화학 펄프, 면, 레이온 섬유, 그리고 폐지(廢紙)도 원료로 가능하다. 그러나 실제의 경우 방사 시 문제가 발생하는 경우가 있고, 섬유에 다른 특성을 부여하기 위해 제3의 물질을 첨가하기도 한다.

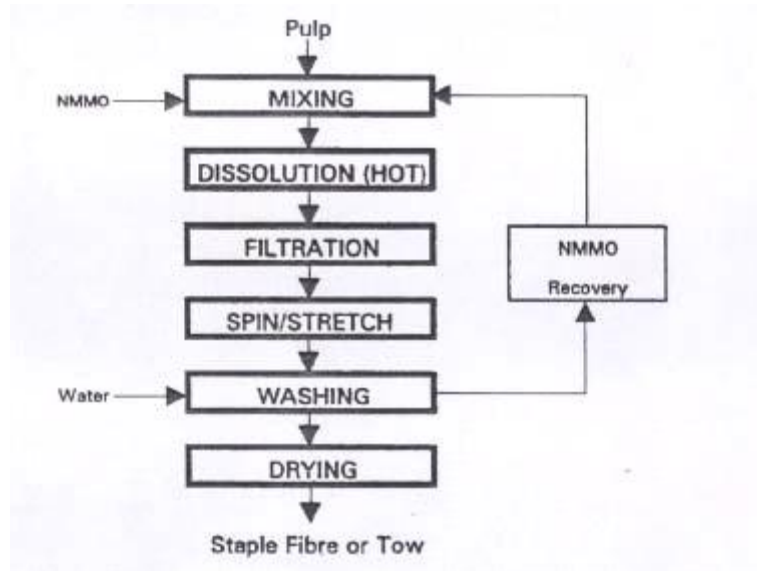


그림1. 라이오셀 섬유 제조 공정 개략도

- 라이오셀 섬유는 재생섬유(셀룰로오스 II)로 구성되어 있다. 그 특징으로 고결정성, 침상결정(long crystallites), 고결정배향성, 그리고 비결정 영역의 고배향 등을 가지기 때문에 건(dry)-습(wet) 인장강도가 높고, wet modulus가 높고, loop tenacity가 높은 성질을 가진다. 라이오셀 섬유의 특징은 또한 fibrillation(pilling) 경향을 나타내는 점이다. 이 근원적인 특징이나, 기타 다른 섬유 특성들은 방사 조건이나 후 가공 조건 등의 공정 파라미터에 영향을 받는다. 그런 성질 등을 활용해 특수한 광학 효과(optical effect)와 착용특성을 얻는데 이용된다. 그 대표적인 것이 피치스킨조(調)(peach-skinlook) 직물이다. 따라서 라이오셀 섬유는 다양한 특성의 hetero-yarn, specialty textiles, 부직포에 특징적으로 활용될 수 있다.

□ 라이오셀 섬유의 연구 개발현황

- 국내에서는 1994년부터 한국과학기술연구소 섬유고분자부와 한일합섬이 공동으로 라이오셀 섬유를 국책과제로 선정하여 개발을 추진해 현재 2,500톤/년 규모의 설비를 갖추고 있으며 “Hanil Lyocell” 이란 상품명으로 판매하고 있다. 그러나 아직은 규모 있는 공업생산 단계는 아니다. 최근에는 국내 학술지에도 관련 논문이 점점 활발히 발표되고 있다.
- 라이오셀 섬유의 생성은 완전한 ‘물리적’ 변환 공정이어야만 한다. 용매인 NMMO나 용질인 셀룰로오스에 영구적 화학 변화를 발생시키는 아

무런 ‘화학적’ 반응도 일어나지 않는다는 것이다. 1970년대와 1980년대 대부분의 연구는 공정개발, 기술적 문제, 섬유와 직물 특성의 평가 등에 거의 모든 연구가 집중되었고, 화학적 측면의 연구는 적절히 수행되지 못하고 무시되어 왔다. 비록 NMMO가 셀룰로오스 용매로 그 잠재력이 매우 크고, 라리오셀 공정과 기술에 많은 장점을 가지고 있을지라도 NMMO/셀룰로오스 시스템의 화학을 사소한 것이라고 무시하면 안 된다는 것을 그 당시에는 인식하지 못하였다. 1980년대 말 파이로트와 공업화 단계에서 부딪혔던 장애물은 물리·기술적 문제가 아니고 NMMO/셀룰로오스 시스템의 화학적 문제였다.

- NMMO가 셀룰로오스의 용매로 제안되었을 때부터 이미 라리오셀 공정을 단순히 물리적인 과정으로 보려는 경향에서 잘못된 방향으로 인식되었는데, 실제로 NMMO/셀룰로오스 혼합물에서는 용매와 셀룰로오스 모두 분해 반응이 일어난다. NMM(N-methylmorpholine), M(morpholine)은 이미 NMMO의 주요 분해물로 알려져 왔다. 이것뿐만 아니라 chromophore 형성에 따른 용액의 탈색이 관찰되기도 한다. 그러나 가장 중요한 것은 셀룰로오스가 NMMO안에서 온도가 높아짐에 따라 분해가 일어나고 NMMO/셀룰로오스 혼합물은 불안정하게 된다.
- 1980년 처음으로 용액 시스템의 산화방지제로 propyl gallate가 유용하다는 특허가 출원된 이후 수년간 NMMO/셀룰로오스 시스템을 안정화시키기 위한 많은 문헌들이 쏟아져 나왔다. 합성 고분자의 노화(老化)를 방지하기 위한 각종 안정제, phosphonates, bases, sterically hindered phenols, mild reductants들이 라리오셀 공정에 대하여도 제안되었으나 그 효과는 같지 않았다. 분해나 안정화 정도를 나타내기 위한 방법으로 셀룰로오스 중합도 저하와 NMMO의 감소가 측정 수단이었다. NMMO/셀룰로오스에서의 분해반응에 대한 초기 단계에서는 분해반응이 주로 라디칼 프로세스라고 일어난다고 간주되었다. 주로 용액 내의 금속이온에 의해 개시되어 NMMO 분해물이 촉매 역할을 하는 것으로 이해되었다. 그래서 산화방지제와 complexing agents에 의한 고전적 방법으로 충분하다고 생각하였다.
- 라리오셀 혼합물을 가지고 실험실 혹은 파이로트-스케일 반응을 하면서 종종 폭발이 관찰되었다. 이것을 euphemistic term으로 ‘fast exothermic process’ 혹은 ‘thermal runaway reaction’이라 부르면서 ‘시스템의 화

학적안정에 대한 의구심'이라는 새로운 측면에 대해 생각하게 되었다. 이러한 현상이 유기합성에서 NMMO를 산화제로 사용할 때도 유사하게 일어난다는 것이 밝혀졌다. 이 경우에도 반응혼합물의 불안정과 'thermal runaway reaction'의 발생 등이 보고되었다. NMMO가 셀룰로오스 용매이기는 하지만 상대적으로 불안정한 물질이고 강한 산화제라는 부정적인 측면의 성질을 가지고 있다는 점에 대해 간과하였던 것이다. 이러한 관점으로부터 라이오셀 혼합물을 안정화시키기 위해서는 용매를 적절히 처리해야 할 수단을 간구하고 돌발적인 발열반응을 방지해야 한다는 결론에 도달하였다. 이 시기는 라이오셀 혼합물의 분해 과정연구의 이차 단계로 불린다. 기본적인 연구들을 통해 이러한 달갑지 않은 현상을 이해할 수 있게 되었다. 이 시기에 Buijitenhuis, Taeger, Lang 등이 논문 발표를 하였는데, 이들은 지금도 NMMO/셀룰로오스의 분해반응과 안정화 분야에 대한 고전(古典)들로 평가되고 있다. 그 후 여러 회사에서 많은 연구를 하였고, 적정 안정제를 찾기 위한 실용화개발이 이루어져 이 분야에 많은 특허가 나왔다. 결국에는 라이오셀 섬유의 공업생산 공정을 안전한 생산으로 가능케 만들었다

- 실제의 공정 경험이 늘어남에 따라 라이오셀 시스템에서 분해 과정의 영향과 효과적인 안정화를 얻기 위한 방법에 대한 종합적인 이해 폭이 넓어지게 되었다. 적절한 안정제와 그들의 적용방법에 대한 지식은 경험적이며 비체계적으로 얻어졌다. 이제는 라이오셀 시스템 안에서 분해 반응의 화학적 메커니즘 쪽으로 관심이 이동하였다. 1990년대에 들어와 이루어지기 시작하였고, 이 시기를 삼차 단계라고 부른다. 경제적 관점과 보다 나은 품질의 라이오셀 섬유에 대한 요구 증가로 부반응을 최소화하고 부반응의 악영향을 막고 보다 나은 안정제를 찾는 연구가 절실히 요구되었다. Firgo는 부반응의 부정적 영향, 라이오셀 용액을 안정화시키는 방법, 지금까지 알려진 부반응 등을 체계화하였다.
- NMMO/셀룰로오스 시스템에서의 부반응은 부산물 형성을 가져온다. 그들의 메커니즘을 과학적으로 밝히고 경제적 관점에서 부반응을 최대한 막아야 한다. 라이오셀 시스템에서 첫 번째 부반응의 영향은 NMMO 용매의 분해이다. NMMO의 손실은 경제적 측면에서도 중요할 뿐만 아니라 1차 분해생성물은 또 다른 분해의 촉진제가 된다고 알려져 있다. 게다가 이런 물질의 2차 반응은 시스템에 해로운 영향을 주는 원인이 된다. 용

매의 반응은 라이오셀 공정의 부반응을 이해하는 기초가 된다.

- 두 번째 측면으로 가장 나쁜 결과를 초래하는 부반응 omophore은 점진적으로 발색단(chromophore)을 형성하는 것이다. 초기에 옅은 노란색 기미의 무색 용액이 점차 어두운 갈색으로 변해간다. 발색단 형성이 증가하면 NMMO와 공정수(工程水)의 순환 재사용에 문제를 가져올 뿐만 아니라 생산된 섬유를 변색시킨다.
- 발색단 형성은 펄프의 열화(劣化)를 수반한다. 즉 사용된 셀룰로오스의 분자량이 점차 감소하게 된다. 이 부반응은 가장 치명적인 것으로 섬유 품질에 직접적인 영향을 준다. 섬유 강도를 저하시키고 방사 단계에서 불규칙한 유변학적 흐름을 초래한다.
- 안정제를 너무 많이 사용하면 이 또한 다른 부반응을 일으키는 요인이 된다. 안정제의 반응물들은 아주 해로운 물질이다. 예를 들어, 페놀류의 산화방지제는 quinoid 발색단을 형성한다. 환원제는 산화성이 큰 NMMO와 반응한다. 그러므로 안정제를 많이 투입하면 할수록 더 많은 부산물이 생긴다는 것을 의미한다. 그러므로 보다 적은 안정제를 쓰면서 부반응을 최소화하는 방법이 모색되어야 한다.
- 또한 라이오셀 시스템에서 중요한 부반응 결과의 하나는 발열반응과 함께 폭발이 일어나는 것이다. 공정의 안전성의 관점에서 반드시 없애야 하는 현상이다. 앞에서 언급한 4가지 범주는 NMMO/셀룰로오스 혼합물의 품질에만 영향을 주는 것이지만 이것은 전체 생산 공정의 운전상의 문제까지도 일으킨다.
- 결론적으로, 라이오셀 용액을 안정화시키는 방법이 효과를 보려면 위에서 언급한 부반응의 5가지 측면의 영향을 완전히 제거해야만 한다. 현실적으로는 적정 한계 내로 최소화시켜야 한다. 이상적인 안정제는 NMMO의 분해를 완전히 막을 수 있어야 한다. 부반응의 초기 단계 발생을 저지함으로써 발색단 형성, 셀룰로오스 열화, 발열현상 등 원치 않는 2차 영향을 제거해야 한다. 안정화를 달성기 위한 과제로는 NMMO 분해의 방지/최소화, 시스템으로부터 유해(有害) 분해물과 중간체의 제거, 발색단 형성 감소/형성된 발색단 제거, 셀룰로오스 열화 방지를 위한 안정화/균일한 유변학적 특성의 유지, 제어 불가능 반응의 방지 등이 있다.

□ 라리오셀 섬유 염색 공정

- 라리오셀 제품이 소개됨으로써 태어난 패션으로서는 ‘피치타입’ 및 ‘클린타입’ 가공이라는 것이 있다. 섬유가공 공장에서는 니트 제품에 한정하여 클린타입(clean type)가공을 소개하고 있으나, 현재는 직물제품이 대부분을 차지하고 있다. 라리오셀 섬유의 직물 및 실에 대한 특수가공 기술은 전처리 및 가공단계와 관련된 것이 많지만, 1차 피브릴화 또는 2차 피브릴화가 염색기 안에서 이루어지는 경우는 특히 염색단계가 중요한 포인트로 된다. 직물의 흡진 염색에서 피치타입(peach type)가공을 하는 데는 일반적으로 4가지의 습식공정이 있으며 이들 외에도 여러 가지방법이 있다.
- 이론적으로 동종 2관능형 염료와 이종 2관능형 염료가 라리오셀 섬유에 대해 여러 가지 정도로 가교결합하며, 이 때문에 실 및 섬유의 피브릴화가 억제된다. 이 특성을 가진 염료가 클린타입 가공에 적합하다고 알려져 있다. 조사결과 라리오셀의 피브릴화를 억제까지 하지 않으나 지연시킬 수 있는 염료로 C. I. Reactive black 5와 C.I. Reactive Red 228 2가지가 있음을 알 수 있었다. 가교결합의 효과는 염색농도에 의존하므로 제어가 불가능하다. 담색에서 중색, 농색에 이르는 범위에서 그 태와 그 후 습윤 공정에서의 피브릴화는 일정하게 제어할 수 없기 때문에 실제로는 그 응용이 어렵다. 따라서 현재 클린타입 가공제품을 가공하기 위해서는 광폭상태에서의 염색(콜드패드 배치 또는 연속형), 로프 상태라면, AXIS 처리의 전처리 또는 논피브릴 섬유를 사용하는 방법 등을 생각할 수 있다.
- 피치타입 가공을 하는데 필요한 것은 우선 1차 피브릴화 에서 그 이상의 피브릴화가 일어나지 않을 때까지 피브릴화를 하는 것이다. 다음에 셀룰라제 효소처리로 섬유표면을 균일하게 한다. 이들 2가지 처리가 제품의 품질과 섬유의 성능에 중대한 영향을 미친다. 언제 이들 작용이 완료되는가의 판단은 실제적인 경험이 중요하며 그것은 기계 및 섬유에 따라 크게 다르다. 가령 1차 피브릴화와 셀룰라제 효소처리가 충분히 완료되었다 해도 다시 염색단계에서 2차 피브릴화 또는 마이크로 피브릴화가 일어난다. 이 2차 피브릴화를 균일하고 효과적으로 하는 데는 고착용 알칼리로서 탄산나트륨을 사용하고 또한 고온에서 염색하는 반응성

염료의 염색시스템이 최적이다. 여기서는 섬유 간에 가교결합이 그다지 일어나지 않는 염료가 권장된다. 만일 2관능형 및 다관능형 반응성염료가 섬유사이에서 가교결합을 한다면 2차 피브릴화를 방해하기 때문이다. Procion H-EXL염료는 리오셀섬유와 거의 가교결합을 하지 않으므로 피브릴화의 조절이 가능하다. 따라서 피치 타입과 클린타입의 양쪽 효과에 알맞은 표준염료이다.

- 전처리용 정련표백제로는 보통 음이온계 계면활성제가 탄산나트륨과 함께 사용되는데 Kieralon MFB를 권장한다. 리오셀을 가공 하는 데는 섬유와 섬유 간, 섬유와 금속간의 윤활제가 필요하게 된다. 원단 및 패키지염색에서의 클린조 가공 시에 피브릴화를 억제하기 위해, 그리고 피치조 가공시의 피브릴화를 확실히 하기 위해서는 Primasol JET(섬유 간 윤활제) 2~5g/l과 Palatex PC(섬유와 금속간 윤활제) 2~5g/l의 사용을 권장한다. 또한 특히 Decol SA는 염색공장의 물 또는 전해질(염화나트륨 및 탄산나트륨)에 포함된 칼슘 또는 마그네슘을 제거하고 염욕의 경도를 조정하는 목적에 효과가 있는 조제로서 권장되고 있다. 더욱이 염색 전 1차 피브릴화와 셀룰라제 효소처리공정에서 염욕에 남아 있는 효소에 의한 환원을 방지하기 위해 염욕에 Ludigol 91을 첨가할 것을 권한다.

□ 라리오셀 섬유의 용도

- 라리오셀은 넓은 용도에 적용 할 수 있다. 또한 면에 비해 드레이프성이 우수하기 때문에 면, 폴리에스터, 비스코스 레이온 등과의 혼방으로 여러 가지 드레이프성을 갖는 소재를 기획할 수 있다. 더욱이 라리오셀은 100%제품 또는 타제품과의 혼방에 의해 다양한 태를 갖게 할 수 있어 그 응용은 매우 크다. 태 및 드레이프성은 이 섬유의 세일즈 포인트로서 그 태의 차이는 첫째로 물리적인 효과에 영향을 받기 때문에 가공방법 및 기계에 따라 크게 달라진다. 이러한 이유에서 실 및 섬유의 가공공정이 공장마다 크게 다른 것이다. 태를 얻기 위한 가공공정은 매우 복잡하고 실제적인 경험에 의한 경우가 많다.

<출처>

1. 셀룰로오스와 라리오셀(Lyocell)섬유 기술동향보고서(KISTI)
2. 리오셀의 염색가공(KOTITI 시험연구원)
3. 표지그림 출처 : <https://www.list.ch/ko>