Lyocell 섬유의 새로운 가능성

오영세† · 한삼숙[1] · 정두감[1]

1. 신인견면의 가능성

1.1. 신인견면의 등장배경

셀룰로오즈는 태양에너지에 의해 매년 수천억 톤씩 생성, 분해를 반복하는 천연 고분자로서 목재 펄프나 면찌꺼기(cotton linter)의 형태로 섬유 원료로 사용되는데, 이 섬유의 외관 광택이 견(silk)과 같다하여 인견이라 불려진다.

인견의 제조공정은 비스코스 공정과 구리암모늄 공정이 있는데, 전자가 다소 경제적이어서 전체 인견의 90%이상이 이 공정에 의해 제조되고 있다.

그러나 기존의 인견 제조공정은 셀룰로오즈를 용해시키기 위해 셀룰로오즈 크산트산 나트륨 같은 유도체를 합성하여 성형 후 재생하므로 유독한 화학 약품을 많이 사용하여 인체에 유해할 뿐만 아니라 공해를 유발시키는 경우가 많아 선진국에서는 이미 대부분 생산공장이 폐쇄되었다.

지역별 비스코스레이온 생산실적을 *Table* 1에 나타내었는데 생산량이 지난 10년간 24% 가량 감소하였는데 미국, 유럽, 일본은 40~60% 정도 감산되었고 기타 후진국에서는 오히려 약 100% 가량 증산되었다.

Figure 1의 지역별 생산비중을 살펴보면 미국, 서유럽, 일본 등 선진국에서의 인견생산 비중이 80년대 70~80%에서 94년에 50%, 98년에는 40%

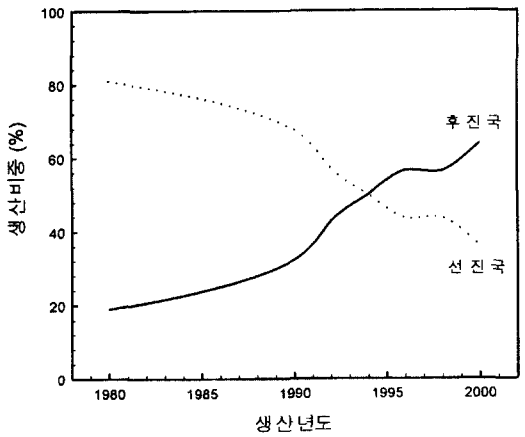


Figure 1. 비스코스 레이온의 지역별 생산비중.

Table 1. 지역별 비스코스레이온 생산실적* (단위: 1000 톤)

지역	88년	89년	90년	91년	92년	93년	94년	95년	96년	98년
미국	194	165	136	124	125	126	124	131	116	107
유럽	1471	1467	1297	1082	843	801	714	740	620	609
일본	264	247	249	240	227	218	192	185	148	136
기타 미주	106	112	102	121	94	59	59	55	53	35
기타	589	663	697	701	802	857	976	1098	1094	1068
합계	2624	2655	2482	2255	2091	2061	2065	2209	2031	1955
증감	-	+31	-173	-227	-164	-30	+4	+144	-178	-76

*자료: 화섬편람 2000-한국화섬협회.

New Opportunity for Lyocell Fiber/Young Se Oh†, Sam Sook Han[1], and Du Kam Jung[1]
(주)한일합섬 기술연구소 차장, (630-791) 경남 마산시 양덕동 222, Phone: 055)290-3250, Fax: 055)290-3259, e-mail: ysoh@www.hanilgroup.co.kr
[1](주)한일합섬 기술연구소

대로 급격히 감소되어 후진국으로 공해산업인 비스코스 공정이 빠르게 이전됨을 알 수 있다.

국내에서도 1966년부터 원진레이온이 비스코스 공법으로 인견을 생산해오다 이황화탄소에 의한 사원들의 직업병 문제로 80년초 100톤/일 규모를 정점으로 계속된 감산과 공장폐쇄를 통해 1993년 완전 폐쇄된 바 있다.

이처럼 인견은 그 제조공법의 유해성으로 선진국에서는 배척당하고 있지만 섬유자체의 품격과 촉감이 우수하여 그 수요가 아직도 연간 200만톤에 이르고 있다.

현재까지 세계의 셀룰로오즈 관련 학자들이 기존공정의 단점을 해결하는 새로운 인견 제조공법을 여러 각도로 모색하여 왔는데, 특히 셀룰로오즈와 착체를 형성하면서도 화학구조를 변화시키지 않고 용해시키는 직접적인 용매계가 활발히 연구되어 왔다. 현재 NMMO 용매 공정이 기술적으로 완성되어 공업화에 성공하였고, 그 결과 셀룰로오즈 유도체를 거치지 않고 용매에 의한 용해 및 방사에 의해 셀룰로오즈 그 자체가 셀룰로오즈 섬유가 된다는 의미로 기존 비스코스 공정에 의한 재생 셀룰로오즈 섬유와 구별된다는 점에서 신인견면 섬유(리오셀: lyocell)라는 새로운 이름으로 불리게 되었다.

본고에서는 현재 공업화된 NMMO 용매계 신인견면 섬유의 특징과 개발역사, 향후 전망을 중심으로 기술하고자 한다.

1.2. 신인견면의 개발역사

신인견면의 개발 역사는 *Table* 2에 나타냈듯이 1969년 Eastman Kodak사가 셀룰로오즈 용매로서 NMMO을 적용하고 특허화하면서 시작되었는데,

Figure 2. 셀룰로오즈계 섬유 분류표.

Table 2. Lyocell의 개발역사

년 도	명 칭	개 발 단 계
1969	Eastman Kodak	셀룰로오즈 용매로서의 NMMO 특허 출원
1976	Akzo	American Enka(USA)와 Obernburg에 있는 Enka Research에서 NMMO로부터 셀룰로오즈를 방사하는 기본연구
1980	Akzo	안정제에 관한 특허 출원
1982	Courtaulds	용제 방사공정의 연구 개발
1987	Akzo	Lenzing AG(A)에 인가를 줌(licencing)
1990	Akzo	Courtaulds에 인가를 줌(licencing)
1992	Courtaulds	Mobile(USA)에 Lyocell 섬유의 대량생산 공장의 설치
1997	Lenzing AG	Heiligenkreuz(A)에서 Lyocell 섬유 대량생산 시작
1997	TITK Zimmer AG	스테이플 섬유와 필라멘트사의 공정개발에 관한 pilot plant의 기초공사
1998	Courtaulds	Grimsby(UK)에 Lyocell 제2공장 건설
2000	Akzo	Lyocell filament 개발완료, 사업화 선언
2001	Hanil	Masan(Korea)에서 상업생산 시작

그 당시 American Enka는 비스코스 공정에 의한 환경오염 등으로 레이온 생산에 제약을 받자 NMMO를 이용한 새로운 제조공법을 집중적으로 연구하게 되었다.

1976년 Enka의 C.C. McCoursley와 그의 연구팀은 혁신적인 인견 제조공법, 즉 NMMO 공정을 개발하였다. 이 NMMO 공정은 단지 셀룰로오즈와 물, NMMO만을 사용하여 방사용액을 제조하고 섬유화하는 용매방사법으로 새로운 공법일 뿐만 아니라 전혀 새로운 물성을 갖는 섬유를 얻는 방법으로 평가되었다. 특허권이 Akzo로 양도되어 연구가 진행되었고 NMMO 공정의 가장 큰 단점이었던 용액의 안정성 문제가 1980년 성공적으로 해결되었다. 이후에 특허권이 1987년과 1990년에 Lenzing과 Courtaulds에 각각 라이센싱되어 공업화에 박차가 가해졌고 1992년에 Courtaulds가 세계 최초로 Mobile, Alabama(USA)에 18,000톤/년 규모의 생산규모를 갖추고 "Tencel®"이란 상품명으로 신인견면의 상업생산을 시작하였다.

오스트리아의 Lenzing사도 1997년부터 Heiligenkreuz에서 12,000톤/년 규모로 생산을 시작하여 "Lenzing Lyocell®"이란 상품명으로 본격 판매중에 있다. 그 외에 독일의 TITK 연구소와 Zimmer사가 공동으로 공업화를 연구중이고 대만의 Formosa도 활발한 연구가 진행중인 것으로 알려져 있다.

한편, 국내에서는 1994년부터 한국과학기술연구소 섬유고분자부와 (주)한일합섬이 공동으로 리오셀 섬유를 개발하여 현재 2,500톤/년 규모의 생산설비를 갖추고 있으며 "Hanil Lyocell®"이란 상품명으로 판매하고 있다.

1.3. 신인견면의 제조공정

신인견면 섬유제조용 용매 : 분자식이$(C_6H_{10}O_5)n$인 셀룰로오즈는 β-D-glucose로 구성된 선형 고분자로서 열에 의해 용융되지 않을 뿐더러 일반적인 극성 용매에 잘 녹지 않는 특성이 있다.

이러한 물리적 특성은 글루코스 단위에 수산기가 3개 있어서 분자간 강력한 수소결합을 하는 데서 비롯된다. 셀룰로오즈와 가장 비슷한 용해도 파라미터 값을 갖는 DMF나 DMSO 조차도 셀룰로오즈를 전혀 녹이지 못하는 것만 보아도 셀룰로오즈의 분자간 수소 결합력을 짐작할 수 있다.

지난 30년간 많은 학자들이 셀룰로오즈를 쉽게 용해하기 위해 여러 방면으로 노력하여 수많은 용매계가 개발 보고되었으나 상업적으로 적용 가능한 요건을 갖는, 즉 회수율이 99% 이상이고 독성이 없고 섬유물성이 좋은 용매는 극히 소수에 불과하다.

3급 아민옥사이드가 셀룰로오즈에 대해 우수한 용해성을 갖는다는 것이 1939년 Graenacher에 의해 최초로 제기된 이래 Johnson과 Franks 등의 추가 연구보고에 의해 환구조를 갖는 3급 아민옥사이드가 가장 적당한 용매로 알려졌다.

그중 공업적으로 가장 적합한 용매가 N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO)이고 이의 일수화물이 가장 셀룰로오즈를 잘 용해시키는 것으로 판명되어 지금까지 연구 및 공업화가 집중되어져 왔다.

NMMO-물계에서의 셀룰로오즈의 용해 : NMMO는 백색 결정체 분말로서 172 °C에서 용융과 동시에 분해되는 물질이고 물과의 상호작용이 매우 강해서 흡습률이 매우 높으며 흡습 정도에 따라 용융점이 감소한다. *Figure* 3은 NMMO 및 그의 수화물의 구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 NMMO는 N^+-O^-의 강한 dipole을 갖고 있으며 이 dipole에 의해서 정확하게 일수화물 (NMMO · $1H_2O$) 및 2.5 수화물(NMMO · $2.5H_2O$)을 형성한다. 일수화물의 융점은 74 °C이고, 2.5수화물의 융점은 36 °C이다.

따라서 NMMO 한 분자는 1~2.5개의 수산기와 수소결합을 형성할 수 있으며, 이와 비슷한 수소결합이 셀룰로오즈에 적용되어 NMMO 수화물이 셀룰로오즈를 용해시킬 수 있게 된다.

따라서 이론적으로 NMMO가 무수물이면 많은 양의 셀룰로오즈를 용해시킬 수 있는 반면 2.5 수화물이면 더 이상 셀룰로오즈를 용해시킬 수 없다. 그러나 일반적으로 셀룰로오즈를 용해시키는 NMMO는 일수화물을 사용한다. 그 이유는 물의

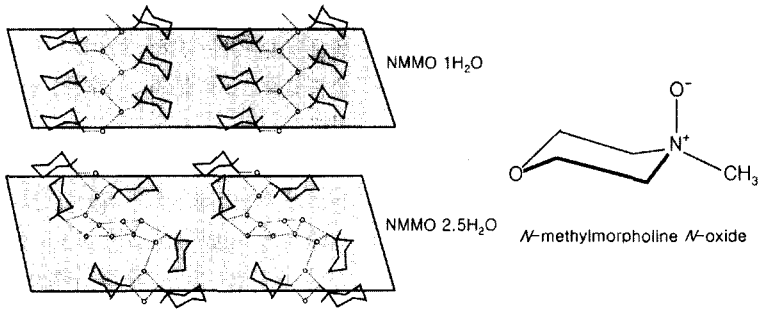


Figure 3. NMMO 및 그의 수화물의 구조.

함량이 너무 적거나, 무수물 NMMO를 사용하게 되면 용매의 용융온도가 높고 따라서 용해온도 또한 높아 극심한 셀룰로오즈의 분해와 NMMO의 폭발성이 우려되기 때문이다. 사실 NMMO는 발생기 산소기를 가지고 있어 고온(140 ℃ 이상)에서는 폭발할 위험성이 있다. 그리고 일수화물에서 소량의 물은 셀룰로오즈의 용해 거동에 중요한 역할을 하는 것으로 알려지고 있는데 이는 NMMO 분자가 셀룰로오즈 섬유소 내부로 원활히 침투할 수 있도록 섬유소를 팽윤시키는 역할이다. 이와 같이 셀룰로오즈가 NMMO 수화물에 의해서 용해되는 주된 메카니즘은 용액상태에서 셀룰로오즈 탄소원자의 화학적 이동이 없었다는 ^{13}C-NMR 연구에서 밝혀진 바와 같이 셀룰로오즈 유도체 형성이 아니라 용매-용질 사이의 상호작용, 즉 용질의 용매화이다.

Figure 4는 NMMO-물 용매계에서 물함량과 온도에 따른 셀룰로오즈의 부분 상변화도이다. A영역이 셀룰로오즈 용액 영역, B영역이 비가역적으로 셀룰로오즈가 팽윤된 영역, C영역이 가역적으로 팽윤된 영역, 그리고 D영역이 셀룰로오즈 구조상 변화가 없는 영역이다. I 영역은 NMMO 수화물이 액체 또는 고체로 존재하면서 셀룰로오즈와의 상호작용이 전혀 없는 영역이고, II는 NMMO가 1~2.5 수화물로 고체이고 셀룰로오즈도 고체인 고체-고체 혼합상태를 표시한다. 그리고 A,B,C 영역을 감싸고 있는 곡선은 NMMO 수화물의 용융곡선을 표시하고 있다.

신인견면섬유 제조공정 : 신인견면 섬유 제조공

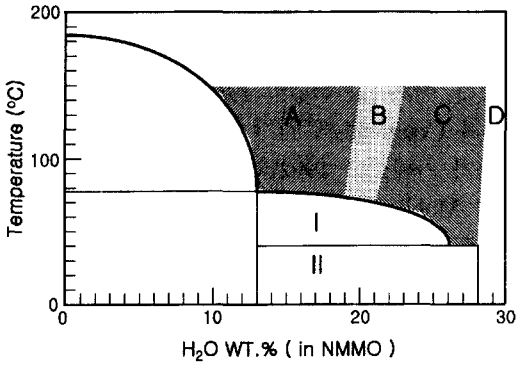


Figure 4. NMMO-물 용매계에서 물함량과 온도에 따른 셀룰로오즈의 부분 상변화도.

정(NMMO process)을 간단하게 나타내면 *Figure* 5와 같은데 먼저 sheet상 pulp(α-셀룰로오즈 함량이 90% 이상)를 일정한 크기로 파쇄하여 NMMO 수화물에 용해시킨다. 이때 기술적으로 용해시키는 방법은 여러 가지 생각할 수 있는데, *Figure* 6의 상변화도에서처럼 C영역에서 A영역으로 전환하는 방법과 I 영역에서 바로 가열하여 A영역로 전환하는 방법이 있다.

전자의 경우는 일수화물 이상의 NMMO(보통 물의 함량이 40~50%)에 파쇄된 pulp를 침지시켜 pulp의 섬유소를 완전히 분산시킨다. 이 상태는 NMMO 수용액 속에 섬유소가 함유된 일종의 슬러지이다. 이 슬러지를 가열, 진공 상태에서 물을 증발시키면 팽윤상태(B, C영역)가 되었다가 결국 용액상태(A영역)로 전환되어 방사 가능한 용액이 제조되는 방법이다.

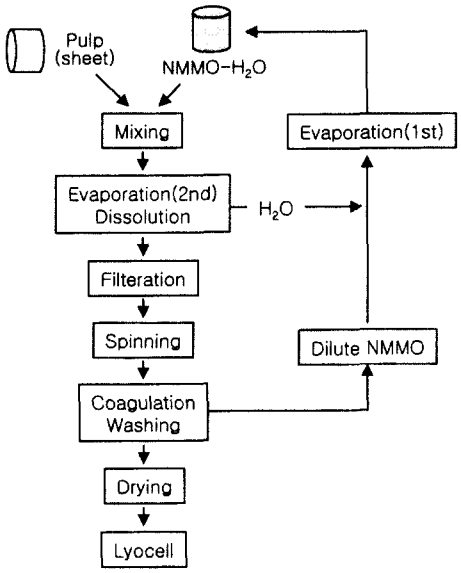


Figure 5. Lyocell 제조 공정흐름도(Tencel process).

후자의 경우는 일수화물 NMMO를 먼저 용융하여 액체화하고 여기에 일정 크기로 파쇄된 pulp를 바로 용해시키는 방법(I 영역→A영역)으로 공정은 전자에 비해서 매우 간단하나 기술적으로 균일한 용액을 제조하기가 매우 어렵다. 그 이유는 셀룰로오즈 자체가 분자량과 결정성이 매우 높기 때문에 용매화가 이루어지기 전에 팽윤단계를 거쳐야 하기 때문이다.

이상과 같이 제조된 셀룰로오즈 용액은 여과장치에서 여과된 다음 건·습식 방사법으로 방사된다. 방사에 주로 사용되는 용액(dope)의 셀룰로오즈 함량은 10~20 wt%이고 점도는 약 10,000 poise 정도이다. 건·습식 방사법은 노즐과 응고액 사이 공기층(air-gap)이 존재하는 것이 특징인데, 이는 용액이 노즐을 통과한 후 섬유축 방향으로 배향을 부여하기 위해서다.

일반적으로 공기층 거리는 용액의 특성에 따라 다소 차이는 있으나 주로 액정성 용액의 경우 노즐을 통과한 용액상 섬유의 연신 점도가 높기 때문에 공기층이 길다. 셀룰로오즈 용액의 경우 공기층 거리가 50 cm까지 가능하나 공정 안정상 20 cm 이내로 유지한다.

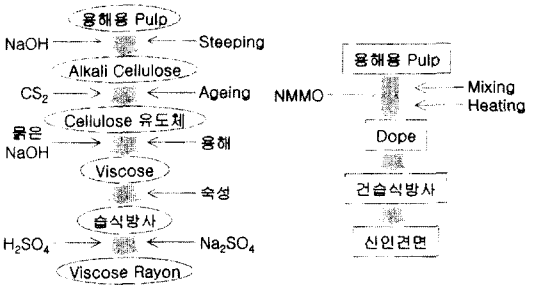
공기층을 통과한 용액상 섬유는 응고욕조에서 응고되어 섬유 형태를 갖춘 gel사가 되고, gel사는 다시 수세공정을 거쳐 NMMO가 완전히 제거된 습윤상태의 신인견면 섬유가 제조된다. 이때 수세공정에서 gel사로부터 유출되어 나온 NMMO 수용액은 정제공정에서 여과되고, 다시 회수공정에서 용해공정에 사용 가능한 NMMO 수화물로 회복된다. 그리고 수세공정에서 나온 습윤상태의 섬유는 표백, 가공처리된 후 건조되어 방적 가능한 신인견면 섬유로 된다.

1.4. 신인견면의 특징

제조공법상의 특징 : 신인견면은 앞에서 언급했듯이 용매인 NMMO/H_2O에 간단히 용해시켜 방사하여 얻을 수 있어 기존의 비스코스레이온 공정에 비해 많은 장점을 갖고 있다.

Figure 6에 비스코스레이온 공정과 비교하였는데 기존공정은 셀룰로오즈 유도체 제조 및 재생공정에 투입되는 화학약품의 종류 및 양이 많으나 신인견면 제조공정은 용매외의 화학약품을 거의 쓰지 않고 또한 공정이 간단하여 2~3시간 이내에 생산이 가능하다는 특징을 갖고 있다.

물성상의 특징 : 신인견면은 기존의 셀룰로오즈계 섬유와 여러 가지 면에서 다른데 레이온 단면



복잡(10~15일)	공 정	단순(2~3시간 이내)
간접용제(화학적 변화)	용 제	직접용제(물리적 변화)
직업병 유발(CS_2, H_2S)	작업환경	요인없음
대기, 수질오염 유발	공 해	무공해, 환경친화적
· 공장폐쇄, 후진국 이전 · 생산량 감소	비 고	· 선진국 도입 및 증설 · 수요 폭증 예상

Figure 6. 비스코스 레이온 공정과 신인견면 제조공정의 비교.

Table 3. 신인견면과 셀룰로오즈계 섬유의 물성비교

특성 \ 섬유		시판 리오셀	Modal	비스코스 레이온	면
Denier(de)		1.5	1.5	1.5	1.5
건	강도(g/de)	4.3~5.2	3.9~4.5	2.6~3.1	3.0~4.9
	신도(%)	12~16	13~15	20~25	7~9
습	강도(g/de)	4.0~4.6	2.3~2.5	1.2~1.8	3.3~6.4
	신도(%)	14~18	13~15	25~30	12~14
습강도 유지율(%)		80~90	50~60	50~60	102~110

이 불규칙적인 꽃 모양인 반면 신인견면은 원형이며 측면도 매우 매끈하다. 또한 결정화도와 결정배향, 비결정 성분의 배향이 크며 강도가 뛰어나다.

Table 3에서 보는 바와 같이 고강력 레이온보다도 강도가 높고 특히 습윤상태에서의 강도 유지율이 기존 레이온이 50% 수준인 반면 90%로 매우 높고 젖은 상태에서의 치수 안정이 뛰어나 물세탁이 가능하다는 장점을 갖고 있다.

또한 습윤상태에서 기계적 마찰에 의해 피브릴이 쉽게 일어나 peach skin의 고급스러운 외관과 촉감을 갖는 특징도 있다.

친환경적인 공법 : 신인견면의 원료는 천연의 목재 펄프에서 추출된 셀룰로오즈로서 100% 생분해성 고분자이며 재생 가능하여 무제한 사용할 수 있다. 또한 셀룰로오즈의 용제로 사용된 NMMO는 자체 독성이 매우 작고 99% 이상 회수 가능하며 장시간에 걸쳐 생분해된다.

NMMO의 독성에 대한 여러 조사결과가 있으며 쥐, 가재, 물고기, 해조류, 박테리아 등에 대하여 에탄올보다도 유해성이 적은 것으로 판명되었다(*Figure* 7).

그리고 쥐를 대상으로 한 급성독성 실험에서 실험대상으로 한 쥐의 50%가 사망하는 주입량인 LD_{50}이 여러 화학약품보다 월등히 크다는 실험결과를 제시함으로써(Pharmakon Laboratories) 환경부로부터 유독성이 없음을 인정받았다.

따라서 신인견면 섬유는 환경 적합성에서 우선적으로 고려되어야 할 에너지 소비 문제를 천연의 원료와 재생 가능한 용제를 사용함으로써 극

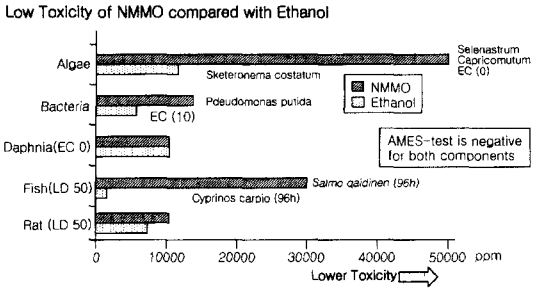


Figure 7. NMMO와 에탄올의 독성 실험결과.

히 최소화할 수 있으며 기존의 레이온 섬유 생산 공정과 달리 공해물질을 유발하지 않는 신공법이라 할 수 있다.

1.5. 신인견면의 생산현황 및 성장 가능성

생산현황 : 1993년 Mobile(USA)에서 18,000톤/년 규모로 신인견면 상업생산을 시작한 Courtaulds는 우수한 물성과 환경 친화적 무공해 공정이라는 차별성 등으로 인해 수요가 크게 확대되자 95년에 증설에 돌입하여 현재 Mobile에 55,000톤/년, Grimsby(UK)에 42,000톤/년 규모의 생산능력을 갖추고 있다. 또 전세계 시장 개척 전략의 일환으로 아시아 지역에 50,000톤/년 규모의 신공장을 건설할 계획으로 알려져 있다. 한편 신인견면의 상업화 후발주자인 오스트리아 Lenzing사도 97년부터 12,000톤/년 규모의 공장을 시작으로 현재 20,000톤/년 규모의 생산능력을 갖추고 있으며 pilot 테스트를 마친 TITK는 엔지니어링 전문회사인 Zimmer사와 Alceru process라는 신인견면 제조공법을 개발하여 향후 상

Table 4. 신인견면의 각 업체별 생산능력 및 증설계획 (톤/년)

회 사	위 치	생산능력 및 증설계획		비 고
Acordis (Courtaulds)	Mobile (USA)	93년	18,000	
		98년	55,000	
	Grimsby (UK)	98년	42,000	
	Asia	?	50,000(계획)	
Lenzing	Heiligenkreuz (Austria)	97년	12,000	
		99년	20,000	
Acordis-Akzo	Obernberg (Germany)	?	5,000(계획)	Filament
Hanil	Masan (Korea)	01년	2,500	
		03년	20,000(계획)	
기타				
TITK-Zimmer	(Germany)	?		
FCFC	(Taiwan)	?	5,000(계획)	
Acelon	(Taiwan)	?		
China		03년		

Table 5. 최근 10년간 세계 주요 섬유 생산량 변화 (1,000 톤)

년도	화 학 섬 유				천 연 섬 유		Total
	재생섬유		합성섬유				
	생산량	비중(%)	생산량	비중(%)	생산량	비중(%)	
1988	2,895	7.7	14,419	38.3	20,361	54.0	37,674
89	2,943	7.7	14,748	38.4	20,711	54.1	38,401
90	2,753	7.1	14,894	38.9	20,618	53.9	38,270
91	2,433	6.4	15,273	40.1	20,404	53.5	38,110
92	2,327	6.0	16,161	41.5	20,501	52.6	38,989
93	2,336	6.0	16,585	42.3	20,246	51.7	39,165
94	2,317	5.8	17,958	44.6	19,952	49.6	40,247
95	2,552	6.2	18,379	44.7	20,183	49.1	41,114
96	2,381	5.6	19,710	46.2	20,800	46.0	42,891
97	2,423	5.4	21,833	48.3	20,968	46.4	45,224
98	2,379	5.2	22,777	49.9	20,469	44.9	45,625

업 설비를 갖출 계획이며 아시아 지역의 2~3개 회사에서도 실험실 규모의 pilot 설비를 건설하여 활발히 연구중인 것으로 알려져 있다. 60톤/년 규모의 pilot 설비를 시작으로 한일합섬은 현재 2,500톤/년 규모의 준상용설비를 가동중에 있으며 향후 2~3년내에 20,000톤/년으로 증설할 계획이다.

신인견면의 성장가능성 : 신인견면은 앞에서 언급했듯이 물성상의 우수한 특징 외에 친환경적인 공법이라는 큰 장점을 갖고 있어 그 성장 잠재력은 매우 크다고 할 수 있다.

먼저 최근 전 세계 섬유 산업의 흐름을 살펴보면 *Table* 5에 나타냈듯이 전체 섬유 생산량은 최근 10년간 800만톤 증가로 21% 상승하였다. 천연섬유는 약 2,000만톤을 유지하였고 셀룰로오즈계 섬유(재생섬유)는 290만톤에서 50만톤, 즉 18%나 감소한 약 230만톤 생산에 머물렀지만 합성섬유는 폴리에스테르의 급성장 등으로 인해 58% 큰 폭 상승하여 2,300만톤에 이르렀다.

이러한 합성섬유의 급성장은 재생섬유의 90%

이상을 차지하는 비스코스레이온이 생산공법의 비효율성과 환경오염에 따른 전 세계적인 생산시설 감축 및 증설 기피로 인해 크게 감소되었고 새로운 수요부분을 합성섬유가 대부분 대체했기 때문으로 판단된다.

또한 지난 25년간 섬유 총생산량이 2400만톤에서 4600만톤으로 약 90% 증가하였으나 재생섬유는 오히려 30% 감소한 230만톤 정도에 머무르고 있으며 이에 따라 전체 섬유중 비스코스 레이온이 차지하는 비중도 70년대 10%대에서 80년대 6~9%, 90년대엔 5%대까지 급락한 실정이다.

이러한 비스코스 레이온의 감소추세는 앞에서 언급한 공해산업으로 평가, 생산설비가 폐쇄되고 저강도 및 낮은 습윤강도 유지율 등의 물성상의 취약점 때문에 수요확대가 제한되고 물성이 개선된 차별화 고강력 레이온도 제품 적용에 한계가 있어 소량 생산에 그치고 있기 때문이다.

이러한 상황 속에서 신인견면의 성장가능성을 향후 섬유산업에 미치는 몇가지 중요요인을 고려하여 예측할 수 있을 것이다.

첫째로는 21C에는 합성섬유의 급성장세가 둔화될 것으로 예측된다. 현재까지 인구 증가와 함께 전 세계 섬유시장은 매년 꾸준히 증가하여 왔고 그 증가세는 합성섬유 특히 합성섬유의 70%에 달하는 폴리에스테르의 급신장에 기인하고 있다. 그러나 전 세계 석유자원은 한정된 상태에서 계속 고갈되어가고 있어 향후 합성섬유의 가파른 성장세는 위축될 것으로 예상할 수 있으며, 따라서 새로운 섬유가 이 부분을 대체해야 할 것이다.

둘째로 천연섬유의 생산량은 향후에도 큰 변화가 없을 것으로 예상된다는 것이다.

Table 7을 보면 알 수 있듯이 전 세계 섬유 생산량은 크게 증가하여도 천연섬유의 생산량은 큰 변화 없이 일정하게 2000만톤 정도의 생산량을 유지하고 있으며 향후 환경오염에 의한 지구온난화가 가속화되고 엘리뇨 현상 같은 기상이변으로 인해 천연섬유인 면과 양모의 생산량은 한계에 부딪혀 기후에 의해 생산량이 좌우되는 공급 불안정이 계속 될 것으로 예상된다.

마지막으로 향후에는 기업이나 소비자들이 지구환경 보전을 위해 친환경적인 제품을 생산하고 구매하게 될 것이라는 것이다. 현대 우리의 지구환경은 지구온난화, 오존층 파괴, 산성비의 광역화, 사막화, 해양오염, 유해산업 폐기물 증가, 개발도상국의 공해 등에 의해 악화되어 왔고 이로 인해 선진국을 중심으로 각 국가와 기업은 Green Round 도입, 기업의 환경보호 및 환경관리 개선을 위한 ISO 14000 환경 경영체제를 구축해서 지구환경 보전에 힘쓰고 있다. 이러한 이유로 섬유산업 또한 제조에서부터 제품의 소비, 폐기에 이르기까지 각 공정에서의 환경오염 부하가 최소화되어야 시장에서 친근감과 신뢰성을 인정받게 될 것으로 예상된다.

이러한 21세기 섬유산업의 전반적인 상황을 예측해볼 때 신인견면은 원료의 99% 이상이 매년 자연적으로 수천억톤씩 생산되는 무한정한 천연소재라는 점과 물성이 우수하고 천연섬유의 장점을 갖고 있고 100% 생분해되고 제조공법이 무공해 공법으로 환경오염이 극히 적다는 가장 완벽한 환경친화성 소재로 ISO 14000에 적합하다고 평가되고 있어 그 무한한 성장 가능성을 예상케 하고 있다.

또한 현재 리오셀 생산능력은 12만톤에 이르고 있어 전 세계 실크 생산량인 7만톤/년을 이미 훨씬 능가하였고 향후 2~3년 내에 아세테이트의 생산량인 20만톤 수준에 육박할 것으로 보인다.

현재 제조 공정이 개선되고 생산성이 계속 증가되고 있어 가격 경쟁력이 좋아지면 수요와 공급이 함께 상승하여 200만톤 규모의 비

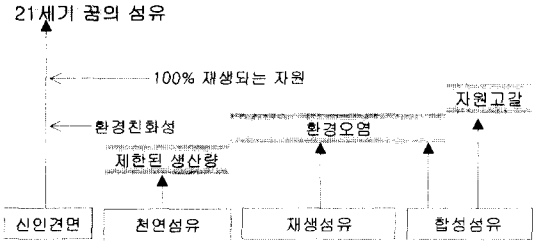


Figure 8. 섬유별 성장 가능성 예측.

스코스 레이온 영역을 상당부분 대체할 것으로 기대된다.

2. Hanil Lyocell의 가능성

2.1. 국내 리오셀 개발역사

국내 셀룰로오즈 섬유의 역사는 1966년 원진레이온의 비스코스 공법에 의한 생산으로 시작되었으나 이 공법의 비환경 친화성 및 직업병 유발 등으로 인해 1980년초 100톤/일 규모를 마지막으로 계속된 감산과 공장 폐쇄에 이르게 되었다. 1989년 KIST 섬유고분자 연구부의 이화섭 박사팀은 국내에서 최초로 NMMO을 이용한 용액 방사법을 연구하기 시작하여 1994년까지 실험실 규모의 기초 연구를 수행하여 몇 건의 특허를 국내 최초로 획득하였으며 개발된 신인견면은 "Cocel"이라 명명하였다. 그 후 한일합섬에서는 "Hanil Lyocell"이라는 brand 명으로 현재 상업 생산중이다.

이후 1994년 일본 요코하마에서 열린 "EXPO 섬유 94" 참관 이후 21세기 차세대 섬유는 지구생태계와 조화를 이루는 환경친화성 섬유라는 결론을 내리고 신인견면 섬유가 이러한 개념에 적합하다고 판단하여 그동안의 연구결과로 공업화를 준비하였다. 그러나 선발업체인 Courtaulds가 신인견면의 폭발적인 수요증가에 힘입어 증설 계획을 발표하자 1994년 12월에 공업화 일정을 앞당기기 위해 KIST와 공동연구에 합의하였고 1995년부터 G7 과제로 선정되어 박차를 가하게 되었다

1997년부터는 60톤/년 규모의 pilot 생산 설비를 갖추기 시작하여 계속된 공정개선 및 생산성 향상 연구에 총력을 펴 현재는 120톤/년 규모로 생산성이 증대되었으며 이를 바탕으로 공업화 연구에 착수해 2001년 10월에 년 2,500톤 규모의 상업생산 설비를 갖추게 되었다.

2.2. Hanil Lyocell 제조기술의 우수성

리오셀은 앞에서 언급했듯이 펄프를 NMMO 수용액에 섞어서 강력한 교반 가열에 의해 용해시킨 후 얻어진 고점성의 용액을 노즐을 통해 섬유화시킨다. 이때 사용된 펄프의 종류나 NMMO 수용액의 농도, 용해장치 및 방법, 방사 장치 등에 좌우되어 공정이 크게 바뀌어질 수 있으므로 여러 제조공법이 특허화되어 제시되고 있다.

대표적 선발업체인 Acordis나 Lenzing은 *Figure* 9에 나타냈듯이 용액 제조기술과 관련해서 60% 또는 78% NMMO 수용액에 pulp sheet을 풀어서 팽윤시킨 후 박막 증류기 등을 통해 물을 제거하면서 용해하는 과정을 특징으로 한다.

그러나 Hanil Lyocell은 팽윤후 진공 농축 및 용해시키는 방법 외에 고농도 NMMO을 사용하여 한단계에서 직접용해시키는 "Single step Dis-

Table 6. 국내의 신인견면 개발 역사

년 도	회사 및 연구기관	내 용
1966	원진레이온	비스코스 공법에 의한 레이온 생산시작
1980	원진레이온	비스코스 공법의 심각한 공해문제로 공장폐쇄 결정
1989. 8	KIST	신인견면 기초 연구 착수
1992	원진레이온	공장 완전 폐쇄
1990~94	KIST	신인견면 기초 연구 계속
1990	한일합섬	신인견면 개발 연구 착수
1994	한일합섬	신인견면 공업화 연구 착수
1994. 12	한일합섬-KIST	신인견면 공업화 공동 연구에 합의
1995	한일합섬-KIST	G-7 과제로 선정되어 신인견면 공업화 연구에 박차
1997	한일합섬	신인견면 60톤/년 생산설비 완성 및 운전
1998	한일합섬	신인견면 공업화 준비 본격 착수
2001. 10	한일합섬	신인견면 2500톤/년 생산설비 완성 및 상업생산

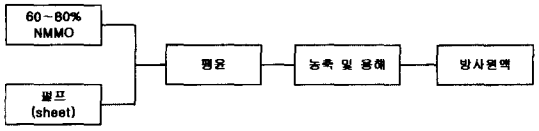


Figure 9. 기존 신인견면 방사원액 제조 공법.

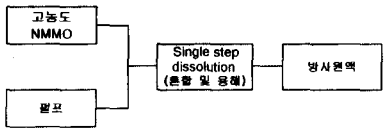


Figure 10. Hanil Lyocell 방사원액 제조공정.

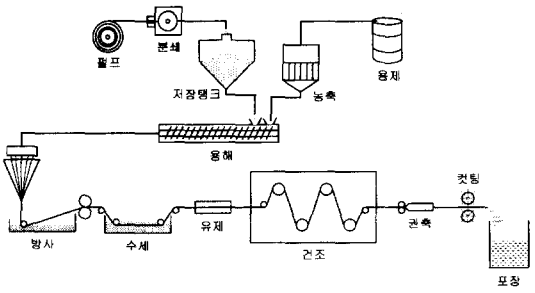


Figure 11. Hanil Lyocell 제조 공정도.

solution Method"를 사용하여 제조하는 신공법을 개발하였다.

이러한 리오셀 방사원액 제조공정의 도입으로 팽윤된 셀룰로오즈 존재하에 있는 고점도 용액에서 물을 증발시키는 기존 공정의 박막 증류기 같은 고가의 설비를 완전히 생략할 수 있게 되었다.

한일합섬과 KIST에 의해 공동 개발된 "Single step Dissolution Method"는 공정이 간단하고 기존 공정보다 단시간 내에 생산이 가능해 대량 생산뿐만이 아니라 다품종 소량 생산에도 유리하여 고부가가치 제품의 다변화가 가능한 특징도 갖고 있다.

2.3. Hanil Lyocell의 특성

섬유형상 및 일반물성 : Hanil Lyocell 섬유는 비스코스 레이온과는 달리 단면이 원형이며 측면이 매우 매끄러워 견과 같은 광택을 가진다.

또한 건조상태에서 폴리에스테르에 필적할만한 강도를 가지며 습윤상태에서도 강도저하가 적고 모듈러스가 매우 높아 물세탁시 형태안정성이 뛰어나다.

결정구조 및 팽윤구조 : Hanil Lyocell은 셀룰로오즈 분자쇄들이 규칙적으로 배열되어 있는 결정성분이 섬유축을 따라 가늘고 길게 배향되어 있으며 비결정 성분도 높은 배향도를 나타내고 있다. 이러한 구조에 의하여 습윤상태에서 섬유폭 방향으로 크게 팽윤되며, 반면 길이방향의 팽윤은 거의 없다. 따라서 최종직물은 건조후 그림과 같은 구조를 취하여 bulky성과 유연성이 뛰어나며 세탁시에도 치수안정성이 매우 좋아진다.

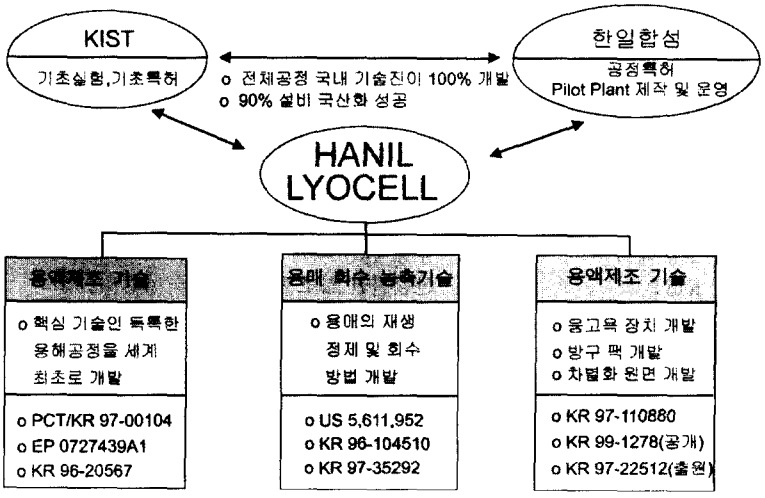


Figure 12. Hanil Lyocell 제조기술의 우수성.

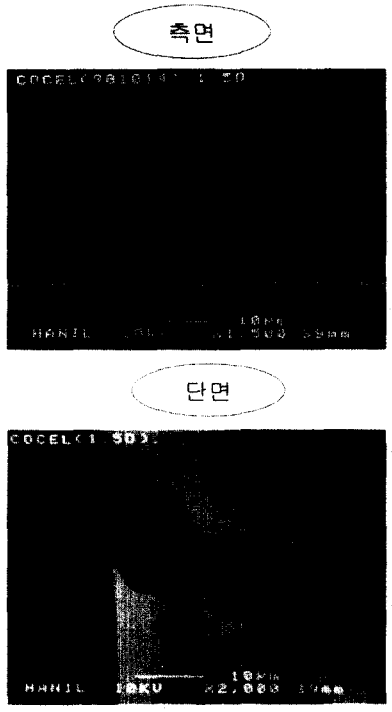


Figure 13. Hanil Lyocell 섬유형상.

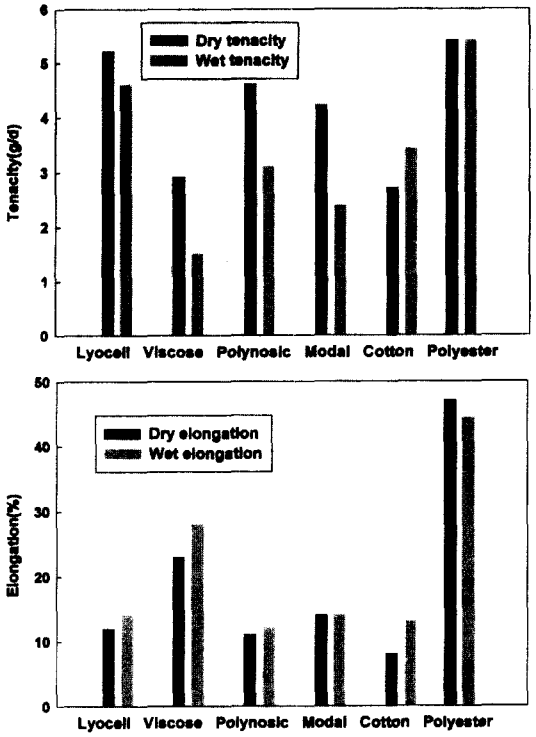


Figure 14. 각종 섬유의 강신도 비교.

한편 리오셀 섬유의 높은 흡수율과 단면적 팽윤은 젖었을 때 직물이 stiff해지는 원인이 되기도 한다.

피브릴화 특성 : 리오셀 섬유는 습윤상태에서 마찰에 의하여 피브릴이 발생되며 이는 결정 및 비결정 성분의 높은 배향도와 수팽윤에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 특성을 이용하여, 먼저 직물표면의 모우나 잔털의 피브릴화에 의해 pilling이 생성되는 1차 피브릴화 공정을 거치고 효소처리에 의하여 이를 제거한 후에 미세한 2차 피브릴을 발생시키는 공정에 의하여 peach-skin 효과를 가진 직물을 얻을 수 있다.

Low-Fibril 차별화 섬유 : Low-fibril Hanil Lyocell 섬유는 생산공정중 다관능성 약제를 처리하여 셀룰로오즈 분자쇄간의 가교결합을 일으키며 피브릴화를 억제한 차별화된 섬유로서 깨끗한 외관의 직물을 얻을 수 있다.

Table 7. Hanil Lyocell 섬유물성

	Hanil Lyocell	Viscose rayon	Polynosic	Modal	Cotton	Polyester
Denier (de)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Dry tenacity (g/d)	4.9~5.4	2.6~3.1	4.4~4.8	4.1~4.3	2.4~2.9	4.5~7.5
Dry elongation (%)	10~13	20~25	10~12	13~15	7~9	25~30
Wet tenacity (g/d)	4.4~4.8	1.2~1.8	2.5~3.8	2.3~2.5	3.1~3.6	4.3~7.3
Wet elongation (%)	12~16	25~30	11~13	13~15	12~14	20~30
흡수율 (%)	65	90	70	75	50	3
결정화도 (%)	50	30	48		70	97
중합도	500	300	500	400	2500	

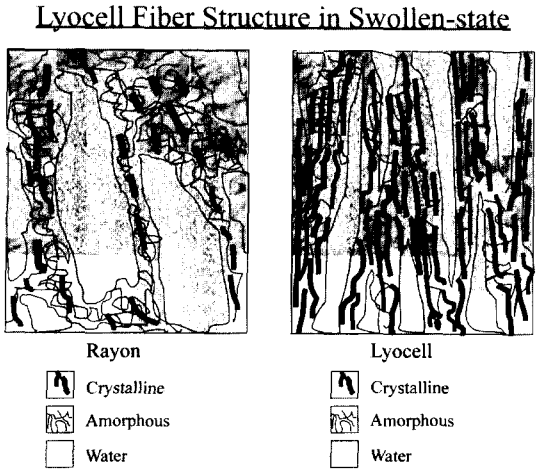


Figure 15. Hanil Lyocell의 결정구조.

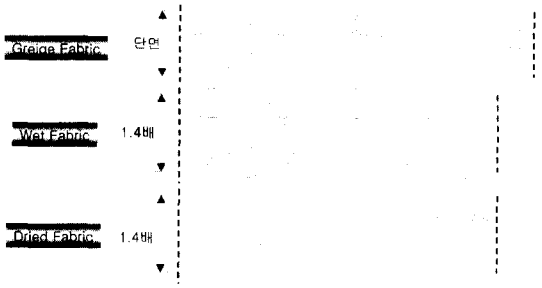


Figure 16. Hanil Lyocell의 팽윤구조.

Table 8. 각종 섬유의 팽윤도

	단면적 팽윤 (%)	길이방향 신장 (%)
Hanil Lyocell	40.0	0.03
Rayon	31.0	2.6
Modal	29.0	1.1
Cotton	8.0	0.6

Hanil Lyocell의 염색 및 가공성 : Hanil Lyocell 제품은 뛰어난 염색성과 독특한 가공 특성을 이용하여 다양한 가공공정이 개발되어 있으며, *Figure* 20과 같은 일반적인 리오셀 가공공정을 통하여 peach-skin 직물이나 clean-surface 직물을 얻을 수 있고 이때에는 효소가공 후 염색공정을 거치게 된다(선 바이오가공). 반면 *Figure* 21에서는 염색 후 효소가공을 하는 다양한 후 바

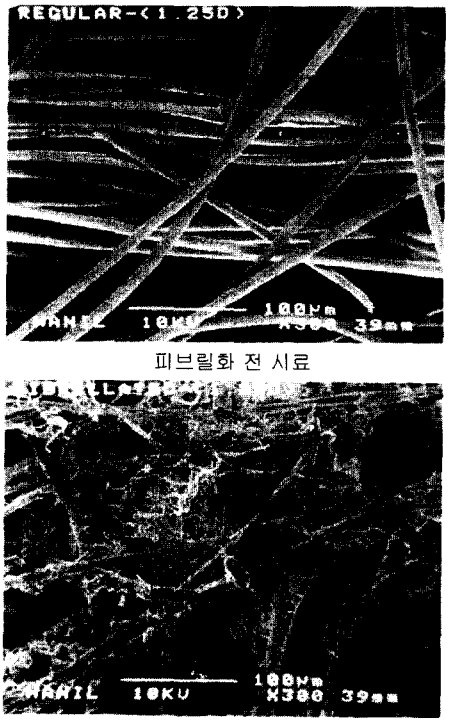


Figure 17. Hanil Lyocell의 피브릴화 형상.

이오 공정의 예를 보이고 있으며 이때에는 lot별 색상관리에 다소 어려움이 있다.

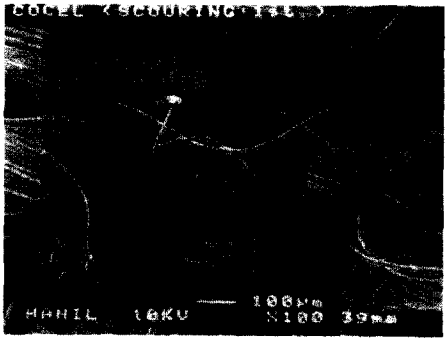
1) 전처리공정

Hanil Lyocell 제품의 전처리 공정은 이후 염색 및 후가공 공정중 피브릴 발생, 시와 발생을 제어하고 염료 및 효소와의 반응성을 변화시키는 등 최종제품의 품질을 좌우하는 중요한 공정임이 인식되고 있다. 전처리 공정은 확폭상태에서 저장력으로 진행되어야 하며 특히 알칼리 첨가시 팽윤이 매우 커서 시와의 원인이 되기도 한다. 전처리 공정에 사용되는 설비는 아래와 같은 세가지 type이 있다.

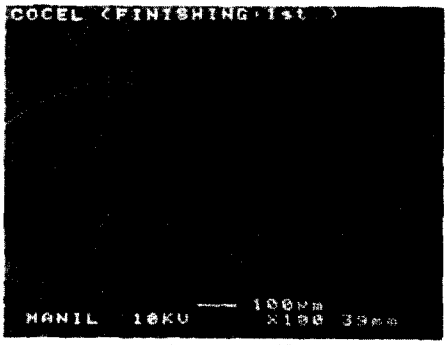
*연속식 전처리 장치- R/O to R/O로 저장력으로 leading하는 설비로 반응조에서 원단이 적체되는 경우가 많아 시와의 원인이 되기도 한다. 스위스 매닝거사 장치가 대표적이다.

*CPB(cold pad batch) 전처리 장치

*jigger 전처리 장치- 저장력 under jigger(매닝

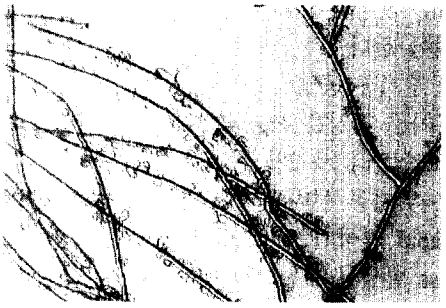


Hanil Lyocell 정련지

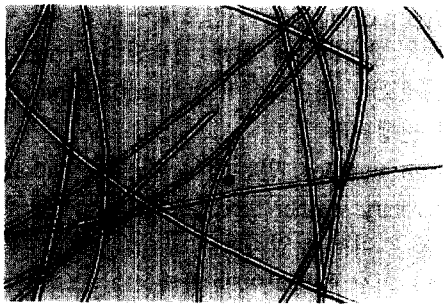


Hanil Lyocell 가공지

Figure 18. Hanil Lyocell 직물의 Peach-skin effect.



Regular 원면의 피브릴 test



Non-fibri 원면의 피브릴 test

Figure 19. Non-fibril Hanil Lyocell.

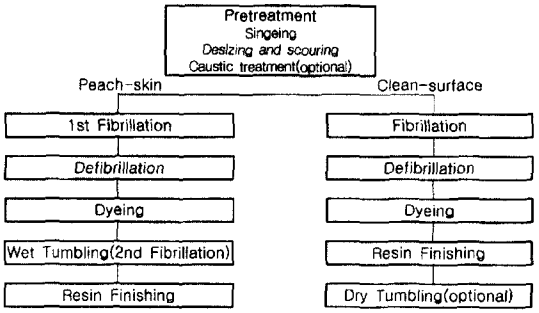


Figure 20. Hanil Lyocell의 일반적인 가공공정(선 바이오가공).

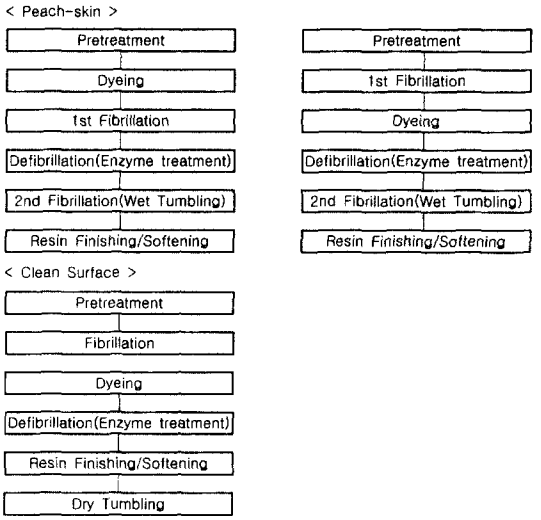


Figure 21. Hanil Lyocell의 다양한 가공공정(후 바이오가공).

거사 등)

① 모소

전처리 공정 초기에 모소를 함으로써 이후 염색 및 피브릴화 공정을 쉽게 제어할 수 있고 pill 생성을 방지할 수 있으나 실제 sand-washing이나 바이오가공시에는 생략하는 경우가 많다. 이는 호발, 정련, 표백공정에서 재차 피브릴이 발생하여 2차 singeing이 필요하게 되며 super singeing기 등은 효과가 매우 좋으나 가공비용이 추가되는 단점이 있다.

② 호발 · 정련

리오셀은 면과 달리 1차 불순물이 없으므로 공

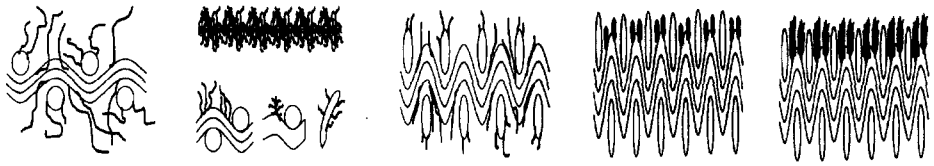


Figure 22. Hanill Lyocell 직물의 후가공 공정도.

정중 발생하는 2차 불순물을 제거하기 위한 mild 한 호발, 정련 공정이 필요하다. 전분호제를 사용한 경우에는 α-amylase 등을 이용한 효소호발법이 이용되며 수용성 전분(soluble starch)을 사용한 경우에는 적절한 정련제 처리만으로 가능하다. 또한 연속 공정, CPB 공정, 비연속 공정에 모두 적용할 수 있으며 고온 type 효소는 비교적 단시간에 처리할 수 있는 장점이 있다. 특히 리오셀 직물은 팽윤도가 매우 크므로 호발, 정련후 수세 공정에 주의하여야 한다.

③ 표백

리오셀은 상당한 백색도를 가지고 있기 때문에 white나 pale pastel 색상, 면혼방이나 교직물 등 특별한 경우에만 실시한다. 적은 알칼리 조건에서 H_2O_2 표백공정이 적용되며 hot bleaching 보다는 CPB 방식이 추천된다.

④ Caustic treatment

리오셀은 caustic soda(NaOH)를 처리함에 따라 팽윤되어 염료친화성이 증가하고 피브릴화도가 감소하는 경향이 있으며 특히 crease 발생을 감소시켜 이후 공정의 작업성이 향상된다. 9~12% NaOH에서 최상의 효과를 얻을 수 있으며 CPB, jigger, merceriser 등을 이용할 수 있다. 또한 최근에는 이 공정을 응용하여 바이오가공을 생략한 다양한 공정이 개발되어 가공비용과 공정을 줄여나가고 있다.

2) 염색

일반적인 셀룰로오즈 섬유에 사용되는 직접염료, 반응성 염료, 배트염료, 황화염료, 아조염료 등을 모두 사용할 수 있으며 특히 색상의 선명도 및 반응성면에서 반응성 염료가 주로 사용된다. 또한 2관능기 이상의 반응성 염료를 사용하면 셀룰로오즈 분자사슬간을 가교시킴으로써 농색으로 염색할 경우 피브릴을 다소 감소시킬 수 있다.

염색공정은 jigger(open width), jet-dyeing machine(rope form) 등을 이용한 exhaust 염색법과 CPB(open width), pad-steam(연속염법) 염색방법에 모두 적용할 수 있으며 연속염색법은 거의 사용되지 않고 있다. CPB 염색법은 확폭상태에서 진행되므로 피브릴 발생이 적고, jet-dyeing 염색법은 충분한 수축을 주므로 이후 불량률이 적다. 특히 crease 방지를 위해서는 air-flow 방식이 매우 좋으며 이때에는 특히 욕중 유연제 선택이 중요하다.

한편 염색 후 건조공정은 최저 폭에 최대 over-feed로 진행하여 이후 공정에서의 수축을 최소화하여야 한다.

3) 후가공 공정

후가공 공정은 *Figure* 22와 같이 1차 피브릴화 ⇒ 효소처리 ⇒ 2차 피브릴화로 진행되며 다음과 같은 염가공 설비를 이용할 수 있다.

Rapid 염색기 : 피브릴화 공정에는 효과적이나 crease 발생이 쉬워 사용하는 예가 많지 않다.

Air-flow 염색기 : air-flow에 의한 마찰이 크고 직물을 reorientation 시킴으로써 1차 피브릴, 효소처리, 염색공정에 쉽게 이용된다. Thies, Then 사의 제품이 대표적이며 200~400 m/min으로 직물이 진행된다

Drum tumbler : 일본에서 개발된 Nidom기와 같은 rotary washer type으로 주름 방지를 위하여 원단을 접어서 투입하거나 공정중 수회 반복하여 꺼냈다 펴서 주입하여야 한다.

Rope tumbler : 액류 flow를 이용하여 1000 m/min 속도로 원단을 이송시키면서 beating 한다.

① 1차 피브릴화

Hanil Lyocell 제품의 피브릴화 특성을 이용하여 표면의 모우를 최대한 피브릴화시킨다. 이때에는 사용하는 기계에 따라 적절한 조건선정이 필요하며 약간의 알칼리 조건은 피브릴 발생에 유리하다. 또한 주름 방지를 위해서 전처리 공정을 거친후 3% 이내의 수축률을 유지하여야 하며 적절한 욕중 유연제 투입이 필요하다. 특히 rotary washer type을 사용할 경우에는 60~120분 정도의 처리시간에서 적절한 회전속도를 선정하여야 하며 원단을 tucking하여 투입함으로써 주름을 줄일 수 있다.

② 피브릴 제거(효소처리)

1차 피브릴화된 직물은 모우나 pill 현상으로 매우 지저분하며 셀룰로오즈 분해효소인 cellulase를 사용하여 이를 분해하여 제거해준다. 주로 산성 type의 cellulase가 사용되며 최대활성화 조건은 pH 4~5, 온도 50~60 °C, 사용량 2~4 g/l으로 온도 및 pH에 따라 활성도가 매우 민감하므로 정확한 조절이 필요하다. 따라서 직접 steam의 사용은 피하여야 하며 효소활성 정지는 온도 80 °C 이상에서 진행된다.

③ 2차 피브릴화 및 유연처리

1차 피브릴과는 달리 microfiber와 같은 짧은 피브릴이 생겨 peach-skin 효과를 얻는 공정으로 간단한 soaping 또는 washing만으로 가능하다. 또한 이때에는 적절한 유연처리를 함으로써 Tencel 고유의 부드러운 촉감과 반발성을 얻을 수 있다. 실리콘계 유연제가 가장 많이 사용되며 clean하면서 광택을 유발하고 폴리에틸렌계 유연제는 peach-skin 효과를 많이 낼 수 있으며 단백질계 유연제를 사용하기도 한다.

④ 건조공정

최종제품은 건조공정에 따라 다양한 touch의 직물을 얻을 수 있다. 원단마찰이 없는 tenter 및 net dry 공정은 clean한 느낌과 natural감을 얻고자 할 때 사용하며 soft하고 반발성이 있는 touch를 얻고자 할 경우에는 원단끼리 돌면서 beating되는 tumble dry 공정을 이용한다. 최근에는 rope 상태에서 tumble과 유사한 탄성을 낼 수 있는 Airo-1000 같은 기계가 개발되었으며 이때에는 경사방향의 주름에 유의하고 건조된 직물은 어느 정도 냉각된 후 꺼내도록 한다. 국내에서는 tumble dry 방식이 주로 적용되며 유럽에서는 tenter, Airo-1000의 사용예가 많다.

Hanil Lyocell의 제품전개 : *Figure* 23에 제품 전개를 나타내었다.

Hanil Lyocell의 혼방성 : Hanil Lyocell은 여러 섬유와의 혼방성이 뛰어나며 기존의 섬유 단독으로 나타낼 수 없는 독특한 특징을 지니는 제품을 만들 수 있다.

1) Hanil Lyocell/면 혼방

면 제품에 부드러움과 유연성을 더해주며 강도를 증가시켜 실용성을 부여한다. 또한 내구적이고 활동적이며 면보다 구김이 다소 감소한 제품을 얻을 수 있다. peach-skin 제품이 많으며 캐쥬얼의 주종을 이루어 대중적인 소재로 사용된다.

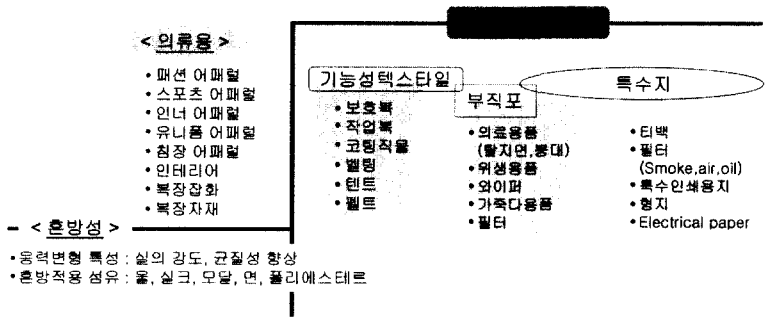


Figure 23. Hanil Lyocell의 제품 전개.

2) Hanil Lyocell/폴리에스테르 혼방

합성섬유의 실용성과 천연섬유의 고급스러움을 겸비하여 취급이 간편하고 내구성이 좋은 부드럽고 유연한 특성을 가진다. 편안한 정장 및 셔츠, 바지 등 다양하게 사용되며 직물이 주종을 이루고 있다.

3) Hanil Lyocell/양모 혼방, Hanil Lyocell/아크릴 혼방

부드럽고 따뜻한 직물로서 물세탁이 어느 정도 가능하여 보온성과 실용성을 겸비한 제품이다.

4) Hanil Lyocell/linen 혼방

부드러우며 고급스러운 드레이프성을 가진다. 기계세탁이 어느 정도 가능하여 실용적이며 linen 보다 구김이 덜 간다.

5) Hanil Lyocell/나일론 혼방

Lyocell이 편안하고 부드러움을 주며 나일론이 실용성을 부여한다.