

전처리에 의한 리오셀의 피브릴레이션 변화 -NaOH와 효소 처리 중심으로-

박지양[†] · 김주혜* · 전동원 · 박영환*

이화여자대학교 의류직물학과, *한국생산기술연구원 섬유소재본부

Fibril Removal from Lyocell by Enzymatic Treatment -Compare NaOH Pre-treatment with Treating Enzyme-

Ji Yang Park[†] · Juhea Kim* · Dong Won Jeon · Young Hwan Park*

Dept. of Clothing & Textiles, Ewha Womans University

*Textile Materials Division, Korea Institute of Industrial Technology

(2006. 5. 9. 접수)

Abstract

Lyocell is a regenerated cellulose fiber manufactured by an environmentally-friendly process. Since the fiber has more crystalline region compared to rayon, lyocell shows higher wet-strength than rayon. Although fibril generation of lyocell is lower than that of rayon because of the reason, the fibril generated during the wet process deteriorates the smooth look and soft touch of the fabric.

The efficient way to remove the fibril yet retain the strength property was investigated in this work. In order to scour and remove the fibril from the fabric, cellulase enzymes were introduced and the traditional scouring was carried to be compared. Weight loss, dye-ability, and strength of treated fabric were measured after the treatments. Scanning electron microscopy was used to observe the surface of the fiber. Among the cellulases used in this work, Denimax 992L showed the best results for removal of fibril with low weight loss and tensile strength loss. The optimal conditions for the enzymatic treatment could be chosen depending on a characteristic for final purpose of the lyocell product.

Key words: Lyocell, Fibrillation, Enzyme, NaOH, Pre-treatment; 리오셀, 피브릴레이션, 효소, 알칼리, 전처리

I. 서 론

리오셀(lyocell)은 무독성 용매를 사용하여 재생하는 셀룰로오스 섬유로서 밀폐된 공정을 통해 용매를 전부 회수한다. 그러므로 작업자의 건강을 해치지 않기 때문에 환경 공해가 매우 적은 친환경 섬유로서 부각되고 있다(조길수 외, 2002). 또한 리오셀은 레이온에 비하여 습윤 시 강도 저하가 훨씬 적다. 또한,

면직물에 비해서도 습윤 시 강도가 강하기 때문에, 물세탁이 가능한 실용적인 섬유로 각광받고 있다. 리오셀은 레이온에 비해 결정성(crystallinity)이 높기 때문에(Zhang et al., 2005a) 흡습성이 낮다. 반면, 습윤 상태의 마찰에 의한(특히, 금속 마찰에 의하여) 피브릴의 발생은 레이온에 비해 적은 편이기는 하나 섬유 표면에 솜털처럼 뭉쳐 있는 피브릴은(Kumor et al., 1994) 리오셀에 하얗게 서리가 내린 듯한 외관을 나타나게 하여 지저분한 느낌을 주며(한국생산기술연구원, 2003), 소비자의 만족도를 떨어뜨리는 경향이

[†]Corresponding author

E-mail: jeeyang@kitech.re.kr

있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여, 일반적으로 NaOH를 사용하여 처리하고 있으나(Zhang et al., 2005b) 본 연구에서는 이를 효소를 이용하여 처리하고자 한다.

효소 처리는 친환경, 인간친화적, 웰빙(well-being)을 선호하는 요즘 트렌드에 맞는 공정이다. 섬유 산업에 적용된 사례들을 살펴보면, 아밀라제(α-amylase)는 면직물류 경사 호발을 위해 사용되고, 견직물을 정련할 때는 프로테아제(protease)를 이용하고 있다. 그리고, 펙티나아제(pectinase)는 면이나 면 교직물의 정련에 사용되며, 표백 공정 후에 잔류하는 과산화수소를 제거하기 위해 카탈라아제(catalase)가 사용되고 있다. 셀룰라아제(cellulase)는 섬유 표면 개질과 데님 워싱에 적용되며, 본 실험에서 리오셀의 피브릴 제거에도 셀룰라아제를 사용하였다. 이와 같이 효소 처리는 섬유 산업에 이용이 점차 증가하는 추세이고, 확대될 전망이다(박홍수, 김영호, 1991; 최은경 외, 2001).

본 연구에서는 염색을 비롯한 여러 가지 습식 가공 공정 중에서 발생하는 피브릴레이션을 NaOH와 효소 처리를 통하여, 섬유의 강도를 떨어뜨리지 않는 범위에서 일부 제거하여, 리오셀의 특성을 유지시키고, 유연성도 부여하고자 하였다. NaOH와 효소 처리 후 백도와 K/S 값과 색상에 미치는 효과 및 SEM 촬영을 통하여 피브릴 정도를 살펴보고, 인장강도를 측정하여 강도 변화를 관찰하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

실험에 사용한 리오셀은 정련처리 하지 않은 60", 5842本, 80T 직물이고, 무게가 10g 되도록 재단하여 사용하였다. 그리고 <Table 1>에 간단한 정보를 나타내었다. 효소는 셀룰라제 4종(C1: Cellusoft L, C2: Cellusoft UL, D1: Denimax 992L, D2: Denimax Acid XCL)이며, 노보자임(Novozymes)에서 제공받았다. NaOH(DAEJUNG), Citric acid, Sodium phosphate dibasic(SIGMA-ALDRICH)은 1급 시약을 사용하였으며, Sunzol Brill Blue RS(C.I.: Blue 19) 반응성 염료를 ㈜오영산업에서 제공받았다.

Table 1. Characteristics of lyocell

Fiber	Type	Counts	Weight
Lyocell	1/2 twill woven	30s×30s	215.95g/m ²

2. 실험방법

1) 전처리 및 염색

먼저 피브릴 제거에 효과를 보이는 효소를 선정하기 위해 셀룰라제 4종을 임의로 선정하고 일반적인 셀룰라제의 처리 조건에서 처리하였다. <Fig. 1>에 효소 처리와 염색조건을 나타내었다. 효소 처리는 IR 염색기(DL6000, DaeLim Starlet, Korea)로 욕비 1:20에서 효소 농도 1% owf, 온도 60°C, pH 5에서 60분간 이루어졌다. 효소 스크리닝 실험을 거쳐 피브릴 제거에 효과를 보이는 효소는 다시 최적 처리 조건을 확립하기 위하여 효소 농도 1, 2, 3% owf, 온도 40, 50, 60°C, 처리시간 20, 40, 60분, pH를 4, 5, 6으로 변화시키며 실험하였다. 효소 처리와 비교하기 위하여 기존의 알칼리에 의한 처리도 수행되었는데, 알칼리에 의한 처리는 NaOH를 이용하여 일반적으로 공장에서의 처방에 따라 1g/l로 90°C에서 20분 처리하였다. 염색은 욕비 1:20, 농도는 1% owf이고, 반응성 염료이므로 염료와 함께 황산나트륨(Na₂SO₄, Duksan Pure Chemical) 50g/l를 첨가한다. 저온 염색법으로 40°C에서 분당 1°C씩 60°C까지 승온시킨 다음, 탄산나트륨(Na₂CO₃, 대정화금주식회사) 50g/l를 첨가한 후, 60°C에서 60분간 유지한 후 수세하였다. 그 다음 소평제(Protepon RSA, PROTEX KOREA)를 1g/l 넣고, 100°C에서 10분 유지시켜 소평(soaping)한 후, 고착제(Dye Fix RDF, 풍영화학) 1g/l를 첨가하여 60°C에서 2분간 처리한 공정을 <Fig. 2>에 나타내었다.

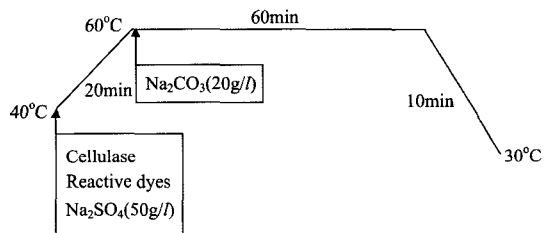


Fig. 1. Dyeing process

2) 감량률

감량률은 NaOH 처리 전과 후의 직물을 건조한 후 무게를 측정하였다. 효소 처리도 동일한 방법으로 처리 후의 무게를 측정하고, 다음의 식에 대입하여 구하였다.

$$\text{Weight Loss(\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

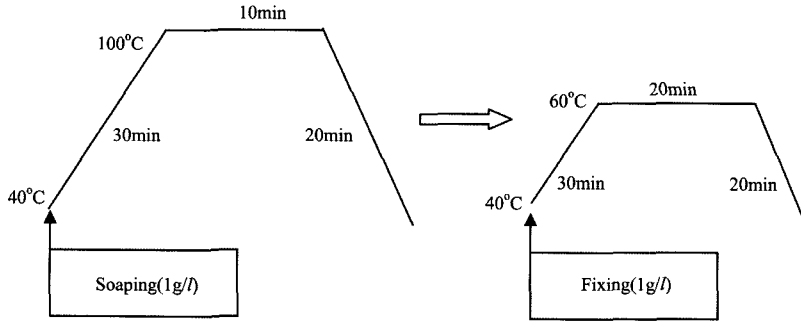


Fig. 2. Soaping and fixing processes

W_0 는 처리 전 시료의 중량이고, W_1 은 처리 후 시료의 중량이다.

3) K/S 및 색차측정

전처리 후 염색한 시료를 Spectrophotometer(COLOR-EYE® 3100, GretagMacbeth사, USA)를 사용하여, D-65-10의 광원 하에서 측색하여, 분광 반사율을 측정 한 후, Kubelka-Munk 식에 의해 K/S 값을 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

- R : Reflectance
- K : Absorption coefficient
- S : Scattering coefficient

동일한 방법으로 측색하여, L^* , a^* , b^* 값을 구하였으며, 처리 전의 시료와 색상 변화를 알아보기 위해 다음의 식에 의하여 ΔE 값을 구하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$$

4) 인장강도 측정

KS K 0521 Strip method(직물의 인장강도 및 신도 시험 방법)에 의해서 인장강도시험기(Universal Test Machine, Hounsfield Test Equipment)를 사용하여 위사 방향에서만 5회 측정하여 평균 값을 취하였다.

5) 외관 분석

Scanning electron microscope(Model JEOL JSM-5510, Japan)을 사용하여 처리 직물의 표면을 35배율과 100배율로 피브릴의 변화와 외관을 관찰하였다.

Table 2. Effect of pre-treatment on weight loss (at pH 5, 1% owf, 60 minutes)

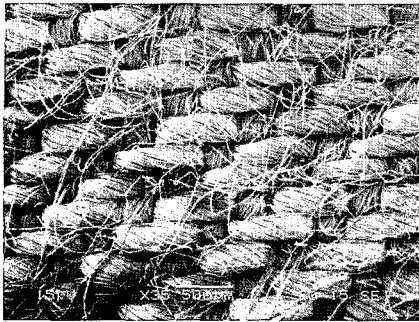
Treatment	Weight Loss Before Treatment(g)	Weight Loss After Treatment(g)	Weight Loss(%)
NaOH	40.04	37.68	5.90
C1	39.98	37.60	5.95
C2	40.20	38.28	4.78
D1	40.20	38.24	4.57
D2	40.00	37.79	5.53

- *C1 : Cellusoft L
- *C2 : Cellusoft UL
- *D1 : Denimax 992L
- *D2 : Denimax Acid XCL

III. 결과 및 고찰

1. 효소 스크리닝(Screening)

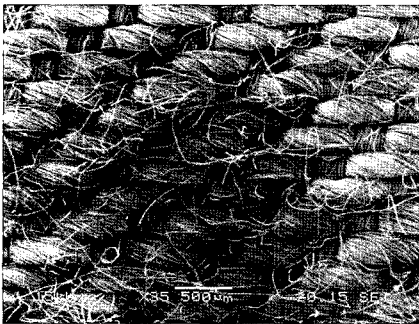
피브릴 제거에 효과가 있는 효소를 선정하기 위한 스크리닝 실험을 통해 시료의 중량 감소를 측정 한 결과를 <Table 2>에 나타내었다. 효소로 처리한 시료의 중량은 C2와 D1의 경우 4.78%과 4.57%을 보인 반면 C1과 D2의 경우에는 알칼리 처리와 유사한 6% 가까운 감량율을 보였다. 전자현미경으로 관찰한 피브릴의 제거 정도는<Fig. 3> 예상밖으로 적은 중량 감소를 보이는 C2와 D1의 경우에 보다 큰 것으로 나타났다. 사진에서 보는 바와 같이 C2와 D1으로 처리한 시료의 표면은 피브릴이 거의 없는 매끈한 표면이 관찰되었다. 이는 C2와 D1 효소가 다른 효소에 비해 섬유 의 말단기를 분해하는데에 더 효과적으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.



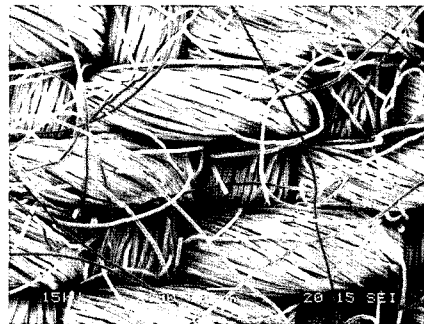
(a) Lyocell treated with C1(×35)



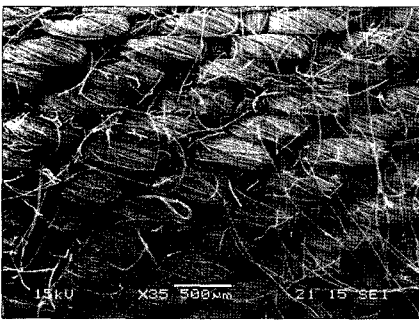
(b) Lyocell treated with C1(×100)



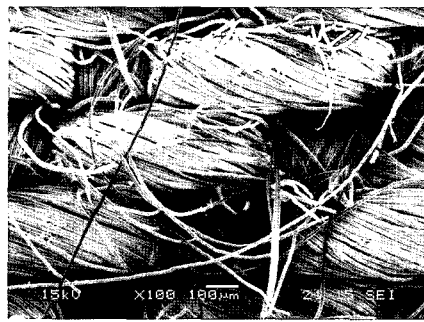
(c) Lyocell treated with C2(×35)



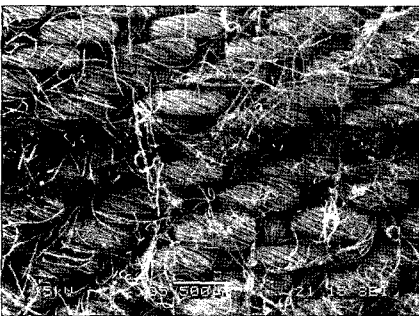
(d) Lyocell treated with C2(×100)



(e) Lyocell treated with D1(×35)



(f) Lyocell treated with D1(×100)



(g) Lyocell treated with D2(×35)



(h) Lyocell treated with D2(×100)

*C1 : Cellusoft L, *C2 : Cellusoft UL, *D1 : Denimax 992L, *D2 : Denimax Acid XCL

Fig. 3. SEM images of lyocell fabrics treated with enzymes

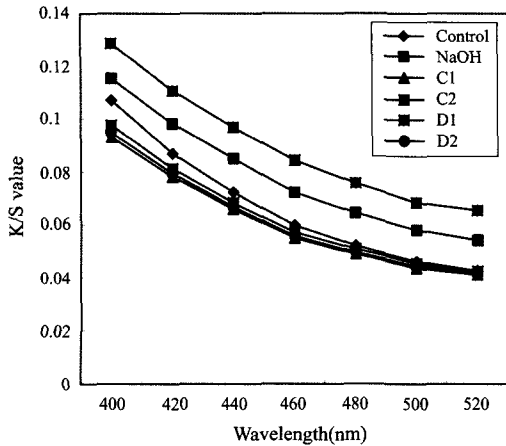


Fig. 4. K/S values of pre-treated lyocell fabrics

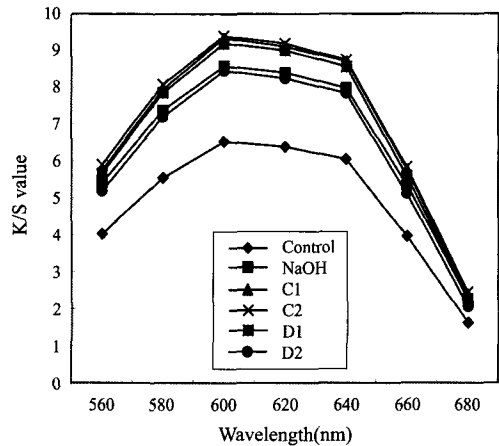


Fig. 5. K/S values of dyed lyocell fabrics

Table 3. Lightness of pre-treated lyocell fabrics with NaOH and cellulases

Treatment	Color	L*	a*	b*	ΔE
Control		89.55	-0.56	4.58	0.00
NaOH		88.31	-0.38	4.35	1.27
C1		89.68	-0.54	3.91	0.68
C2		89.52	-0.52	4.03	0.55
D1		87.17	-0.43	4.04	2.44
D2		89.62	-0.53	3.95	0.64

*C1 : Cellusoft L
 *C2 : Cellusoft UL
 *D1 : Denimax 992L
 *D2 : Denimax Acid XCL

2. 미염포의 색도

미염포의 색도는 염색 후의 색상에도 영향을 줄 수 있으므로 전처리 과정에서 시약과 실험 조건에 따라 원포의 색도 변화를 측정하여 <Fig. 4>에 나타내었다. 셀룰라제 4종을 각각 처리한 시료와 NaOH 처리한 직후 시료의 색도를 측정된 결과 모든 시료가 400nm에서 최대 흡수파장을 보이고, D2 처리가 가장 높은 K/S 값을 나타내었다.

<Table 3>에서 보면, 처리포의 밝기(lightness)는 대체로 비슷하였지만, 미처리포인 control보다도 C1과 D2 효소 처리한 리오셀의 L* 값이 더 큰 것으로 나타났으며, D1 처리한 시료는 L* 값이 크게 낮은 값을 나타냈다. NaOH 처리한 리오셀은 효소 D1보다는 높

은 L* 값을 나타내었으나, 그 밖의 효소 처리한 시료에 비해서는 낮은 L* 값을 나타내었다. Yellowness 변화를 살펴보면, control과 비교하여 NaOH 처리 리오셀이 가장 큰 값을 나타내고, C1과 C2가 가장 낮은 b* 값을 취하고 있다.

Control과 비교하여 C1, C2, D2의 ΔE<1.0인데 비하여, NaOH 처리와 D1의 ΔE>1.0을 훨씬 넘어 미염포의 색도 변화에 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있다.

3. 염색성

전처리 조건에 따른 시료의 염색성을 <Fig. 5>에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전처리를 하지 않은 Control이 가장 낮은 K/S를 나타내었고, D2<NaOH<D1<C1<C2 순으로 K/S 값이 커짐을 볼 수 있다. Control은 정련이 제대로 되지 않아서 염색성이 현저히 떨어지는 것으로 사료된다. 효소 4종과 NaOH 처리 시료는 control보다는 높은 K/S 값을 나타내었는데, 효소 처리 시료 가운데 D2 시료는 알칼리 처리한 시료보다도 낮은 K/S 값을 나타내었다. 피브릴 제거에 효과를 보였던 효소 C2와 D1 처리한 시료가 높은 K/S 값을 보이는 것으로 보아 피브릴의 제거가 색도를 높이는 데 기여하는 것으로 사료된다.

4. 외관특성

효소 처리한 시료들과 비교하기 위하여 처리를 하지 않은 control과 알칼리 처리를 한 시료의 표면을

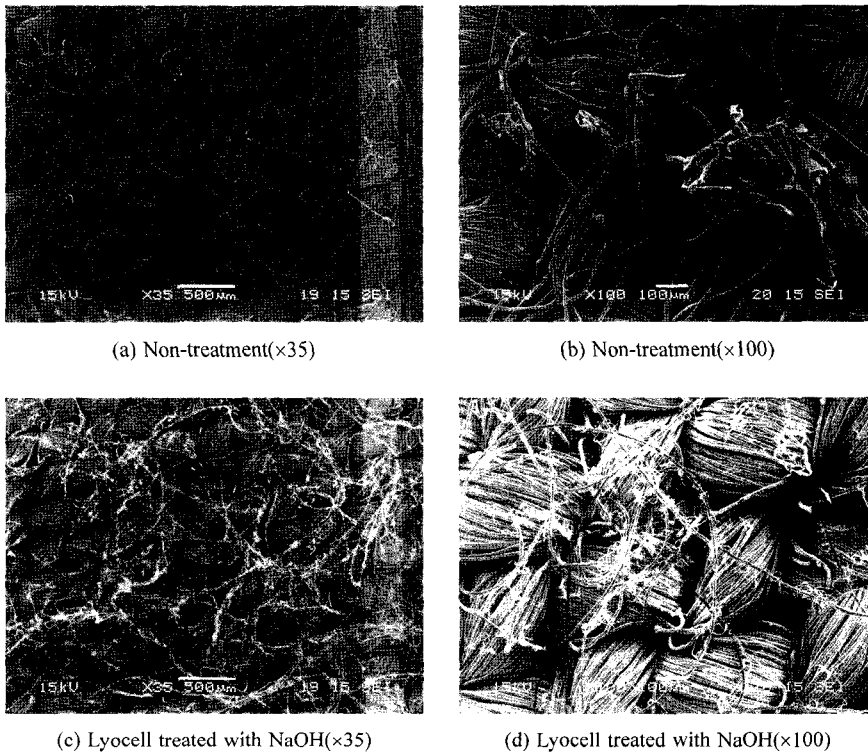


Fig. 6. SEM images of control and NaOH treated lyocell fabrics

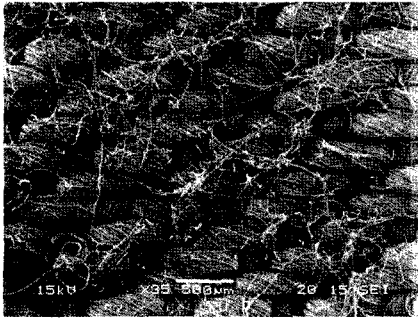
현미경으로 관찰한 사진을 <Fig. 6>에 나타내었다. 처리를 하지 않은 control 시료는 호제 등이 섬유 표면에 부착되어 있는 것을 <Fig. 6(b)>에서 관찰할 수 있었으며, 알칼리 처리로 호제가 거의 떨어져 나가고 피브릴이 발생된 것을 볼 수 있었다.

효소 처리한 시료들은 <Table 2>에 나타낸 바와 같이 C1과 D2의 경우 많은 중량감소를 보이면서 피브릴 역시 많이 생성된 것이 관찰되며, 이와는 달리 C2와 D1 처리한 섬유의 외관은 피브릴이 거의 제거되어 깨끗한 섬유 표면이 관찰되었다. 효소 처리는 알칼리 처리가 이미 된 시료에도 적용하여 보았는데, 이는 효소 처리 전의 알칼리 처리가 효소의 피브릴 제거에 미치는 영향을 고찰하여 보다 효율적인 피브릴 제거 공정을 확립하고자 하는데 그 의의가 있었다. 결과는 <Fig. 7>에서 보는 바와 같이 효소 처리 전에 알칼리 처리한 시료들은 표면에 피브릴이 그대로 남아있거나 혹은 더 많은 것이 관찰되었다. 이는 알칼리 처리로 인해 발생한 피브릴이 효소로 인해서도 제거 되지 않았음을 의미한다. 효소는 그 특성상 표면에만 작용

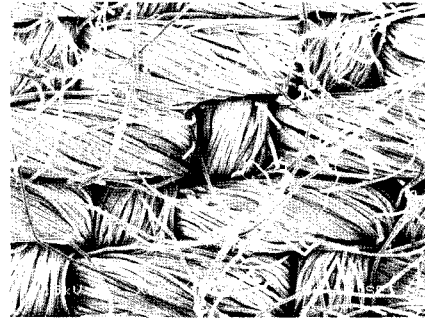
하는 성질을 가지고 있으므로 알칼리에 의해 깊이 손상되어 발생한 피브릴 제거에는 그 효과를 발휘할 수 없었던 것으로 사료된다.

5. 인장강도

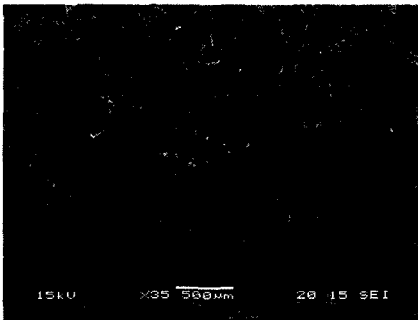
알칼리 및 효소 처리는 피브릴 제거 목적으로 행해졌으나 이는 또한 중량감소를 수반하므로 직물의 강도 저하를 유발할 수 있다. 예측한 바와 같이 직물의 인장강도는 알칼리 및 대부분의 효소 처리로 약해지는 것이 관찰되었으나 <Fig. 8(a)>, 효소 처리 중 D1 처리한 직물의 강도는 control과 거의 유사하거나 오히려 약간 증가하는 것으로 나타났다. 직물의 인장강도는 여러 가지 요인에 의해 감소할 수 있으나 알칼리 처리에 의한 강도 저하는 지나친 피브릴 발생으로 섬유가 손상되어 약화된 것으로 사료된다. 효소에 의한 처리도 중량감소를 유발하기는 하나 알칼리에 비해 적게 나타나는 것은 효소가 표면에만 작용하고 이미 발생한 피브릴을 제거하는 경우 강도 저하가 적게



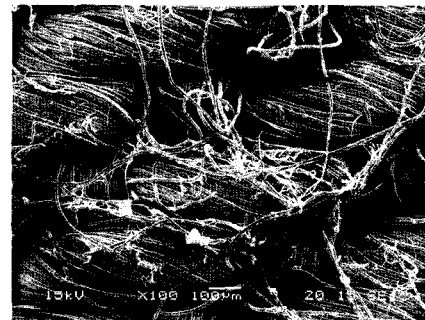
(a) Lyocell treated with C1 after NaOH(×35)



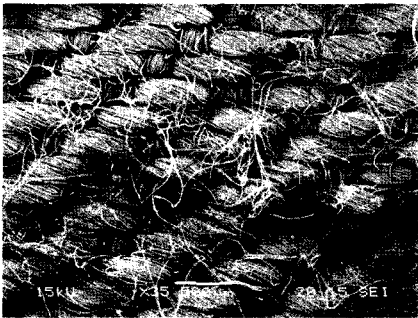
(b) Lyocell treated with C1 after NaOH(×100)



(c) Lyocell treated with C2 after NaOH(×35)



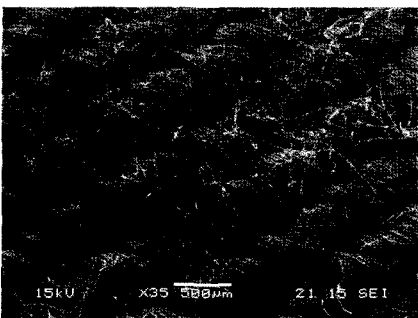
(d) Lyocell treated with C2 after NaOH(×100)



(e) Lyocell treated with D1 after NaOH(×35)



(f) Lyocell treated with D1 after NaOH(×100)



(g) Lyocell treated with D2 after NaOH(×35)



(h) Lyocell treated with D2 after NaOH(×100)

*C1: Cellusoft L, *C2: Cellusoft UL, *D1: Denimax 992L, *D2: Denimax Acid XCL

Fig. 7. SEM images of lyocell fabrics treated with enzymes after NaOH

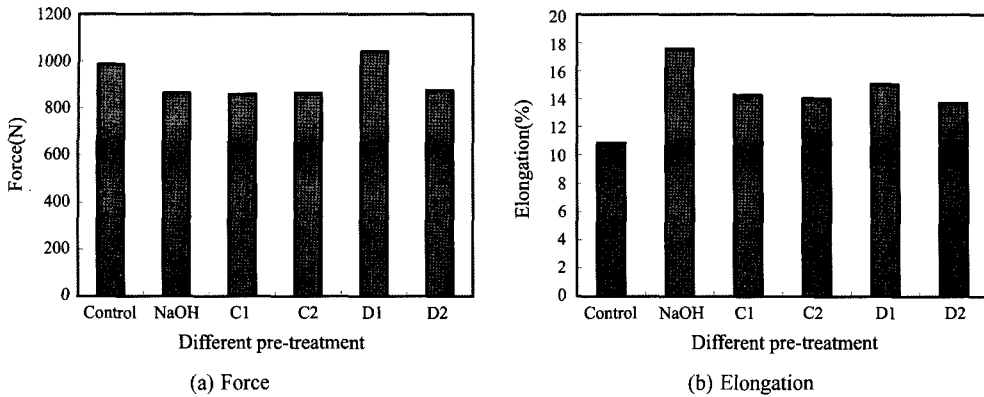


Fig. 8. Tensile strength and elongation of treated lyocell fabrics

나타날 수 있다.

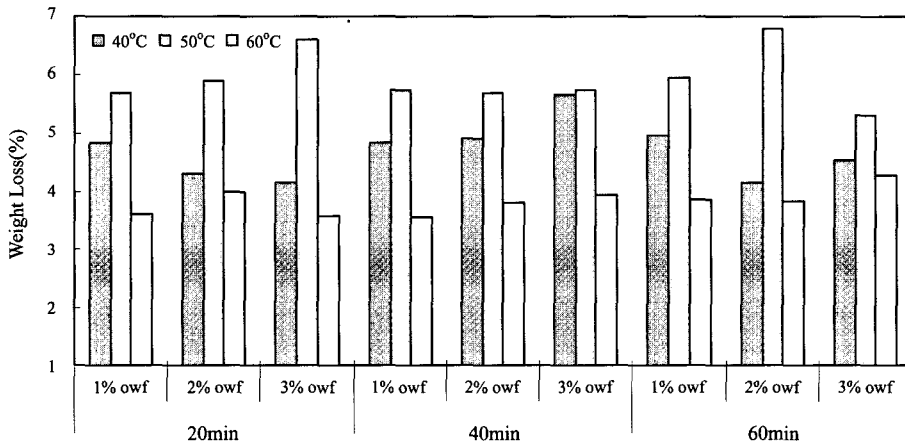
직물의 인장강도는 알칼리 및 효소 처리로 약간 저하되는 경향을 보여주었으나 섬유가 절단될 때까지의 신도는 증가하는 것을 볼 수 있었다(Fig. 8(b)). 이는 섬유 표면의 제거로 섬유가 가늘어지고 이로 인해 섬유 간격이 증가하여 연신 시 섬유의 이동이 자유로워지는 것에 기인한다고 사료된다.

6. 효소의 최적 활성 조건

피브릴 제거를 위하여 임의로 선정한 효소 4종 중 C2와 D1 효소가 피브릴 제거에 가장 효과적인 것으로 간주되며 효소 처리로 인한 직물의 중량감소도 가장 적은 것으로 나타났다. 또한 D1 효소의 경우 인장

강도 저하도 낮아 D1 효소를 리오셀의 피브릴 제거를 위한 가장 최적 효소로 선정하였다. 이에 D1 효소의 최적 활성 조건을 확립하고자 여러 가지 pH에서 처리 온도, 처리시간 및 효소의 농도를 변화시켜가며 리오셀을 처리하고 그 시료의 중량감소를 측정하여 결과를 <Fig. 9-11>에 나타내었다.

효소의 활성은 생물학적 방법에 의해 측정하는 것이 일반적이나 효소 특성 상 반응 조건에 따라 그 활성이 크게 달라질 수 있으며, 특히 섬유 처리 시에는 반응 기질인 섬유가 일반적인 효소 활성을 측정할 때 사용하는 기질과는 구조적으로 다르기 때문에 최적 활성 조건도 기질 자체를 사용할 때와는 다른 결과를 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 실제적으로 섬유를 처리하는 과정을 그대로 재현하며 섬유의 중량감소



*D1: Denimax 992L

Fig. 9. Weight loss of D1 treated lyocell fabric at pH 4

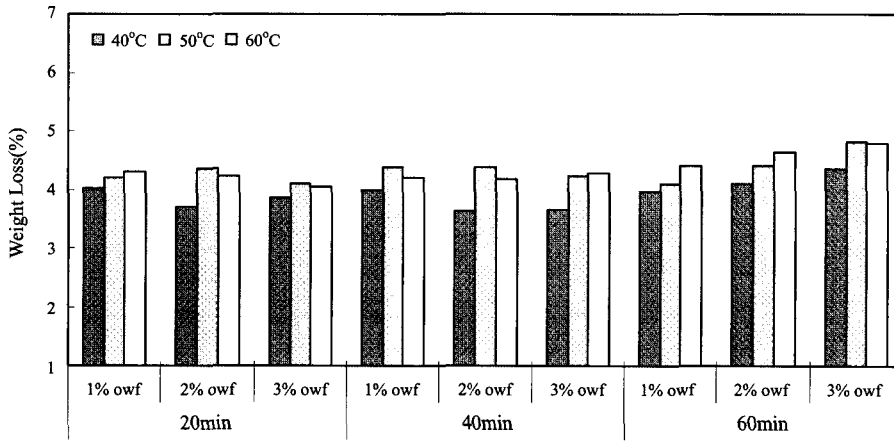
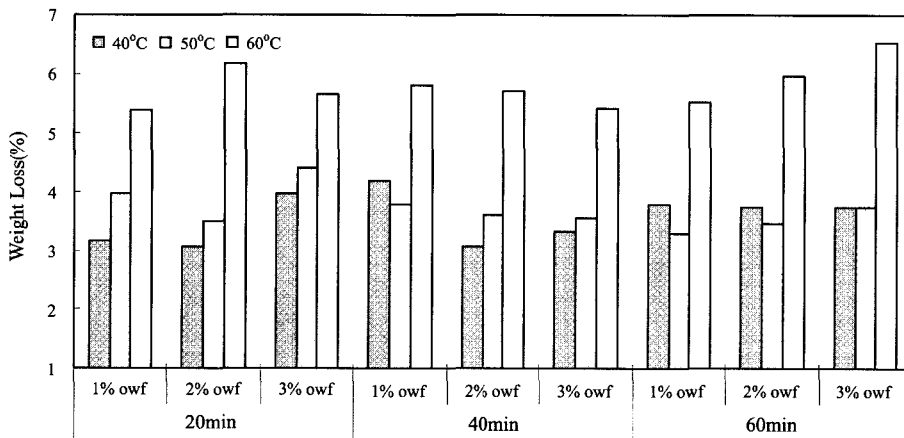


Fig. 10. Weight loss of D1 treated lyocell fabric at pH 5



*D1: Denimax 992L

Fig. 11. Weight loss of D1 treated lyocell fabric at pH 6

로 효소의 활성을 측정하였다. 효소의 활성이 최고일 때 기질을 많이 분해할 것이고 이는 곧 중량감소로 이어지기 때문이다. 그림에서 보는 바와 같이 중량감소는 pH가 4일 때와 6일 때 반응 온도 및 효소 농도, 반응 시간에 따라 차이를 나타내며 반응액이 pH 5인 상태에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 낮은 pH(4) 상태에서는 상대적으로 낮은 온도에서, 그리고 높은 pH(6)에서는 높은 온도에서 감량이 많이 일어나는 것으로 보아 이 효소는 산성 조건에서 활성이 두드러진 효소로 판단된다. 피브릴 제거 효과가 거의 같은 수준으로 이루어진다고 가정했을 때 최적 효소 반응 조건은 요구되는 직물의 특성에 따라 선택하는 것이 바람직하며 사료된다.

IV. 결 론

친환경적인 소재인 리오셀의 피브릴 제거를 위한 처리로 기존의 알칼리 처리와 효소를 이용한 친환경적인 공정을 수행하여 그 효과를 고찰하였다. 처리 효과는 중량감소, 피브릴 제거 효과, 강도 변화 및 염색성으로 측정하였으며 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리 처리로 발생한 피브릴은 피브릴 제거에 효과를 보인 효소 처리로도 제거가 어려웠으며 또한 알칼리 처리한 직물은 높은 중량감소와 더불어 강도 저하를 나타내었다.
2. 일부 효소에 의한 처리는 피브릴 제거에 효과적

이고 중량감소도 적게 나타났으나 강도 저하는 알칼리와 거의 유사하게 나타나는 반면 D1 효소로 처리한 직물은 중량, 강도, 피브릴 제거 및 염색성에서 모두 우수한 성질을 나타내었다.

3. 효소 활성의 최적 조건은 중량감소만으로 일단 측정되었으나, 피브릴 제거 정도가 거의 같으므로 최종 섬유 제품의 요구 성능과 경제성, 처리 단가를 고려하여 선정하는 것이 바람직하다고 사료된다.

참고문헌

- 박홍수, 김영호. (1991). NaOH 전처리가 면직물의 효소 분해에 미치는 영향. *한국섬유공학회지*, 28(8), 102-112.
- 조길수, 정혜원, 송경현, 권영아, 유신정. (2002). 새로운 피
- 부재료학. 서울: 동서문화원.
- 최은경, 홍현필, 김성동. (2001). 섬유산업에서의 효소 이용 기술 동향. *섬유기술과 산업*, 5(314), 155-175.
- 한국생산기술연구원. (2003). *염색가공기반 기술 개발에 관한 연구*. 천안: 한국생산기술연구원.
- Kumor, A., Purtell, C., & Lepola, M. (1994). Enzymatic treatment of man-made cellulosic fabrics. *Textile Chemist and Colorist*, 26(10), 25-28.
- Zhang, W., Okubayashi, S., & Thomas, B. (2005a). Fibrillation tendency of cellulosic fibers-Part 3. effects of alkali pretreatment of lyocell fiber. *Carbohydrate Polymers*, 59, 173-179
- Zhang, W., Okubayashi, S., & Thomas, B. (2005b). Fibrillation tendency of cellulosic fibers-Part 4. effects of alkali pretreatment of various cellulosic fibers. *Carbohydrate Polymers*, 61, 427-433.