

## Lyocell 섬유소재의 알칼리 팽윤과 피브릴화 거동

민병길<sup>1)</sup> · 정영진<sup>1)</sup> · 김창환<sup>2)</sup> · 오영세<sup>3)</sup>

- 1) 금오공과대학교 신소재시스템공학부 섬유패션공학전공
- 2) 금오공과대학교 신소재시스템공학부 고분자공학전공
- 3) 주식회사 한일합섬 기술연구소

### Swelling and Fibrillation of Lyocell Fibers in Water and NaOH Solution

Byung Ghyl Min<sup>1)</sup>, Young Jin Jeong<sup>1)</sup>, Chang Whan Kim<sup>2)</sup> and Young Sae Oh<sup>3)</sup>

1) Dept. of Textile and Fashion Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi, Korea

2) Dept. of Polymer Science & Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi, Korea

3) Technical R & D Center, Hanil Co., Ltd., Masan, Korea

**Abstract :** Swelling and fibrillation of two kinds of lyocell, Tencel® and Lyocell®, were investigated using polarizing and scanning electron microscope (SEM). Tencel® of a representative lyocell showed that loop tenacity which is related to wrinkle and resilience of fiber does not show significant reduction in wet state. Two kinds of lyocell exhibited surprising degree of swelling in aqueous NaOH solution under free tension. Diameters of Tencel® and Lyocell® swelled up to 670% and 830%, respectively in the range of around 10% NaOH concentration. Molecular orientation estimated by birefringence also reduced remarkably in alkaline solution. Moreover, diameter and birefringence which changed in alkaline solution did not recovered to original level even after washing and drying. Fibrillation of Lyocell® fiber observed by SEM seems to be easier than that of Tencel®. In order to understand the difference between Tencel® and Lyocell®, further study on the structure of the two fibers will be followed.

**Key words :** Lyocell, Tencel, swelling, fibrillation, alkaline solution.

### 1. 서 론

목재펄프를 비스코스화하여 간접용매에 용해시켜 섬유형성율 한 다음 셀룰로오스로 재생한 레이온 섬유는 합성섬유에 비하여 흡습성 및 대전방지성 등 인체에 적합한 우수한 소재라는 점에서 지난 한 세기동안 의류용 소재로서 많이 사용되어 왔으며, 현재에도 의류용으로 사용되고 있다. 그러나, 비스코스 레이온은 면에 비해 강도가 낮고, 특히 물에 젖었을 때 강도저하가 심하며 형태안정성이 낮아지는 커다란 결점 때문에 의류의 관리면에서 제약을 받았다(Dyer & Daul, 1985).

이와 같은 단점을 상당히 보완하여 나온 소재인 폴리노직은 중합도가 높은 비스코스액을 저온, 저산, 저염욕에서 방사하여 고연신시키는 방법으로 제조된 새로운 비스코스계 레이온(new rayon)이라고 할 수 있다. 폴리노직 섬유는 일본의 다찌가와(立川) 연구소에서 특허를 얻은 섬유로서 1959년 미국의 Enka사에서 기업화하기 시작하였으며, 그 후 프랑스의 C.T.A.

사의 Drish가 Polynosic이라고 명명한 것이 오늘의 폴리노직 섬유이다(이갑행, 1998).

한편, 1990년대에 들어 직접 목재펄프를 용해시킬 수 있고 회수가 가능한 유기용매를 사용하여 제조되는 새로운 셀룰로오스 섬유가 공업적으로 생산되게 되었다(문병화 등, 1997). 비스코스법 및 동암모니아법은 제조공정에서 강산, 강알칼리, 이황화탄소(CS<sub>2</sub>) 등 공해성 물질을 사용함으로써 환경보호, 노동 안전 및 위생대책에 등에 있어서 어려운 문제점을 가지고 있다. 반면에, 신 셀룰로오스 섬유(또는 정제 셀룰로오스 섬유)는 99% 이상 회수되어 정제를 거쳐 재사용이 가능한 무공해의 유기용매인 MMNO(N-Methyl Morpholine-N-Oxide)를 사용하는 점에서 구별된다.

신 셀룰로오스 섬유는 섬유표준용어를 제정, 공인하는 기구인 BISFA에서 정제하여 재사용이 가능한 직접용매에 의한 정제 셀룰로오스 제조법과 기존의 비스코스법, 동암모니아법과 구별하기 위하여 lyocell로 1989년에 정식으로 공인되었다. Lyocell은 solvent라는 그리스어의 lyo와 cellulose의 cell 부분으로 합성된 용어로서 영국 Courtaulds사에 의해 Tencel®이라는 이름으로 1992년에 처음으로 상품화되었다. Tencel® 외에도 호주 Lenzing사의 Lyocell(정제 셀룰로오즈의 일반명인

Corresponding author; Byung Ghyl Min  
Tel. 82-546-467-4388, Fax. 82-546-467-4250  
E-mail: bgmin@knu.kumoh.ac.kr

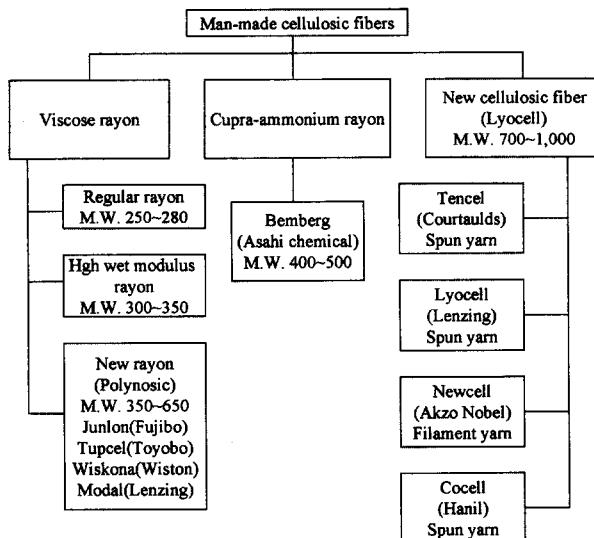


Fig. 1. Classification of man-made cellulosic fibers.

lyocell과 동일한 이름이지만, L자를 각각 대문자와 소문자로 사용한다.)과 네덜란드 Akzo Nobel사의 Newcell®이 현재 생산되고 있다. Fig. 1에 분류하여 나타낸 바와 같이, Tencel®과 Lyocell®은 스테플섬유 형태로 제조되어 방직사(spun yarn)로 사용되고 있는 반면에 Newcell은 장섬유 실(filament yarn)로 공급되는 차이가 있다.

Lyocell은 직접용매를 사용하여 용해 중에 페르의 중합도 저하가 방지되고 방사과정에서 높은 배율로 연신이 가능하기 때문에 페르의 셀룰로오스 결정구조가 그대로 발현되면서 결정화도 다른 종류의 레이온보다 훨씬 높다. 따라서 lyocell은 습강도가 낮은 레이온의 단점을 극복하여 습강도가 건강도에 비해 거의 저하됨이 없는 특징을 나타냄으로써 기계세탁이 가능한 장점을 가지고 있다. 또한 lyocell은 감성면에 있어서 팽팽함, 탄탄한 감, 탄력성(반발감, 탱탱한 느낌)을 가짐과 동시에 소프트한 터치를 나타내어 직물 및 의류제품으로 만들었을 때 드레이프성이 좋기 때문에 21세기에 각광 받을 수 있는 환경친화성 패션소재(eco-friendly fiber)로서 그 용도를 넓혀가고 있으며, 국내에서도 수 년 전부터 소개되어 이 소재의 염색 및 가공에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 Tencel®과 Lyocell®이 물과 알칼리 수용액에서 팽윤되는 성질과 퍼브릴화되는 성질의 차이점에 대해서 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료

Lyocell로서 Tencel®과 Lyocell®이 스테플섬유와 방직사를 60°C의 진공오븐에서 하루 동안 건조시켜 사용하였다.

### 2.2. 팽윤 시험

팽윤 거동의 관찰에는 Zeiss사의 Jenapol® 편광현미경과 Ro-

etary Compensator를 사용하였다. 시료를 5 mm 정도의 길이로 자른 다음, 슬라이드 그라스 위에 얹고 각각 증류수와 2~20%의 NaOH 수용액으로 침지시킨 후에 직경(d)과 복굴절률( $\Delta n$ )의 변화를 측정하였다. 그리고 이 시료를 물 속에서 2시간 세척하고 진공오븐에서 건조한 다음 같은 방법으로 직경과 복굴절률의 변화를 측정하였다.

### 2.3. 복굴절률의 측정

다음과 같은 순서로 복굴절률( $\Delta n$ )을 구하였다.

① 대안렌즈로 보면서 Compensator의 로타리휠을 시계바늘 방향으로 돌리면 무지개 색깔의 상이 나타나는데 이 중에서 검정색을 화면중앙의 십자 교차점에 고정시키고 Compensator의 로타리휠 눈금을 영점(zero point)로부터 읽어  $B_1$ 값을 구하였다.

② Compensator의 로타리휠을 시계바늘의 반대방향으로 돌리면서 같은 방법으로  $B_2$ 값을 구하였다.

③  $B_1$ 과  $B_2$ 로부터 식 (1)의 I 값을 계산하고 환산표로부터 I 값에 해당하는 Retardation(R)을 구한 다음 식 (2)의 관계로부터 복굴절률을 계산하였다.

$$I = \frac{B_1 - B_2}{2} \quad (1)$$

$$\Delta n = \frac{R}{직경 (d)} \quad (2)$$

### 2.4. 퍼브릴화 거동분석

블레이드 막서에 두 시료를 증류수와 함께 넣고 1분간 퍼브릴화 시킨 후에 Hitachi사의 S-2400 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 18 kV 가속전압에서 500배의 배율로 퍼브릴화 정도를 관찰하였다.

### 2.5. 역학적 특성분석

Instron사의 Universal Tester를 사용하여 인장시험과 루프시험을 행하였다. 인장강도의 시편 길이는 50 mm로 하였고, 루프시험은 50 mm의 섬유 두 가닥을 루프형태로 서로 걸치게 하여 인장속도 50 mm/min으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Lyocell의 역학적 특성

Tencel®로 대표되는 lyocell 섬유의 특성은 습윤 상태에서 물성 저하가 거의 없다는 점이다. 또한 건조상태의 강력이 폴리에스테르섬유의 85% 수준이고 면 섬유의 1.5~2배 정도이다. 이와 같이 강력이 높기 때문에 lyocell은 강한 실(yarn)과 직물을 만들 수 있고, 습윤 강도가 면보다 크기 때문에 염색가공 공정은 물론 착용시에도 섬유 강력은 염려할 필요가 없다. 그리고 탄성률이 높아 물에 젖은 상태에서도 수축률이 낮기 때문에 세탁내구성이 우수하여 lyocell 제품은 물 세탁시 수축이

**Table 1.** Mechanical properties of Tencel® yarn

	Tensile properties		Loop properties	
	Dry state	Wet state	Dry state	Wet state
Tenacity (g/d)	3.8~4.0	3.6~3.8	2.7~3.0	2.4~2.6
Elongation (%)	10.3	14.3	3.0	4.0
Initial modulus (g/d)	68	50	66	53

거의 일어나지 않는다.

Table 1은 약 250 데니어의 Tencel® 실의 인장 및 루프 시험 결과이다. 진공오븐에서 건조한 상태와 물 속 1시간 침지시킨 고원심탈수기를 사용하여 3000 rpm에서 20분간 탈수한 후(표의 wet state)의 시험결과이다. 인장시험의 경우, 잘 알려져 있는 바와 같이 물 속에서의 강도저하가 10% 전후이고 신도가 3~4% 증가하는 것을 볼 수 있다. 루프 강도는 섬유의 구겨지는 성질과 레질리언스 등과 관련이 있다. 루프 강도 역시 물 속에서 큰 저하는 없는 것으로 나타났다. Tencel®이 이와 같이 물 속에서도 강력을 유지할 수 있는 이유는 습식 방사법으로 제조되는 비스코스 레이온의 경우와는 달리 Tencel 섬유는 건습식 방사법(dry-jet wet spinning)으로 제조될 때, 공기 층에서 배향도가 잘 발달되기 때문이다(Coulesy & Smith, 1996). 또한 배향도의 향상으로 인하여 결정성이 길이방향으로 크게 발달됨으로써 주로 비결정부분에 침투하는 물에 의한 강력저하가 작아지는 것으로 알려져 있다.

반면에, Tencel®의 결정부분과 비결정부분 모두 길이 방향으로의 배향성이 높기 때문에 물이 침투하였을 때 단면방향으로 팽윤이 많이 되고, 다른 셀룰로오즈 섬유와는 달리 길이 방향으로는 거의 변화가 없는 특징을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서, Tencel® 직물은 젖었을 때 매우 빛빠져지는 단점이 있다.

### 3.2. Lyocell의 팽윤 특성

Table 2는 Tencel®과 Lyocell® 섬유를 물과 알칼리 수용액에 침지시켰을 때의 직경변화와 다시 건조시켰을 때의 직경변화이다. 두 섬유 모두 물 속에서 직경이 30~50% 정도 팽윤한 것

**Table 2.** Change of diameter of Tencel® and Lyocell® in water and alkaline solution

	Diameter of Tencel® (μm)		Diameter of Lyocell® (μm)	
	Wet state	After drying	Wet state	After drying
	Dry state	-	-	12
Water	16	12	18	12
3%	20	13	24	16
6%	32	15	40	18
9%	92	25	112	20
12%	48	23	60	28
15%	32	21	40	26
20%	28	18	32	21

을 알 수 있다. 길이방향의 변화는 3% 이내이었다. 길이 방향으로 변화가 작은 것은 균일하게 배향되어 있는 결정부분이 서로 연결되어 있기 때문이다(정의상, 1996). Tencel® 보다 Lyocell®의 팽윤이 약간 큰 것으로 나타났다.

셀룰로오즈계 섬유가 알칼리 수용액에서 팽윤이 더 크게 일어나는 것은 잘 알려져 있으며, 이를 면 섬유의 머서화 가공에 이용하고 있다. Lyocell 제품에 머서화 가공이 필요한 것은 아니지만, 면과 혼방을 하거나 정련 또는 호발 등의 과정에서 알칼리 분위기를 거칠 수가 있기 때문에 NaOH의 농도를 달리한 수용액에서 Tencel®과 Lyocell®의 팽윤 거동에 대해서 조사하였다. 원면 상태의 두 섬유를 소량 채취하여 3~20% 범위의 NaOH 수용액을 떨어뜨리고 편광현미경으로 직경과 복굴절률의 변화를 관찰하였다. 물 속에서나 알칼리 수용액 속에서나 섬유가 팽창하는 속도는 매우 빨라서 30초 이내에 최종 팽윤단계에 도달하였다.

Fig. 2는 식 (3)으로 계산한 팽윤도(degree of swelling)를 NaOH 농도에 따라 나타낸 것이다.

$$\text{팽윤도 (\%)} = \frac{D - D_0}{D_0} \times 100 \quad (3)$$

여기서, D와 D<sub>0</sub>는 각각 건조상태와 팽윤상태에서의 직경을 의미한다. 두 섬유 모두 NaOH 농도가 5% 정도까지는 팽윤도가 크지 않았으나 10% 전후에서는 Tencel® 670%, Lyocell® 830%의 최대 값으로 매우 높은 팽윤도를 나타내었으며, Tencel 보다 Lyocell®의 팽윤도가 높게 나타났다. 물 속에서는 주로 비결정부분만이 물의 침투를 받지만 NaOH 용액 중에서는 셀룰로오즈의 결정부분까지 -OH기가 -ONa기로 치환되어 결정부분까지 팽윤이 일어나는 것으로 생각된다. Tencel® 직물을 염색할 때 알칼리 처리를 하면 염료흡진률이 향상되는 것으로 알려져 있다(이갑행, 1998). 그러나, 10% 전후의 NaOH

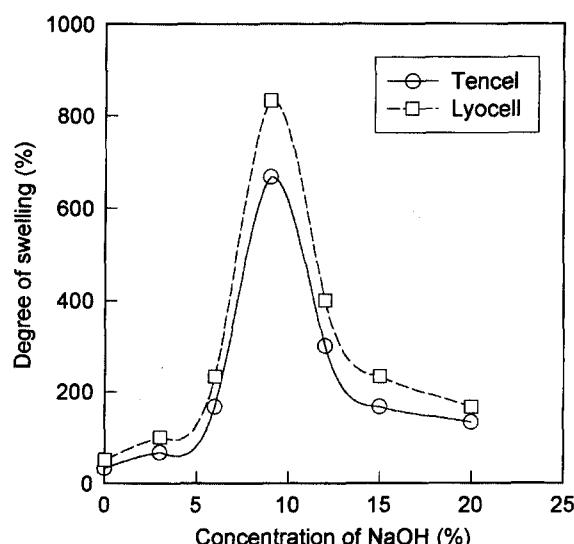


Fig. 2. Dependence of degree of swelling on NaOH concentration for the lyocells.

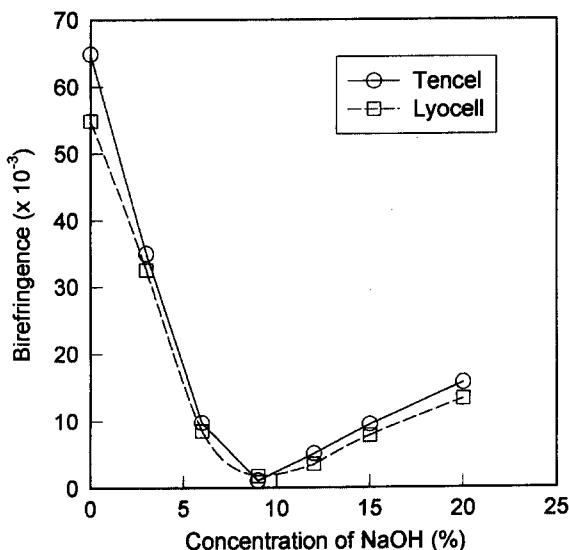


Fig. 3. Dependence of birefringence of the lyocells on NaOH concentration.

수용액에서 팽윤도가 급격히 높아지기 때문에 lyocell의 섬유나 직물을 알칼리 처리할 때에는 주의하여야 한다는 점을 알 수 있다.

물 속에서 팽윤시킨 시료와 알칼리 수용액에서 팽윤시킨 후 물 속에서 두 시간 세척을 하고 다시 건조한 시료의 직경을 측정한 결과(Table 2)를 보면, 물 속에서 팽윤된 시료는 건조 후에 원래의 직경으로 다시 돌아왔으나 알칼리 수용액에서 팽윤되었던 시료는 원래의 굵기로 돌아오지 않는 히스테레시스를 보여주고 있다. 이 결과는 결정부분이 손상되고 분자의 배향도가 흐트러진 것에 기인한 것으로 추측된다.

### 3.3. Lyocell의 복굴절률 변화

Fig. 3은 물과 알칼리 수용액 속에서 복굴절률이 변화하는 것을 보여준다. 복굴절률은 분자배향도와 직접 비례하는 값이다. NaOH 농도의 증가와 함께 Tencel®과 Lyocell®의 직경이 급격하게 커짐에 따라서 분자배향도 역시 급격하게 저하하는 것을 보여준다. 두 섬유 모두 비슷한 경향을 보여 주었으나 Lyocell®이 Tencel® 보다 건조상태 및 습윤상태에서 분자배향도가 약간 낮음을 알 수 있다. 복굴절률 역시 NaOH 농도가 10% 전후일 때 가장 크게 낮아졌다.

Fig. 4는 물과 알칼리 수용액에서 팽윤하였던 시료를 세척, 건조한 후의 복굴절률 변화의 회복을 보여주는데, 원래의 분자배향도를 상당히 잊게 됨을 알 수 있다. 이는 직경변화의 히스테레시스와 일치하는 결과이다.

그러나 위의 팽윤 거동은 무긴장 상태에서 측정된 것으로서 인장 응력에 따라서 크게 달라질 것으로 생각된다. 실제 실의 경우에는 고임을 가지고 있고, 이로부터 제작된 직물의 경우에는 경위사의 교차로 인하여 상당부분 전단 인장력이 가해진 상태이기 때문에, 실이나 직물을 알칼리 처리할 때에는 훨씬 낮은 팽윤도를 나타낼 것으로 추측할 수 있다.

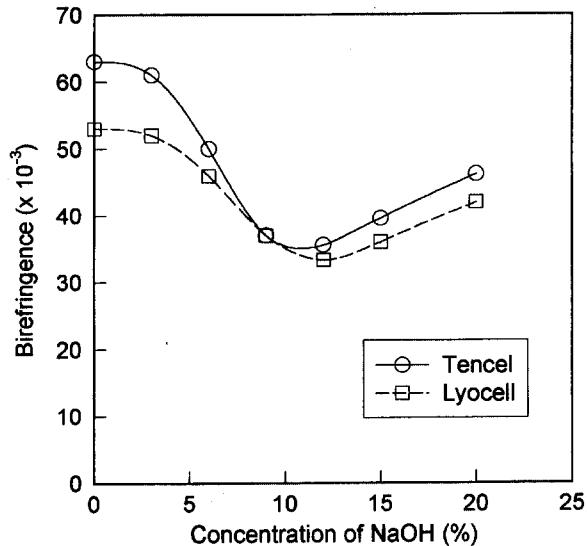


Fig. 4. Recovered birefringence of the lyocells after swelling in water and NaOH solution followed by washing and drying.

### 3.4. Lyocell의 피브릴화 거동

Lyocell 섬유의 또 다른 큰 특징은 물 속에서 팽윤된 상태에서 섬유나 실 또는 직물이 마찰을 받을 경우 피브릴화(분섬)되는 현상이다. 실제 직물에서 의류가 만들어지고 사용하는 과정에서 물 속의 환경과 마찰작용을 수 차례 겪기 때문에 섬유 표면에 피브릴화가 많이 일어나게 된다. 이 피브릴화는 강도가 강한 섬유에서 나타나는 현상이고 셀룰로오즈나 액정을 형성하는 강직한 분자구조로 이루어진 섬유에서 일반적으로 나타나는 현상이다(민병길, 1993). 물에 의하여 침해를 받지 않는 아라미드 섬유 등 다른 피브릴성 섬유와는 달리 lyocell 섬유는 물 속에서 팽윤되는 성질로 인하여 습윤상태에서 쉽게 표면에 피브릴이 발생한다. 따라서, 착용중이나 세탁 후에 펄링이 생겨 태를 떨어뜨리게 된다.

Lyocell의 피브릴화는 표피층(skin)에서 발생하는 제 1차 피브릴과 섬유의 안쪽(core)에서 발생하는 제 2차 피브릴로 나눌 수가 있다(이갑행, 1998). 섬유형성 중에 표면층에서 상대적으로 분자 배향과 결정성이 잘 발달되기 때문에 표피층에서 생긴 제 1차 피브릴은 굵고 딱딱한 성질을 가진다. 따라서, 염색 가공 중에 발생하는 제 1차 피브릴과 표피층을 제거하지 않으면 가정에서의 세탁이나 착용 중에 피브릴화 즉 펄링 현상이 생기므로 제품의 품질을 저하시키는 요인이 된다. 일반적으로 셀룰라아제 등의 효소를 사용하여 염색 전에 피브릴을 제거하는 것이 필요하다.

반면에 섬유의 내층은 표피에 비하여 상대적으로 분자의 배향과 결정성이 덜 발달되어 있기 때문에 이 부분에서 일어나는 제 2차 피브릴은 가늘고 유연해서 퍼치스킨(peach skin)과 같은 촉감을 나타내므로 오히려 제 2차 피브릴을 이용하여 lyocell 직물 특유의 표면 특성을 얻을 수 있다.

Fig. 5는 Tencel®과 Lyocell® 섬유를 물 속에 넣고 회전날을 가진 믹서(blade mixer)로 1분간 피브릴화 시킨 후 피브릴화 전

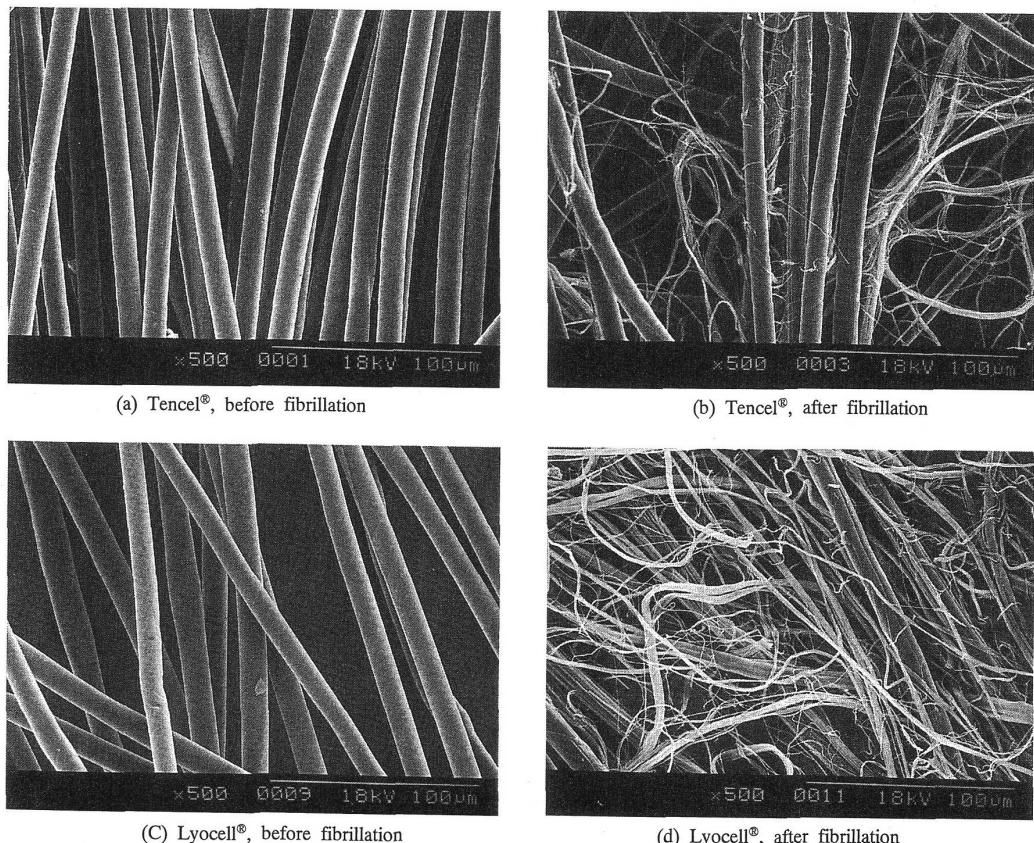


Fig. 5. Fibrillation of Tencel® and Lyocell® fibers photographed by SEM.

과 비교하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. 두 섬유는 모두 직경이 약 12  $\mu\text{m}$  정도이며, Tencel®에 비해서 Lyocell® 섬유의 굽기가 상대적으로 불균일한 것으로 보인다. 피브릴화 정도에 있어서 Lyocell®이 Tencel® 보다 월등히 많이 피브릴화 됨을 보여주었다. 앞에서의 팽윤과 복구질률의 결과로 볼 때, Lyocell®이 상대적으로 치밀성이 낮고 분자배향도가 낮은데 기인한 것으로 생각된다. 결과적으로 피브릴화 거동은 섬유구조와 밀접한 상관관계가 있으며, 팽윤상태에서의 기계적 마찰력, 온도, pH에도 상당한 영향을 받는다. NaOH 수용액에서 팽윤시킨 상태에서 피브릴화하였을 때 섬유의 형태가 거의 파괴되어 시료로서 채취하기가 어려웠다.

이 피브릴화 실험은 제 1차 및 제 2차 피브릴을 모두 포함하는 것이기 때문에 실제 직물의 경우에 어느 것이 유리할지는 판단할 수 없다.

#### 4. 결 론

Tencel®로 대표되는 lyocell은 목재펄프에서 천연 셀룰로오스만을 채취해서 직접용매를 사용한 무공해 공법으로 만들어진 인체 및 환경 친화성의 새로운 소재로서, 면의 편안함, 폴리에스터의 내구성, 비스코스의 유연성, 실크의 촉감을 가진 패

션소재이다. 그 단점으로서는 물과 알칼리 수용액에서의 팽윤거동과 피브릴화를 들 수 있다. 본 연구결과에 의하면 무긴장상태에서 알칼리 수용액에 처리하였을 때 NaOH 농도가 약 10% 전후에서 최대 6배에서 8배까지 직경이 늘어나는 결과를 나타내고 직경변화와 함께 분자배향도도 크게 흐트러졌다. 또한 직경과 분자배향도는 NaOH 수용액에서 팽윤된 후에는 세척, 건조하여도 원상태로 복원되지 않았다. 섬유의 팽윤과 피브릴화 거동에 있어서 Lyocell®이 Tencel® 보다 그 결과가 더 크게 나타났다. 이를 거동은 섬유형성과정에서 가해진 연신파열처리에 의한 분자배향과 결정화도, 용매가 제거되면서 잔류하는 미세공간 등과 밀접한 연관이 있으므로 섬유의 내부구조의 차이점에 대한 규명을 계속적으로 연구할 계획이다.

**감사의 글:** 본 연구는 금오공과대학교의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- 문병화 · 임상규 · 손태원 · 전영민 · 윤철중 · 오영세 (1997) MMNO를 용매로 사용한 재생 셀룰로오스 섬유의 제조와 물성에 관한 연구. *한국섬유공학회지*, 34(8), 477-488.  
민병길 (1993) Preparation and properties of acrylic fibers from the

PAN melt formed by hydration. 서울대학교 대학원 박사학위논문.  
이갑행 (1998) 텐셀(Tencel)의 염색가공기술. 염색비전, 1, 35-73.  
정의상 (1996) Cellulase에 의한 Tencel 직물의 표면 개질 가공. 한국  
섬유공학회지, 33(5), 458-471.  
Coulsey H.A. and Smith S.B (1996) The Formation and Structure of

a new cellulosic fiber. *Lenzinger Berichte*, 75, 51-61.  
Dyer J. and Daul G.C. (1985) "Fiber Chemistry" (Ed. by Pearce E.  
M.). Marcel Dekker, New York and Basel, pp. 910-991.  
(1999년 1월 18일 접수)