

옥수수 섬유

박중휘[†] · 남영식¹

1. 서 론

석유가 아닌 천연의 원료에서 얻을 수 있는 합성섬유로는 옥수수 또는 감자로부터 얻어지는 젖산고분자(poly-lactic acid, PLA), 재생 셀룰로오스(cellulose) 계통인 텐셀(Tencel), 우유나 대두(콩)에서 얻어지는 단백질 섬유, 키틴에서 아세틸기를 제거한 키토산 섬유, 염소의 젖에 유전자 조작을 통해 합성한 거미 단백질을 이용한 거미줄 섬유 등이 있다. 이들 천연 원료 섬유는 주로 생분해성 섬유로 분류되며, 환경보호가 중시되는 향후 세대를 겨냥하여, 생분해성 섬유로서의 입지를 넓히고 있다.

일반적으로 생분해성 고분자는 저분자 물질 등을 사용하거나, 지방족 폴리에스테르 등을 사용하여 합성을 통해서도 만들 수 있는데, 이들 합성된 생분해성 고분자 물질 등은 석유를 시초 물질로 할 뿐더러, 강도를 어느 정도 필요로 하고, 내구성을 요구하는 섬유용도로는 개발에 어려움이 많아 연구 및 제품생산이 미진한 실정이다. 반면, 천연원료에서 만든 경우 섬유로서 필요한 물성을 어느 정도 충족시키므로 생분해성 섬유로서의 용도를 넓혀보려고 하고 있다. 그 중에서도 옥수수에서 얻어지는 옥수수섬유가 가장 많이 연구되었고, 상업화 초기단계에 있으므로 여기서는 옥수수섬유에 대해서 초점을 맞추어 보았다.

2. 옥수수에서 얻어지는 화학원료

옥수수에서는 곡물 외에도 화학원료로 알코올, 글리콜류 등의 원료가 얻어질 수 있으며, 옥수수 섬유의 원료인 젖산도 얻어질 수 있다. 옥수수 재배량에 따라 석유에서 얻어지는 것 보다 낮은 가격으로 생산할 수 있는 원료도 많아 석유대체 자원으로 주목되고 있다. 옥수수의 효용도 면에서 간략히 살펴보았다.

2.1. 에탄올[1]

옥수수에서 얻어지는 에탄올(ethanol)은 미국, 중남미 등 여러 나라에서 휘발유 대체 연료로 사용되고 있다. 에탄올은 휘발유에 비해 연소를 및 에너지 효율이 우수하여 대기오염을 줄이는 환경 친화적인 장점도 갖고 있다. 미국 옥수수정련협회의 2001년 자료에 의하면 2000년에는 미국에서 6억 1500만 부셀(과일, 곡물 등의 중량 단위, 1 부셀은 소맥, 대두의 경우 27.2 kg(60파운드), 옥수수의 경우 25.4 kg(58파운드)이다)의 옥수수가 연료용 알코올 생산에 이용되었으며, 이는 전체 옥수수 사용량의 30% 이상으로 매년 그 사용량과 비중이 증가하고 있다(Table 1). 옥수수는 습식 또는 건식으로 제분되며, 두 공정 모두 에탄올 생산에 이용되고 있다. 습식공정에서 얻어지는 전분에서 전체 에탄올 생산량의 60%를 공급한다.

Corn Fiber/Jung Hwi Park[†] and Young Sik Nam¹

(주)휴비스 제2연구소 책임연구원, (440-300) 경기도 수원시 장안구 정자동 600, Phone: 031)259-4261, Fax: 031)254-8896, e-mail: jhpark@huvis.com

¹(주)휴비스 제2연구소

Table 1. 1990년부터 2000년까지의 옥수수사용량(단위: 백만 부셀)[2]

년도	HFCS	포도당	전분	연료알콜	음료알콜	곡물 및 기타	전체
1990	379	200	232	349	80	114	1,354
1991	392	210	237	398	81	116	1,434
1992	414	214	238	426	83	117	1,493
1993	442	223	244	458	83	118	1,568
1994	465	231	226	533	100	118	1,672
1995	482	237	219	396	125	133	1,592
1996	504	246	229	429	130	135	1,672
1997	513	229	246	481	133	182	1,784
1998	531	219	240	526	127	184	1,827
1999	540	222	251	566	130	185	1,894
2000	550	220	255	615	130	190	1,960

자료: Corn Annual 2001(CRA).

2.2. 부탄올[3]

옥수수를 미생물로 발효하면 부탄올도 생산할 수 있는데 최근 에탄올에 이어 새로운 옥수수 자원으로 주목받고 있다. 발효에 의한 부탄올 생산은 전형적인 공정을 거쳐 이루어지며, 보통 대규모의 혐기성 배치식 발효(batch fermentation) 공정을 이용한다. 기존의 박테리아종자를 이용하면 옥수수 1부셀당 13.3파운드의 용매를 얻어낼 수 있으며, 이중 7.7파운드가 부탄올이고 3.7파운드가 아세트, 1.9파운드가 에탄올이다. 미생물 균주 및 발효기술에 대한 연구는 일리노이대학의 브라췌크 박사에 의해 주도적으로 진행되고있는데, 효율을 향상시킬 수 있는 균주(BA101과 BA105)의 개발로 옥수수전분으로부터 70% 이상의 부탄올을 생산할 수 있으며, 이럴 경우 석유에서 생산되는 부탄올보다 저렴하게 생산할 수 있다.

2.3. 폴리올[4]

옥수수에서 얻어진 탄수화물의 수소화에 의한 분해(hydrogenolysis), 특히 포도당의 당알콜인 솔비톨은 프로필렌 글리콜(propylene glycol), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세롤과 같은 폴리올의 제조원료로 오래 전부터 알려져 왔다. 옥수수로부터 폴리올의 생성과정은 옥수수 습식제분 공정에서 얻어지는 포도당으로부터 시작된다. 솔비톨은 배치 또는 베드리액터(bed reactor)에서 100~160 °C의 온도, 8~15 MPa의 압력으로 수용

액상에서 포도당을 금속촉매를 이용한 수소화 공정으로 제조된다. 사용되는 촉매로는 스폰티드 니켈(supported nickel) 또는 라니니켈(Raney nickel)이 가장 많이 사용된다. 그러나 루테니엄(ruthenium) 역시 효과적이다. 솔비톨의 수율은 거의 정량적으로 일어나며, 대부분 반응 후 분리하는 과정을 줄이기 위해 99% 이상의 전환율로 진행된다. 미국내 생산량은 연간 2.6억~3.2억 킬로그램이고(전세계적으로 약 60억 킬로그램이 생산됨), 주된 생산업체는 론자(Lonza), SPI 폴리올사가 있다. 솔비톨의 사용분야는 사탕 및 과자류에 41%, 구강용제품에 15%, 의약품에 13%, 비타민C로서 8%, 기타식품, 고분자, 계면활성제로서 23%가 사용된다.

솔비톨의 수소화 분해공정은 일상생활에 사용되는 폴리올류, 특히 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 등의 생산에 적용될 수 있는 공정으로 조사되어 왔다. 공개되거나 특허화된 솔비톨 수소 분해 연구는 거의 일률적으로 보조 금속촉매, 산화칼슘 또는 수산화나트륨과 같은 염기성 촉진제를 사용하며, 4~20 MPa의 압력을 사용한다.

솔비톨의 수소화 분해로부터 프로필렌 글리콜(PG)과 글리세롤 제품을 효과적으로 얻기 위해서는 솔비톨 탄소사슬의 C3-C4 결합이 끊어져 두 개의 PG 또는 글리세롤 C3 분획을 만들어야 한다. C2/C4 그리고 C1/C5 분획을 생산하는 다른 탄소결합의 분해를 최소화하는 것이 중요

Table 2. 솔비톨 수소화 분해 특허

USP	출원사	촉매/조건	생산수율 (중량%)		
			EG	PG	Glycerol
1,963,997(1934)	DuPont	Ni-CrOx	-	44	-
2,004,135(1935)	DuPont	Ni-CrOx		37	22
2,852,570(1958)	Conradin etc.	Cu-Mgo-Ni 16Mpa H ₂ , 220 °C	30	-	35
3,030,429(1962)					
3,396,199(1968)	Allied	Ni/diam, Earth, 13Mpa, H ₂	-	-	42
4,338,472(1982)	HRI	Ni/SiO ₂ , w/CaO promoter	19	25	27
4,336,332(1982)					
4,380,675(1983)					
4,401,823(1983)	UOP	Ru/Bao on Titanated	-	-	45
4,496,780(1985)					
4,404,411(1983)	DuPont	Ni on SiAlOx w/alkali alkoxide, 13-40Mpa H ₂	35	40	4
4,430,253(1984)	Ethyl 1 Corp.	S-modified Ru/carbon	27	54	3
4,476,331(1984)					
5,026,927(1991)	Brookhaven Nat. Lab.	H ₂ Ru(PPh ₃) ₄ w/KOH in NMP	8	-	38
5,210,335(1993)	BASF	Co/Cu/MnO ₄	16	49	<1
5,326,912(1994)	Montecatini	Ru/Cu/Pd/Pt on cardon	18	40	6
5,543,379(1996)					
5,354,914(1994)	Montecatini	Ru/Sn on cardon	17	40	5
5,496,786(1996)					
5,403,805(1995)	Montecatini	Ru/C	20	44	6
5,600,028(1997)					

하다. 수율을 높이는 연구의 초점은 C3-C4 결합 분해의 선택성을 높이는데 있다.

솔비톨 수소화 분해에 의한 글리세롤 생산에 있어서 촉매와 공정에 관한 다수의 특허가 발표되었으며, 그중 일부가 Table 2에 요약되어 있다. 이중 가장 높은 PG 생산수율은 Ethyl 1 Corp.의 54wt%이며 C3-C4 결합분해의 선택성은 70%이다. 이론적 수율은 중량비로 83%에 해당한다. 다양한 연구에서도 70%의 선택성에 근접하였으나 이 값을 넘는 연구는 아직 발표된 바 없다.

2.4. 젖산(Lactic Acid)[5,6]

옥수수에서 얻어지는 EG나 PG를 원료로 해서 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리프로필렌테레프

탈레이트를 만들어 합성섬유를 만들 수 있지만 이렇게 하기에는 석유에서 얻어지는 테레프탈산 (terephthalic acid, TPA)을 필요로 하게 된다. 반면, 옥수수에서 얻어지는 젖산은 축중합만으로 고분자를 만들 수 있으므로 그야말로 옥수수섬유라고 할 수 있다.

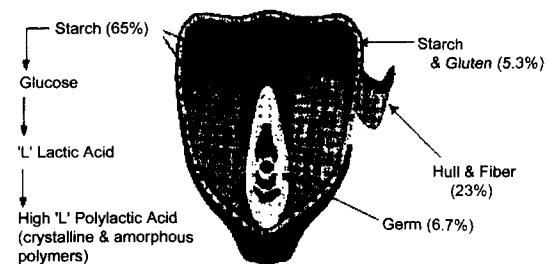


Figure 1. 옥수수의 발효 과정.

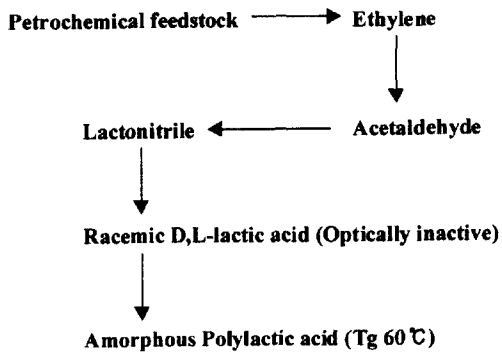


Figure 2. 젖산 및 비정형 젖산고분자의 합성 과정.

옥수수의 발효과정을 살펴보면 옥수수는 Figure 1에서 보는 것처럼 전분(starch), 글루텐(gluten), 외피섬유(hull & fiber), 배아(germ)로 구성된다. 글루텐은 단백질 혼합물로 희석 이소프로판올(dilute isopropanol)로부터 공업적으로 제인(zein, 옥수수단백질)을 얻을 수 있다. 이전부터 이 제인을 원료로 해서 옥수수 단백질섬유가 만들어졌고, [Vicara]라는 상품명으로 일본에도 수입되어 펠트 등에서 양모를 대체해서 사용되었다.

옥수수는 65%가 전분으로 되어 있으며 젖산균을 이용한 발효를 통해 포도당(glucose)을 거쳐 젖산이 만들어지는데 이 때, L-체를 주체로 하면서 D-체를 포함하는 광학이성질체가 만들어진다. 이들을 다시 탈수축합 반응시켜 결정성 또는 비정 젖산고분자를 만든다.

Figure 2는 석유자원에 의한 젖산 및 비정형 젖산고분자의 생성을 나타낸 것이다. 화학합성의 경우에는 D, L-체가 같은 양으로 존재하기 때문에 중합을 해도 무정형의 용점이 낮은 수지밖에 얻을 수 없고, 당연히 이들을 사용해서는 가는 섬유를 만들 수 없다.

3. 옥수수섬유, 젖산고분자(PLA)의 제조

젖산고분자 자체는 새로운 수지가 아니다. 이미 1932년에 나일론 발명자로 잘 알려진 캐로더스(Carothers)가 진공하에서 젖산을 가열하여 저분자 수지를 만들었고, 이 연구성과가 듀폰

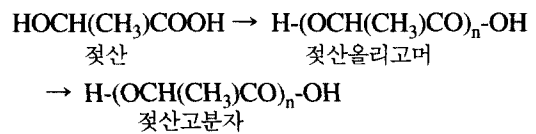
(DuPont)과 에시콘(Ethicon)에 계승되어 자연스럽게 소멸하는 의료용 봉합사와 이식부품 등의 용도로 전개되었지만, 가격이 너무 높은 것이 흠이었다.

최근 들어 발효법으로 옥수수에서 젖산을 제조하는 방법이 개발되어 제조비용을 극적으로 낮출 수 있게 됨으로써 다시 세간의 주목을 받게 된 것이다. 젖산고분자는 옥수수 등으로부터의 전분을 발효시켜 글루코스를 거쳐 젖산을 만들고, 축합반응을 통해 만들어진다.

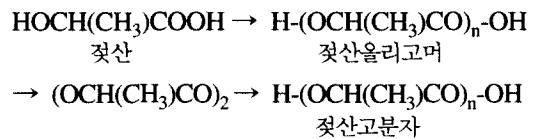
3.1. 중합[7,8]

젖산에서의 젖산고분자로의 중합방법은 젖산으로부터 직접 탈수축합을 하는 직접중합법과 젖산 두 분자의 탈수환상 2량체인 락타이드를 만들고 이를 개환중합하여 만드는 간접중합법으로 나눌 수 있다.

(직접중합법: 축중합, 감압하에서 실시)



(간접중합법: 개환중합, 상압하에서도 가능)



직접중합법은 공정이 짧으며, 각종 공중합모노머를 보통의 축중합 감각으로 사용할 수 있는 특징이 있다. 이에 비해 간접중합법은 중합이 2량체인 락타이드의 개환중합에 의해 진행되므로 물이 발생하지 않고, 중합을 진공으로 할 필요가 없으므로 설비가 비교적 간단하다.

또한 직접중합법에는 용융중합법과 용제중에서 일어나는 탈수축합법이 있는데, 용제법에서는 잔존 모노머의 제거가 중합후의 폴리머와 용제의 분리공정(침전 응고 등)에서 동시에 이루어 질 수 있기 때문에 특별한 공정은 불필요하다.

간접중합법에는 젖산을 가열용융하여 올리고머화하고 이를 촉매 존재하에서 가열용융해서 정제해서 제조한다. 락타이드는 촉매 존재하에서 가열용융하면 개환중합으로 분자량 10~20만의 젖산고분자를 높은 수율로 얻을 수 있다. 그러나, 개환중합은 평형반응이므로 10%정도의 락타이드가 잔존하기 때문에 제조된 고분자의 잔존 락타이드를 1% 이하로 떨어뜨릴 필요가 있다. 또한 폴리머의 잔존촉매 또한 성형, 제막, 방사 등의 재용융공정에서 발생하는 분해, 분자량 저하 등을 막기 위해 중합후에 수 ppm정도까지 제거해야 한다. 즉, 간접중합법은 정제공정이 필요하다.

그러나 실제로는 직접중합법의 경우 평형반응

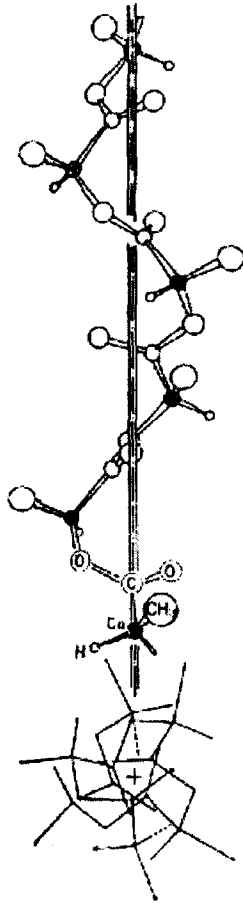


Figure 3. 젖산고분자의 분자구조의 공간배치(conformation).

섬유기술과 산업, 제 6 권 제 1/2 호, 2002년

을 따르므로 중합의 끝부분에서 소량의 물을 제거하기가 어려워 궁극적인 중합도에 도달하기 어렵다. 이 때문에 미쯔이토아쓰케미칼(三井東壓化學)이 아조트로픽 증류법(azeotropic distillation process)을 사용하여 고비점 용제(high boiling solvent)에서 직접 에스테르화 공정에서 물을 제거하여 고분자량의 젖산고분자를 얻는 특허를 얻었음에도 대부분의 연구가 개환중합을 초점으로 이루어졌다.

3.2. 구조[7,9]

Figure 3에는 젖산고분자의 결정구조를 보이고 있는데, 나선형의 일차구조를 갖고있다. 이 구조에서 보면 폴리에스테르와 같은 벤젠구조를 갖지도 않고, 나일론같은 수소결합구조를 갖지도 않으며, 10/3이라는 완만한 장주기의 나선구조를 가져 결정격자가 매우 커져 있다. 이 큰 결정격자로 인해 다른 지방족 폴리에스테르보다 높은 용점과 유리전이 온도를 가지나 경직된 분자구조로 인해 성형품의 경우 취약하거나 내충격성이 떨어지는 경향이 있다.

폴리젖산의 원료인 젖산은 광학활성을 가진 탄소를 가지고 있어 D-체와 L-체의 광학이성질체가 존재한다. 이를 사용해서 합성되는 락타이드에도 L-, Meso-, D-락타이드가 있을 수 있는데 이 생성비율은 쉽게 제어될 수 있다. 즉, 젖산고분자 수지의 개질은 다른 공중합 모노머를 사용

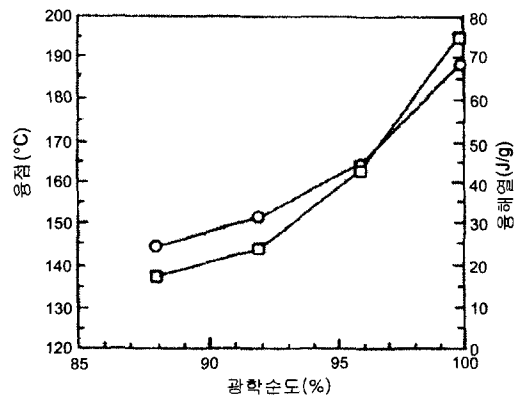


Figure 4. 젖산고분자의 D/L 공중합비율과 물성.

하지 않고, D-체와 L-체를 소량 공중합시킴에 의해, 또는 개환 중합의 경우 Meso-라타이드의 분율 조절에 의해 다양한 고분자를 만들 수 있다. 이중 D-체와 L-체의 경우 분자가 배향되어 상당한 강도 발현이 가능하나 Meso-체의 경우 입체장애(steric hinderence)에 의해 분자가 충분히 배향될 수 없어 강도발현에는 미흡하다. 즉, Figure 4와 같이 용해 열이나 용점을 저하시킬 수 있으므로 임의로 물성을 제어할 수 있으며, 물론 섬유용으로는 광학적 순도가 높은 결정성 고분자가 제일 유리하다.

4. 옥수수 섬유 상품

카길다우 폴리머는 섬유분야에서 8개사, 패키징분야에서 9개사와 기술 제휴를 하고 있으며, 이중 일본의 3개사는 합섬업체로 각사의 브랜드로 옥수수 섬유제품을 제공하고 있다. 각사의 옥수수섬유에 대한 공통된 주제는 자연순환형 시스템을 구축할 수 있다는데 있다. 아래에 각사의 자연순환형 시스템에 대한 모식설명도를 보였다.

4.1. 카길다우 폴리머의 “NatureWorks”[10]

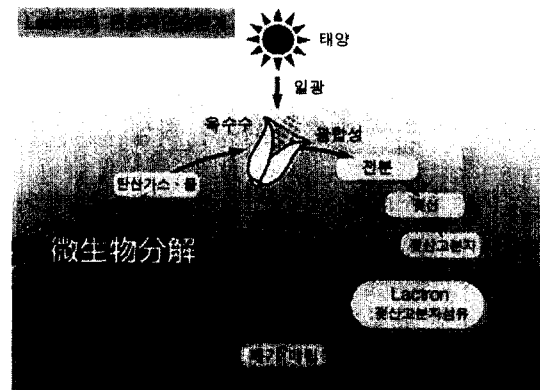
기술제휴업체들 중 일본의 합섬업체를 제외하고는 미국의 카펫업체, 양모업체, 면방업체, 사가공업체 등 소재의 활용업체들은 대부분 이 브랜드를 그대로 사용하고 있다.

4.2. 가네보의 “Lactron, 옥수수 섬유”[11]

가네보의 경우 Lactron외에 Lactron 단섬유와 면, 양모 등의 단섬유와 혼방하여 만든 섬유를 옥수수섬유라고 가네보텍스를 통해 따로 제공하고 있다.

Table 3. 각사에서 시판중인 옥수수섬유

제조업체	제품명
CDP	Nature Works
Kanebo	Lactron
Unitika	Terramac
Kuraray	Plastarch



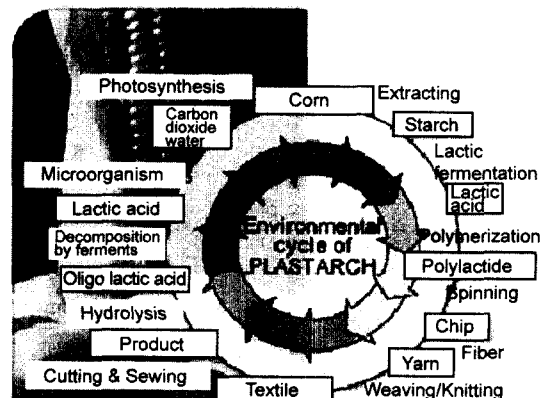
4.3. 유니티카의 “Terramac”[12]

항균, 방곰팡이성이 뛰어나며, 내후성이 우수하다. 드레이프와 촉감이 뛰어나며, 실크의 광택을 가진소재로 소각시 연소 칼로리도 기존 플라스틱의 1/2~1/3 수준이다. 산업소재분야를 중심으로 전개해 나갈 계획이다.



4.4. 쿠라레의 “Plastarch”[13]

100~110 °C에서 염색 가능한 폴리에스테르와 유사한 물성과 가공성을 가진 생분해성 섬유로



쿠라레 특유의 단면을 갖는 복합방사 상태로도 제공한다.

5. 옥수수 섬유의 특성

5.1. 섬유물성[7,8]

가네보(Kanebo)의 락트론(Lactron)을 예로 옥수수 섬유물의 물성을 보면 우선 다른 생분해성 고분자에 비해 용점이 높고 영률이 우수함을 알 수 있다. 그러나 폴리에스테르나 나일론의 용점에 비해 낮은 175 °C로 고온의 다림질(일반 고온 다림질의 경우 180~210°C임)에서 완전히 용융하게 되어 용도적으로는 제한이 따를 수 밖에 없다. Table 4~6에 락트론과 네이처웍스의 물성을 보였다.

Figure 5에는 하중신장 곡선을 보였는데, 저하중 영역에서는 폴리에스테르에 극히 근사한 특성을 보이나 다소 높은 하중에서는 폴리에스테르나 나일론대비 훨씬 연신이 쉽게 일어나 실용성이 높은 두 섬유에 비해 다른 거동을 하고 있음을 알 수 있다.

Table 4. 생분해성 섬유의 화학구조와 물성

수지명	일차구조	T _m	T _c	T _g	섬유강도	영률
poly lactic acid (락트론, 가네보)	H-(OCH(CH ₃)CO) _n -OH	175°C	105°C	57°C	5.5(g/d)	68(g/d)
poly-ε caprolactone (다이셀화학)	H-(O(CH ₂) ₅ CO) _n -OH	60	22	-60	4.0-5.5	10-20
polybutylene succinate (비오노레, 쇼와고분자)	H-(O(CH ₂) ₄ OOCC ₂ H ₄ CO) _n -OH	116	77	-32	4.5-5.5	15-25

Table 5. 젯산고분자(락트론)의 섬유 물성

항 목		락트론	폴리에스테르	나일론	
물리적성질	비중	g/cm ³	1.27	1.38	1.14
	굴절률	-	1.4	1.58	1.57
	용점	°C	175	260	215
	T _g	°C	57	70	40
	흡습률	%	0.5	0.4	4.5
	연소열	cal/g	4,500	5,500	7,400
섬유성질	강력	g/d	4.5-5.5	4.5-5.5	4.5-6.0
	신도	%	30	30	40
	영률	kg/mm ²	400-600	1,200	300
염색성	염료의 종류		분산염료	분산염료	산성염료
	염색온도	°C	100	130	100

5.2. 염색특성[6,14]

염색성도 일광견뢰도 등 실용 의복에 필요한 염색견뢰도 4급 이상을 갖춘 염색결과를 얻을 수 있지만, 특이한 색상에 대해서는 아직 문제가 많다. 특히 검은색이나 감색을 저비용으로 발현할 수 있는 염료의 개발도 요망되고 있다. 이에 대해서는 카길다우폴리머의 홈페이지에 적절한 세탁견뢰도를 갖는 염료의 선택에 대해 안내를 하고 있다.

이미 상품소개시에 간략히 언급되었지만 옥수수 섬유의 경우 폴리에스테르 섬유에 비해 이염성이 있다. Figure 6에서 보듯이 약 20 °C정도 저온에서 염색이 가능하며, 경우에 따라서는 상압에서의 염색이 가능함을 알 수 있다. 또한 상대적으로 많은 염착이 가능하며, 마이그레이션의 속도도 빨라 균염성이 양호할 수 있다.

가공공정에서는 염색공정 이상으로 주의가 필요하다. 고온처리나 강알칼리 처리는 피해야 한다. 열처리온도가 잘못되면 촉감이 딱딱해지고 이

Table 6. 젯산고분자(NatureWorks)의 소재 및 품종에 따른 섬유 물성

소재특성	항 목		소 재		
	비중	g/cm ³	1.25-1.28		
용융밀도	g/cc	1.08-1.12			
융점	°C	160-170			
Tg	°C	60-65			
MFR(210°C)		15-30			
섬유특성	항 목		SF	POY	FDY
	섬도	dpf	1.5	4.75	3.04
	강력	g/d	5.7	2.8	5.7
	신도	%	35	61	29
	영률	kg/mm ²	50	-	-
	열수수축률	%	0	21	<10
	건열수축률(140°C)	%	0~10	-	-

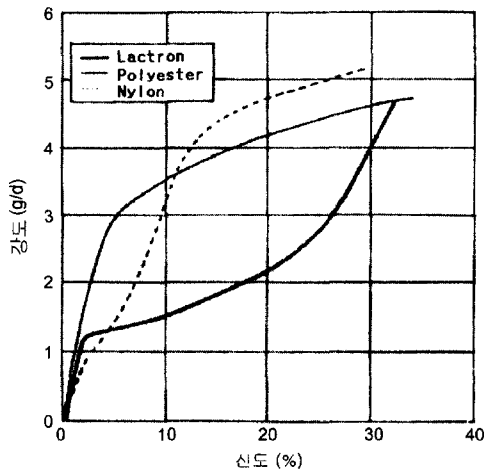


Figure 5. 옥수수섬유 락트론의 강신도 곡선.

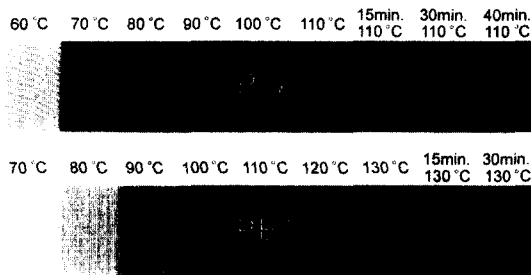


Figure 6. 옥수수섬유(PLA)와 폴리에스테르(PET)의 온도별 염착 특성.

염색성이 된다. 또 강알칼리 처리나 탈색, 색수정 등의 고온처리조건이 되풀이되면 섬유가 손상을

입게 되는데, 심한 경우에는 피브릴(fibril)화, 미세분말화되는 경우도 있다. 요점은 다음과 같다.

① 옥수수섬유(PLA)는 분류상으로는 지방족 폴리에스테르에 속한다.

염색도 폴리에스테르와 마찬가지로 분산염료로 염색(100~110 °C, 표준염색조건은 110 °C×30분)이 가능하다. 당연히 PLA에 최적의 분자량·구조를 가진 염료의 개발이 요망된다. 현재 유럽에 대해서는 의류용 섬유의 경우, 샘플도 공급하지 않고, 염료업체에 대해서도 정보를 공개하지 않고 있다. 그러나 옥수수섬유가 주요상품이 될 것이라는 판단을 내릴 수 있는 시점에서는 본격적인 염료 개발 경쟁이 일어날 것으로 기대된다.

② 내열성과 내알칼리성이 약하다.

정련조건, 열고정온도나 건조온도, 시간조건에 주의를 기울일 필요가 있다. 예를 들어 고온처리(열고정 등)에서는 분산염료로 이염이 되지만, 섬유 자체가 경화되어 촉감이 나빠진다.

③ 비교적 열수수축이 크다.

액류염색기에 걸기 전에는 자용 등에 의한 열수세팅, 또는 130°C 정도의 열세팅으로 수축을 안정시켜 염색주름을 방지할 필요가 있다.

④ 권장 가능한 분산염료

Sumikalon Polyester Yellow SE-3GL, UL Red RF, UL Blue RF와 같은 3원색을 예로 들 수 있다.

5.3. 분해특성[6,15,16]

젖산고분자의 경우 생체내 분해 흡수성이 있다는 것이 알려져 있으며, 이미 옥수수로 만들기 이전에도 고가영역에서는 수술용 봉합사로 사용이 되고 있었다. 이의 분해 생성물인 젖산은 체내에 존재하게 될 경우 무독하다고 알려져 있다.

젖산고분자의 경우 위와 같은 생체분해성을 포함하여 생분해성을 갖게 되는데, 생분해성이란 광(자외선)이나 자연계에 존재하는 미생물이 분비하는 효소에 의해 분해되는 특성을 말한다. 섬유를 대상으로 하는 생분해성 평가법은 아직 없으며, 플라스틱을 대상으로 하는 생분해성 평가시험법은 JIS-K-6950(플라스틱-활성오니에 의한 호기적 생분해성 시험방법)에서 규정하고 있는데, 이는 원래 [화학물질의 심사 및 제조 등의 규제에 관한 법률](화심법)에 있어서 화학물질의 분해도 시험법을 기초로 하는 것이므로, 실제로는 사용 목적에 맞춰 활성오니법 이외에 효소분해, compost, 해수중 침지, 토양 매립 등의 평가가 필요하다. 현재 국제표준화기구(ISO)에서 ASTM법과 합치시킨 최종안(FDIS 14851)이 제안되어 곧 국제규격이 될 전망이다.

또한, 화심법이란 PCB 등의 화학물질에 의한 공해방지를 위해 자연환경에서 분해되기 어려우며, 건강을 해칠 수 있는 물질을 사전에 파악하기 위해서 제정된 것으로 생분해성 플라스틱과 같이 분해가 쉬운 물질의 안정성에 대한 시험법에 대한 개발 제정도 필요한 실정이다. 생분해성 폴리머의 경우 쉽게 분해되므로 폴리머는 물론이고, 재료중의 촉매, 분해중간 생성물 및 첨가제의 안정성도 종합적으로 고려되어야 한다는 의견이 있다. 이에 대해 젖산고분자인 옥수수섬유의 경우 젖산올리고머에 변이성이 없으며, 발효컴포스트로 얻은 퇴비를 사용한 야채 재배시험에서 성장저해가 없음은 확인되었다.

Figure 7과 Figure 8은 가네보합섬의 락트론 섬유 토양중에서의 분해거동과 분해과정을 비교한 SEM 사진을 보인 것이다. 그리고 Figure 9는 해수중, 토양중, 활성오니중에서의 락트론의 분해거동을 나타낸 것이다. 토양중이나 해수중, 하천

중에서는 1~2년 정도로는 중량의 변화는 거의 발생하지 않으나, 강력은 점점 저하됨을 볼 수 있다. 활성오니중에서는 풍부한 미생물과 박테리아에 의해 1년정도 지나면 강력은 없어진다. 또 Figure 10은 락트론의 표준 퇴비(compost) 중에서의 탄산가스발생(분해) 곡선을 나타낸 것이다. 표준 콤포스트의 경우 30일을 지나면 거의 완전히 분해가 됨을 알 수 있다. 이것은 유럽의 테스트 규격에서 정한 온도 58 °C에서의 데이터이다. 그러나 생분해성 섬유 락트론을 양모나 면 등

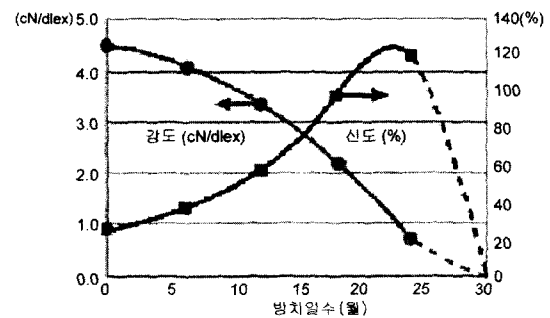


Figure 7. 락트론섬유의 토양중에서의 분해거동.



Figure 8. 락트론섬유의 분해전 및 분해과정을 비교한 SEM 사진.

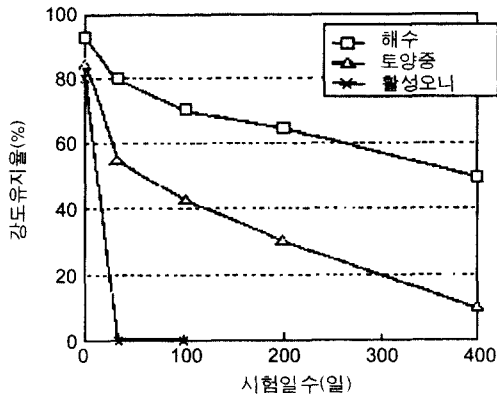


Figure 9. 락트론섬유의 분해거동.

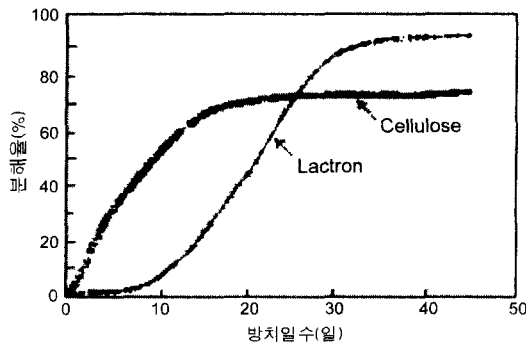


Figure 10. 락트론섬유의 표준 콤포스트 중의 분해테스트.

의 천연섬유와 비교해보면 분해성이 낮고 결정성이 높으며, 유리 전이점이 상온보다 상당히 높기 때문에, 분해속도도 늦다.

젓산고분자의 가수분해기구는 Figure 11과 같다. 섬유 말단의 카보닐기에 물분자가 부가반응함으로써 반응이 시작된다. 생분해에서 가장 지배적인 메카니즘으로는 비정부분의 우선적인 분해에 의한 구조적 파괴를 들 수 있다. 생분해 테스트폼의 X선 해석을 통해 분해와 동시에 섬유 중의 비정부분이 소멸하는 것을 알 수 있다. 이런 메카니즘을 통해 섬유 속에 공공이 발생하고 또 표면에서는 주름이 생기게 된다.

6. 옥수수섬유의 용도[17-19]

생분해성 섬유는 Table 7에서 볼 수 있듯이 의류, 가정자재, 산업자재, 수산자재 등 다방면으로

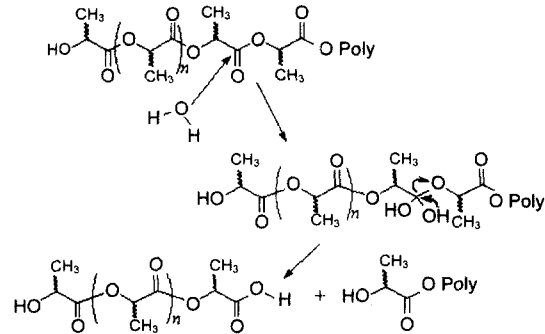


Figure 11. 옥수수섬유(젓산고분자)의 가수분해.

전개가 예상되지만 일본에서는 수산청의 위탁하에 1993년부터 생분해성 플라스틱 어구개발 검토 위원회를 조직할 정도로 수산자재 관련분야가 앞서 있었다. 이들 생분해성 섬유 용도의 실용화를 위해서는 용도에 따른 정확한 물성을 제공할 수 있어야 하며, 용도에 필요한 데이터를 현장에서 수집, 검토하는 반복적인 과정이 필요할 것이다. Table 7에 생분해성 섬유가 필요한 몇가지 간략한 예들을 들어보았다.

6.1. 계망

심해에 게 포획용 소쿠리망을 설치하고 게를 포획하는 경우 조업중에 소쿠리망이 심해에 걸리게 되면 어쩔 수 없이 폐기하게 되는데, 환경문제 뿐만 아니라, 회수할 수가 없어 반영구적으로 게를 포획하게 되어 어장의 황폐화가 우려된다.

6.2. 근해어망

설비가 소규모이고 간단한 근해어망의 경우 사

Table 7. 생분해성 섬유의 용도

구분	용도
일반의류	셔츠, 브라우스, 유니폼, 내의, 스포츠의류 등
위생자재	기저귀, 생리용품, 붕합사, 의료용 거여즈, 흡수제 등
가정자재	일용잡화, 야외 레저용품 등
산업자재	포장재, 쓰레기 망 등
농업원예자재	결속테이프, 농업용시트, 방충망 등
토목 자재	식생용 망, 네트, 양생시트 등
수산자재	해초망, 어망, 소쿠리망, 양식망, 낚시 줄 등

용기간이 1~2년 정도로 짧기 때문에 폐기에 문제가 되며, 다른 어망과 마찬가지로 어망이 바다로 유출되어 해양생물이 얽히거나 고스트피싱(ghost fishing)의 문제가 발생한다.

6.3. 식생용 망

토목공사에 의한 성토나 법면의 붕괴를 방지하기 위해 설치하는 망인데, 종래에는 잡초가 자라나서 법면이 안정되면 필요가 없는데도 불구하고 제거가 불가하여 잡초제거기의 날이 부러지거나 아이들이 걸려 넘어지는 문제가 발생하고, 외관상으로도 좋지 못하였다.

이상의 생분해성 섬유로서의 용도 외에도 옥수수섬유는 PET계 폴리에스테르 섬유대비 발화성이 낮고, 연기를 적게 발생시키며, 저비중이고, 자외선에 대해 안정성이 높아 이들을 적극 활용하는 용도의 모색도 가능할 것이다. 또한 저융점의 특성을 살려 바인더 화이버로 사용할 경우 광학이성질체의 비율조절에 의해 쉽게 융착온도를 조절할 수 있다.

카길다우 폴리머에서는 옥수수섬유 NatureWorks에 대해 각종 스포츠의류에 대한 특성을 테스트하였으며, 보온성 및 수증기 흡수도가 면/울 제품대비 뛰어나고 착용감이 우수하다는 데이터를 제시하고 있다. 또한 의류용 특성으로 광택감과 드레이프성, 주름방지성이 폴리에틸렌테레프탈레이트 대비 우수하고, 인테리어용으로는 높은 탄성회복률(5% 신장시 PET 65% 회복, PLA 93% 회복) 특성을 활용할 수 있음도 제안하고 있다.

7. 향후 전망 및 맺음말

폴리젯산계 섬유, 일명 옥수수 섬유는 기존의 상업화된 합성섬유와는 달리 그 원료를 석유자원에서 분리, 정제하여 얻는 것이 아니라 옥수수를 발효시켜 생성되는 물질만으로 제조가 가능하다. 석유자원은 수백만년에 걸쳐 서서히 생성된 것이므로 고갈이 될 경우 대체자원을 찾는 것은 불가능할 것이나 옥수수와 같은 천연물은 매년 재배

가 가능하므로 자원으로 활용시 영구히 사용 가능한 장점이 있다. 또한 옥수수 섬유는 사용 후 폐기시 양모나 면과 같이 생분해가 가능하여 합성섬유와 같이 토지 오염 등의 문제를 일으키지 않는다. 옥수수섬유의 섬유로서의 특징은 폴리에스테르 섬유와 유사하며 최근 경제성이 있는 제조공법이 개발되어 여러 업체에서 활발히 용도 전개가 이루어지고 있다[20].

미국의 카길(Cargill)과 다우(Dow)가 공동으로 개발한 젯산고분자계 폴리머는 양사의 합작회사인 CDP(Cargill Dow Polymers)에서 본격적으로 상업생산이 이루어지게 되었다. CDP는 2002년 4월 2일에 연산 14만톤 규모의 상업 생산설비를 미국에서 가동시키기 시작했으며 가격을 현재(kg당 5,000원 이상)의 절반 수준으로 만들 목표로 하고 있다[10,21]. 일본에서도 이전부터 젯산고분자 섬유를 개발하여 전개하고 있는 가네보 합섬(Kanebo Gohsen), 유니티카(Unitika)에 이어 쿠라레(Kuraray)와도 판매계약을 체결하였다[16].

또한 옥수수섬유가 갖는 단점들을 보완하기 위해서 다른 폴리머와의 블렌드나 복합방사, 혼섬, 교직 등을 통해 새로운 특성과 용도를 찾는 노력들도 활발히 진행하고 있다[22,24]. 올레핀 블렌드에 의해 분해속도를 늦추거나 면이나 울 등의 단섬유 등과 혼방하여 단점을 보완하는 것도 대표적인 예라고 볼 수 있다.

한편 국내의 경우는 옥수수 섬유에 대한 관심은 학계나 업계 등에서 점점 높아지고 있으나 실제로 활발한 연구활동은 이루어지지 않고 있다. 그 이유는 우선 생분해성 섬유에 대한 관심이 부족하고 미국과 같이 옥수수와 같은 농산물이 풍부하지 않기 때문이라고 판단되지만 석유자원을 전량 수입에 의존하는 우리나라야말로 옥수수섬유와 같은 소재 개발이 필요할 것으로 생각된다. 멀지 않은 장래에 석유자원이 부족해지면 자연히 재배가 가능한 식물이 중요한 원료로 부각될 것이다. 이런 측면에서 지금도 늦었지만 한시 바빠 옥수수 섬유와 같은 생분해성 소재 개발에 산학연이 모두 관심을 가질 것을 기대해 본다.

참고문헌

1. 미국곡물협회, 옥수수뉴스, No.73, 1999(September).
2. 미국옥수수정련협회, Corn Annual, 2001.
3. 미국곡물협회, 옥수수뉴스, No.74, 1999(Winter).
4. 미국곡물협회, 옥수수뉴스, No.76, 2000(Summer).
5. 미국곡물협회, 옥수수뉴스, No.75, 2000(Spring).
6. 改森道信, 加工技術(日), 35(5), p.34(2000).
7. 谷山陽一, 加工技術(日), 33(4), p.33(1998).
8. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, 23(12.1), p.1841(2000).
9. 近藤義和, 纖維機械學會誌(日), 52(5), p.225(1999).
10. www.cdpoly.com
11. www.kanebotx.com
12. www.unitika.co.jp
13. www.kuraray.co.jp
14. "Dystar Dye Study On NatureWorks Fibers" in www.cdpoly.com
15. I. Yamashita, *Sen-i Kikai Gakkaishi*, 52(5), p.218 (1999).
16. 化纖月報(日), p.62. 2000年 3月.
17. 山本 孝, 纖維學會誌(日), 56(3), p.90(2000).
18. "Fabric Containing NatureWorks Fibers Outperform Polyesters in Sporting Applications" in www.cdpoly.com
19. J. Lunt and A. L. Shafer, "Polylactic Acid Polymers from Corn, Potential Applications in the Textile Industry" in www.cdpoly.com
20. R. Hagen, *Chemical Fibers International*, 50(12), p.540(2000).
21. *International Fiber Journal*, 6, 48(2000).
22. A. El-Salmawy and Y. Kimura, *Sen-i Gakkaishi* 56(5), p.241(2000).
23. S. Hirota, S. Asai, M. Sumita, and K. Inoue, *Sen-I Gakkaishi*, 56(7), p.363(2000).
24. H. Kubokawa and H. Komatsu, *Sen-i Gakkaishi* 56(10), p.497(2000).