

옥수수로 만드는 생분해성 섬유

오늘날 환경 대응형 각종 생분해성 수지가 검토되고 있으며 일부는 실용화되고 있는 실정이다. 석유를 기본 원료로 하고 있는 폴리카프로락탐이나 폴리에스테르 아성에 도전하는 탄수화물 기원의 비석유계 대형 수지의 등장이 시작된 것이다. 이 수지는 생분해 성능을 지니고 있으며 1년 내에 재생이 가능하여 석유의 고갈에 대한 근심을 해결할 수 있는 차세대용 소재로써 화석원료 에너지를 근거로한 대량생산, 대량소비, 대량 폐기의 형태에서 지구환경의 유지, 공존공생의 조화를 지향하는 자원 순환형 시스템 구축의 필요성이 널리 확산될 것이다. PTT의 개발은 나일론, PET, PBT에 의해 좌우되는 섬유, 필름 및 ETP 시장에 변화를 가져 왔다. PTT(Polytrimethylene Terephthalate, 3GT, PPT)섬유는 방향족 폴리에스테르계 섬유로 일반적으로 1,3-propane-diol(PDO)와 테레프탈산의 용융 축중합에 의하여 제조된다. 생분해성 합성수지 제조된 고분자는 그 특성면에서 폴리에스테르와 나일론의 중간 특성을 갖는다. 융점은 228℃, 유리전이 온도 45~65℃, 밀도 1.33(g/cm³), 24hrs water absorption %는 0.03, 14days water absorption %는 0.15이다.

PTT는 쉽게 방사되지만 안정된 실을 얻기 위해서는 반드시 건조 공정을 거쳐야 한다. 상업용 방향족 PET로 개발된 고분자의 구성은 TPA(HOOC-(C₆H₄)-COOH)에 n-methylene glycol의 n에 따라 다르다.

즉 폴리에스테르(PET)는 ethylene glycol(HO-(CH₂)₂-OH), PBT는 1,4 butane diol(HO-(CH₂)₄-OH, PTT는 1,3 propane diol(HO-(CH₂)₃-OH)와 용융 축중합에 의하여 이루어진다. PTT섬유에 관하여 판토텐도는 이미 1941년에 방향족 폴리에스테르로써 밝히고 있었으나 생산비용이 많이 들어 그 동안 잊고 있었는데 다시 각광을 받게 된 이유는 1990년대에 영국의 셀·케미칼사가 테레프탈산

과의 공중합 성분인 프로판 디올의 생산비용의 절감에 의한 것이다. 쉘·케미칼사는 이러한 PTT섬유를 Corterra라고 명하고 필름시트, 부직포 분야에 적용하고 카펫과 일반 의류 분야에 이르기까지 적용하고 있다. PTT의 결정화도는 PET에 비하여 비교적 낮다. 이렇게 낮은 결정성으로 인하여 폴리에스테르 및 나일론에는 없는 특징을 가지고 있다. 그들의 특징으로는 PTT는 지그재그형 구조를 가지고 있어 이러한 구조는 섬유의 스트레치성으로 나타나는데 100% PTT섬유는 스판덱스 등의 탄성사를 4~7% 함유한 폴리에스테르와 같은 스트레치성을 나타내며, 폴리에스테르와 비교하면 유연성이 크게 나타나는데 3데니어의 PTT섬유는 2데니어의 폴리에스테르와 거의 같은 유연성을 나타내기 때문에 유연성과 반발성이 우수하여 비용과 어려움을 수반하는 알칼리 감량으로 얻을 수 있는 폴리에스테르 마이크로 파이버의 유연성을 감량 없이 얻을 수 있다. PTT섬유는 110℃에서 농색염색이 가능하고 염색 온도 차이에서 발생하는 양모와 탄성섬유와의 혼용으로 우수한 상용성을 나타낸다. 방오성은 나일론보다 좋으며 반발성 또한 같은 데니어의 폴리에스테르보다 좋다. 이러한 방오성과 반발성에 주목하여 카펫 시장에 대하여 Corterra를 전개하였고 우수한 스트레치성, 유연성, 취급이 용이한 점 등으로 인하여 스포츠웨어, 캐주얼웨어 분야에 대하여 강력한 대응을 하고 있다.

현재까지의 PTT폴리머의 유일한 양산업체는 쉘사이지만 KOSA가 라이선스 계약을 하여 멕시코에서 생산계획을 마쳤으며 극동에서도 대만의 Hualon, 일본에서는 육화성, 그리고 도레이 등의 참여가 주목되고 있다. 우리나라에서는 KIST, 한양대, 전남대, 나노텍, LG, 삼성, 효성, SKC 등의 연구기관과 학계, 기업이 이미 연구개발에 착수하여 이미 상당한 기초기술을 확보하고 있다. 우리나라의 효성과 휴비스에서는 원료를 수입하여 방사를 하여 시제품을 생산 중에 있다.

이러한 셀의 공세에 대하여 스팅덱스 섬유는 최대 메이커인 듀폰은 PTT의 원료가 되는 프로판디올은 유전자 조작에 의한 신미생물로 옥수수를 먹고 살아가는 박테리아를 원료로 생산되는 PTT 섬유의 가격은 나일론 원료보다 20~30% 싼 가격이라고 한다. 석유화학의 거인셀사와 차세대 생명과학 기업을 지향하는 듀폰이 이 분야에 참여하는 것은 금후 주목하여야 할 대목이다.

여기에서는 셀사에서 생산하는 Corterra의 염색가공에 대하여 간략하게 소개한다. 먼저 정련공정은 현행 폴리에스테르에 적용하는 60℃ 조건으로 가능하다. Corterra의 염색 또한 현행 폴리에스테르와의 차이가 없다. 단지 차이점이라면 폴리에스테르에 비하여 약 20℃가 낮은 110℃ 정도에서 염색하는 일이다. Corterra의 유리전이 온도가 55℃(폴리에스테르는 70℃~80℃)이다. 그 때문에 중간 에너지형(SE)분산염료의 임계 온도 범위(염료 10%에서 90% 흡진하는 온도 범위)는 70℃~110℃로 되어 있다. 다시 말하자면 SE형 분산염료인 경우 110℃에서 충분한 고착이 이루어진다. 이러한 것은 일련의 염색 실험에서 확인할 수 있는 것으로 염료의 흡진율은 110℃ 염색에서는 대단히 높은 95~99%의 최종 흡진율을 얻으며 이것은 130℃의 폴리에스테르 염색과 동일한 흡진율이 된다.

Palanil ECO CC염료(Compact ECO CC 영역의 SE형 염료)의 섬유 내부로의 확산은 110℃ x 20~40분의 염색으로 완료되며 보다 높은 에너지가 필요한 Dispersol Crimson SF와 Palanil Luminous Red G 등의 내부 확산에는 120℃에서 30~60분 정도가 필요하다. Palanil ECO CC 염료는 110℃에서 염료의 Migration은 130℃에서 폴리에스테르염색과 비슷하다.

환원세정에 있어서는 80℃의 염색 욕에서 Cyclanon ECO를 사용하여 처리할 수 있으며 통상의 가성소다와 하이드로설파이트로 환원 세정 80℃ x 20분 처리하여도 된다. 최종 열처리는 140℃~150℃로 처리하는 것이 적합하며 이

이상의 온도에서는 섬유가 지니는 크립프성과 스트레치성이 감소한다.

합성섬유인 경우 지금까지는 염료의 침투가 쉬우면 빠져 나오기 쉽다는 것이 하나의 상식이었다. 환원하면 염색이 쉬운 섬유는 보통 견뢰도가 나쁘다. 그러나 Coterra는 염색 온도 110℃에서 염색이 충분하며 마찬가지로 열처리도 저온 처리하여(PET는 180℃, PTT는 140℃) 세탁견뢰도, 땀견뢰도는 폴리에스테르와 거의 차이가 없다. 이 의미는 PTT섬유는 염착이 쉽고 염착후 염료가 잘 빠져나가지 않는 섬유라는 것이다. 다만 일광견뢰도에 대하여는 반급정도 낮다.

폴리 젯산(PLA) 자체는 새로운 수지가 아니다. 이미 1932년 나일론을 발명한 Carothers가 진공 하에서 젯산을 가열하여 저분자의 유지를 제조하였다. 이것을 듀폰의 Ethicon이 연구를 계속하여 자연적으로 소멸하는 의약품 봉사, 이식부품 등의 용도로 개발되었지만 비싼 것이 문제였다. 다시 각광을 받게 된 이유는 최근 들어 옥수수(옥수수의 65%가 전분)를 발효하여 글루코오스(포도당)를 거쳐 젯산으로 되고 이것을 탈수 축합반응시켜 결정성 혹은 비결정성의 PLA를 제조하는 방법이 개발되어 제조 원가를 낮추게 된 것이다. 이것을 폴리에스테르나 나일론과 같은 용융방사, 용융성형 등으로 목적하는 제품을 만들어 사용 후에 폐기시에는 매립하여 코포스트화 또는 농업자재화 등을 통하여 토양 중의 미생물 작용으로 탄산가스와 물로 분해한다. 이것은 다시 옥수수의 생육에 재사용되어 자연 순환형을 형성하는 탈석유, 자연순환의 에콜로지 수지, 에콜로지 섬유이다. PLA의 가수분해를 살펴보면 섬유단말의 카르보닐기에 물분자가 가수분해함으로써 반응이 시작된다. 생분해에서 가장 지배적인 구조는 비결정 부분의 우선적인 분해에 의한 구조적 파괴이다. 생분해 실험제품의 X선 해석에 의하면 분해와 동시에 섬유 중의 비결정 부분이 소멸한다고 알려져 있다. 따라서 섬유 중에서의 공극 발생이나 표면

구김이 발생한다.

합성섬유의 원료인 석유는 재생이 불가능한 자원이고, 목재는 수십년이 걸리는 반면에 식물 전분은 몇 개월 정도면 재생 순환된다. 따라서 식물 전분을 사용함으로써 자연환경으로의 재생 순환이 대단히 짧으며 환경을 보존하는 환경친화형이다. 생분해성으로는 땅속에 매립하는 방법에서는 중량변화는 거의 없지만 강력은 2~3년 후에 거의 없게 되어 사실상의 분해이고, 형태적 분해도 시작되었으며 바닷물 침지시험에서도 땅속에 매립하는 방법과 동일한 경향을 나타냈다. 그리고 폐기물을 소각 처리하여도 다이옥신, NO_x 등의 발생이 없고 또 소각열이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 약 절반 정도로 소각로를 손상시키지 않으며 소각시의 연기 발생량도 폴리에스테르의 1/6로 적다.

일본에서는 이미 1990년대에 각종 생분해성 합성수지(자연계에 있어서 미생물에 관여하여 저분자 화합물로 분해되는 수지)의 개발이 활발하게 이루어졌다. 가네보 합성에서 1989년도에 생분해성 합성수지 연구를 시작으로 생분해성 섬유화 기술을 본격적으로 추진하여 1992년에 각종 생분해성 합성수지 중에서 폴리젯산수지가 투명성, 강도면이나 향후 원가면에서 가장 실용화 수준에 도달하기에 용이하다고 판단하여 이 수지에 한정하여 추진하기로 하여 1994년도에 의류용 필라멘트의 기술이 완성되어 폴리젯산 섬유 제품인 브랜드 이름을 락토론이라고 하는 T셔츠를 히로시마 대회에서 발표하였다.

2000년 1월에는 Gargill Dow Polymer사와 기술 제휴하여 폴리젯산 수지를 상업화할 수 있는 공장을 건설하였다. 2003년 1월 21일 옥수수의 당분에서 만들어낸 폴리 젯산(PLA) 원료를 원료로 하는 섬유 인지오(Ingio)를 발표했다. 지구에서 얻어진 소재라는 의미의 Ingio는 환경보호에 특성을 어필해 나가는 것이 전략을 채용하고 있다. 년산 14만톤의 PLA 생산 설비를 완성, 본격적인 시장 개척에 착수하고 있는 이 회사는 PLA를 사용한 필름, 부직포 등도 개

발하고 있으며, 이번에는 섬유로써 브랜드화하고 있다. 어패럴 용만이 아니라 카펫, 가구, 공업용 등 라이프 스타일 전반을 포함한 용도 개척을 목표로 하고 있다. 일본에서는 유니티카의 테마 마크, 쿠라레의 플라스 터치 등의 상품 개발을 계속하고 있는데 원료 가격의 비등, 내열성의 문제, 브랜드가 제각각이므로 시장의 확대가 과제로 부각되고 있다. 이번 통일 브랜드 정책에 의해 카길다우의 전세계적 브랜드 침투력이 기대된다. 또한 이 회사에서는 인지오의 브랜드를 사용하면서 공동으로 개발, 판매 촉진하기 위하여 전세계 85개사 이상이 참가하고 있다. 이러한 옥수수 섬유인 락토론의 섬유에 대한 용도는 면, 양모, 견 등의 천연섬유나 레이온과의 혼용에 의한 다양한 상품 전개가 기대된다. 폴리젯산 섬유의 영율은 폴리에스테르와 나일론의 중간 정도이며, 외의로는 유연한 나일론, 감량하지 않은 폴리에스테르의 중간 정도이며, 종래에는 없던 청량감이 있는 새로운 촉감 소재로써의 가치를 지니고 있다. 또한 광굴곡률과 광반사율이 낮으며 선명한 심색성을 가진 독특한 특성을 나타낸다. 개발 및 실용상에서 가장 문제가 되는 것은 내열성이 약하다는 것이다. (락토론의 물성은 비중 1.27, 굴절을 1.4, 융점 175℃, Tg 57℃, 연소열 4,500cal/g, 강력 4.5~5.5g/d, 신도 30%, 영률 400~600kg/mm²이며 염색 온도는 분산염료를 사용하여 100℃이다.)

PLA는 분류상 지방족 폴리에스테르에 속하여 염색도 폴리에스테르와 같은 분산염료를 사용하여 염색(100℃~110℃, 표준염색조건 : 110℃x30분)이 가능하다. 아울러 PLA에 가장 적합한 구조를 가진 염료의 개발이 필요하다. 그리고 내열성, 내알칼리성이 약하기 때문에 정련조건, 열처리 온도나 건조시간, 온도 등에 주의할 필요가 있다. 예를 들면 고온 열처리에서는 분산염료가 이염된다던가 섬유가 경화하여 촉감이 나빠지기도 한다. 열수축이 비교적 크기 때문에 액류 염색기에 투입되기 전에 open soaper, 자용 등에 의한 열수 고정

또는 130℃ 정도의 열 고정으로 수축을 안정화시켜 염색시 구김을 방지할 필요가 있다.

추천 분산염료는 Sumikalon Polyester Yellow SE 3GL, UL Red RF, UL Blue RF 등의 3원색이다.

토목건축 분야에서는 식물의 종자를 생육시켜 그대로 이식하는 용기라던가 포대로 사용하거나 토양보강재, 벽면보호재 또는 셀룰로오스계에서는 수명이 짧은 식물에 적용하는 방법이 검토되고 있다. 농업분야에서는 이식용 종자용기, 사용후의 폐기 문제가 있는 시트, 그물이나 로프 등에 적용되고 있으며 생활 자재 분야에는 바디 타월, 절수 그물, 종이, 부직포, 포장재료, 필터, 가정용 생활잡화, 침구, 인테리어, 레저용품 등에 적합하고 의류 분야에는 스포츠용 셔츠, T셔츠, 유니폼, 스웨터, 양말 등, 기타 해태망, 양식망 등의 수산용 자재와 기저귀, 위생재료 등의 자재로의 활용이 높다.