

폴리비닐알코올 섬유의 이해와 제조기술

최 수 명

1. 개 요

1.1. PVA 섬유의 발견

폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)은 반복단위가 비닐알코올(vinyl alcohol)로 되어 있는 합성고분자이지만, vinyl alcohol monomer의 불안정성 때문에 안정한 형태인 비닐알코올의 에스테르, 예를 들면 초산비닐(vinyl acetate)을 제조하여, 이것을 단량체로 중합하여 폴리초산비닐(polyvinyl acetate, PVAc)을 얻은 다음 가수분해하는 간접적인 방법에 의해서 제조되는 화합물이다.

초산비닐은 1912년 F. Klatte에 의해서 발견되었으며, 1924년 W. O. Herrmann과 H. Haehnel은 폴리초산비닐을 알칼리 화합물로 검화(saponification)하여 고분자 물질을 제조하였다[1,2]. 초기에 PVA는 독일을 비롯하여 미국, 프랑스 및 영국에서 제조되었으며 개발 초기에는 섬유의 경사호제 및 유화, 분산 중합시에 유화제와 분산제로서 대부분이 사용되었다.

1931년 Herrmann은 습식 및 건식방사법을 이용하여 PVA 섬유를 개발하였으며 물리화학적 후처리에 의해서 직물용 PVA 섬유를 개발하였다[3]. 그러나 PVA 섬유의 내열수성 문제 때문에 의류용보다는 수술용 섬유 등에 한정되었다. 그리고 비슷한 시기인 1930년대에 생산성이 높은 polyester와 nylon이 개발되므로써 PVA 섬유 개발에 대한 연구는 다소 약해졌다.

1.2. PVA의 기본 특성

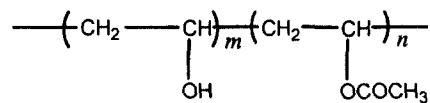
다음 Figure 1과 같은 화학구조를 가지고 있는

PVA는 일반적으로 vinyl acetate monomer를 라디칼 중합하여 알칼리 검화하여 제조된다.

여기서 정의된 검화도(degree of saponification, DS)는 PVA 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 검화도가 높은 경우 분자간의 수소결합이 강하여 용점이 높고 물에 용해되기 어렵다.

일반적으로 고강도용 PVA 섬유 제조에 사용되는 PVA의 검화도는 99.8 mol% 이상이고 이러한 PVA 섬유는 끓는 물에도 용해되지 않는다. 반면에 검화도가 88~99 mol% PVA를 사용하면 수용 가능 온도가 5~95 °C인 수용성 PVA 섬유가 만들어진다[4]. 또한, 초산 비닐은 여러 종류의 모노머와 공중합이 가능하며 이것을 검화할 경우에 보다 여러 종류의 PVA 공중합체를 얻을 수 있다. 그러나 PVA 분자구조 내에 다른 여러 종류 결합이 존재하면 분자간 수소결합이 약해지므로 고강도 PVA 섬유를 목표로 할 경우 공중합 PVA는 일반적으로 사용되지 않는다.

상업적으로 유용한 PVA 중합도(degree of polymerization, DP)는 1,500~2,000 정도이다. PVA는 라디칼 중합시 초산비닐의 성장 말단이 매우 활성이 크기 때문에 고중합도 PVA를 얻는 것은 일반적으로 곤란하지만, 최근에 일본에서 공업적 제조에 유리하다고 생각되는 저온 에멀전



$$\text{DS (mol\%)} = m / (m + n) \times 100$$

Figure 1. PVA의 구조와 검화도.

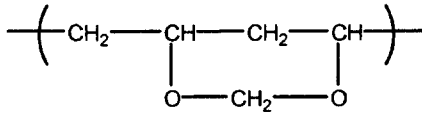


Figure 2. Acetalized PVA fiber.

중합법이 개발되어 통상의 중합도 보다 10배정도 높은 DP 18,000의 PVA를 얻는데 성공하였다. 이와 같은 초고중합도 PVA를 사용할 경우 Kevlar의 강도와 같은 2.9 GPa(24 g/d)의 고강도 PVA 섬유를 제조할 수 있다[5].

1.3. PVA 섬유 개발 및 공업화

일본에서 1938년 의류용 PVA 섬유 제조에 대한 연구가 시작되어 1939년에 교토대학의 Sakurada 교수와 그의 제자들이 물에 녹지 않는 (water-insoluble) PVA 섬유를 개발하였다. 그들은 PVA 수용액을 황산나트륨(Na_2SO_4) 수용액의 응고욕에 습식방사하여 섬유화하였다. 이 응고된 PVA 섬유를 수배로 연신하고 열처리와 포르말화(formalization)를 하여 끓는 물에서도 녹지 않는 PVA 섬유를 제조하였다. 한편, 아세탈화된 PVA의 분자구조는 다음 Figure 2와 같으며, 통상 이 처리에 의해 아세탈화도(degree of acetalization) 30~40 mol%의 PVA 섬유가 얻어진다[6].

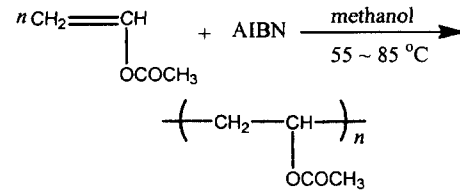
이러한 물에 녹지 않는 PVA 섬유를 제조하기 위한 pilot plant가 정부지원에 의해 1942년에 교토대학에 설치되었으나, 2차 세계대전에 의한 지원의 어려움에도 불구하고 이 pilot plant에서의 시험으로부터 제조공정의 개발을 위한 큰 진보가 있었다.

전쟁 후 Kuraray사는 pilot plant를 재가동하였으며, 일관된 생산체제를 위해서 PVA 섬유 및 원료 생산설비를 건설하여 1950년에 공업화를 시작하였다. 일본에서는 1948년에 PVA 섬유를 비닐론(Vinylon)이라고 호칭하였으며 비슷한 때에 미국에서는 바이날(Vinal)이라는 상품명을 부여하였다. 또한 일본에서는 PVA 중합물을 포발(Poval)이라고 명명하여 지금까지 사용하고 있다.

섬유기술과 산업, 제 6 권 제 1/2 호, 2002년

2. PVA의 제조

정제된 초산비닐은 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 등의 개시제를 사용하여 다음 반응식의 중합공정을 거쳐 폴리초산비닐로 된다.



이러한 라디칼 개시제에 의한 비닐아세테이트의 중합에는 과산화합, 유화중합, 현탁중합, 용액중합법 등을 이용할 수 있는데 과산화합의 경우는 비닐아세테이트의 중합열이 다른 단량체에 비해서 아주 크기 때문에 중합열의 제어가 곤란하며, 현탁중합 및 유화중합의 경우는 생성된 PVAc의 분산입자를 수용액으로 분리해내기가 어렵기 때문에 공업적으로는 문제점이 많다. 따라서 메탄올을 용매로 하는 용액중합법이 공업적인 관점에서 볼 때 최적의 방법으로 알려져 있다[7].

이렇게 합성된 PVAc를 알코올에 용해시킨 후 알칼리를 가하면 수분 내에 PVA가 침전으로 생성된다. 이와 같이 PVAc를 가수분해(alkaline alcoholysis)시켜 PVA로 전환시키는 과정을 비누화 또는 검화(saponification)라고 하며, PVA의 성질에 매우 중요한 역할을 한다. 다음 Figure 3에 전형적인 PVA 제조 공정이 나와 있다[8].

Figure 3의 공업적 생산공정은 vinyl acetate로부터 합성된 polyvinyl acetate의 methanol 용액의 조제, 검화반응, 분리, 세정, 건조 공정을 거쳐 분말화된 PVA를 제조한다. 다음 Table 1에 세계의 2000년 PVA 생산량이 나와 있다.

1965년에 일본 Kuraray에서 기술 도입하여 PVA 제조를 시작한 중국은 현재 Sichuan 등 5개 회사에서 범용 grade를 대량으로 생산하여 수계 습식방사 공법으로 저급의 방적용 단섬유(staple fiber)를 제조하고 있다. 한국에서는 동양제철화학에서 POLINOL이라는 상품명으로 PVA를 생산

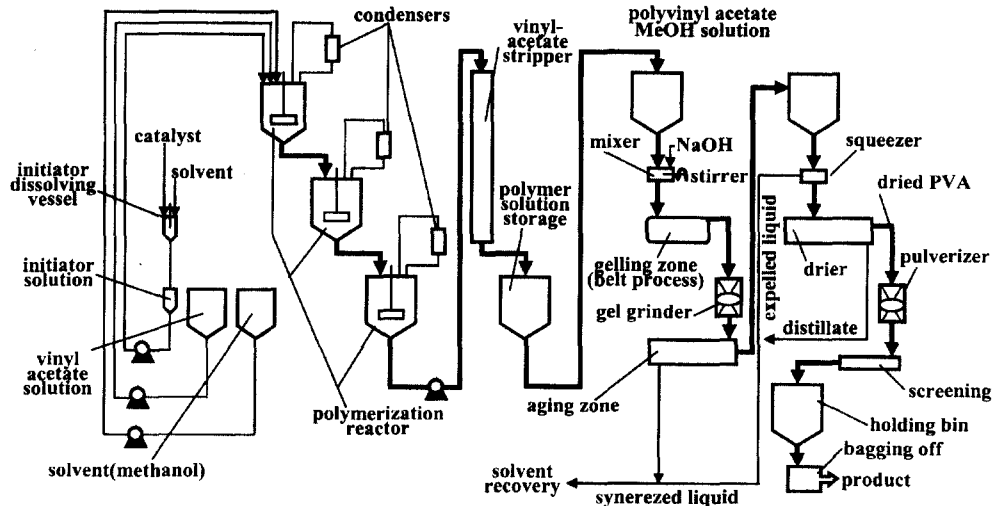


Figure 3. Typical continuous process for PVA.

Table 1. Worldwide production of PVA

구 분	생산량 (MT/yr)
Japan	216,000
China	225,000
USA	179,000
Europe	79,000
Taiwan ¹⁾	64,000
Singapore ²⁾	40,000
Korea	24,000
계	827,000

¹⁾1997년 자료임, ²⁾Joint venture production by Kuraray and Nippon Gosei.

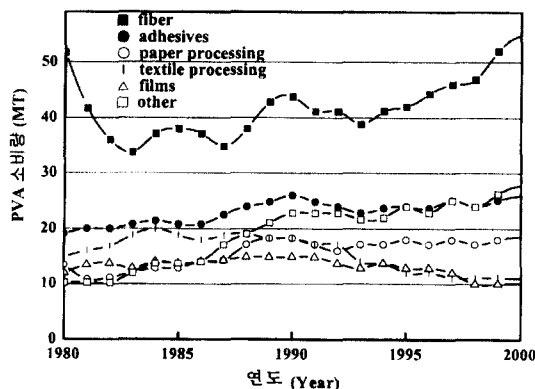


Figure 4. Market trend of PVA in Japan.

하고 있으며, 중합도 500~2,400, 검화도 76.0~99.5 mol%의 grade를 주로 접착제, 유화 안정제, 섬유 호부제, 종이 가공제 등의 용도로 시판하고 있다. 다음 Figure 4에는 일본 내수시장의 PVA 용도별 시장이 나와 있다[9]. 일본 경우는 PVA 섬유 중에도 hose류, belt 등의 산업용도가 주종을 이룬다.

3. PVA 섬유의 제조

PVA 섬유는 합성섬유 중에서 가장 친수성이며 단섬유(staple fiber)는 면에, 장섬유(filament)는 견과 유사한 촉감을 가지고 있다. 또 물에 이용성(易溶性)인 PVA 섬유는 제지(製紙)시의 바인더 및 케미컬레이스용의 기포(基布)로서 사용되고 있다. 한편 일본 Kuraray사를 중심으로 고강도 PVA 섬유의 연구개발이 이루어져 산업용 섬유로서 PVA 섬유의 용도가 확대되고 있다. 이러한 PVA 섬유의 제조에는 습식방사법(wet spinning process)과 건식방사법(dry spinning process)이 있으며 이 두 방식을 혼합한 건습식법(dry jet-wet spinning or air-gap spinning process) 등이 사용되고 있다[10].

3.1. 습식방사

PVA 섬유의 거의 대부분은 수용액을 황산나트

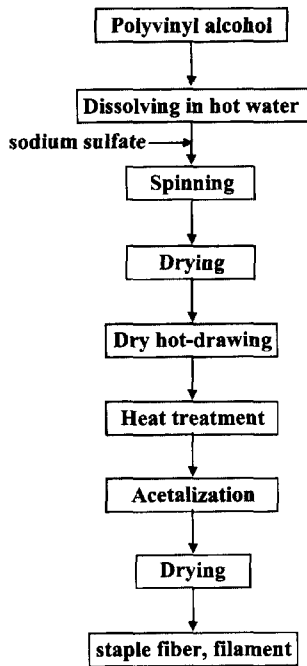


Figure 5. Flow diagram for the manufacturing process by wet spinning.

륨(Na_2SO_4) 수용액 응고욕으로 방사하는 습식방사법에 의해 제조되며 제조과정이 다음 Figure 5에 나와 있다.

정제된 PVA를 용해기에 넣어 약 100°C 의 열수로 용해하며, 얻어진 방사원액을 여과(filtration), 탈포(deaeration)하여 방사기로 보낸다. 통상, 농도는 10~20%로 적당한 점도를 부여하는 농도를 선택한다. 습식방사 장치는 PVA 수용액의 응고속도가 비스코스 레이온 보다 훨씬 느려서 응고욕에서의 침지길이(dip length)를 효과적으로 길게 하기 위해 다음 Figure 6과 같은 수직형(vertical type)을 사용한다.

방사 노즐(nozzle or spinneret)의 세공(細孔)에서 방사욕으로 압출하며, 방사욕에는 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 의 진한 황산나트륨 용액이 사용된다. 응고된 PVA 섬유는 수배로 연신한 후 건조하고, 연이어 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 로 가열 연신한다. 이와 같이해서, $80\sim 90^\circ\text{C}$ 범위의 내열수성 섬유가 될 수 있지만, 이 정도로는 실용상 충분하지 않아서 포름알데히드, 황산나트륨, 황산 등을 함유하는 액을 사용하

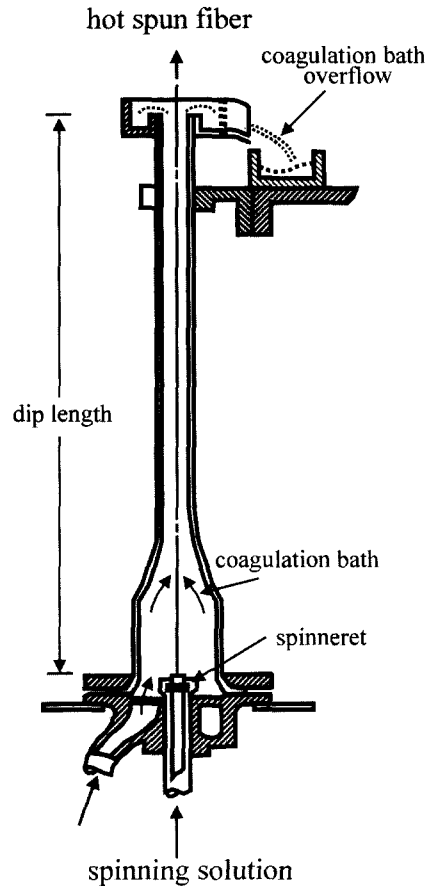


Figure 6. Diagram of a spinning tube of a vertical spinning machine.

여 아세탈화(acetalization) 처리를 한다. 이 처리에 의해 30~40 mol%의 아세탈화된 섬유가 얻어지고, 끓는 물에 견디는 섬유로 된다.

아세탈화 처리 후 수세하여, 필라멘트의 경우는 그대로 권취하고, 스테이프의 경우에는 권축(crimping), 유제(oiling) 처리를 하여 절단한다.

이와 같이 하여 얻어진 PVA 섬유의 단면은 Figure 7에서 볼 수 있듯이 skin, core의 2층 구조가 발생하여 누에고치 모양(cocoon shape)을 형성한다.

이는 응고 용액과 접하고 있는 필라멘트의 표면에서는 급격히 탈수가 일어나서 치밀한 스킨층을 형성하고, 내부 구조는 응고와 탈수가 지연되어서 통상의 습식방사 섬유에서 볼 수 있는 skin-

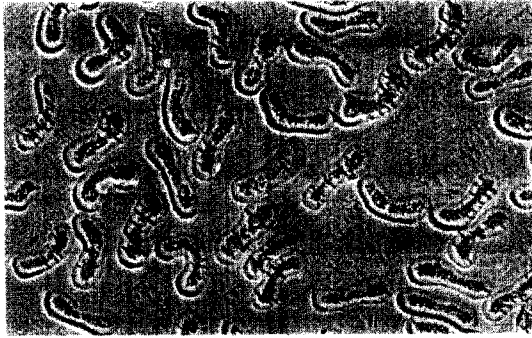


Figure 7. Cross section of PVA fiber prepared by wet spinning with a sodium sulfate coagulation bath.

core 구조가 나타난다.

한편 가성소다(sodium hydroxide)와 같은 알칼리를 응고 용액으로 한 습식방사법이 연구되었다. 이 방법은 황산나트륨의 응고 과정과는 달리 진한 알칼리 응고욕에서는 응고제의 확산이 매우 빠르고 탈수가 늦게 일어나서 응고된 필라멘트가 물을 많이 함유한 겔상의 모양을 갖는 특징이 있다. 따라서 이 방법에 의해 제조된 PVA 섬유 단면은 원형(circular shape)을 이룬다. 그러나 본 방법에 의해 PVA 제조시 방사 노즐에서 압출된 필라멘트간에 서로 달라붙는 sticking 현상이 일어나 통상 1,000 holes 이상의 방사에는 적용할 수 없는 문제점이 있어서 실제 공정에 거의 적용되지 않고 있다.

이와 같은 방사 불안정성을 해결하기 위해 붕산(boric acid) 등의 무기물을 이용한 수계습식방사의 연구개발이 진행되어 고강도 PVA 섬유 제조에 이용되고 있다[11]. 이 방식은 PVA-붕산 에스테르가 산성 조건에서 한쪽 에스테르로 존재하지만 알칼리성 조건에서는 양쪽 에스테르로 존재하는 현상을 이용하는 제조방법이다. 종래의 Na_2SO_4 수용액에 의한 탈수 응고법은 skin-core 구조가 형성되어 섬유 단면이 불균일하게 되므로 충분한 연신이 불가능하여 강도가 낮았다. 반면에 붕산가교방식에 의한 수계습식방사법은 PVA와 붕산의 한쪽 에스테르가 알칼리성으로 됨과 동시에 양쪽 에스테르로 화학반응을 하여 화학가교된 gel이 된다(Figure 8).

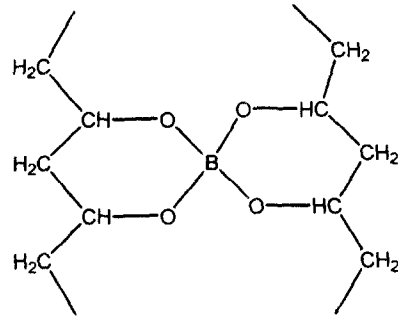


Figure 8. The cross-linked PVA with the borate ion.



Figure 9. Cross section of PVA fiber prepared by wet spinning of PVA solution containing broic acid with an alkali coagulation bath.

또한 알칼리(NaOH)와 PVA의 친화성이 좋기 때문에 PVA 섬유 내부로 알칼리 성분의 침투가 극히 빨라서 gel상 섬유의 표면과 중앙이 동시에 gel로 되어서 균일한 응고가 가능하여 다음 Figure 9와 같은 비교적 원형에 가까운 섬유가 형성된다.

PVA 붕산가교에 의한 수계습식방사에 따른 고강도 PVA 섬유제조는 붕산 함유 PVA 수용액이 노즐을 통과하여 알칼리성 응고욕에 추출되어진 직후에 있어서 노즐 구멍 통과시 shear에 의해서 배향된 PVA 분자 사슬이 아직 배향 완화가 완료되기 전에 알칼리가 침투하여 가교반응이 진행되고 위상기하학적으로 엉킴이 적어진 상태에서 분자 사슬이 고정되어 겔이 형성되고 이런 엉킴이 적은 구조가 연신 단계까지 이어진다. 따라서, 유연한 분자 배향 및 결정화가 가능하게 되어서 종래의 비가교방사법 보다 높은 강도의 PVA 섬유

를 얻는 것이 가능하였다.

이와 관련하여 일본에서 규모가 가장 큰 PVA 섬유 제조회사인 Kuraray는 1968년경부터 연구를 시작한 그 결과 탈수응고법이나 진한 알칼리 법과 비교하여 성능, 공정 안정성 및 cost performance가 현저히 우수한 제조기술을 확립하여 1973년부터 강도 14 g/d PVA 섬유를 공업화하였다. 그 후, 방사 조건을 계속 연구하여 화학가교 겔화 속도를 빨리 하는 방법으로 17.8 g/d의 높은 강도를 얻었다. 그 후에는 PVA 중합도를 향상시키는 방법으로 1976년에 강도 20 g/d를 얻을 수 있음을 발표하였다. 또한 이런 봉산가교방식에 따른 수계습식방사법은 상기와 같이 고강도 PVA 섬유를 제조하기 위해서 이용됨과 동시에 PVA계 중공사막 방사와 난연성 섬유 방사에도 이용된다.

3.2. 건식방사

건식방사에서 PVA 필라멘트는 고농도의 PVA 수용액을 압출하여 제조한다. 40~45%의 매우 높은 농도의 PVA액을 방사하며 이 용액은 상온(room temperature)에서 고체 상태이다. 따라서 방사공정은 용융방사와 기본적으로 유사하다. PVA 분말과 물의 적당량을 혼합하여 입자상으로 하여 방사한다. 다음 Figure 10에 건식방사 제조 공정이 나와 있다[12].

입자상의 PVA를 압출기에 넣어서 녹여 고농

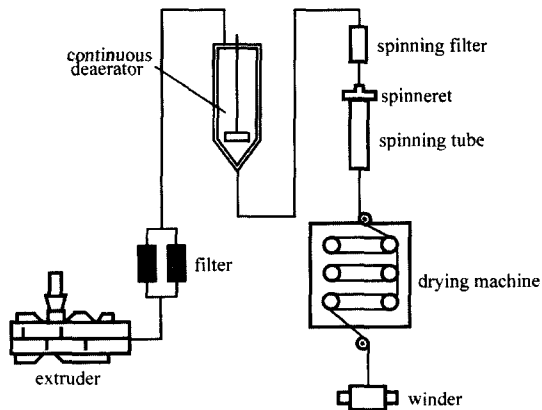


Figure 10. The dry spinning process.

섬유기술과 산업, 제 6 권 제 1/2 호, 2002년

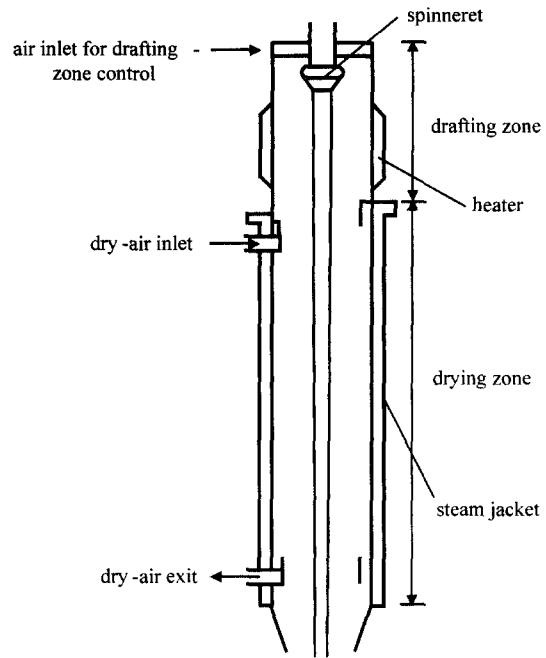


Figure 11. A schematic drawing of the spinning tube for the dry spinning of polyvinyl alcohol filament.

도의 PVA 용액을 만든다. 압출된 용액을 여과, 탈포하여 방사노즐로 보낸다. 방사 노즐을 통해 방사통 내로 토출시키며, 토출된 액상의 필라멘트는 방사통에 도입되는 공기에 의해 고화된다. 고화된 필라멘트는 건조하여 권취기에 감는다. 이때 사용되는 방사통의 상세도가 다음 Figure 11에 나와 있다. Figure 11의 방사통 상부에 온도 40~60 °C의 공기가 도입되어 고화되며 하부의 건조 영역의 공기온도는 120~150 °C이다.

권취속도(take-up speed)는 앞서 설명한 습식방사가 50 m/min 정도로 저속인 반면 건식방사 경우는 350~650 m/min의 고속으로 권취된다. 현재 일본의 Nitivy Co.에서 이러한 건식방사법에 의해 PVA filament를 9.5 ton/day 규모로 생산하고 있다. 생산량의 1/2~2/3는 수용성 PVA 섬유인 "Solvron"이라는 상품명으로 시판되고 있다. "Solvron" 필라멘트의 데니어는 28~300 denier이며, 수용해 온도는 20~100 °C의 규격으로 제조되고 있다.

3.3. 건습식 방식에 의한 겔방사법

초고분자량 폴리에틸렌(polyethylene, PE)을 이용하여 30 g/d 이상의 초고강도를 달성한 겔방사법은 굴곡성 고분자의 고강도 섬유연구에 큰 변화를 가져왔고, 분자간 상호 작용이 PE을 보다 현저히 크고, 내열성, 내creep성, 친수성이 좋은 PVA 섬유에서도 활발히 연구가 진행되었다. 그 결과 많은 연구 사례가 보고되었으며 다수의 특허가 출원되었다.

초고분자량 PE의 겔 방사를 활발히 연구개발한 Allied사는 PVA 섬유에 이 방법을 적용하였다. 저온에서 장시간 광중합법으로 제조된 고분자량의 PVA를 glycerin에 용해하여 glycerin과 상용하지 않는 낮은 온도의 겔화욕에 압출하여 겔화 시킨 후, glycerin과 상용하는 추출욕에서 glycerin을 추출하여 건조 및 연신하여 고강도 PVA 섬유를 얻는 특허를 출원하여 1984년에 공개하였다. 이 방사법은 PE와 같이 완전한 gel fiber로서 추출하는 경우에 장점이 있지만, 공업적으로는 고분자량 PVA가 고가이고, 겔화 bath와 추출 bath와의 분리가 곤란한 등의 이유로 공업화되지 못하였다.

일본 Toray사에서도 Allied사와 같이 글리세린을 용매로 사용하여 건습식법으로 겔방사를 연구하였지만 글리세린을 용매로 사용할 경우 생산성이 낮기 때문에 최종적으로는 DMSO를 용매로 사용하는 건습식방사법에 대하여 연구를 집중하였다. 특허에 의하면 17.6 g/d의 강도가 얻어졌다[13].

Kuraray는 PVA의 냉각 방사 가능한 용매로서 glycerin, ethylene glycol, dimethyl sulfoxide (DMSO) 단독, 혹은 DMSO/물의 혼합용매를 검토하였다. 응용 전개성과 용매 회수성 등의 문제점을 고려하여 DMSO 단독 용매를 선택하였다. 중합도면에서는 앞에서 언급한 바와 같이 공업화에 유리한 저온 emulsion 중합법을 개발하고 현재 DP 1,500~2,000보다 한층 높은 DP 18,000의 초고중합도 PVA를 얻었다. 중합도와 용매에 따라서 최적 조건이 다르지만 각각을 batch로 적용하면 PVA의 강도는 PVA 중합도가 증가하면 커진다. 섬유의 강도는 중합도에 정비례하고 초고

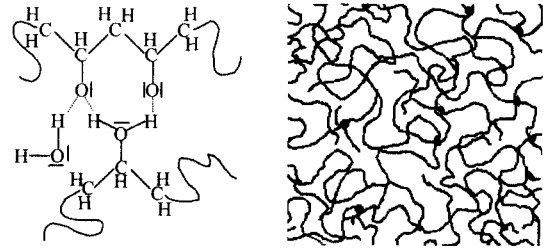


Figure 12. 3-Dimensional network tied stable in presence of water.

중합도의 경우에 강도 24 g/d 정도가 가능하며 Aramid 섬유와 같은 수준에 달한다.

또한 용매에 따른 glycerin계나 DMSO계와의 차이는 거의 없다. 일본의 2대 PVA 섬유 제조 회사인 Unitika에서도 DMSO/물 혼합용매계, DMSO 단독계에서 특히 큰 denier의 PVA 섬유를 주로 건습식방사법에 의해서 개발하여 실용화 수준까지 근접하였다. batch scale로 DP 5,000의 PVA를 이용하여 245d/30f의 multi-filament에서 강도 20 g/d, DP 4,000의 PVA로 1,500d/150f의 muti-filament에서 강도 16.5 g/d를 달성하였다. 최근에 일본 교토대학에서 DMSO/물의 비를 80/20으로 한 혼합용매를 사용하여 DP 4,600 PVA를 건습식방사하여 30 g/d 이상의 고강도 PVA 섬유 제조 가능성을 발표하였다[14]. 이러한 용매에서의 고강도의 발현은 다음 Figure 12에서 볼 수 있듯이 PVA 분자쇄 간의 수소결합 형성이 촉진되어 강한 3차원적 망상구조를 형성할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 수소 결합의 촉진은 상분리 이전에 겔화를 유도하므로 투명하고 강도가 큰 겔을 형성하게 된다[15].

이와 같이 산업용 소재로서 요구되는 높은 강도와 탄성률을 가지는 고강도 PVA 섬유의 제조에 효과적인 건습식법의 제조 공정을 Figure 13에 나타내었다.

Figure 13에서 용해공정은 PVA와 용매를 혼합하여 homogeneous PVA solution을 제조하는 단계로서 PVA는 최종 섬유의 사용 용도에 따라서 중합도 및 겔화도가 선택 사용된다. 용매로서는 물, 유기용매 및 물/유기용매의 혼합용매가 사용

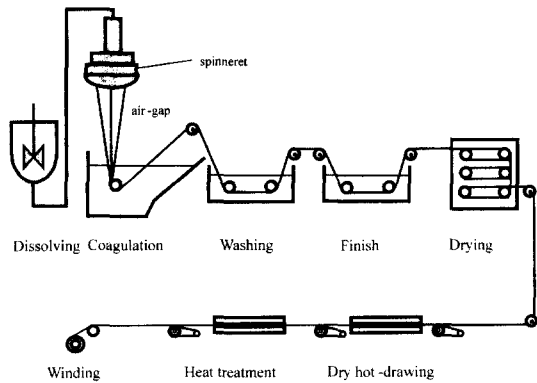


Figure 13. The dry jet-wet spinning process of polyvinyl alcohol fibers.

가능하다.

이러한 건습식방사법에서는 노즐과 응고베스 사이에 적당한 공기층(air-gap)을 위치하여 열연신 공정에서 높은 배율의 연신을 가능하게 한다. 이러한 고배율 열연신은 섬유 배향도와 치밀도를 높게 하여 고강도/고탄성률 PVA 섬유 제조를 가능하게 한다. 응고 bath의 용매로 사용 가능한 물질은 dope에 사용한 용매에 따라서 알칼리 수용액, 아세톤, 메탄올 및 에탄올 등이 있지만 DMSO를 용매로 사용하는 건습식 방사법에서는 메탄올이 가장 효과적이다. 마지막으로 열연신 공정은 매우 중요한 공정으로서 고강도용 PVA 섬유의 열연신 배율은 15배 이상이 요구되며 이러한 높은 배율의 열연신을 통하여 강도 및 탄성모듈러스를 향상시키는 것이 가능하고, 동시에 PVA 섬유의 내열수성을 향상시킬 수 있다. DMSO 등 유기용제를 사용한 건습식방사에서 PVA 중합도에 따라 15~25%의 농도로 방사 dope를 제조한다. 건식열연신은 150~230 °C에서 하며 1단 혹은 2단 이상의 다단 연신을 한다.

유기용제를 사용한 건습식 겔방사법에서는 방사원액을 노즐을 통해 냉각시킨 응고욕으로 토출하여 겔화시킨 후 용매를 제거하므로 섬유 단면이 균일한 원형을 형성한다(Figure 14).

한편 건습식 방사는 방사 노즐이 공기층에 접하여 있기 때문에 응고욕과의 단열성이 양호하여 냉각 겔방사에 우수한 반면, 공기층에서 응고되

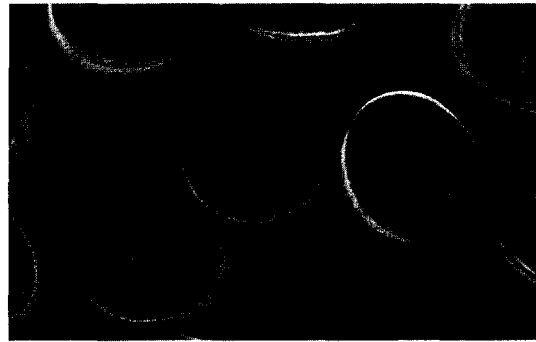


Figure 14. Cross section of PVA fiber prepared by dry jet-wet spinning with the organic solvent of DMSO.

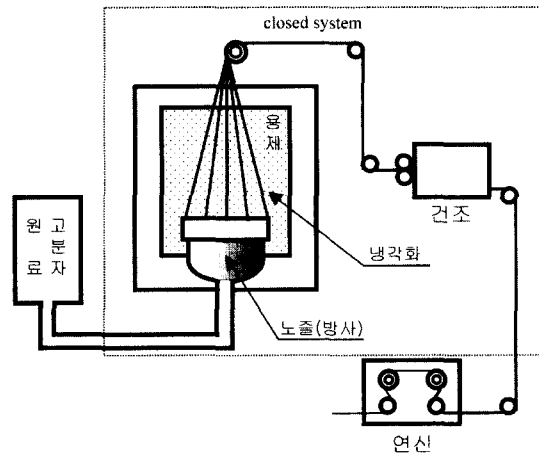


Figure 15. The solvent wet cooled-gel spinning process.

지 않기 때문에 교착하기 쉬우며, 노즐의 구멍 pitch를 좁게 하지 못하여 생산성이 다소 떨어진 다. 이런 점을 피하기 위해서 Kuraray사는 냉각 겔방사법을 선택하여 단열습식방사법을 개발하여 K-II process라고 명명하였다. 용제습식 냉각 겔방사법의 개략도가 다음 Figure 15에 나와 있다. 이러한 용제습식 냉각 겔방사법에서는 전체적으로 균일하게 겔화시켜 안정한 구조를 만든 후 탈용매하므로 다음 Figure 16에서 보듯이 섬유단면이 진원인 균일한 구조를 갖는 섬유가 얻어진다[16].

이와 같은 유기용제 습식방사가 가능하게 되면 multi-filament만으로는 불가능한 높은 cost performance의 staple도 제조 가능하다.

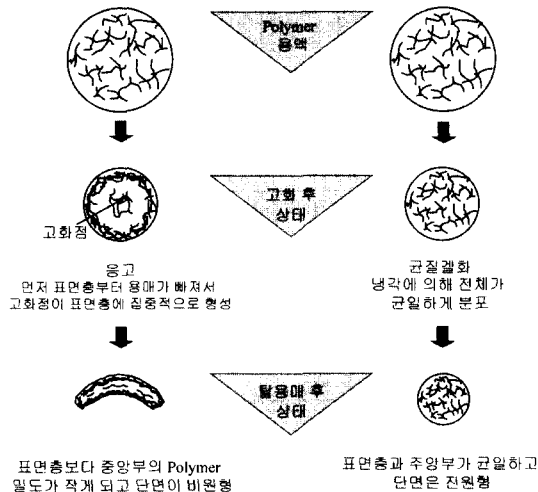


Figure 16. 냉각질의 탈용매 상태.

4. PVA 섬유의 용도

PVA 섬유의 용도는 수불용성 분야와 열처리 또는 아세탈화의 불용화공정을 거치지 않는 수용성

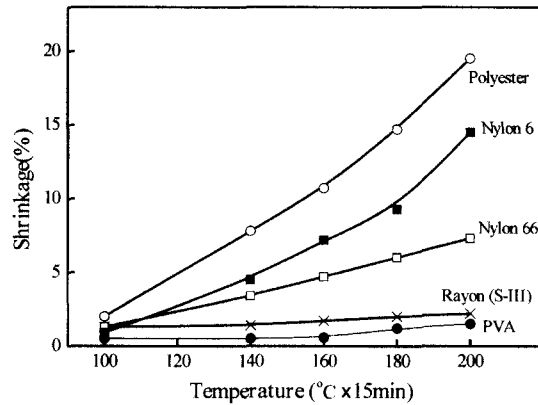


Figure 17. Dry heat shrinkage of various filament yarn.

분야로 대별할 수 있다. 중국이나 북한에서는 주로 의류용으로 이용되지만 일본에서는 생산량의 90% 이상이 산업용 소재로 이용되고 있다. 그 중에서 제지용, FRP(fiber reinforced plastic)용 등의 staple fiber가 약 80%, 필라멘트가 약 20%를 차지하고 있다. 여러 합성섬유 중에서도 PVA 섬

Table 2. Comparison of various fibers on chemical resistance

Chemicals	Testing conditions			Retention of strength			
	Concentration (%)	Temp. (°C)	Time (hrs)	PVA(%)	Rayon (%)	Nylon (%)	Polyester (%)
Acid							
Sulphuric acid	1	20	10	100	84	97	100
	10	20	10	100	55	56	100
Hydrochloric acid	10	20	1	100	83	76	100
	10	20	10	100	69	77	95
Nitric acid	10	20	10	100	90	86	100
Alkali							
Sodium hydroxide	1	100	100	93	71	75	29
	40	20	10	100	collapsed	82	97
Salts							
Sodium carbonate	1	100	10	97	85	99	95
Sodium chloride	3	100	10	100	98	84	100
Feric chloride	3	100	10	89	dissolved	55	100
Organic solvent							
Acetone	100	20	1,000	89	100	88	100
Benzene	100	20	1,000	100	90	88	93
Miscellaneous							
Mineral oil	100	100	10	100	10	100	100
Lonseed oil	100	20	1,000	100	100	92	93

유는 고강도, 고탄성률의 우수한 물리적 특성을 가지며 이외에도 열안정성, 내약품성, 내후성 등이 우수하기 때문에 산업용 소재로서 사용이 집중되고 있다. 다음 Figure 17에서 볼 수 있듯이 PVA 섬유는 nylon, polyester에 비해 견열수축률이 낮아서 우수한 형태안정성을 나타내며 특히 열안정성이 좋은 것으로 잘 알려진 rayon 보다 더욱 안정하다.

이러한 우수한 내열성, 저신도 특성으로 내열 conveyor belt용으로 적합하다. 다음 Table 2에 섬유에 따른 각종 화학 약품에 대한 강도 유지율이 나와 있다. 특히 각종 oil에 대한 저항성이 우수하여 자동차 유압 브레이크 호스의 강화용으로 사용된다.

또한 산업용 소재로서 PVA 섬유의 중요한 특징은 우수한 접착성이다. 화학 구조적으로 hydroxyl group을 가지고 있으므로 기존의 rayon-type RFL(resorcinol-formaldehyde-latex) 처리에 의해 쉽게 rubber compound로 되므로 고무보강재(FRR)로 사용된다. 그리고 수경성(水硬性) 물질로서 화학적, 물리적으로 우수한 접착성을 가지므로 콘크리트 및 시멘트 보강재(FRC)로서 적합하다. FRC 용도의 경우 시멘트 접착력, 내알칼리성이 높게 요구되는데 이런 점에서 PVA 섬유는 우수한 특성을 가지고 있다[17].

다음 Figure 18은 slate 파단면의 SEM 사진으로, 섬유 강도가 높은 Kevlar 경우 섬유가 빠져서 시멘트와의 접착력이 작고 강도가 이용되지 못하고 있음을 알 수 있다[18,19].

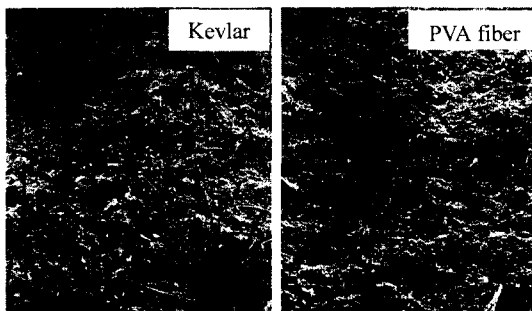


Figure 18. Cross section of reinforcing fibers for slate.

섬유기술과 산업, 제 6 권 제 1/2 호, 2002년

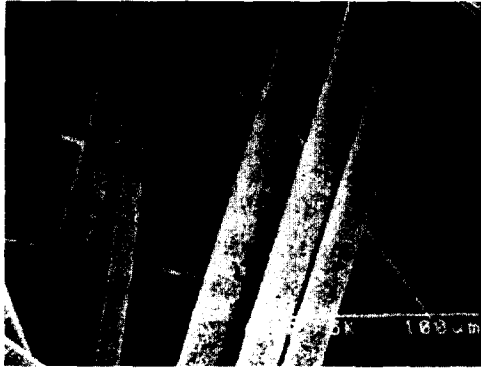
Table 3. PVA 섬유의 산업용도별 일본내 수요량 (단위: ton, %)

용도	Filament	Staple fiber	합계
Belt	620	-	620(2)
망류(網類)	1,070	270	1,340(5)
어망	670	260	930(3)
육상망	400	10	410(2)
강류(綱類)	20	2,010	2,030(8)
Rope	-	1,930	1,930(8)
연사(燃絲)	-	50	50(-)
연승(延繩)	20	30	50(-)
중포류	20	560	580(2)
봉사	210	860	1,070(4)
첩용(疊用)재료	450	580	1,030(4)
Hose류	1,410	280	1,690(7)
한냉사	-	730	730(3)
부직포	-	2,360	2,360(9)
제지	-	8,100	8,100(31)
FRC	-	4,200	4,200(16)
기타	1,430	780	2,210(9)
계	5,230	20,730	25,960(100)

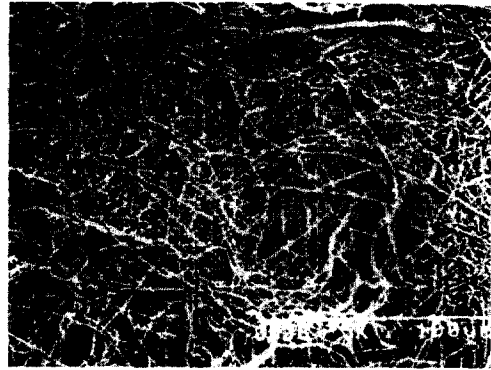
최근에 석면의 유해성이 지적되면서 유럽 이외에도 석면 사용을 금지하는 국가가 증가할 것으로 예상되므로 FRC 용도로의 수요가 크게 증가할 것으로 예상된다. 이외에도 내충격성이 높아서 헬멧 같은 플라스틱보강(FRP)용 기포로 사용된다. 다음 Table 3에 일본 국내에서의 산업용 용도별 수요량이 나와 있다[20].

한편 유기용제를 사용한 건습식방사 혹은 습식 방사법에 의해 PVA와 DMSO 가용 이종(異種) polymer의 혼합방사로부터 해도상(海島相) 분리 섬유를 얻을 수 있다. 이 해도섬유는 고무중 혼련, beater 고해(叩解), 고압수류 등의 물리응력에 따라 직경 1 μ(섬도 0.01dtex) 이하의 극세 피브릴로 용이하게 분할된다. 피브릴 분할 전후의 사진이 다음 Figure 19에 나와 있다[21]. 이러한 피브릴화하는 섬유를 고무보강용 등의 용도로 개발 중에 있다.

앞서 설명한 바와 같이 검화도가 88.0~99.5%의 PVA를 사용하면 얻어지는 섬유의 수용 온도를 5~100 °C의 사이로 제어할 수 있다. 검화도가

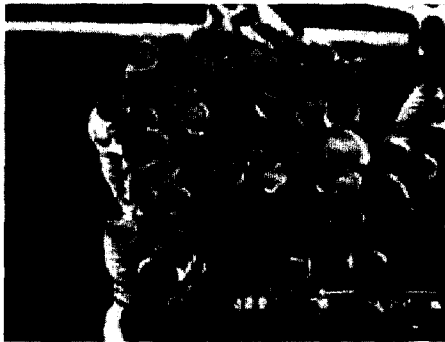


분할전 Kuralon K-II 측면



고무 중 15분간 혼련 후 피브릴 상태

Figure 19. Fibrillation 분할 전후의 사진.



Before dissolving
(80% wool/20% Kuralon K-II
water-soluble type)



After dissolving
(100% wool)

Figure 20. Cross section of wool/Kuralon K-II.



Before dissolving
(cotton/ Kuralon K-II
water-soluble type)



After dissolving
(100% cotton)

Figure 21. Cross section of cotton/Kuralon K-II.

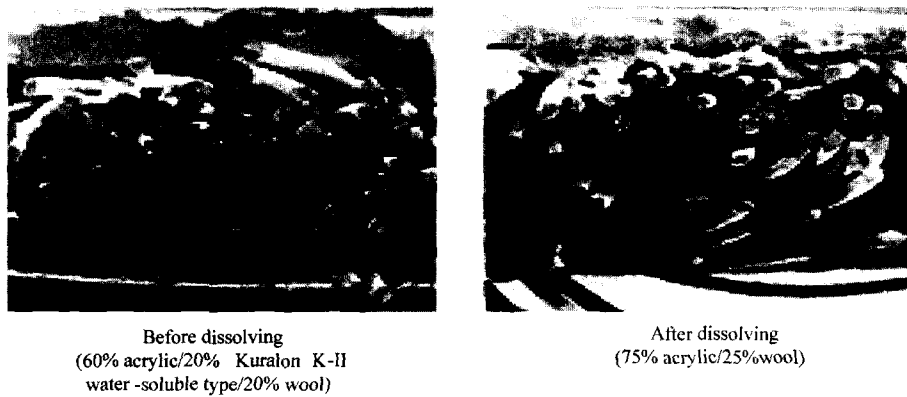


Figure 22. Cross section of acrylic/wool/Kuralon K-II.

낮은 PVA의 경우 종래의 수제습식 방사법으로는 섬유화가 어렵지만, 수제건식방사나 유기용제를 사용한 건습식 또는 습식방사법으로는 섬유화가 용이하다. 수제건식방사하는 일본 Nitivy의 상품명은 “Solvron”이고, 유기용제습식방사하는 일본 Kuraray는 “Kuralon K-II”의 상품명을 사용하고 있으며 이러한 수용성 PVA 섬유는 천연섬유나 합성섬유와 혼방한 후 최종제품의 제조공정에서 PVA 섬유를 용해 제거시키면 가볍고, 부드러운 촉감, 벌키한 stretch성이 있는 태를 부여할 수 있다.

다음 Figure 20은 wool/PVA 방적사의 단면 사진이고, Figure 21, 22는 각각 cotton/PVA, acrylic/PVA/wool의 단면사진이다[22,23]. 이들 그림에서 거의 중앙에 있던 PVA 섬유가 온수 처리에 의해 제거된 것을 볼 수 있으며, 이러한 섬유의 중앙의 공극부가 상기의 태 부여에 유효한 기능을 하는 것으로 생각된다. Figure 23은 Nitivy의 Solvron을 lace 제조공정에 기포로 사용한 예이다[24]. 자수 후 온수로 Solvron 기포를 용해 제거하고 남은 자수 lace의 상태를 볼 수 있다.

5. 결 언

이상에서 폴리비닐알코올섬유의 기본적인 특성 및 제조기술에 대하여 전반적으로 살펴보았다. 국내의 각종 산업분야에 PVA 섬유의 요구가 증가

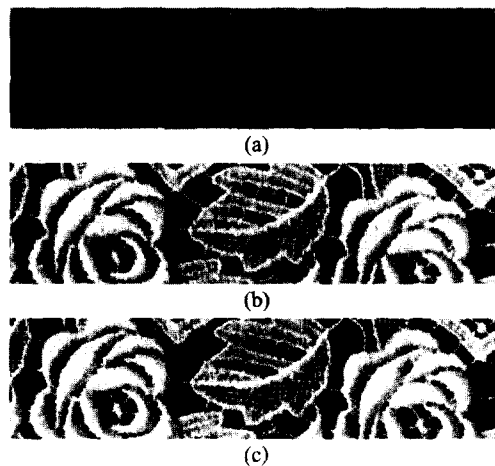


Figure 23. An example using Solvron. (a) Solvron ground cloth, (b) embroidering on the Solvron ground cloth, (c) after dissolving.

하고 있으나 고강력사, 수용성 섬유 등의 용도 전량이 일본, 중국으로부터의 수입에 의존하고 있다. 또한 PVA 섬유 제품이 가지고 있는 고부가가치성이나 활용도에 비해 국내에서는 이제껏 연구단체에 있다. (주)효성 섬유연구소에서는 2년전부터 PVA 섬유에 대해 본격적인 연구개발에 착수하여 산업용 섬유소재 개발에 적합한 신공법으로 pilot plant를 구축하였으며, 아울러 수용성 섬유에 대한 연구도 병행하고 있으며 향후 1~2년 내에 실용화될 것으로 보인다.

한편 건축자재로 대량 쓰이고 있는 석면의 유

해성 때문에 이의 대체를 위해서도 관련 산업분야와 공동연구가 시급한 시점이다.

우리나라가 개도국, 선진국으로 진입하는데 견인차 역할을 해온 나일론, 폴리에스테르 섬유를 중심으로 한 섬유산업의 경쟁력 제고를 위해 선진국의 산업용 섬유 비중이 70%에 달하는데 비하여 우리의 경우 20% 수준에 머물고 있는 등 선진국에 비하여 상당히 뒤쳐져 있는 산업용 섬유분야에 연구개발의 필요성이 확대되고 있는 점에서, 산업소재로서 우수한 특성을 가지는 PVA 섬유 개발을 위해 단계적이고 체계적인 연구개발이 필요할 것이다.

참고문헌

1. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", pp.3-21, Marcel Dekker, Inc., 1985.
2. 渡邊光郎, *Kobunshi*, **14**, 975(1965).
3. 中保治郎, 坪井清, "纖維の形成と構造の發現(II)", pp.111-141, 纖維學會編, 1970.
4. 渦卷光孝, *Sen-i Gakkaishi*, **33**, P-55(1977).
5. 大森昭夫, *纖維學會豫稿集*, **55**(2), 57(2000).
6. H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, "Man-made Fibers", Vol. 3, pp.279-281, John Wiley & Sons, NY, 1968.
7. 長野浩一, 山根三郎, 豊島賢太郎, "ポバール", pp.105-132, 高分子刊行會, 1970.
8. Y. Chin, "Polyvinyl Acetate and Polyvinyl Alcohol", Stanford Research Institute, pp.295-297, 1976.
9. 濱田美治, Meeting Reports of The Poval Committee, No. 116, p. 27, 2000.
10. 宮坂啓象, 岡本三宣, "新合成纖維", pp.99-103, 日本化學會編, 1993.
11. T. Ashikaga and T. Kosaka, *U. S. Patent*, 3,660,556 (1969).
12. 河合紀元, *Kobunshi*, **9**, 248(1960).
13. 田中宏佳, 鈴木三男, 上田富士夫, *Japan Patent*, 昭60-126312(1985).
14. W. I. Cha, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 297(1994).
15. 玄丞然, *高分子加工*, **39**, 304(1990).
16. 笹川榮一, *Sen-i Gakkaishi*, **54**, P-21(1998).
17. J. Guobiao, S. Meiwu, G. Xushan, and Y. Guangdou, *Chemical Fibers International*, **49**, 116(1999).
18. I. Sakuragi, *Sen-i Gakkaishi*, **56**, P-232(2000).
19. 溝邊昭雄, *高分子加工*, **35**, 37(1986).
20. 大森昭夫 *et al.*, "超高強度纖維の競合と市場實態", pp.150-177, 大阪ケミカルマーケ ティングセンター, 1999.
21. 大森昭夫, *纖維學會夏季セミナー講演要旨集*, **A2**(2), 18(2000).
22. *Japan Textile News*, No. 536, 46(1999).
23. *ibid.*, No. 546, 39(2000).
24. *ibid.*, No. 535, 40(1999).