

고강력 PVA 섬유 개발 동향

김효대 · 오영세 · 김준호

1. 서론

폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol), PVA)은 1924년에 Herrmann과 Haehnel이 폴리비닐아세테이트 (poly(vinyl acetate), PVAc)의 비누화 도중 처음 합성하였으며 2차 세계대전 이후 일본에서 비닐론 섬유용 레진으로 상업화되기 시작했다.^{1,2} PVAc의 비누화로부터 제조되는 PVA는 흰색의 분말상 고분자로 필름 및 섬유의 형성이 용이하고 표면 활성화도가 높으며, 기계적 강도와 접착 강도가 높고 용해도와 화학적 반응성이 우수하다. 또한 PVA는 생분해가 가능하고 물에 대하여 수용성이며 토양에서 발견되는 박테리아에 의해 분해되므로 환경 보호에 민감한 용도의 재료로 각광받고 있다. 이러한 PVA는 응용 범위가 매우 넓어 가정용 제품에서 고기능성 산업용 재료에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다.

PVA의 용도는 카드보드지, 베니어판, 사무용 접착제, 페라이트 (ferrite)나 세라믹의 바인더, 고체 구충제, 발효 토양, 섬유의 경사 호제, 칼라 프린팅의 점증제, 세탁용 풀, 종이의 코팅이나 강화제, 유화중합이나 현탁중합의 유화제, 안정제 및 스펀지 등으로 사용되었고, 최근까지 분자량 및 입체규칙성에 따라 석면섬유와 콘크리트 철근 대체용 고성능 섬유 및



김효대
 1980 서울대학교 섬유공학과 (학사)
 1982 서울대학교 섬유공학과 (석사)
 1997 서울대학교 섬유공학과 (박사)
 1982~ KOTITI 연구원
 1985 (주)코오롱 기술연구소 부장
 1985~ 현재



오영세
 1984 부산대학교 고분자공학과 (학사)
 1986 부산대학교 고분자공학과 (석사)
 1996 부산대학교 고분자공학과 (박사)
 1986~ (주)한일합섬 차장
 2002 (주)코오롱 기술연구소 부장
 2003~ 현재



김준호
 1979 서울대학교 섬유공학과 (학사)
 1981 서울대학교 섬유공학과 (석사)
 1989 서울대학교 섬유공학과 (박사)
 1981~ 동양나이론(주) 연구원
 1985 (주)SKC 중앙연구소 책임연구원
 1990~ 1995 North Carolina State University 방문교수
 2000~ 2001 영남대학교 섬유패션학부 교수
 1995~ 현재

Development Trend of High-strength Poly(vinyl alcohol) Fibers

(주) 코오롱 기술연구소 (Hyo Dae Kim, Young Se Oh, R&D Center Kolon Industries, Inc. 212 Gong-dan-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-030, Korea) e-mail:kimhd@kolon.com
 영남대학교 섬유패션학부 (Joon Ho Kim, Head/Division of Textile Materials & Chemistry, School of Textiles, Yeungnam University, 214-1 Daedong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea)

환경친화성 수용성 섬유 그리고 편광필름을 포함하는 각종 광학용 필름과 분리막에 사용되고 있으며, 인체장기 대체용 하이드로젤, 약물 전달시스템, 생체반응기 (bioreactor), 생체센서 (biosensor), 암질환 및 혈관기형 치료용 색전재료 등의 최첨단 소재로도 사용되고 있다.

고성능 섬유용도에 사용될 PVA 섬유의 고강력화 기술은 일본에서 주도적으로 개발되어 왔으며, 특히 최근 Kuraray에서 개발한 “K-II process”는 PVA 섬유의 고강도화와 비용 대 성능비 향상이 가능하게 되어 수요량이 점진적으로 증가할 것으로 기대된다. 1939년 이승기 박사팀이 개발한 섬유로서 습식방사된 이래 많은 문제점 개선 및 고강도화 연구개발이 이루어져 왔으며 고강도 PVA 섬유 제조방법으로 di-methyl sulfoxide (DMSO)를 용제로 하는 젤 (gel) 방사법이 보편적으로 사용되기에 이르고 있다. 최근에는 PVA 섬유의 산업적 용도를 확대하기 위해서 PVA 섬유의 가장 큰 단점인 내열수성 향상에 대한 특허들이 다수 출원되고 있으며 새로운 용도 창출을 위한 기술개발이 활발히 진행 중에 있다.

현재 기술적 수준이나, 생산량 측면에서 세계적으로 압도적인 우위를 차지하고 있는 업체는 일본의 Kuraray사이며, 일본에서 이용되는 PVA 섬유제조 기술에 의하면 다양한 용도의 산업용 PVA 섬유제조가 가능하다. Kuraray는 1950년부터 지속적이고 꾸준한 기술개발을 통해 현재의 PVA 산업을 일궈왔다고 해도 과언이 아니며, 특히 당시 각광받고 있던 폴리에스터나 나일론 등의 소재에 모든 화섬업체들이 집중하고 있을 때 차별화 소재로서 개발하여 왔던 것이다. 그리하여 현재는 PVA 시장에서 독점적 우월권을 향유하고 있으며, 이러한 추세는 당분간 계속될 전망이다. 이러한 일본 PVA 산업은 민간기업이 중심이 되어 POVAL 학회가 형성될 정도로 일본 학회뿐만 아니라 정부에서도 일본 내 전통 섬유산업으로 지속적으로 보호 육성하고 있어 Kuraray를 중심으로 한 일본의 PVA 산업은 전세계 PVA 섬유의 90% 이상을 독점하며, 가격 지배권을 유지할 수 있는 원동력을 제공하고 있다.

그러나 1998년 이후 일본의 기술제공을 받은 중국 등 개발도상국에서의 저렴한 인건비와 싼 원료가 등으로 가격 지배권은 서서히 약화되고 있는 실정이다.

이에 일본의 전통적인 PVA 생산업체들은 기존의 범용성 PVA에서 탈피하여 초고성능 PVA 개발에 박차를 가하게 되는 계기를 마련하게 되어 현재는 20

g/d 이상의 강도를 갖는 초고강도 고성능 PVA를 개발하여 시장 차별화에 나서고 있는 것이다. 그러나 이러한 일본의 PVA 산업 역시 제조기술의 공개를 통해 여러 국가나 기업으로부터 기술적 도전이 시작되고 있어 그 입지는 다소 위축될 것으로 예상된다.

2. 국내 PVA 섬유의 현황

국내의 경우 고강도 PVA 섬유에 대한 연구는 대학에서 부분적으로 진행되고 있으며, 공업적으로는 동양제철화학에서 PVA 수지를 생산하고 있으며 (표 1), (주)효성과 (주)코오롱에서 산업용 고강도 PVA 섬유에 대한 연구 및 개발이 진행중에 있으나, 공업적 생산에 이르기까지는 시간이 더 필요할 것으로 보인다. 고강도 PVA 섬유 제조방법으로 저중합도 PVA와 DMSO를 이용하는 젤 방사법이 일반적으로 이용되고 있어, 이와 관련된 최초 기술인 일본 Toray사 특허권리가 2003년에 일반에 공개되므로 국내에서도 PVA 섬유 제조가 가능하게 될 것이다.

이러한 시점에서 현재 국내 PVA 섬유는 100% 수입에 의존하고 있지만 국내 선진 섬유제조기술을 PVA 섬유 개발에 집중하면 독자개발이 가능할 것으로 보이며, 유럽과 같이 아시아에서 건축보강소재로서 가장 많이 사용되는 석면 사용규제가 시작되면 PVA 섬

표 1. 국내 주요 PVA 관련업체

업체명	주 생산품목과 특징	비고
동양제철화학	·PVA 수지 생산:1만 4천톤 생산능력 (2000년) -접착제/유화안정제/섬유호부제 및 종이공예 생산	겔화도: 76~99.5 mol%
화승	·PVA 원사 수입 (강도 10 g/d 수준) - Hose 보강용으로 년 200톤 규모 수입 - 1200 d, 1800 d 원사 수입	수입처: Kuraray, Unitika

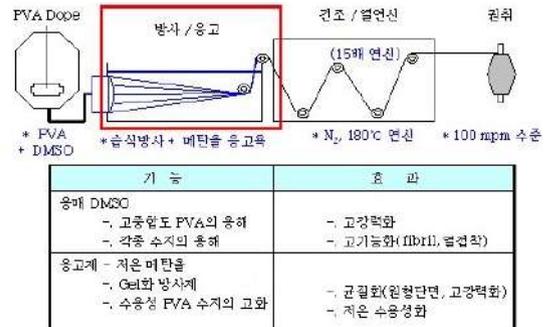


그림 1. Kuraray사의 K-II process의 개념.

유의 수요는 급격히 증가할 것이다.

또한, PVA 원료 측면에서 보면 국내 PVA시장은 동양화학이 1992년 12,000톤 규모로 최초 상업 생산하기 시작해 1996년 24,000톤 체제를 갖춰 국내 수요를 웃도는 생산능력을 보유하게 됐다. 동양화학의 PVA 시장점유율은 24,000톤 체제를 갖춘 1996년 및 1997년에 각각 40~50%대로 7,500톤 가량을 내수 판매하고 6,500~8,600톤 가량을 수출, 내수규모가 최고를 기록했던 1997년에도 생산이 최고 16,500톤에 불과했다. 그러나 1998년에는 동양화학의 PVA 생산량이 17,000톤으로 사상 최대치를 기록했고, 시장점유율도 45%에서 65~70%로 대폭 확대되었다. 동양화학으로서는 PVA를 스페셜티 케미칼로 진입하는 첫 번째 시도로서의 의의를 갖고 있으며, 현재 대학에서 개발되고 있는 고성능 PVA resin을 이용하면 일본의 선형기업에 비하여 경쟁력이 우수한 PVA 섬유 제조가 가능하게 되어 산업용 섬유재료 분야에서 고강도 PVA 섬유용 resin의 제조와 공급이 가능할 것으로 판단된다. 국내 PVA resin 관련업체는 표 1과 같다.

향후 고기능성 PVA 섬유로의 대체가 예상되는 국내 산업용 고강력사 시장은 1997~2000년 내수와 수출을 합해 연평균 13.5%의 성장을 보여 약 140,000톤 규모에 이른다. 2000년 기준으로 고강력사 내수 시장은 약 73,000톤 규모이며, 수출시장은 약 65,000톤 규모에 이를 것으로 추정된다.

3. 고강력화 PVA 섬유 기술개발동향

PVA 섬유는 범용 합성섬유 중에서 강도와 탄성률이 가장 높으며, 내후성, 내열성 및 내약품성 등도 우수하기 때문에 산업용 소재로서 활용이 기대되고 있다. 일반적으로 PVA 섬유는 스테이플(staple)과 필라멘트사로 크게 구분 적용되고 있는데 섬유의 강도는 10~18 g/d 수준으로 범용 섬유중에서 가장 높으며, 초고강도 섬유는 20 g/d 이상의 제품이 생산되고 있다. 전반적인 PVA 섬유개발기술의 발전추이를 그림 2에서 볼 수 있다. PVA 개발역사는 PVA 섬유 공업화에 가장 앞선 일본의 예에서 살펴볼 수 있다. 일본은 제2차 세계대전 후, Kuraray사가 1950년부터 공업화를 시작하였다. 일본에서는 1948년 PVA 섬유를 “Vinylon”이라고 호칭하였으며 미국에서는 후에 “Vinal”로 호칭하였다. PVA 섬유 제조방

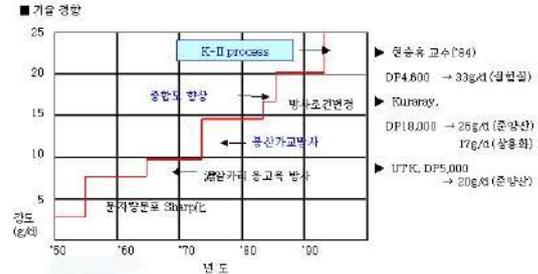


그림 2. PVA 섬유 기술개발 추이.

법에는 습식방사법 (wet spinning process), 건습식방사법 (dry jet wet spinning process), 그리고 이를 응용한 냉각 젤 방사법 (cooled gel spinning process), 화학가교 습식 방사법 (cross-linking wet spinning),³ 알칼리 방사법 등이 사용되고 있으나, 고강도 PVA 섬유제조에는 Kuraray사가 개발한 냉각 젤 방사법이 가장 효율적인 것으로 알려져 있다.⁴ 고강도 PVA와 관련하여 Kuraray사는 1968년경부터 연구를 시작하여 1976년에 강도 20 g/d를 얻었다. 특히 Kuraray사가 개발한 신공정 (K-II process)에 따라 PVA 섬유를 제조하면 가격 경쟁력이 우수한 스테이플형태의 섬유제조가 가능하다.

K-II process는 Kuraray사가 1998년에 투자한 환경친화적인 공법으로 기존과 다른 유기용매계의 용액을 저온 유기 용액에서 젤화시켜 각종 차별화된 PVA 섬유를 생산하는 새로운 공정기술이다.

또한, 일본 Toray사에서도 Allied사와 같이 글리세린을 용매로 사용하여 건습식법으로 젤방사에 관한 연구를 진행하였으나, 글리세린을 용매로 사용할 경우 생산성이 떨어지기 때문에 최종적으로는 DMSO를 용매로 사용하는 건습식방사법에 대한 연구에 집중하였다. 특히에 의하면 17.6 g/d의 강도가 얻어진 것으로 알려져 있다.⁵

이후 계속적인 PVA 고강도화를 위한 연구개발 결과 Kuraray사는 초고중합도의 경우에 강도 24 g/d 정도가 가능하여 아라미드 (aramid) 섬유와 같은 수준에 도달한 것으로 알려지고 있다 (표 2). 또한 교토대학의 玄 교수 등은⁶ DMSO/물의 비를 80/20으로 하여 중합도 4,600인 PVA 수지를 건습식방사하여 33 g/d의 고강도 섬유를 얻었다. 그 뒤에도 DMSO/물의 혼합용매를 이용한 PVA 젤화 및 젤방사에 관한 연구들이⁷⁻¹⁰ 이어지고 있으나, 용매혼합비에 대한 확실한 결론은 아직 내리기 어려운 실정이다. PVA 섬유는 이온강도와 탄성률이 각각 236,

표 2. 고강도 PVA 섬유 물성비교

	강도 (g/d)	탄성률 (g/d)	수평균 중합도	주요 기술
극한치	236	2,251		
野村등 (일본)	22	430	1,700	물, 붕산, 습식
玄등 (일본)	24	515	5,000	DMSO/물, 건습식
金元등 (일본)	13	600	7,700	고상공압펠름
功力등 (일본)	24	950	11,800	글리셀린, 건습식, zone연신
山浦등 (일본)	44	1,040	15,000	EG, 단단계 연신
류등 (한국)	25	680	23,500	비방사 직접비누화법

표 3. 고강력 PVA 섬유의 분자량과 물성 (특허기준)

PVA 중합도 (분자량)	기본 물성			기업
	강도(g/d)	신도(%)	탄성률(g/d)	
2,200,000	29.4	3.8		Toray
1,300,000	19.2333	4.5	546	Allied
1,200,000	26.3	3.8		Toray
12,000	21.9	4.0	628	Kuraray
6,600	22.8	4.0	574	Kuraray
4,600	32.0		550	Kyoto대
4,500	25.9	3.2	498	Unitika
3,400	21.8	4.0	563	Kuraray
3,200	21.2	4.4	375	Unitika
115,000	16.6	4.2	392	DSM
2,600	17.6	3.9	405	Toray
2,100	19.3	5.5	432	Toray
1,700	17.8	4.9	481	Kuraray

2,251 g/d인데 반하여 PVA 섬유의 물성 달성률은 아직까지 낮기 때문에 PVA 섬유의 강도와 탄성률의 향상 가능성은 충분할 것으로 예상할 수 있다. 현재, 기업, 대학 등에서 활발히 연구 개발되고 있지만 상용화된 특성은 제조방법에 따라서 다양하다. 강도는 일반적으로 16~26 g/d 정도이며 최고는 30 g/d까지 도달하였다. 탄성률은 400~560 g/d 정도가 대부분이지만 그 중에서도 600 g/d 이상인 것도 있다. PVA 섬유의 강도와 탄성률은 사용되는 수지의 분자량에 크게 의존하며, 지금까지 특허상에 나타난 물성을 정리해 보면 표 3과 같다. 최근 상품화된 Kevlar-149의 강도와 탄성률이 각각 19와 1,300 g/d이며 고강도 Kevlar의 경우 강도가 26 g/d 이상을 가진다. 따라서 고강도 PVA 섬유의 강도는 Kevlar와 같은 수준으로 상품화되고 있지만 탄성률은 Kevlar보다 다소 열세이기 때문에 탄성률 향상이 하나의 과제로 대두되고 있다.

화학가교 습식방사법은 처음에는 균일한 PVA 섬유를 제조하기 위한 방법으로^{11,12} 채용되었으나, 그 뒤에 고강력사를 제조하는 기술로 발전하기도 하였

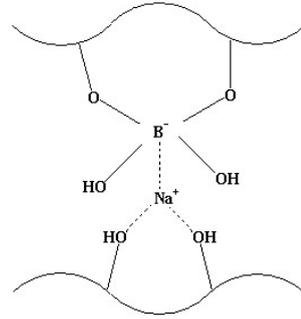


그림 3. 붕소 이온에 의한 PVA 가교결합 구조도.

다.¹³ 화학적 가교를 형성함으로써 섬유단면에서 표면과 중앙부분이 균일하게 응고하도록 하여 원형에 가까운 섬유를 형성할 수 있게 되며, 압출시 배향된 분자사슬의 배향완화가 끝나기 전에 가교반응이 진행되어 분자 엉킴 (molecular entanglement)이 적은 상태에서 배향과 결정화가 이루어 질 수 있으므로 고강도 PVA 섬유를 제조하는데 기여하게 된다. 그림 3에 PVA에 결합된 붕소 이온과 PVA에 킬레이트화된 나트륨 이온과의 가교결합 구조도를³ 나타내었다.

이상의 PVA 섬유 고강도화의 요소기술을 요약해 보면 다음과 같다.

- PVA 중합방식 변경에 의한 원료 PVA의 분자량 분포 균일화
- 진한 알칼리 및 붕산+알칼리에 의한 화학 가교 젤방사에 의한 균일 고화
- 유기 용매계 냉각 젤방사에 의한 균일 고화
- PVA 중합도 향상에 의한 비정구조의 치밀화와 결정간 tie chain 증가

이러한 고강도화 기술요소들을 기반으로 하여 확립된 기존의 여러 가지 PVA 섬유 방사기술들을 간단히 비교 정리하면 다음과 같다.

① 습식 방사법

15~20 wt% PVA 수용액을 황산나트륨 함유 응고액 중 방사→ 연신 → 습열처리 → 수세 → 건조 → 열연신공정을 통해 제조

▶ 불균일 응고에 의한 skin-core 구조 발생, 누에 고치 단면

② 건식 방사법

고농도 PVA 수용액 (저 draft 40 wt% 이상, 고 draft 28~40 wt%) 또는 DMSO 등 유기용매에 녹인 용액을 고온방사 → 공기중 탈용매

▶ 고농도이기 때문에 고배향 섬유제조 곤란

③ 알칼리 방사법

15~20 wt% PVA 수용액을 NaOH 등 강알칼리 함유 황산나트륨 함유 응고액 중 방사

→ PVA 젤화

▶PVA 중합도 3,000, 강도 18.2 g/d

▶강알칼리 사용으로 방사작업 위험, 알칼리 중화문제 존재

④ 붕소첨가 알칼리 방사법

B, Gu, Ti, Va + PVA complex 형성시켜 가교 젤화한 수용액을 NaOH를 이용한 황산나트륨 함유 응고액 중 방사 → 연신 → 습열처리 → 수세 → 건조 → 열연신공정을 통해 제조

▶시판섬유 강도 11.0 g/d, 방사조건 변경시 22.0 g/d까지 가능

⑤ 건습식법

Air gap : 수 mm-수십 cm

▶Kevlar와 같이 고중합도 PVA의 점도를 낮추기 위하여 방사원액 온도를 응고욕 온도보다 상당히 높여야 할 필요있음

▶응고제 : 메틸알코올, 에틸알코올, 아세톤, 벤젠

⑥ 젤 방사법

▶냉각시 젤화에 용이한 용매 사용:ethylene glycol, glycerin, diethylene glycol, triethylene glycol

⑦ 기타 방사법 : 상분리 방사법

▶시판섬유 강도 11.0 g/d, 방사조건 변경시 22.0 g/d까지 가능

한편, 지금까지 개발된 고강력 PVA 섬유개발기술을 PVA 입체규칙성 정도에 따라 회사별로 정리해 보면 다음과 같이 요약할 수 있다.

3.1 혼성배열 PVA를 이용한 섬유제조기술

① Kuraray¹⁴⁻¹⁶

· 고중합도 PVA를 여러 조건으로 방사하여 고강도 PVA 섬유를 얻음

· DMSO, 붕산/에틸렌글리콜, 물/티오시안소다 등을 용매로 이용하는 방법을 중점 연구

· 고가의 고강도 타입의 PVA를 시판 (멀티 필라멘트 타입 5501 : 11 g/d, FRC용 단섬유 타입인 RM182와 RM022 : 13 g/d)

· 연구실에서는 22 g/d 이상의 섬유를 개발 → 특허

② Unitika¹⁷⁻²⁰

· 붕산을 이용하는 제법으로 PVA를 방사하여 고강도 섬유 제조

· 고가의 고강도 타입의 PVA를 시판 (멀티 필라멘트 타입 HM1 : 12 g/d)

· 연구실에서는 26 g/d 이상의 섬유를 개발 → 특허

③ Toray

· 시판되는 제품은 없으나 Kuraray나 Unitica보다도 먼저 연구를 시작하여 다수 특허출원

· 글리세린을 용매로 이용한 젤방사법 : 30 g/d 이상의 초고강도 섬유를 얻음 → 특허

· DMSO를 용매로 이용한 건습식 방사법 : 18 g/d 이상의 초고강도 섬유를 얻음 → 특허

④ Allied

· 초고분자량 PVA를 글리세린 등에 용해시켜 젤 방사한 후 연신하는 방법으로 강도 17~19 g/d, 탄성률 440~550 g/d의 PVA 섬유를 얻음 → 특허

⑤ Starmicarbon

· PVA를 에틸렌글리콜에 용해시켜 메탄올중에 방사하여 연신하는 방법으로 강도 16 g/d, 탄성률 500 g/d의 PVA 섬유를 얻음 → 특허

⑥ Kyoto대 의용고분자연구소

· 물/DMSO 혼합용매계로 고분자량 PVA를 건습식 방사하여 강도 30 g/d, 탄성률 530 g/d의 PVA 섬유를 얻음 → 특허

⑦ Kyoto 공예 섬유대학

· 붕산을 이용한 가교 방사법으로 강도 20 g/d 이상의 PVA 섬유를 얻음

3.2 교대배열 PVA를 이용한 섬유제조기술

① Kuraray

· 폴리피발산비닐을 비누화하여 얻은 교대배열 다이애드기의 함량이 62% 이상 되는 초고분자량 PVA를 DMSO에 녹여 건습식 방사하여 강도 26 g/d, 탄성률 640 g/d 이상의 내열수성 초고강도 PVA 섬유를 얻음 → 특허

② Shinshu University, Kyoto University

· 폴리삼플루오르화 초산비닐을 비누화하여 얻은 교대배열 다이애드기의 함량이 57%인 초고분자량 PVA를 DMSO에 녹여 젤 방사하여 강도 2 GPa, 탄성률 32 GPa 이상의 초고강도 PVA 섬유를 얻음

③ Yeungnam University

· 폴리피발산 비닐의 비누화공정을 통하여 별도의 방사, 연신 및 열처리 공정없이 교대배열 다이애드기 함량 64% 및 수평균중합도 20,000 이상의 PVA를 피브릴화하여 강도 25 g/d, 탄성률 680 g/d 이상의 초고강도 PVA 마이크로피브릴 섬유를 얻음

4. 고강력 PVA 섬유의 용도전개

전세계 산업용 섬유시장의 급속한 성장 (표 4)이

표 4. 세계 산업용 섬유시장현황 (단위 : 만톤)

구분		'5년기준 소비량	2005년 예상량	연평균성장률(%)	
				'85~'95	'95~'05
제품별	Fabric	341 (36.6%)	410	2.6	1.9
	Nonwoven	250 (26.8%)	430	7.1	5.5
	Composit	149 (16.0%)	258	5.3	5.6
	기타	192 (20.6%)	271	4.0	3.5
지역별	America	334 (35.8%)	432	3.5	2.8
	Europe	266 (28.5%)	367	3.2	2.4
	Asia	270 (29.0%)	451	7.9	5.3
	기타지역 (중국)	62 (6.6%)	119	7.7	6.5
	(한국)	91	166	18.0	6.3
주요 용도별	Mobiltech	192	248	3.1	2.6
	Indutech	152	234	4.5	4.4
	Hometechn	144	226	5.3	4.6
	Medtech	118	165	5.3	3.4
	Buildtech	85	127	5.3	4.1
	Agrotech	74	102	3.0	3.3
	Clottech	65	82	2.5	2.5
	Packtech	42	66	4.3	4.5
	Geotech	25	57	9.7	8.6
	Sporttech	24	39	6.5	5.1
	Oekotech	17	31	6.6	6.2
	Protech	12	22	10.1	6.3
합계		932	1,369	4.4	3.9

예상되는 가운데 PVA 섬유도 산업용 섬유시장에서의 빠른 성장이 가능할 것으로 추정되고 있다. 이성과 같은 고성능, 고강도 산업용사 시장으로의 대체가 유망한 고강도 PVA 섬유는 종래의 나일론, 폴리에스터 등에 비해 기계적 강도, 내약품성, 내후성 등이 우수하여 로프, 타이어코드, 고무보강재 등의 산업용 섬유재료로서 적용 가능하며, 섬유의 고강도화에 따라 종래의 섬유강화 콘크리트 (FRC), 섬유강화 플라스틱 (FRP), 내구성 토목시트, 방수포 등으로 사용되고 있다. 또한, 산업용 고무보강재로서 폴리에스터와 나일론이 대부분 사용되고 있지만 이들 섬유는 열적 특성과 접착성이 낮은 단점이 있다. 반면에 PVA 섬유는 T_m 이 240 °C 이상으로 열특성이 매우 양호하며 -OH기에 의한 높은 접착성을 갖는다. 또한 PVA 섬유는 높은 융점, 경량화, 유연성 때문에 다양한 보강소재로서 사용이 가능하다. 이외에도 이러한 여러가지 우수한 특성으로 인하여 소비자 요구에 맞는 산업용 섬유로서 향후 다양한 용도 (그림 4)가 전개될 것인 바 그 용도의 범위는 탄소재보다 더욱 확대될 것으로 보인다. 섬유 시장에서 고성능 PVA로의 대체가 가능한 산업용 섬유는 자동차, 건축 관련한 용도 시

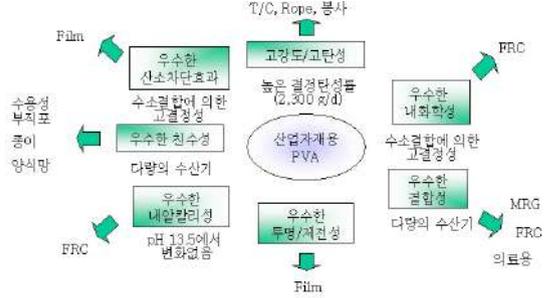


그림 4. PVA의 전개가능 용도.

표 5. 특성별 산업용섬유 용도

특성	용도
고강도, 저신도	로프, 연사, 재봉사
고강도, 접착성, 가공성	타이어 코드, 고무보강용, 범포, 호스, 벨트, roofing 재료
내후성, 보존성	한냉사 등 농업용 피복재
친수성	종이, 부직포, 해태양식망
내알칼리성, 접착성, 고강도	시멘트 보강재

장이 전체 73% 이상 점유하고 있으나, 그 성장세는 둔화되고 있으며, 농경, 포장용 시장이 그 뒤를 따르고 있다. 그러나, 토목, 스포츠, 우주항공 분야는 전체 산업용 섬유 시장에서의 점유율이 10% 내외로 규모는 크지 않으나, 가장 빠른 성장세를 유지하고 있어 향후 고성능 PVA 섬유의 집중적인 연구개발이 이루어질 것으로 예상된다.

또한, 현재 수준의 PVA로 전개 가능하거나, 현재 적용되고 있는 분야별 특성을 보면 표 5와 같다.

일본의 PVA 섬유의 산업용으로서의 용도별 사용 실적을 보면 표 6과 같다.

이상의 결과를 통해 알 수 있듯이 PVA 섬유는 아직까지 스테이플의 양이 지배적이거나, 향후 고기능성, 특히 고강력, 고탄성을 위한 보다 광범위한 섬유 부문에 적용키 위해서는 필라멘트 수요의 증가가 필연적이며, 일부 선진 업체 역시 고기능성 필라멘트 PVA 섬유 개발에 역점을 두고 있다.

한편, 고성능 고강도 PVA 섬유의 문제점으로서 PVA 섬유 특유의 성질인 흡습성, 내열수성 등이 지적되고 있다. PVA 섬유와 Kevlar 섬유는 고강도용 섬유 중에서 흡수율이 높은 섬유이다. 이러한 성질은 사용되는 용도에 따라서 문제점을 발생할 수 있다. 또한 PVA 섬유의 내열수성은 다소 열세이며 120 °C에서 경화 수축된다. 이와 같은 이유 때문에 FRC와 고무보강재로서 PVA 섬유는 다소 사용 제한이 예상

표 6. 일본의 PVA 섬유 사용량 (1998년 기준)

용도	필라멘트(톤/년)	스테인플(톤/년)	합계(비율)
벨트류	620	--	620(2)
망류	1,070	270	1,340(5)
기타해양류	20	2,010	2,030(8)
중포류	20	560	580(2)
봉사	210	860	1,070(4)
실내용	450	580	1,030(4)
호스류	1,410	280	1,690(7)
한냉포	--	730	730(3)
부직포	--	2,360	2,360(9)
제지용	--	8,100	8,100(31)
FRC	--	4,200	4,200(16)
기타	1,430	780	2,210(9)
합계	5,230	20,730	25,960(100)

되지만 제품의 기능이 약간 저하되어도 최종 제품 가격하락이 가능하면 PVA 섬유의 사용은 급격히 증가할 것이다. 호스로서는 Kuraray의 Kuralon 5501이라는 제품이 오일브레이크 호스로 사용되고 있으며 저팽창성, 내열성, 내브레이크유성, 내굴곡성 등이 우수하다고 평가되고 있다. 또한 Unitika의 호스용 PVA 섬유로서 HM1이 있으며 1,200 d/500 f로서 강도가 12 g/d를 가진다. PVA 섬유는 강도, 탄성률, 고무와의 접착성, 가격 등이 우수하기 때문에 래디얼 타이어의 카카스재와 벨트재로서 사용이 가능할 것으로 예상된다. 아라미드는 당초 타이어코드를 목적으로 개발되었지만 이러한 용도에서 보급속도가 느리다. 이는 Kevlar의 내피로성이 낮은 이유도 작용하지만 높은 가격 때문이다 (그림 5). 그러나 고강도 PVA 섬유는 범용 수지급의 원료를 사용하기 때문에 Kevlar보다 가격이 낮고 특성면에서도 타이어코드로서 비용 대 성능비가 매우 우수하다. 다만 PVA 섬유의 흡습성과 내습열성 면에서 문제점에 있지만 이점이 보완되면 가장 좋은 타이어코드 소재로서 사용이 가능할 것으로 기대된다. 벨트 보강재로서 PVA 섬유는 컨베이어벨트로 사용되고 있다. 비닐론 단독 혹은 나일론과 교직해서 사용되고 있다. 비닐론 단독의 경우는 저강력 컨베이어벨트만 사용되어 그 수요량이 확대에 제한이 있지만 섬유의 고강력, 고탄성률화가 계속 진행되면 사용 범위가 확대될 수 있다. 컨베이어벨트로서 PVA 섬유는 영구신장이 적고 탄성률이 높으며 열에 대한 안정성이 좋기 때문에 고무보강재로서 사용이 기대되고 있다. 그러나 내굴곡성, 내충격성, 내습열성 등이 약점으로 지적되고 있기 때문에 초고강도 PVA 섬유의 개발이 요

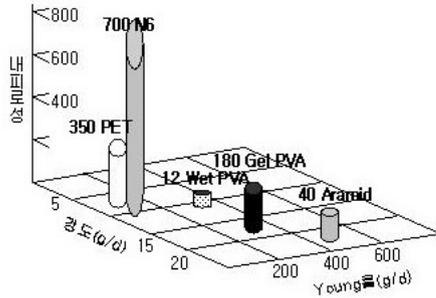


그림 5. PVA 섬유 경쟁소재와의 각종 물성 비교.

구되고 있다. 또한 예전부터 상당 부분 사용되고 있는 V-벨트, 펜벨트 및 타이핑벨트 등 전동용 벨트로서의 개척이 요구되고 있다. PVA 섬유는 고가인 Kevlar와 비교하여 비용대 성능비가 우수하기 때문에 고강도 및 고탄성률이 요구되는 제품에 다양하게 사용되고 있다. 이와 같은 고무보강용 PVA 필라멘트는 기타 산업용 자재로서 사용이 가능하다. 현재 국내에서는 FRC용으로 고성능 PVA 섬유가 부분적으로 사용되고 있지만, 향후 건강상 유해성이 있는 석면 대체소재 및 고무보강용으로서 PVA 섬유의 사용 잠재력은 매우 높다. 일본 PVA 섬유와 비교하여 cost performance가 높고 내열수성이 우수한 고강도 PVA 섬유 제조가 가능하면 새로운 산업용 소재로서 수요가 확대될 것이다. 현재는 산업용 고무보강재로서 폴리에스터와 나일론이 대부분 사용되고 있지만 이들 섬유는 열적 특성과 접착성이 낮은 단점이 있다. 반면에 PVA 섬유는 T_m 이 240 °C 이상으로 양호하며 분자내에 존재하는 하이드록실기 때문에 접착성이 매우 높아, 자동차 brake hose 보강재의 경우, 저압용은 나일론이 사용되며 고압용은 PVA 섬유가 사용되고 있다. 그러나 K-II process에 의해서 대량생산되어 cost performance가 향상된다면 PVA 섬유의 우수한 접착성과 내화화학적 특성에 의해 수요량은 더욱 증가할 것이며, 고무 보강용으로 특히 기대되는 분야는 tire 보강용 cord이다. 고강도 tire-cord는 아라미드 섬유가 대부분 사용되고 있다. 아라미드 섬유는 비중이 낮고 내부식성이 좋기 때문에 steel 대체용으로 사용되고 있지만 고분자의 가장 큰 장점인 유연성이 떨어지기 때문에 작업성과 승차감이 상당히 감소하는 단점이 있다. 반면에 PVA 섬유는 열적 성질, 강도, 탄성률 및 유연성이 좋기 때문에 고품질의 tire-cord용으로 기대를 모으고 있다.

또한, 세계적으로는 유럽각국의 석면 규제실시와

관계되어 1994년 1월부터 이태리가, 1997년 1월부터 프랑스가 석면의 사용을 금지하였다. 석면 사용 규제를 계기로 유럽에서 석면을 대체할 FRC용 PVA 섬유 사용이 증가하고 있으며, 이는 앞으로도 지속적으로 확대될 것이다. PVA 섬유의 우수한 내알칼리성으로 인하여 건축 내외장재인 콘크리트 및 석고 자재의 보강재로 많이 사용되고 있으며, 앞으로도 꾸준히 증가할 것으로 예상된다. 그 밖에 고강력과 취급 용이성, 자외선 저항성 등의 특성으로 인하여 어업용 안전망, 선박용 등의 로프 재료로서도 사용이 확대될 전망이다. 이처럼 고성능 PVA의 국내외적인 성장은 계속될 것으로 예상되나, 아직까지도 해결되지 않고 있는 내열수성 및 미흡한 내피로 특성에 따른 적용 용도의 한계성 및 기존 고성능 소재에 대한 고정관념 및 특성의 한계를 극복해야 할 과제는 많이 남아있다.

5. 맺음말

현재 고성능 섬유 시장은 아라미드가 주도하고 있고, 그 다음으로 탄소섬유가 뒤따르고 있으며 PBO, PBI, PI, 초고분자량 PE 섬유 등의 유기계 고성능 섬유와 알루미늄 섬유, SiC 섬유 등 무기계 섬유가 소량 시장에 공급되고 있다.

아라미드와 탄소섬유를 제외한 나머지 섬유의 양은 무시할 정도로 작지만 여전히 선진 섬유 강국에서는 새로운 고성능 섬유를 개발하기 위하여 노력을 경주하고 있다. 그 이유는 우주산업, 항공산업, 방위산업 등 특수한 분야의 경우에 사용되는 섬유는 비록 양이 많지 않더라도 특정 성능을 갖는 섬유가 반드시 필요한 경우가 많으며 이 경우에는 많은 연구비를 감수하더라도 개발할 필요성이 있기 때문이다. 예를 들어 항공기 내장재로 사용되는 섬유의 방염성을 극대화시키면 항공사고시 화염이 객실로 전파되는 시간을 연장할 수 있기 때문에 많은 인명을 살릴 수 있다. 항공기 가격에서 섬유고분자 재료의 비중은 매우 작으므로 성능만 우수하면 가격은 전혀 문제가 되지 않는다. 용도에 가장 적합한 성능을 갖는 하이테크 섬유 재료의 개발은 새로운 시장 창출과 함께 섬유제품의

부가가치를 극대화할 수 있는 가장 좋은 전략이다.

특히, 산업이 날로 고도화되고 복합화되는 시점에서 성능이 우수한 소재를 확보하는 것은 관련 산업분야에도 크게 중요하기 때문에 소재 분야에서는 여전히 새로운 고성능 소재를 찾아내기 위한 연구개발이 지속적으로 진행될 것이다. 이러한 관점에서 볼 때, 고강력 PVA 섬유는 하나의 새로운 대안이 될 수 있을 것이며, 제조기술의 효율화가 뒷받침된다면 그 비중은 크게 상승할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers*, Chapter 1, Maral Dekker, Inc., New York 1985.
2. T. Okaya, *Polyvinyl Alcohol-Developents*, C. A. Finch, Editor, Chapter 1, John Wiley & Sons Ltd., 1992.
3. H. Fujiwara, M. Shibayama, J. H. Chen, and S. Nomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1403 (1989).
4. 최수명, *섬유기술과 산업*, **6**, 83 (2002).
5. 田中宏佳, 鈴木三男, 上田富士夫, Japan Patent, 60-126312 (1985).
6. 玄丞然, *高分子加工*, **39**, 304 (1990).
7. M. Ohkura, T. Kanaya, and K. Kaji, *Polymer*, **33**, 3686 (1992).
8. W.-I. Cha, S.-H. Hyon, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 297 (1994).
9. K. Yamaura and R. Kumakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2872 (2000).
10. N. Takahashi, T. Kanaya, K. Nishida, and K. Kaji, *Polymer*, **44**, 4075 (2003).
11. M. Arakawa, *Sen-i Gakkaishi*, **16**, 849 (1960).
12. Japan Patent, 34-2061 (1959).
13. T. Ashikaga, US Patent, 3,660,556 (1969).
14. Japan Patent, 37-14422 (1962).
15. Japan Patent, 46-11457 (1971).
16. Japan Patent, 47-50337 (1972).
17. Japan Patent, 47-28220 (1971).
18. Japan Patent, 47-40894 (1972).
19. Japan Patent, 48-32623 (1973).
20. Japan Patent, 62-149909 (1987).