

# 산업용 PVA섬유의 제조와 응용

손 태 원

영남대학교 섬유패션학부

## 가. 개요

### 1) PVA섬유 발견

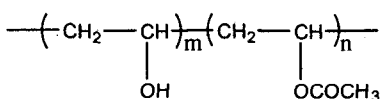
Polyvinyl alcohol(PVA)은 Vinyl alcohol의 중합에 의해서 제조되는 고분자이다. PVA는 Vinyl alcohol monomer의 불안정성 때문에 비슷한 구조를 가지는 Vinyl acetate의 변형과 같은 간접적인 방법에 의해서 제조되는 화합물이다.

Vinyl acetate는 1912년 F. Klatte에 의해서 발견되었으며, 1924년 W. O. Herrmann과 H. Haehnel는 Polyvinyl acetate를 알칼리화합물로 검화하여 고분자 물질을 제조하였다. 초기에 PVA는 독일을 비롯하여 미국, 프랑스 및 영국에서 제조되었으며 개발 초기에는 호제 및 유화제로서 대부분이 사용되었다.

1931년, Herrmann은 습식 및 건식법을 이용하여 PVA섬유를 개발하였으며 물리/화학적 후처리에 의해서 직물용 PVA섬유를 개발하였다. 그러나 PVA섬유의 내열수성 문제 때문에 의류용보다는 수술용 섬유에 한정되었다. 그리고 비슷한 시기에 생산성이 높은 PET(1930년)와 Nylon(1938년)이 개발됨으로써 PVA섬유 개발에 대한 연구는 다소 약해졌다.

### 2) PVA특성

PVA(Polyvinyl alcohol)는 다음과 같은 화학구조를 가지고 있는 Polymer로서 일반적으로 초산비닐 monomer를 라디칼 중합하여 알칼리 검화하여 제조된다. 앞에서 정의된 검화도(Degree of Saponification, DS)는 PVA 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 검화도가 높은 경우 분자간의 수소결합이 강하여 융점이 높고 물에 용해되기 어렵다.



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

일반적으로 고강도용 PVA섬유 제조에 사용되는 PVA의 검화도는 99.0 mol% 이상이고 이러한 고강도 PVA섬유는 끓은 물에도 용해되지 않는다. 반면에 검화도가 88.0~98.0mol% PVA를 사용하면 수용 가능 온도가 5~95℃인 수용성 PVA섬유가 만들어진다. 또한 초산비닐은 여러 종류의 monomer와 공중합이 가능하며 이것을 검화할 경우에 보다 여러 종류의 PVA계 화합물을 얻을 수 있다. 그러나 PVA 분자구조 내에 여러 종류 결합이 존재하면 분자간 수소결합이 약해지므로 산업용 고강도 PVA섬유를 목표로 할 경우 공중합 PVA는 일반적으로 사용되지 않는 것이 효과적이다.

산업적으로 유용한 PVA 중합도(Degree of Polymerization, DP)는 1,500~2,000정도이다. PVA는 라디칼 중합시 초산비닐의 성장 말단이 매우 활성이 강하기 때문에 고중합도 PVA를 얻는 것은 일반적으로 곤란하지만, 최근에 라디칼 중합을 사용하여 고중합도 PVA를 얻을 수 있는 에멀전 중합법이 개발되었다. 일본에서는 이와 같은 제조방법에 의해서 일반적인 중합물보다 10 배정도 높은 DP 18,000의 PVA를 얻는 데 성공하였다. 이와 같은 초중합도 PVA를 사용할 경우 아라미드 섬유 일종인 Kevlar의 강도와 같은 2.9 GPa(24g/d)의 고강도 PVA 섬유를 제조할 수 있다.

### 3) PVA섬유 개발 및 공업화

일본에서 직물용 PVA섬유개발에 대한 연구는 1938년에 시작되어 1939년에 교토대학의 Sakurada가 물에 녹지 않는 PVA섬유를 개발하였다. 그는 PVA수용액을 황산나트륨수용액에서 습식방사하여 PVA섬유를 제조하였다. 그 후 적당한 열처리와 Formalization을 이용하여 끓은 물에서도 녹지 않는 PVA섬유를 제조하였다. PVA섬유를 제조하기 위한 설비가 1942년에 교토대학에 설치되었으며 정부지원 연구소가 조직되었지만 2차 세계대전 때문에 실험실 규모의 기초시험만 진행 되게 되었다.

전쟁 후, Kuraray사는 Pilot plant를 재가동하였으며, 일관생산체제를 위해서 PVA섬유 및 원료 생산설비를 건설하여 1950년부터 공업화를 시작하였다. 일본에서는 1948년 PVA섬유를 “Vinylon”이라고 호칭하였으며 미국에서는 후에 “Vinal”로 호칭하였다. 또한 일본에서 PVA원료를 “Poval”이라고 명명하였다.

## 나. PVA섬유 제조공정 및 방법

### 1) PVA섬유 제조 공정

PVA섬유 제조방법은 건식법, 습식법 및 두 방법을 혼합 사용한 건습식법 등이 사용되고 있다. 지금까지 PVA섬유는 습식법에 의해서 대부분 제조되고 있지만, 최근 산업용 소재에서 요구되는 높은 강도와 탄성모듈러스를 가지는 섬유를 제조하기 위해서 건습식법에 대한 연구/개발이 활발히 진행되고 있다. 고강도 PVA섬유의 제조에 효과적인 건습식법의 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

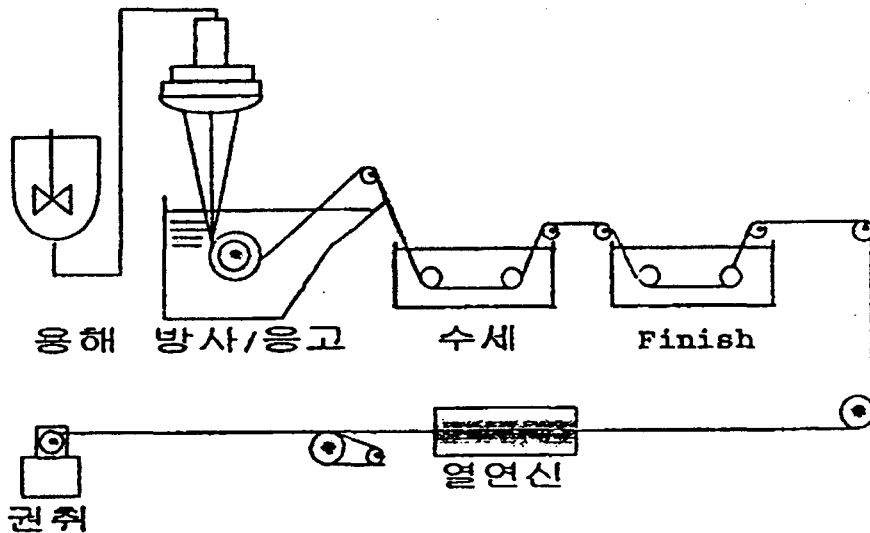


Fig. 1 PVA섬유 제조공정

Fig. 1에서 용해공정은 PVA와 용매를 혼합하여 Homogeneous PVA solution을 제조하는 단계로서 PVA는 최종 섬유의 사용 용도에 따라서 중합도와 검화도를 선택 사용된다. 용매로서는 물, 유기용매 및 물/유기용매의 혼합용매가 사용 가능하다. 최근에 일본 교토대학에서 물/DMSO의 혼합용매를 사용하여 30g/d이상 고강도 PVA섬유를 제조하는데 성공하였다.

방사 방법으로는 일반적으로 앞에서 언급한 3가지 방법 중 습식법이 대부분 사용되고 있다. 한편, 1980년 중반부터 고강도 PVA섬유제조에 많이 이용되는 건습식법에서는 노즐과 응고배스 사이에 적당한 공간 (Air-gap)을 위치하여 열연신 공정에서 높은 배율의 연신을 가능하게 하였다. 이러한 고

배율 열연신은 섬유 배향도와 치밀도를 높게 하여 고강도/고탄성을 PVA 섬유제조를 가능하게 한다. 응고 Bath의 용매로 사용 가능한 물질은 Dope에 사용한 용매에 따라서 알칼리수용액, 아세톤, 메탄올 및 에탄올 등이 있지만, DMSO(Dimethyl sulfoxide)를 용매로 사용하는 건습식법에서는 메탄올이 가장 효과적이다. 마지막으로 열연신 공정은 매우 중요한 공정으로서 고강도용 PVA섬유의 열연신 배율은 15배 이상이 요구되며 이러한 높은 배율의 열연신을 통하여 강도/탄성모듈러스를 향상시키는 것이 가능하고, 동시에 PVA섬유의 본질적인 단점인 내열수성을 향상시킬 수 있다.

## 2) PVA섬유 제조방법

### (1) 봉산가교방식에 의한 수계습식방사

이 방식은 PVA-봉산 에스테르가 산성 조건에서 한쪽에스테르로 존재하지만 알칼리성 조건에서는 양쪽에스테르로 존재하는 현상을 이용하는 제조방법이다. 종래의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 수용액에 의한 탈수응고법은 Skin-core 구조가 형성되어 섬유단면이 불균일하게 되므로 충분한 연신이 불가능하여 강도가 낮았다. 반면에, 봉산가교방식에 의한 수계습식방사법은 PVA와 봉산의 한쪽에스테르가 알칼리성으로 됨과 동시에 양쪽에스테르로 화학반응을 하여 화학가교된 Gel이 된다. 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 가능하다.

이와 관련하여 일본에서 규모가 가장 큰 PVA섬유 제조회사인 Kuraray는 1968년경부터 연구를 시작하여 1971년부터 특허를 공고하였다. 그 결과 탈수응고법이나 진한알칼리법과 비교하여 성능, 공정안정성 및 Cost performance가 현저히 우수한 제조기술을 확립하여 1973년부터 강도 14g/d의 PVA섬유를 공업화하였다. 그후, 방사조건을 계속 연구하여 화학가교 Gel화 속도를 빨리 하는 방법으로 강도가 향상된 강도 17.8g/d를 얻었다. 그 후에는 PVA 중합도를 향상시키는 방법으로 1976년에 강도 20g/d를 얻었다.

더욱이 京都工藝大學 大阪城南女子短期大學에서도, 1975년경에 PVA봉산가교에 의한 수계습식방사에 따른 고강도 PVA섬유제조를 검토하였다. 봉산 함유 PVA 수용액이 노즐을 통과하여 알칼리성 응고 Bath에 추출되어진 직후에 있어서 노즐 구멍 통과시 Shear에 의해서 배향된 PVA 분자사슬이 아직 배향 완화가 완료되기 전에 알칼리가 침투하여 가교반응이 진행되고 위

상기하학적으로, 영킴이 적은 구조가 연신 단계까지 기억되어진다. 따라서, 유연한 분자 배향·결정화가 가능하게 되어서 종래의 비가교방사법보다 높은 강도의 PVA섬유를 얻는 것이 가능하였다. 또한 이런 봉산가교방식에 따른 수계습식방사법은 상기와 같이 고강도 PVA섬유를 제조하기 위해서 이용됨과 동시에 PVA계 중공사막 방사와 PVA계 난연성 섬유 방사에도 이용된다.

## (2) 건습식방식에 따른 Gel 방사법

초고분자량 PE를 이용하여 30g/d이상의 초고강도를 달성한 Gel방사법은 굴곡성 고분자의 고강도 섬유 연구에 큰 변화를 가져왔고, 분자간 상호 작용이 PE보다 현격히 크고, 내열성, 내Creep성, 친수성에 좋은 PVA섬유에서도 활발히 연구가 진행되었다. 그 결과 많은 연구 사례가 보고되고 다수의 특허가 출원되었다.

초고분자량 PE의 Gel 방사를 활발히 연구/개발한 Allied사는 PVA섬유에도 이 방법을 적용하였다. 간단히 설명하면 저온/장시간의 광중합법으로 제조된 고분자량 PVA를 Glycerin에 용해하여 Glycerin과 상용하지 않는 낮은 온도의 용기에 추출하여 Gel화 한다. 계속해서 Glycerin과 상용하는 추출 Bath에서 Glycerin을 추출하여 건조 및 연신하여 고강도 PVA섬유를 얻는 특허를 출원하여 1984년에 공개하였다 이 방법은 PE와 같이 완전한 Gel fiber로서 추출하는 것이 특징이고 공업적인 면에서는 고분자량 PVA가 고가이고 Gel화 bath와 추출 bath와의 분리가 곤란한 이유로 공업화 되지 못하였다.

일본 Toray사에서도 Allied사와 같이 Glycerin을 용매로 사용하여 건습식법으로 Gel방사를 연구하였지만 Glycerin을 용매로 사용할 경우 생산성이 약하기 때문에 최종적으로는 DMSO를 용매로 사용하는 건습식방사법에 대한 연구에 집중하였다. 특허에 의하면 17.6g/d의 강도가 얻어졌다.

Kuraray는 PVA의 냉각 방사 가능한 용매로서 Glycerin, EG, DMSO 단독, 혹은 DMSO/물의 혼합용매를 검토하였다. 응용전개성과 용매 회수성 등의 문제점을 고려하여 DMSO 단독용매를 선택하였다. 중합도면에서는 앞에서 언급한 바와 같이 공업화에 유리한 저온 Emulsion 중합법을 개발하고 현재 DP 1,500~2,000보다 한층 높은 DP 18,000 초고중합도의 PVA를 얻었다. 중합도와 용매에 따라서 최적조건이 다르지만 각각을 Batch로 적용하면 PVA섬유의 강도는 PVA 중합도가 증가하면 커진다. 섬유의 강도는 중합도에 정비례하고 초고중합도의 경우에 강도 24g/d정도가 가능하여 Aramid 섬유와 같은 수준에 달한다.

또한 용매에 따른 Glycerin계나 DMSO계와의 차이는 거의 없다. 일본의 2

대 PVA섬유 제조회사인 Unitika에서도 DMSO/물 혼합 용매계, DMSO단독계에서 특히 큰 Denier의 PVA섬유를 주로 건습식방사법에 의해서 개발하여 실용화 수준까지 근접하였다. Batch scale로 중합도 5,000의 PVA를 이용하여 245d/30f의 Multi-filament에서 강도 20g/d, 중합도 4,000의 PVA에서 1,500d/150f의 Multi-filament에서 강도 16.5g/d를 달성하였다. 교토대학의 현 교수 등은 DMSO/물의 비를 80/20으로 하여 중합도 4,600 PVA를 건습식방사하여 33g/d의 고강도 섬유를 얻었다.

### (3) 용제 습식 냉각 Gel 방사법

전항의 건습식방사는 Nozzle이 공기층에 접하여 있기 때문에 응고욕과의 단열성이 우수하여 냉각 Gel 방사에 우수한 반면, 공기층에서 응고되지 않기 때문에 교착하기 쉬우며, Nozzle의 구멍 Pitch를 좁게하지 못하여 생산성이 다소 떨어진다. 이런 점을 피하기 위해서 나중에 기술하는 바와 같이 Kuraray는 냉각 Gel 방사법을 선택하여 건습식방사법으로는 불가능한 높은 Cost performance의 Staple도 제조 가능하다.

또한 성능면에서도 고강도화가 가능하여 Gel 방사의 적용 범위가 한층 더 확대될 것으로 기대된다.

## 다. 고강도 PVA 섬유

### 1) 개요

PVA섬유는 범용합성섬유중에서 강도와 탄성률이 가장 높고 내후성, 내열성, 내약품성 등도 우수하기 때문에 산업용 소재로서 사용이 집중되고 있다. 일반적으로 PVA섬유는 Staple과 Filament로 크게 구분된다. PVA섬유의 강도는 6~12 g/d로서 범용섬유중에서 가장 높으며 앞에서 언급한 바와 같이 FRC용으로서 인장강도가 18 g/d이상인 제품도 생산되고 있다.

PVA섬유는 이론강도와 탄성률이 각각 236g/d, 2,251g/d인데 반하여 PVA섬유의 물성 달성율은 아직까지 낮다. 역으로 말하자면 PVA섬유의 고강도, 고탄성률의 가능성은 아직 남아 있다는 것을 의미한다. 현재 기업, 대학 등에서 활발히 연구/개발되고 있지만 상용화된 특성은 제조방법에 따라서 다양하다. 강도는 일반적으로 16~26g/d정도이며 최고는 30g/d까지 도달하였다. 탄성률은 400~500g/d 정도가 대부분이지만 그 중에서도 600g/d이상인 것도 있다. 최근 상품화된 Kevlar-149의 강도와 탄성률이 각각 19g/d와 1,300g/d이

며, 고강도 Kevlar의 경우 강도가 26 g/d 이상을 가진다. 따라서 고강도 PVA 섬유는 Kevlar와 같은 수준으로 상품화되고 있지만 탄성률은 Kevlar보다 다소 열세이다. 앞으로는 탄성률 향상이 하나의 과제가 된다는 것을 예상할 수 있다.

한편, 화학적 특성으로서 내열성, 내구성, 내약품성 등이 우수하지만 특히 내열성이 우수하다. PVA섬유의 용점과 연화점은 각각 240~250℃와 220~230℃이다. 그러나 폴리에스테르(용점 255~260℃, 연화점 238~240℃)와 나일론 66(용점 250~260℃, 연화점 230~235℃)에 비하여 다소 열세이다. 또한, PVA섬유는 180℃ 부근에서 강도저하가 현저하므로 그 이하의 온도에서 사용이 요구된다. 그리고 PVA섬유의 가장 큰 단점인 내열수성면을 살펴보면 100℃의 끓은 물에서는 견디지만 120℃에서는 연화수축되는 특성을 가지고 있다.

산업소재로서 PVA섬유의 중요한 특징은 우수한 접착성이다. PVA섬유는 -OH group을 가지고 있으며 표면은  $\text{II} \text{II}$  구조로 구성되어 있다. 수경성(水硬性) 물질로서 화학적, 물리적으로 우수한 접착성을 가지므로 시멘트, 콘크리트 보강소재(FRC)로서 적당하다. FRC 용도의 경우 내알칼리성이 높게 요구되는데 이런 점에서 PVA섬유는 우수한 특성을 가지고 있다.

## 2) 국내외 기술동향

세계적으로 PVA섬유는 일본에서 대부분 생산되고 있으며, 특히 Kuraray와 Unitika에서 연구개발이 활발히 진행되고 있다. FRC용 PVA섬유개발동향을 살펴보면 다음과 같다.

### (1) Kuraray

Kuraray는 최대 PVA섬유생산회사로서 초고강도 PVA섬유의 연구개발에 대해서도 가장 적극적이다. 고강도, 고탄성률화 기술로서 독특한 기술인 “용제습식냉각 Gel방사법(K-II process)”을 개발하여 과거에 Filament사만이 가지는 고강도 PVA섬유를 대량으로 생산하고 있다. 이러한 K-II process의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

#### ● K-II process 개발

Kuraray는 중합도 18,000 PVA를 K-II process에 의해서 섬유를 제조하

였으며, Aramid 섬유에 상응할 정도의 강도 2.9GPa의 고강도 PVA filament를 Batch scale로 제조하였다. 계속하여 상업적으로 생산 가능한 중합도의 PVA를 원료로 하여 K-II process를 적용하였다. 이와 같은 방사법에 의해서 높은 물성의 PVA섬유가 제조되었으며 고기능화로 시장을 확대하여 높은 Cost performance를 가지는 섬유가 개발되었다.

### ● K-II process의 기술적 내용

K-II process의 기본은 전에 기술한 바와 같이 용제냉각 Gel방사법의 특징을 가지며 동시에 고기능성 섬유를 낮은 Cost로 생산하는 것이다. 용제냉각 Gel 방사는 원액용매로서 DMSO, 응고배스 용매로서 MeOH를 사용하여 PVA/DMSO용액을 저온의 메탄올 응고 Batch에 추출하여 급속히 냉각 Gel화시켜서 균일화하는 것이 특징이다. 원액용매로 유기용매를 사용하는 것은 아크릴 섬유 등에서 널리 사용되고 있지만, 고화·추출용매로서 휘발성이 높은 유기용매를 사용하고, 물을 완전히 사용하지 않는 유기용제방사는 세계 최초의 독특한 섬유 제조공정이다. 또한 K-II process는 원액용매인 DMSO와 고화/추출용매인 메탄올을 증류분리로 회수하는 Crossed system이 사용된 환경 친화적 공정이다.

냉각 Gel 방사법은 높은 온도의 방사원액을 Nozzle로부터 추출하여 저온 응고욕에 갑자기 냉각시켜 Gel화시키는 것을 기본으로 한다. 따라서 원액과 응고욕 사이의 단열이 극히 중요하다. 종래의 건습식방사에서는 원액과 고화욕과의 사이에 단열이 좋은 공기층이 있기 때문에 가능하였다. 역으로 말하면 그렇기 때문에 방사방법으로서 건습식법이 사용되는 것으로 알려졌지만, 공기층은 응고가 진행될 때 섬유간 교착이 발생하기 쉬우며, 노즐이 구멍 Pitch가 넓다는 단점이 있다. 공업화를 고려하면 생산성 향상이 없는 것이 큰 단점이다. 건습식방사법이 실제적으로 사용되고 있는 경우는 초고강도 PE섬유, Aramid 섬유, 각종 중공섬유막 등의 고가 섬유와 고기능섬유에서 Filament 용도에만 한정되어 진다. 그러므로 Cost down이 불가능하였다.

Kuraray는 냉각 Gel방사를 습식 방사하는 단열습식방사법을 개발하였다. 본법의 채택에 따라서 노즐로부터 추출되어지는 원액은 저온의 고화욕에 의해 직접 Gel화하여 교착이 발생하지 않고 노즐 구멍의 피치를 적게 하는 것이 가능하다. 결과적으로 Multi-filament 방사가 가능하여 Cost performance를 향상시킬 수 있었다. 또한 종래에는 고기능화가 불가능한 시판용 Polymer를 Gel방사법을 사용하여 종래에는 얻어지지 못했던 고기능성 섬유



를 제조하게 되었다. 예를 들면, 후에 설명되는 상온에서 용해되는 PVA를 이용하여 섬유를 제조한 것이다. K-II process를 이용한 고기능화의 특수한 예는 수용성 섬유이다. 종래의 수계방사에서는 교착 등의 이유 때문에 제조 곤란한 상온 수용성 type도 냉각 Gel방사의 K-II process를 이용하여 섬유 제조가 가능하였고, 더욱이 제조공정에 있어서 물을 완전히 사용하지 않기 때문에 교착을 무시한 제조가 가능하였다. 수용성 이외의 기능성 섬유에 대해서는 다음에 기술하였다.

## (2) Unitika

Unitika는 세계에서 두 번째 PVA섬유 생산업체이다. 현재 Unitika는 판월(坂越)공장에서 PVA섬유를 생산하고 있으며 FRC용 이외의 단섬유는 83년부터 Kuraray에 위탁생산하고 있다. 생산능력은 Filament가 2,000톤/년, FRC용 chopped섬유가 4,200톤/년으로서 합계 6,200톤정도이며 Kuraray에 위탁생산하는 Staple이 연간 4,000톤 정도로서 연간 총판매량 10,000톤이며 그중 수출이 5,400톤(98년) 정도를 차지한다. Unitika는 FRC용 PVA섬유의 상표로서 일본내에서 Unitika vinylon, 해외에서 Melwlon이라는 다른 상표로 판매가 되고 있으며 형태는 다음 Table 1과 같다.

Table 1. FRC용 PVA섬유 용도

	Type		섬도(d)	길이(mm)	용도
Chop섬유	AA	단섬유	1.6, 2.4, 6.0	4, 6	Slate 및 Board
	AA-X		1.6	6	
	FA		1.0, 2.0, 3.0	3~20	
	AB	집속형	1,200, 1,800, 2,250	4, 6, 10, 15, 24	섬유강화 Premix 및 경량·특수 콘크리트
	MF	Filament	250, 500	15, 24	
	ABI	집속형	1,800	24	
메쉬	Trineo		1,800, 3,600	폭 100cm	토목건축, 충격 및 굴곡강도향상용
	Bineo		530	폭 100cm	

Table 1에서와 같이 FRC용 PVA섬유는 Chop섬유와 메쉬로 구분되며 섬도는 1.0~6.0d, 길이 3~20mm인 것이 있다. 집속형 AB Type은 수백개의 단섬유를 집속한 것으로서 점도가 높은 몰타르에서 우수한 분산성을 가지며

시멘트제품의 강도향상에 기여한다. FRC용으로서 AA·CA·AB등이 있으며 강도는 10g/d이상을 가진다. AA Type은 강도 14.1g/d, 탄성률 316g/d이고 CA Type은 강도 12.0g/d, 탄성률 256g/d를 가진다.

### (3) 일본의 국가의 PVA섬유 제조현황

일본 외에 PVA섬유는 북한과 중국에서 개발되어지고 있다. 북한의 경우, 시험설비가 1953년에 설치되었으며, 1961년에 교토대학에서 PVA섬유에 대한 연구를 했던 이승기박사에 의해서 공업화 설비가 세워졌다. 1970년에는 PVA staple 섬유가 습식방사에 의해서 연간 20,000~30,000톤정도가 생산되었으며 1980년 생산량은 50,000톤으로 보고되었으며 생산되는 섬유의 대부분은 의류용으로 사용된다.

중국의 경우 1965년 Kuraray로부터 기술을 이전하여 Peking에 습식방사의 PVA섬유 설비를 설치하였으며 PVA원료 생산장치를 설치하였다. 그 결과 1982년경에는 연간 104,000톤 정도를 생산하였다. 특히 의류용에서 Polyester의 우수한 물성 때문에 감소량은 더욱 커지게 되었다. 따라서 중국의 PVA 산업은 섬유분야에서 Vinyl acetate나 다른 유도화합물 산업으로 변경되었으며 1996년에는 연간 46,000톤으로 50%이상 감소하였다. 최근에는 혁신적인 제조방법에 고강도 및 고탄성률화가 가능하게 되어 다음과 같은 산업분야에서 대부분이 사용되고 있다.

- 콘크리트보강재 : 시멘트판, 배수파이프, 기타 등등
- 이상적인 유리섬유 대체용
- 실내장식재
- 고강력 첨단소재 : 타이어코드, 낚시그물, 로프, 안정망, 켄베이어 벨트등
- 고강력 포장재

최근에 이와 같은 고강력 PVA섬유는 연간 약 15,000톤을 생산되어 7,000톤은 수출되어지고 있다. 또한 China National Chemical Fiber사와 Export가 중국에서 수출과 관련된 업무를 주도하고 있다.

### 3) 경제적 가치

고강도 PVA섬유는 최근 중국에서 생산하기 시작하였지만 일본에 독점적

으로 생산되고 있다. 특히 Kuraray와 Unitika에서 대부분을 생산하고 있다. Kuraray의 생산량은 정확하지는 않지만 Filament 7,000~8,000톤/년, FRC용 chopped 섬유를 포함한 Staple 30,000~40,000톤/년으로 추정되고 있으며 98년에는 7,000톤/년 능력의 K-II 공장을 설립하였다. Kuralon K-II의 경우 2000년까지 18,000톤/년 능력의 새로운 공장을 설립하여 총 생산능력이 25,000톤/년으로 확장할 예정이다.

시멘트·콘크리트 보강재로서 다양한 섬유가 사용되고 있으며 각종 단섬유의 가격과 수요량을 보면 다음 Table 2와 같다. 표에서 보는 것과 같이 아직까지 가장 많이 소비되는 것은 석면이다. 과거에 석면 수입량은 30만톤이 넘었지만 98년에는 12만톤으로 축소되었으며 12만톤 중에서 9만~10만톤정도가 슬레이트판과 시멘트제품 등 건축용 자재로서 사용되고 있다.

최근에는 석면의 유해성이 지적되면서 새로운 대체섬유가 요구되고 있지만 석면의 Cost performance를 능가하는 것이 없기 때문에 현재까지 가장 많이 사용된다. Steel 섬유가 5,000톤정도 사용되고 있지만 비중이 합성섬유의 6배정도되기 때문에 비교가 곤란하다.

FRC용 PVA섬유의 일본내 수요량은 4,200톤/년으로서 석면대체용 유기섬유로서는 가장 많다. 대부분이 슬레이트판과 Premix 제품으로서 이용되고 있다. 가격은 석면보다 높지만 석면보다 혼합비율이기 때문에 제품당 섬유 단가는 더 저렴하다.

Table 2. FRC용 단섬유 가격 및 수용량

섬유	단가 (엔/kg)	일본내 수요량 (톤, 98년)	비중
석면	500~100	90,000~10,000	2.6~2.9
Steeltjadb	200~250	5,000	7.8
PP	300~350	500	0.9
고강도 아크릴섬유	400~450	400	1.2
고강도 PVA섬유	450~500	4,200	1.3
폴리노직섬유	650~700	350	1.5
내알칼리유리섬유	600~650	2,000	2.5
아라미드섬유	2,500~3,000	~10	1.4
PitchrP 카본섬유	2,000~2,500	수십	1.6
PAN계 탄소섬유	3,000~4,000	~10	1.9

그러나 석면이외의 보강용 소재는 첨가제가 증가되기 때문에 최종 제품의 Cost 상승은 피할 수 없다. FRC용으로 각종 섬유가 전개되고 있지만 여러 가지 특성에 맞게 사용되고 있다. 물론, 한 용도에 있어서 몇 개 섬유가 결합되는 경우가 있으며 PVA섬유의 경우 아크릴 섬유와 결합하고 있다. 양자를 비교하면 강도, 탄성률은 PVA섬유가 좋지만 내열수성은 아크릴 섬유가 좋다. 실제적으로 자연양생에서는 PVA섬유가 사용가능하지만 Autoclave 양생에서는 아직까지 충분한 내열수성을 갖지 못하고 있다.

#### 4) 향후 전망

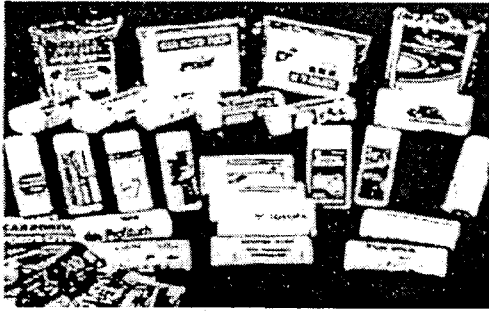
일본의 PVA섬유 수출 현황은 다음과 같다. 수출량은 1993년의 7,522톤, 1998년 12,753톤으로서 5년간 5,000톤 이상 증가하였다. 1999년 1~6월 누계가 7,104톤, 전년대비 7%의 증가를 보인다. 수출량은 1994년에 약 2,500톤, 1997년에 1,700톤으로 단계적으로 증가하고 있다.

이러한 이유는 유럽각국의 석면 규제실시와 관계되고 1994년 1월부터 이태리가 1997년 1월부터 프랑스가 석면의 사용을 전면 사용 금지하였다. 규제가 실시되기 전보다 수요가 급격히 증가한다. 규제를 계기로 2,000~3,000톤으로 수요가 증가하였다. 수출되어지는 대부분은 FRC용이고 수출의 대부분인 전체의 90%이상이 유럽에 한정된다. 그 중에서 프랑스와 이태리가 40%를 차지한다. 1998~1999년의 국가별 수출량에 주목할 점이 있다. 유럽에서는 폴란드와 덴마크 수출이 급격히 증가하고 있는데, 1999년 1~6월 사이에 거의 1998년 실적을 대폭 상회한다. 유럽은 수출 선이 다양해지고 있다. 수요가 100%이상 증가한 국가도 있다. 그러나 이후에는 Asbestos의 사용을 전면 금지하는 국가가 증가할 것으로 예상되므로 수용도 증가할 것으로 예상된다. 유럽 다음으로 주목되어지는 지역은 중남미(멕시코 포함)이다. 멕시코에는 1998년에 284톤을 수출하고 1999년 전반기에 196톤으로 전년과 비교하여 4배정도 증가하였다. 콜롬비아는 1997년 40톤, 1998년 50톤, 1999년 전반기 57톤으로 전년과 비교하여 3.7배 증가하였다. 아르헨티나는 1998년 29톤, 1999년 전반기 48톤으로 전년 대비 72%가 증가한다. 더욱이 지금까지 거의 수출이 안되었던 페루가 1999년 전반기에 62톤을 수입하였다.

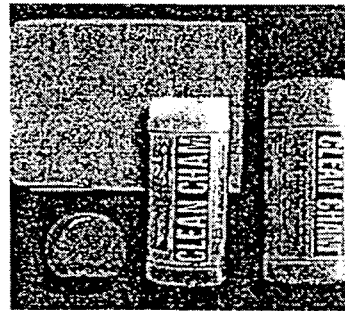
이들 중남미 국가에서의 수출은 유럽에 비하여 상당히 적지만 1997년 69톤, 1998년 284톤, 1999년 전반기 167톤(전년 같은 기간과 비교하여 92% 증가)으로 급속히 증가하고 있다. 중남미에서는 유럽 건축자재 제조업자들이 진출하고 있어 이들이 석면대체를 진행하고 있다.

## 라. PVA의 산업적 응용

### 1) 의류용 섬유



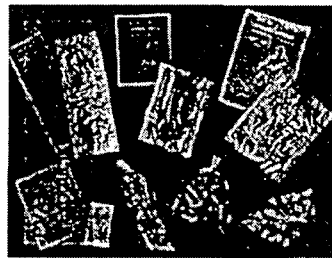
( 상용화된 자동차용 PVA직물 )



( 상용화된 PVA타올 )

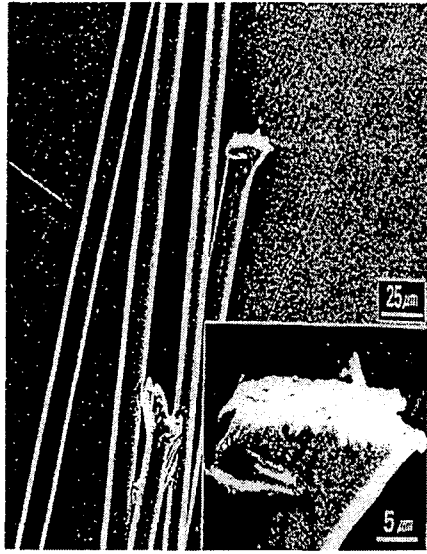
### 2) 고탄성률 및 고강력 섬유

- 콘크리트 보강재료인 발암성 석면재료나 철근 대체용 물질
- 타이어 코드용 섬유
- 섬유강화 콘크리트나 시멘트
- 낚시줄
- 어망 및 양식망

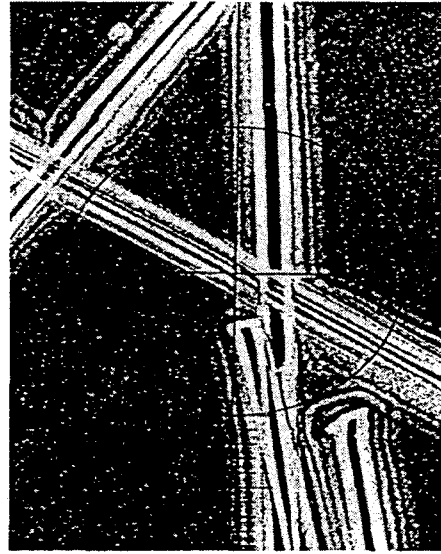


( PVA를 이용한 낚시용구 )

※ 석면섬유 및 철근 대체용 PVA섬유(Filament)

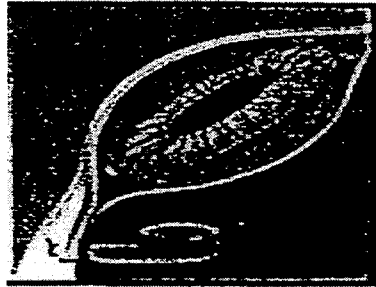


( 주사형전자현미경상 )



( 위상착현미경상 ×400 )

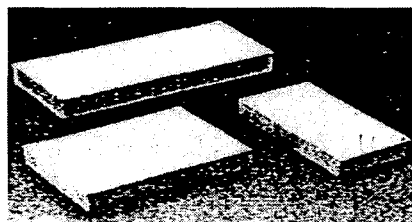
### 3) 의료용 섬유(복합사)

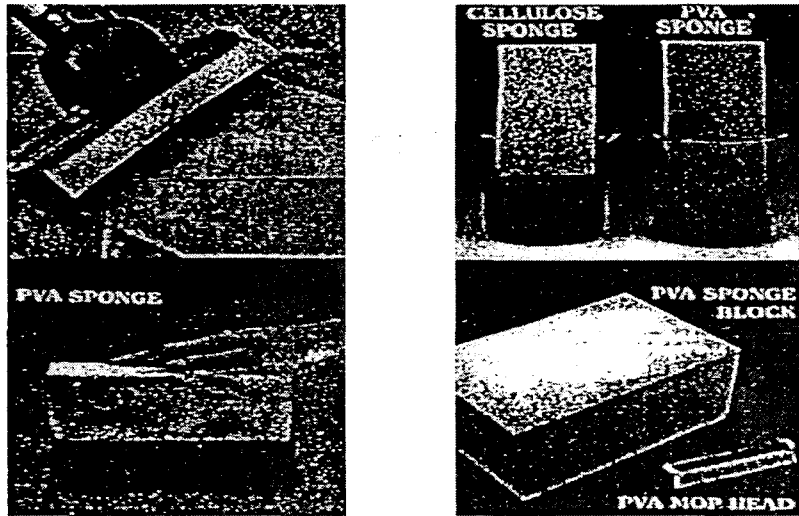


( 안구용 복합사의 예 )

### 4) 여과막

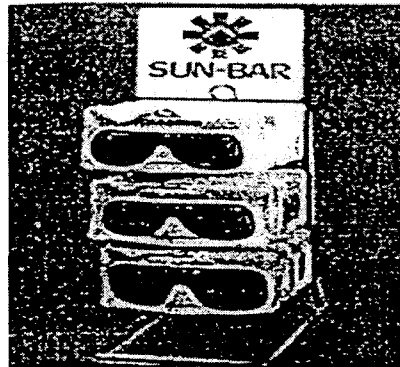
Ultrafiltration과 Gas-Barrier용





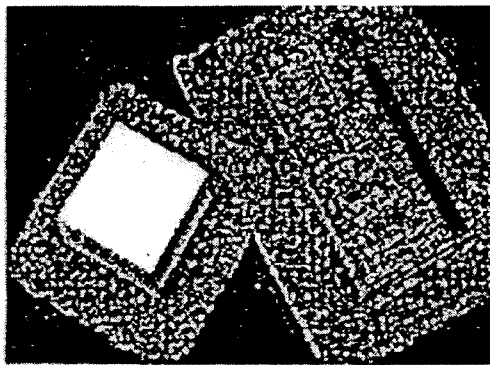
( 가정용 스폰지, 액체와 먼지에 대한 흡수성 우수 )

5) 편광필름



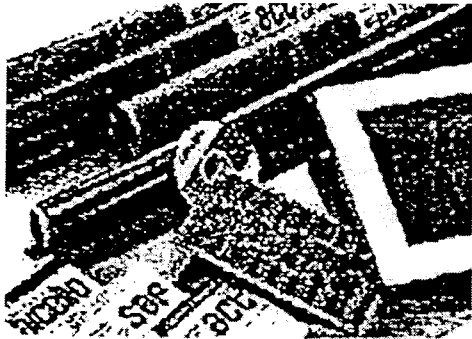
( PVA와 요드 착체를 이용한 sunglass의 예 )

6) 식물용 및 의료용 포장재

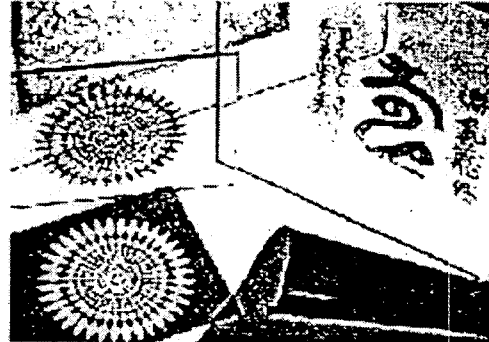


( PVA로 제조된 skin-pack 필름 )

7) Photoresist base 물질

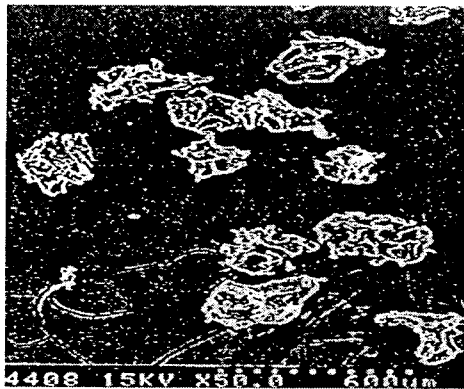


( PVA 감광성 필름 )

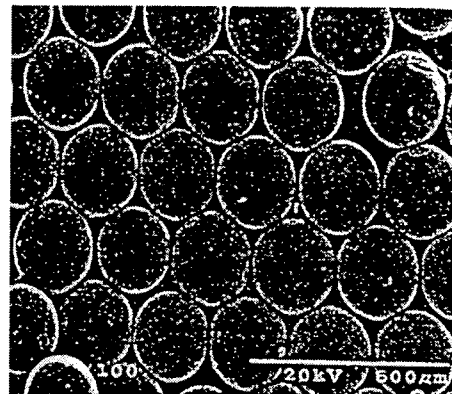


( PVA photomask 필름 )

8) 색전 물질(암세포 괴사용)



( Lvalon(미국제품) )



( 류원석 등(KIST 발명품) )

9) 건식복사의 코팅제

10) 유화 및 현탁중합의 안정제

11) 결합제 및 접착제