



PVA 수지의 이해(1)

이 찬 복 / 동양화학(주) 개발팀 대리

목 차

1. 머리말
2. PVA의 제조방법 및 물성
 - 2-1. PVA의 제조방법
 - 2-2. PVA의 물성
3. PVA의 용도
4. 국내 수급동향

1. 머리말

PVA(Polyvinyl Alcohol)는 고분자 물질중의 몇 안되는 수용성 고분자 물질의 하나로서, 1924년 독일의 W.O. Herrmann & W. Haehnel에 의해 개발되었고, 1940년경에는 일본에서 내수성을 부여한 실용성이 있는 PVA를 생산하게 되었다. 그러므로 현재 일본 PVA공업이 전세계를 압도하고 있는 것이다.

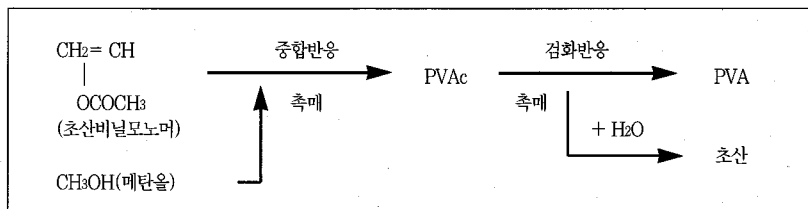
실제로 PVA 생산국은 일본, 미국, 독일, 프랑스, 영국, 스페인, 이탈리아, 대만 그리고 한국 등이며 이중 일본의 생산량이 전세계 생산량의 50% 이상을 차지하고 있다.

우리나라에서는 동양화학(주)이 지난 92년 1월부터 군산공장에서 본격적으로 PVA를 생산하기 시작하였는데 이로써 30여년간 국내시장을 장악

하던 일본 제품과의 판매 경쟁이 불가피하게 되었고 일본은 이에 맞서 저가 정책 및 변종 생산 등으로 치열한 시장 쟁탈전이 벌어졌었다.

PVA는 일본, 미국 등 선진국에서 기술이전을 기피한 몇 안되는 고기술 화학제품으로 동양화학은 이의 개발을 위하여 88년부터 인천의 중앙연구소에서 15억원의 연구개발비를 Pilot 설비 등에 투입해 PVA공정개발을 하였고, 연구소의 Basic Data를 토대로 기술부에서 자체 엔지니어링을 하여 총 350억원을 투자하여 1만5천톤의 PVA공장을 건설하였다. 이로써 우리나라도 첨단기술제품이라고 일컫는 PVA의 생산국 대열에 들게 된 것이다.

PVA는 섬유호제, 접착제, 종이가공제, 유화 안정제 및 필름 등의 일반 공업재료로써 사용되며, PVA생산시 부



산물로서 초산(1만5천톤규모)도 생산된다. 초산은 폴리에스터 섬유 원료인 TPA, 염료 및 VAM 등의 원료로서 전세계적으로 공급이 타이트한 화학원료이다.

현재 국내에서 생산되는 PVA는 P-05, P-17, S-07 및 복합호제 등이며, 포장용으로 사용되는 PVA FILM (수용성 필름 포함)은 향후 반드시 개발되어야 할 품목이다.

2. PVA의 제조방법 및 물성

2-1. PVA의 제조방법

PVA는 비닐아세테이트 모너머(VAM)를 중합하여 얻어진 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 알카리 촉매하에서 검화하여 얻어진 수산기를 갖는 수용성 수지로써, 크게 완전검화물과 부분검화물로 구분된다.

2-2. PVA의 물성

2-2-1. 일반적 성질

[표1]에 나타내었다.

2-2-2. 용해성

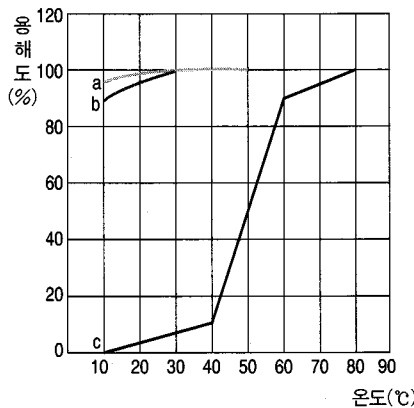
PVA는 수용성 수지로 물에 쉽게 용해되나 그 정도는 중합도와 검화도에 의존한다. 중합도가 작을수록 물에 쉽게 용해되며 완전 검화형보다는 부분 검화형이 용해가 잘된다. 또한 PVA의 용해속도는 용해온도에도 의존된다. 온도가 높을수록 용해속도는 증가하며 부분검화형 PVA는 실온에서도 용해되나 완전검화형 PVA는 실온에서 거의 용해되지 않는다.

[그림1]과 [그림2]는 ORINOL(동양화학 PVA명)의 용해성을 나타낸 것이다.

[표1] 일반적 성질

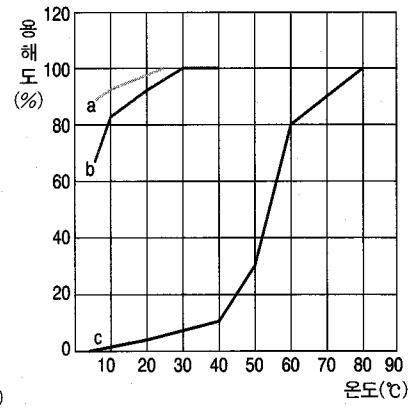
외관	미백색의 입상 또는 분말
진비중	1.2~1.3
겉보기 비중	0.3~0.7
pH	5~7
내유성	동, 식물유 및 그리스에 용해되지 않음
내용제성	대부분의 유기 용매에 용해되지 않음
저장 안정성	매우 안정하여 장시간 저장시에도 변질되지 않음
내산·알카리성	산이나 알카리에는 연화 또는 용해됨
색도(10% 용액)	APHA 20이상
입자크기	10~120 mesh 95% 이상

[그림1] ORINOL의 온도에 따른 용해성 (4wt %)



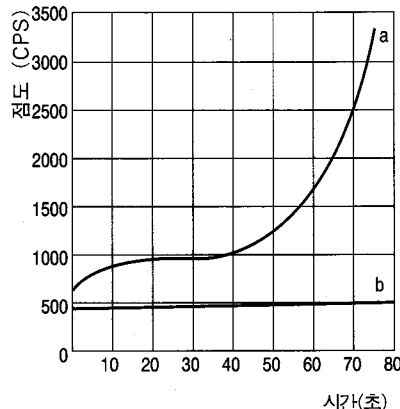
용해조건: 2000rpm, 30분
PVA/물 = 4/96 (wt/wt) %

[그림2] ORINOL의 온도에 따른 용해성 (10wt %)



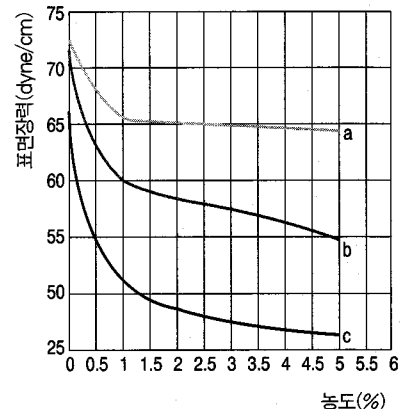
용해조건: 2000rpm, 30분
PVA/물 = 10/90 (wt/wt) %
P-05 — a
P-17 — b
F-17 — c

[그림3] PVA 수용액의 시간에 따른 점도의 안정성



시간(초)
F-17 — a
P-17 — b

[그림4] PVA 수용액의 농도와 표면장력의 관계



농도(%)
P-05 — a
P-17 — b
F-17 — c

2-2-3. 수용액의 점도

PVA 수용액의 점도는 검화도 및 중합도가 증가할수록 커지며 검화도보다는 중합도에 크게 좌우된다. 또한 농도 및 온도에 따라 점도는 크게 변하며 농도가 높아지면 점도는 커지며, 온도가 높으면 작아진다.

2-2-4. 수용액의 점도 안정성

완전검화형 PVA 수용액은 저장식산에 따라 점도가 증가하며 궁극적으로 겔화가 되나 부분 검화형 PVA 수용액은 점도 안정성이 우수하기 때문에 겔화가 되지 않는다. 완전검화형에서 점도증가의 속도는 농도의 증가와 온도의 저하에 따라 빨라지며 점도안정성은 검화도가 높을수록, 중합도가 클수록 저하된다. 그러나 PVA 수용액은 겔화 후에도 온도를 높이고 교반하면 다시 원상태로 돌아온다.

[그림3]은 PVA 수용액의 점도 안정성을 나타내고 있다.

2-2-5. 표면장력

PVA 수용액은 물의 표면장력을 낮추어 주는 역할을 하며 또한 보호 콜로이드로서의 기능을 가지고 있다.

PVA 수용액의 표면장력은 검화도가 증가함에 따라 커지며 중합도에 의한 영향은 거의 없다.

[그림4]는 농도와 표면장력의 상관도이다.

2-2-6. 필름의 기계적 성질

PVA 필름은 다른 플라스틱 필름에 비해 일반적으로 우수한 기계적 성질

을 가지며 저중합도보다는 고중합도, 저검화도보다는 고검화도의 PVA 필름이 우수하다.

물은 PVA 필름에 대하여 가소제 역할을 하기 때문에 기계적 성질은 주위의 상대습도에 영향을 받는다. 따라서 상대습도 또는 가소제의 함량이 증가하면 신율과 인열강도는 증가하나 인장강도는 감소한다.

2-2-7. 필름의 수분 및 가스 투과성

PVA 필름의 수분 및 가스 투과성은 결정화에 대한 의존성이 크며 또한 결정화도는 수분에 의해 감소되므로 이들의 성질은 주위에 있는 습기의 영향을 크게 받는다. PVA 필름은 산소 및 다른 대부분의 가스에 대하여 매우 낮은 투과도를 보이며 수증기, 암모니아 가스에 대해서는 높은 투과도를 보인다.

3. PVA의 용도

3-1. PVA의 일반 특성

PVA는 다음과 같은 특성을 가지고 있어 섬유용 호제, 종이 가공제, 접착제, 유화안정제 및 필름 등의 일반 공업재료로서 사용되고 있다.

▲PVA의 수용액은 적당한 점도를 가지고 있으며 유화력, 접착력이 크다.

▲PVA 수용액은 부패성이 거의 없다.

▲결정성 고분자이므로 피막형성이 우수하다.

▲피막은 무색투명하고 인장, 인열,

내마모 강도가 우수하다.

▲건조 또는 열처리에 의하여 내수성이 증가된다.

▲피막은 적당한 흡습성이 있어 수증기는 잘 투과하지만 O₂, CO₂, N₂ 등의 가스는 투과하기 어렵다.

▲내유성이 있으며 유기용제에 용해되지 않는다.

▲수산기를 가지고 있어 에테르화, 에스테르화, 아세틸화가 가능하며 각종 변성 PVA가 얻어진다.

▲내후성이 우수하다.

3-2. 섬유용 호제

PVA는 피막의 강인성, 접착성, 점도 안정성 등이 우수하고 비교적 가격이 저렴하기 때문에 섬유의 경사용 호제와 직물가공용 수지로서 사용되고 있다.

3-3. 종이 가공제

PVA는 셀룰로오스에 대한 양호한 친화성과 우수한 필름 형성능력, 무색 투명성, 내용제성, 강인성 등 많은 우수한 성질을 갖고 있는 대표적인 수용성 고분자의 하나로 제지공업에서는 표면사이징제 및 종이 가공제로써 일반적으로 넓게 사용되고 있으며 최근 종이의 고급화로 수요가 점차 크게 증가하고 있다.

3-4. 접착제

PVA는 분자 내에 수산기를 다수 가지고 있어 일반적으로 친수성의 다공성 물질, 특히 셀룰로오스 재료에 대해 다른 천연 접착제와 비교하여 우수한 접착력을 나타내기 때문에 접착제로 많이 응용되고 있다. 응용범위는 종이에 대한 일반접착제, 제습접착제, 합판제조용접착제, 부직포접착제 등이다.

[표2] 필름의 기계적 성질

품 종	인장강도 (Kgf/cm ²)	신 율(%)
완전검화형 (F-17)	590	200
부분검화형 (P-17)	430	200
부분검화형 (P-05)	370	215

[표3] PVA 국내 수급 동향

(단위: 톤, %)

구 분	1988		1989		1990		1991		1992		1993		
	수 량	증감률	수 량	증감률	수 량	증감률	수 량	증감률	수 량	증감률	수 량	증감률	
공급	생산	0		0		0		0		4,000		6,000	
	수입	20,400	10.9	16,300	-20	17,600	8	16,500	-6.2	14,800	-10.3	10,700	-27
	합계	20,400	10.9	16,300	-20	17,600	8	16,500	-6.2	18,800	14	16,700	-11.2
수요	수출	0		0		0		0		100		1,500	
	내수	20,400	21.1	16,300	-20	17,600	8	16,500	-6.2	18,700	-13.3	15,200	-18.7

3-5. 유화분산 안정제

PVA는 계면적 성질과 보호 콜로이드 기능을 가지고 있으며, 유화 안정제로 가장 중요한 용도는 PVAc 유화 중합의 보호콜로이드제 및 PVA 현탁 중합의 분산안정제이다.

3-6. 필름

PVA 필름은 투명도, 광택, 비대전성의 장점을 갖고 있으며 유연성, 내마모성이 우수하여 의류, 약품류, 식품류의 포장에 사용된다.

3-7. 기타

이외에도 바인더, 화장품 등의 원료로 사용된다.

4. 국내 수급 동향

국내 PVA 수요는 88년 연간 20,000톤을 정점으로 점차 감소하여 94년 현재 15,000톤/년의 수요를 보이고 있다. 공급은 동양화학의 12,000톤(수출포함)과 수입량으로 하고 있다. 동양화학은 94년 중반부터 생산량 배가 증설 사업에 착수하고 있다.

수요감소의 주원인은 88년 총수요의 60% 이상을 차지하였던 섬유부문의 수요가 88년 대비 50% 수준으로 격감한 데에 있다. 장기적으로 섬유부문의 수요증가는 기대하기 어려울 것으로 보이나 접착제, 필름 등 기타

[표4] PVA 용도별 수요현황

(단위: 톤, %)

구 분	1989		1990		1991		1992		
	수 요	구성비	수 요	구성비	수 요	구성비	수 요	구성비	
섬유용	면방용	6,500	36.5	6,700	35.3	7,000	35	7,500	35.7
	화섬용	5,300	29.8	5,200	27.4	5,000	25	4,700	22.4
	소계	11,800	66.3	11,900	62.7	12,000	60	12,200	58.1
접착제용	3,000	16.9	3,500	18.4	4,000	20	4,400	20.9	
제지용	1,000	5.6	1,300	6.8	1,500	7.5	1,700	8.1	
기타	2,000	11.2	2,300	12.1	2,500	12.5	2,700	12.9	
합계	17,800	100	19,000	100	20,000	100	21,000	100	

[표5] 세계 PVA 생산 능력

(단위: 톤)

지 역	국 가	업체명	생산능력	상품명
북미	미국	DuPont	61,000	Elvanol
		Air Products	52,000	Vinol
	소계		113,000	
유럽	영국	Revertex	3,000	
	프랑스	Rhone Poulenc	8,000	Rhodoviol
	독일	Hoechst	24,000	Nowiol
		Wocker Chemie	5,000	Polyviol
	스페인	U.E.R.T	7,000	
소계		47,000		
아시아	일본	Nippon Gohsei	65,000	Gohsenol
		Denki Kagaku	29,000	Denka Poval
		Kuraray	124,000	Kuraray Poval
		Unitika	29,000	Unitika Poval
		Chang chan	40,000	
	대만	동양화학	15,000	Orinol
중국		153,000		
소계		455,000		
합 계			615,000	

부분의 신수요 창출로 총수요량이 95년부터 점차 증가할 것으로 예상된다.

다음호에서는 포장용 PVA Film(특성, 용도, 국내시장 및 개발동향 등)에 대해 살펴본다.