



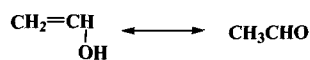
다양한 분자변수를 갖는 PVA 수지의 합성 및 응용

노석균 · 최규하 · 곽진우 · 류원석

1. 서론

폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol), PVA)은 1924년에 Herrmann과 Haehnel이 폴리아세트산비닐 (poly(vinyl acetate), PVAc)과 같은 비닐에스테르계열 고분자를 비누화하여 처음 합성했으며, 2차

세계대전 이후 일본에서 비닐론 섬유용 수지로 상업화되기 시작했다.¹⁻⁴



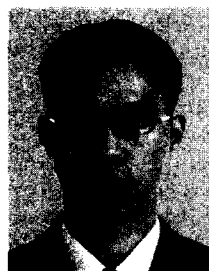
호변이성질화 (enol-keto tautomerism)



노석균
1977 연세대학교 화학과 (학사)
1979 KIST 화학과 (석사)
1979~1983 한국화학연구원 연구원
1983 North Carolina University (박사)
1988~1990 Cornell University (Post-Doc.)
1990~1992 한화그룹 중앙연구소 책임연구원
1992~현재 영남대학교 응용화학공학부 부교수



곽진우
2002 영남대학교 섬유공학과 (학사)
2004~현재 영남대학교 섬유공학과 (석사과정)



최규하
2002 영남대학교 섬유공학과 (학사)
2003~현재 영남대학교 섬유공학과 (석사)



류원석
1987 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1989 서울대학교 섬유공학과 (석사)
1994 서울대학교 섬유고분자공학과 (박사)
1994~1999 KIST (Post-Doc.)
1996~1997 미국 Case Western Reserve University (Post-Doc.)
1999~현재 영남대학교 섬유패션학부 조교수

Preparation and Application of Poly(vinyl alcohol) Having Various Molecular Parameters

영남대학교 응용화학공학부 (Seok Kyun Noh, School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea)

영남대학부 섬유패션학부 (Kyu Ha Choi, Jin Woo Kwak, and Won Seok Lyoo, School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea) e-mail: wslyoo@yu.ac.kr

PVA는 비닐알코올 (vinyl alcohol)의 호변이성질화 때문에 단량체의 직접중합에 의해서는 얻어질 수 없고, PVAc의 비누화로부터 제조되는 흰색의 분말상 고분자로 필름 및 섬유 등의 형성이 용이하고 표면활성도가 높으며 기계적 성질 및 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 특성 때문에, PVA는 응용 범위가 매우 넓어, 가정용 제품에서 고기능성 산업용 재료로 사용되고 있다. 즉, PVA는 카드보드지, 베니어판, 사무용 접착제, 페라이트 (ferrite)나 세라믹의 바인더, 고체 구충제, 발효 토양, 섬유의 경사 호제, 칼라 프린팅의 점층제, 세탁용 풀, 종이의 코팅이나 강화제, 유화중합이나 현탁중합의 유화제나 안정제, 스펀지 등으로 사용되었고 최근까지 분자량 및 입체규칙성에 따라 발암물질인 석면섬유와 콘크리트 철근 대체용 고성능 섬유 및 환경친화성 수용성 섬유 그리고 편광필름을 포함하는 각종 광학용 필름과 분리막에 사용되고 있으며, 인체장기 대체용 하이드로겔, 약물전달 시스템, 생체반응기 (bio-reactor), 생체센서 (biosensor) 그리고 암질환 및 혈관기형 치료용 색전재료 등의 최첨단 소재의 산업 전반적인 분야에 널리 사용되고 있다.

2. PVA 제조 및 일반적인 특성

PVA는 그 자체 단량체의 중합에 의해서는 얻어질 수 없으므로 비닐에스테르 계열의 전구체를 합성하고

이들을 알칼리나 산에 의해 가수분해하는 방법에 의해 제조한다 (그림 1, 2, 3). 따라서 PVA 자체는 전혀 가치를 갖지 않는 선형 고분자이며 그의 수평균 중합도는 전구체의 값과는 많은 차이를 보인다. 결국 PVA의 분자량과 분자량 분포를 향상시키기 위해서는 전구체를 합성하는 과정에서 가능한 한 가지의 생성을 억제해야 한다. 현재까지 PVA의 전구체로서 가장 광범위하게 사용되고 있는 PVAc는 아세트산 비닐 (vinyl acetate, VAc)을 중합하여 얻어진다. 그러나, VAc는 다른 비닐계열 단량체들에 비하여 월등히 높은 성장반응속도를 보이기 때문에, 상당히 많은 가지가 생성되어 이로부터 얻어지는 PVA의 분자량을 높이고 분자량 분포를 고르게 하는 것이 어렵다고 알려져 있다.

특히 PVA가 섬유나 필름 등으로 형성됐을 때 고강도, 고탄성률, 내열수성 및 내열성을 나타내기 위해서는 중합된 PVA의 비누화도 (degree of saponification), 분자량 및 입체규칙성 (stereoregularity)이 커야 하는데 PVA의 경우 분자량에 대해서는 수평균중합도 약 4,000 이상을 고분자량 PVA라하고 수평균중합도 10,000 이상을 초고분자량 PVA라 한다. 또한, PVA는 입체규칙성에 따라 교대배열다이애드기 (syndiotactic diad content)의 함량이 55% 이상인 PVA는 교대배열 (syndiotactic) PVA, 47~54%를 혼성배열 (atactic) PVA 그리고 46%이하인 PVA는 동일배열 (isotactic) PVA로 분류되며, 교대배열다이애드기의 함량이 증가할수록 제조된 PVA 섬유 또는 필름은 고강력 및 고탄성률을 보유하며 내열성, 내습성 및 내열수성도 증가하게 된다.

국내외에서 상용화된 PVA의 경우 수평균 중합

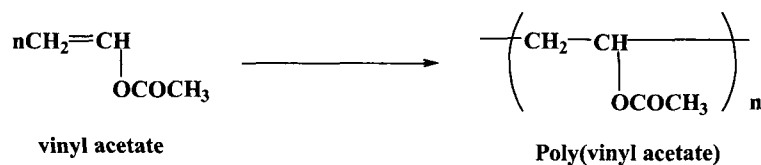


그림 1. VAc의 중합.

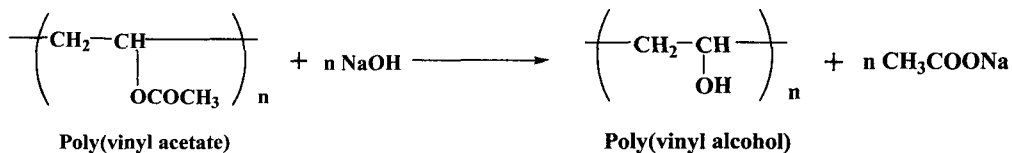


그림 2. PVAc의 비누화.

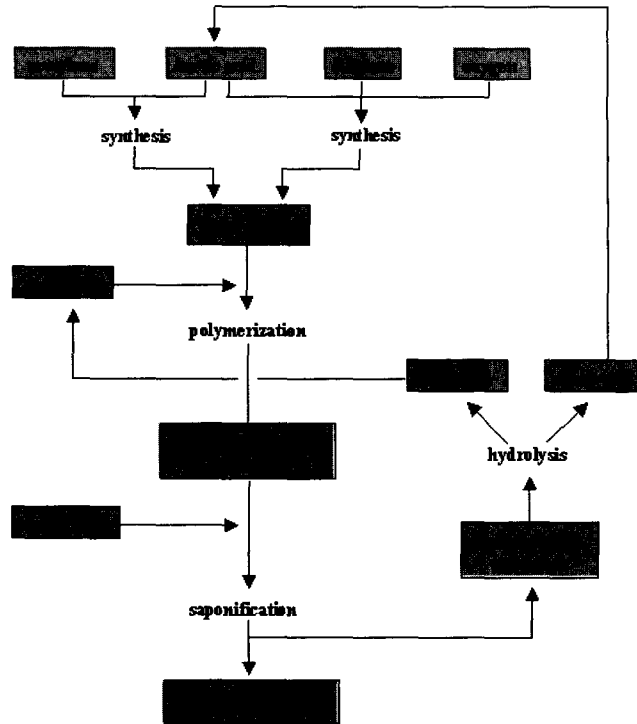


그림 3. 일반적인 PVA의 제조공정의 흐름도.

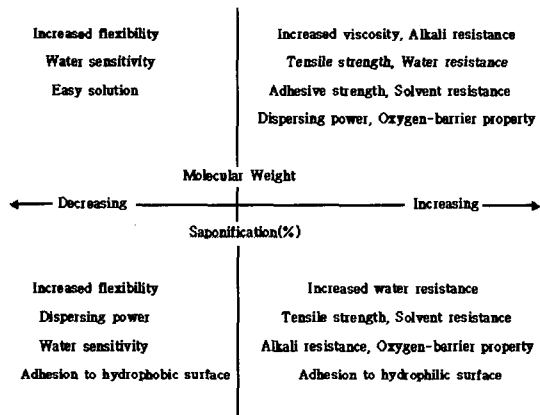


그림 4. PVA의 분자량 및 비누화도의 영향.

도 500~4,000의 범위이고 저분자량과 고분자량의 PVA들을 동일한 중합 방법으로 제조한다는 것은 매우 어렵다고 알려져 있다. PVA는 분자량뿐만 아니라 비누화도 및 입체규칙성에 의해서도 그의 물성이 광범위하게 변하는 것으로 알려져 있다. 이러한 PVA의 물리적인 성질들을 극대화시키기 위해서는 PVA의 분자량, 비누화도 (그림 4) 및 교대배열성이 높아야 하는데, 이 중 고교대배열 및 초고분자량의

PVA를 제조하기 위해서는 VAc가 아닌 다른 단량체를 이용하는 방법이나 중합방법의 개선이 요구되므로 각각의 산업적 용도에 적합한 PVA 수지를 제조한다는 것은 학문적으로나 공업적으로 중요한 의미를 갖는다.

3. PVA 수지 합성 동향

PVA는 합성 고분자 중에서 매우 독특한 특성을 가지고 있으며 분자 변수의 조절에 의해서 수용성과 내수성, 내환경성과 이분해성, 그리고 친수성과 친유성 등의 상반된 특성을 발현하는 것이 가능하다 (표 1). 이와 같은 특성을 발현하고 제어하여 목적지향형 원료를 공급하는 측면에서, 국내의 PVA 관련 기술은 시장을 주도하고 있는 일본의 거대 기업에 비교할 때 부족한 점이 상당하다. 또한 우리나라 PVA 관련 산업은 원료의 해외 의존도와 함께 내수 수요가 매우 불합리한 구조를 가지고 있다. 이와 같은 시장 구조는 비록 (주)동양제철화학이 PVA의 국내 생산을 시작한 이후로는 이전의 절반 수준으로 감소하였지만, 2001년 기준으로, 연 6,128톤 (13,833천불) 정도의

표 1. PVA의 일반적 특성

항목	특성	비고
외관 및 색상	백색 및 Ivory의 입상 또는 분말	
저장안정성	건조시 안정	무습기 반영구적 보관 가능
광 안정성	우수	
연소성	중외와 유사하게 연소	
열 안정성	온도에 따라 다름	<ul style="list-style-type: none"> · 100 °C 이상 : 서서히 분해 · 150 °C 이상 : 급격히 변색 · 200 °C 이상 : 급격히 분해
산의 영향	<ul style="list-style-type: none"> · 약산 : 유화 또는 용해 · 강산 : 용해 또는 분해 	
알칼리의 영향	<ul style="list-style-type: none"> · 약알칼리 : 유화 또는 용해 · 강알칼리 : 유화 또는 용해 	
유기용제	강함	
내유성	동, 식물 및 그리스에 불용	
진비중	1.23~1.31	결정화도에 연동
겉보기 비중	0.5~0.6	
비열 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	1.65~1.67	
열팽창계수	7~10	
유리전이온도	85 °C 58 °C	<ul style="list-style-type: none"> * 비누화도 98% 이상 * 비누화도 87~89%
결정용융온도	230 °C 180 °C	<ul style="list-style-type: none"> * 비누화도 98% 이상 * 비누화도 87~89%
수증기 통과율	500~550 ($10^{-9}\text{g}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{torr}$)	20~25 °C
PH	5.0 이하	4% 수용액

원료가 수입되고 있으며, 수출되는 원료의 양은 9,036톤 (12,505천불)에 이르고 있다. 또한 2001년에는 수입된 PVA 원료중 일본과 싱가포르의 고급품이 차지하는 비중이 70%에 근접할 정도로 일본과 싱가포르에 대한 의존률이 큰 것으로 나타나고 있다. 따라서 국내 PVA 수지제품의 고급화 및 규격화를 위한 체계적인 연구가 수반되어야 한다.

현재 (주)에이스디지텍 등 여러 산업계와 영남대학교 등 학계에서도 기존 제품에 비해 중합도를 높인 제품개발에 착수하고 있는데 중합도가 3,500~4,500인 고중합도 PVA는 물론이고 중합도 5,000 이상인 제품의 개발도 추진되고 있다. 한편, 중합도가 100이하인 올리고머 저중합도 PVA제품의 공업화도 추진되고 있다. 이외에도, 중합도 및 경화도 분포조절, 변성 PVA에 의한 고기능화 연구, PVA 히드록시기의 입체배열을 규제한 고입체 규칙성에 의한 고기능화 제품 전환 및 고부가가치 제품 연구개발등이 활발히 진행되고 있다.

PVA는 경기에 크게 영향을 받지 않고 성장을 지속하고 있는 제품으로 특히 지난 94년은 21만 톤의 수요를 창출했다. 신제품개발 동향을 보면 수용성 용용

성형수지, EPS (expandable polystyrene) 완충재 대체품, PVA와 스타치 블렌드 제품이 에코케미칼 상품으로 등장했다. 이 합성제품은 플라스틱폐기가 지구환경 보전측면에서 세계적으로 문제가 되고 있는 상황과 관련하여 수용성과 수중에서 쉽게 붕괴되는 성질로 인해 향후 주목받을 것으로 보인다.

PVA의 물성을 극대화시키기 위해서는 분자량과 분자량 분포를 향상시켜야 한다. 분자량을 증가시키기 위해서는 VAc의 중합방법의 개선이 요구되어진다. 일반적인 PVA의 중합법에 의해서는 얻어낼 수 없는 혼성배열 고분자량 PVA 및 교대배열 고분자량 PVA를 제조하기 위해서는 그림 5의 단량체들을 이용하는 중합방법의 개선이 필요한데 연구방향도 크게 벌크 중합, 용액중합, 에멀전중합 및 현탁중합의 네 가지로 나뉜다.

벌크중합은 중합계 내에 단량체만이 존재하기 때문에 연쇄이동의 확률이 다른 중합법에 비해 낮으므로 상대적으로 고분자량의 PVA를 얻어낼 수 있다는 장점을 가지고 있어서 개시제로 benzoyl peroxide(BPO),⁵⁻⁷ benzoyl stearoyl peroxide,⁸ distearoyl peroxide와 dilauroyl peroxide⁹ 및 difuroyl

peroxide 등을¹⁰ 이용하여 VAc를 벌크중합한 여러 연구들이 많이 보고되고 있으나, **표 2**에서 알 수 있듯이 VAc의 중합열이 다른 비닐계열 단량체들에 비해 매우 높고,¹¹ 이로 인한 반응 속도 상승이 일어나기 때문에 고분자량의 PVA를 효과적으로 얻어낼 수 없고 점성도 조절이 용이하지 않아 높은 수준의 전환율을 얻기가 어렵다는 단점을 가지고 있다.

Wu와 West는¹² VAc를 자외선으로 개시반응시켜 여러 저온에서 벌크중합하여 얻어진 초고분자량의 PVAc를 완전 비누화하여 고유점성도가 5 (dL/g)를 넘는 초고분자량의 PVA를 합성하였고, Imai 등은¹³ VAc를 60 °C에서 극소량의 2,2'-azobisisobutyronitrile을 개시제로 벌크중합하여 얻은 PVAc로부터 고분자량의 PVA를 제조하였으며 VAc, 벤조산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐 및 피발산비닐 (vinyl pivalate, VPi) 등의 여러 단량체를 벌크중합하여 얻어진 전구체들을 비누화하여 제조한 PVA의 입체규칙성을 분석하였다.¹⁴ Go 등은¹⁵ 삼플루오르화 초산비닐을 BPO를 개시제로 60 °C에서 벌크중합하여 얻어진 폴리삼플루오르화 초산비닐 (poly(vinyl

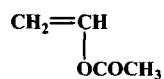
trifluoroacetate))을 가아민 분해하여 수평균 중합도 7,700 및 교대배열다이애드기 함량이 55%인 교대배열 고분자량의 PVA를 합성하였다.

Matsuzawa 등은¹⁶ 삼플루오르화 초산비닐과, 그와 유사한 단량체인 삼염화 초산비닐 (vinyl trichloroacetate)을 여러 온도에서 각각 자외선조사 벌크중합하여 그로부터 교대배열성이 차이나는 PVA들을 제조한 결과, 중합 온도 0 °C 미만에서는 삼염화 초산비닐을 중합하여 얻어낸 PVA가 교대배열성이 우수하고, 중합 온도 0 °C 이상에서는 삼플루오르화 초산비닐을 중합하여 얻어낸 PVA가 교대배열성이 우수함을 확인하였다.

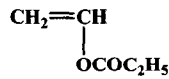
PVA를 제조하기 위한 방법으로서 용액중합은 반응계에 존재하는 용매에 의하여 점성도와 발열의 조절이 비교적 용이하므로 에틸아세테이트,¹⁷⁻¹⁹ 디메틸 카비톨,¹⁷ 초산,¹⁸ 초산/물,²⁰ 디메틸 포름아미드, 벤젠,²² 알코올계²³ 및 염화에틸렌 등의²⁴ 여러 가지 용매를 이용한 VAc의 용액중합은 많이 연구되어 왔으나, 이 방법은 용매로의 빈번한 연쇄이동반응 때문에 가지생성과 종결반응이 자주 일어나서 고분자량의 PVA를 얻어내는데 불리하다.

선형성이 우수한 PVAc를 합성하여 그로부터 고분자량의 PVA를 얻어내기 위하여 저온 레독스 용액중합이 많이 시도되었으나²⁵⁻²⁷ 이 방법은 금속 촉매에 의한 착색 현상과 전환율이 매우 낮은 단점을 가지고 있다. Sorokin 등은²⁸ diacyl oligomeric peroxide를 개시제로 VAc를 용액중합하여 수평균 분자량 1,000,000인 PVAc를 합성하여 그로부터 수평균 분자량 110,000의 고분자량의 PVA를 얻어냈고, Nakamae 등은²⁹ 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile)을 개시제로 삼플루오르화 초산비닐을 -78 °C에서 자외선 조사 용액중합하여 얻은 폴리삼플루오르화 초산비닐로부터 교대배열다이애드 함량이 63%인 고교대배열 PVA를 제조하였으며, Imai 등은¹³ 여러 가지 비닐에스테르 계열 단량체들을 용액중합하여 합성한 전구체들로부터 얻어낸 PVA들의 교대배열성을 비교하였고, Kamiake와 Ueda는³⁰ acylphosphonate를 광개시제로 이용하여 VAc를 자외선조사 용액중합하여 얻어진 고분자량의 PVAc로부터 고분자량의 PVA를 제조하였다.

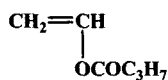
에멀전 중합은 중합도와 중합속도를 동시에 상승시켜줄 수 있는 중합반응계이지만 VAc는 다른 비닐계열 단량체들에 비하여 월등히 높은 성장반응속도와³¹ 이 중합계에서의 높은 중합반응속도에 의한



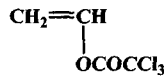
(a) vinyl acetate



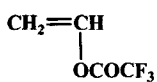
(b) vinyl propionate



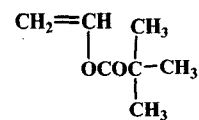
(c) vinyl butyrate



(d) vinyl trichloroacetate



(e) vinyl trifluoroacetate



(f) vinyl pivalate

그림 5. 혼성배열과 교대배열 PVA 제조를 위한 단량체.

표 2. 여러 가지 단량체들의 중합열량

Monomer	$-\Delta H(\text{kcal/mol})$	Monomer	$-\Delta H(\text{kcal/mol})$
Ethylene	22.7	Acrylonitrile	17.3
Vinyl acetate	21.3	Styrene	16.7
4-Vinyl pyridine	18.7	Methyl methacrylate	13.6
Methyl acrylate	18.6	α -Methyl styrene	8.4

가지 생성 반응 때문에 고분자량의 PVA를 얻어내기 어렵다는 단점을 가지고 있다.

개시제로 potassium peroxodisulfate (KPS)을 사용한 VAc의 에멀전중합에 관한 연구는³²⁻³⁵ 활발히 진행되어 오고 있는데, Friss와 Nyhagen은³² VAc를 50 °C에서 벌크중합 및 에멀전중합하여 에멀전중합의 경우가 가치가 많이 생긴다고 보고하였고, Friss 등은³³ sodium dodecylsulfate(SDS)를 유화제로 이용하여 VAc를 50 °C 및 60 °C에서 KPS로 개시시켜 에멀전중합하였을 때 50 °C에서 상대적으로 큰 분자량을 얻었으며, 전환율이 증가함에 따라 가치가 늘어나고 말단 이중 결합의 중합에 기인한 가지들 보다 고분자로의 연쇄이동에 기인한 가지가 우세하여 생성됨을 확인하였다. 또한 Bataille 등은³⁷ VAc를 KPS를 개시제로 하여 60 °C에서 에멀전 중합하여 교반속도의 영향을 고찰하였는데, 교반속도 150 rpm에서 상대적으로 가장 큰 수평균중합도를 갖는 PVAc를 합성하였으며, Trivedi 등은³⁶ VAc를 KPS를 개시제로하여 43 °C에서 동일한 액량으로 에멀전중합하였을 때, 물에 대한 단량체의 비율을 크게 함에 따라 중합된 PVAc의 분자량이 서서히 감소됨을 확인하였고, Lee와 Mallinson은³⁸ 유화제로 각각 SDS와 긴 소수성 측쇄를 갖는 에어로졸 OT를 사용하여 KPS를 개시제로 VAc를 중합한 결과 긴 소수성 측쇄를 갖는 유화제를 사용하여 중합한 PVAc의 분자량이 SDS를 사용하여 중합한 PVAc의 분자량보다 작아지는 사실을 확인하였다.

50 °C나 60 °C에서 KPS를 개시제로하여 VAc를 중합하여 얻어진 PVAc로부터 제조된 PVA들보다 우수한 물성을 보여주는 PVA를 얻어내기 위하여 여러 가지 특수한 에멀전중합이 많이 시도되고 있는데, Nicolaev 등은³⁹ manganese triacetylacetonate를 수용화시켜 저온 에멀전중합의 개시제로 이용함으로써 적은 양의 가지를 함유하는 수평균 분자량 870,000의 PVAc를 합성하였고, Rozenberg 등은⁴⁰ VAc를 gamma선으로 개시시켜 12 °C에서 2 시간 동안 에멀전중합하여 얻어진 고분자량의 PVAc로부터 수평균 중합도 3,200~5,000의 고분자량의 PVA를 합성하였으며, Lanthier는⁴¹ VAc를 -15 °C에서 gamma선 조사 에멀전중합하여 초고분자량의 PVAc를 합성하고 그로부터 수평균 중합도가 12,000인 혼성배열 초고분자량의 PVA를 제조하였다. 최근에 이르러 Yamamoto 등은⁴²⁻⁴⁴ -5 °C 진공하에서 자외선을 조사시켜 VAc를 에멀전중합한 뒤 비누화

하여 수평균 중합도 12,800 및 교대배열다이애드기 함량이 53%인 혼성배열 초고분자량의 PVA를 합성하였으며 교대배열기를 증가시키기 위하여 VPi를 VAc에 적용했던 중합법과 동일한 방법으로 0 °C에서 중합후 비누화하여 수평균 중합도가 18,000 및 교대배열다이애드기 함량이 62.8%인 고교대배열 초고분자량의 PVA를 제조하였고,⁴⁵ VAc와 VPi를 자외선조사 저온 에멀전공중합하여 합성된 P(VAc/VPi)공중합체를 비누화하여 PVA의 입체규칙도를 조절하기도 하였다.⁴⁶

현탁중합은 에멀전중합과는 달리 단량체에 녹는 개시제와 현탁제를 이용함으로써 미세한 구형상의 중합체를 반응계로부터 쉽게 분리할 수 있고 매체의 존재에 의한 점도와 반응열의 조절이 용이하여 개개의 현탁입자의 중합기구가 벌크의 경우와 같다는 장점이 있어서 폴리스티렌, 폴리염화비닐 그리고 폴리메틸메타크릴레이트 등의 중합이 많이 이용되어 왔으며 이러한 장점은 고분자량의 PVA를 얻어내기 위한 선형성이 우수한 고분자량의 PVAc를 제조하는데 있어서도 상대적으로 유리하다. 특히 VAc의 경우 현탁중합은 중합된 bead가 곧바로 PVA로 비누화하는데 이용될 수 있다는 장점도 가지고 있다. 현탁중합에서 얻어지는 고분자의 분자량은 개시제의 농도 및 중합온도에 의해서 조절되며 교반속도가 클수록 입자의 모양이 균일해지고 분자량 및 전환율이 증가한다고 알려져 있다. 특히 현탁중합은 높은 전환율을 안정적으로 얻을 수 있는 중합법으로 알려져 있으며 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

4. PVA 수지의 응용

PVA의 제품현황은 이미 개발된 상품이 신규 분야에 적용이 활발히 진행되고 있는 가운데 착실하게 시장을 형성해 가고 있는 추세이다. 섬유용 종사호제 분야에서 완전배합호제와 블랜드호제가 직물의 고급화와 AJL (air jet loom)의 고속화에 따라 지속적인 수요증가를 보이고 있는데, 이는 인력난 부족에 대한 대책과 합리화가 진전되고 있기 때문으로 풀이된다. 제지분야에서는 감열·감압지 분산제, 바인더 표면코트, 잉크젯기 표면코트 등 특수표면가공, 정보기록지 용도, 신문지 경량화·컬러화 대응으로써 강도보강, 인쇄잉크의 뒷면 번짐방지, 라이너 백판지의 고지 재이용률을 향상시키기 위한 보풀방지, 표면광

택인쇄 등에 이용되고 있다. 접착제 분야에서는 상온 경화형 내수목공접착제로써 순간·고속경화타입 고성능화 수성비닐우레탄접착제, 수용성 핫멜트 접착제 등에서 호평을 받고 있다. 부화 현탁제로는 초산 EVA (ethylene vinyl acetate) 에멀전의 내수성 향상제로써 내수성 부화제가, PVC 중합현탁제는 주분산 및 2차 분산조제와 함께 PVA가 주를 이루고 있다. 성형용도에서도 PVA 수요가 지속적으로 상승하고 있다. 자동차프론트 유리에 이용되고 있는 폴리비닐부티랄의 강화유리중간막은 일본, 미국 및 유럽의 일부에서 법령화되고 있으며 향후 다른 나라에서 법령화 움직임이 확대될 것으로 전망된다. 건축용 안전유리도 건설성의 행정지도로 인해 빠른 속도로 도입이 추진되고 있으며, 무가소로 용융이 가능하고, 수용성과 생분해성을 갖는 무가소성 PVA 용도가 확대되고 있다. 또한 필름분야 용도개발도 급진전되고 있다. PVA는 수용성, 수중 붕괴성, 생분해성 등의 특징을 가지고 있는데 laundry back, 포장, 농약, 시드테이프 등의 제품에 사용이 증가하고 있다.

편광판용 필름, 위상차 필름 등 액정표시용 특수필름에도 수요 증가가 기대된다. 차세대 고부가가치 산업의 핵심으로 주목받고 있는 LCD에 사용이 되고 있는 부품소재는 대부분 고분자로 이루어져 있다. LCD에는 TFT 등의 구동 부품이나 액정뿐 만이 아니라 다양한 종류의 고분자가 사용되는 부품들이 이용되고 있으며, 현실적으로 고품질 LCD의 개발에는 고분자의 역할과 중요성이 매우 클 수밖에 없으며, 각 LCD 부품에 사용되는 고분자의 특성을 고품질, 고기능화 하는 것이 선결 과제이다. 편광필름은 LCD 부품 중 가장 중요한 역할을 담당하고 있다. 편광필름에 독보적으로 사용되고 있는 PVA 필름은 광학적 성질도 우수하여 필름을 형성하였을 때, 투명성이 우수하고 연신했을 때 복굴절률이 높아 각종 광학용 고분자 필름으로서 각광받고 있다. 하지만, 낮은 내구성과 고온 다습한 지역에서의 요오드의 승화와 같은 단점을 가지고 있다. 그러므로, 현재 상용되어지고 있는 PVA 필름을 제조공정과 연신 조건의 개선으로 편광필름의 편광효율을 높이고 높은 내구성을 향상시키도록 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

섬유분야에서도 비닐론 섬유가 석면 대체섬유로서 유럽 등지에서 공해대책용으로 시장을 늘려가고 있다. 우리나라의 섬유산업은 원자재의 1/3을 해외에서 수입하여 그것을 가공하여 완제품을 제조하며, 총생산량의 약 70%를 해외에 수출하는 수출의존형, 수

출주도형 산업구조이며, 의류용 섬유제품을 주생산품으로 하여 2001년도에도 111억불의 무역흑자를 기록하고 있는 고부가가치의 고고용창출 산업이다. 이러한 섬유 시장 규모중 고성능 PVA로의 대체가 가능한 산업용 섬유는 자동차, 건축 관련한 용도 시장이 전체 73% 이상 점유하고 있으나, 그 성장세는 둔화되고 있으며, 농경, 포장용 시장이 그 뒤를 따르고 있다. 그러나 토목, 스포츠, 우주항공 분야는 전체 산업용 섬유용도 시장의 점유율은 10% 내외로 규모는 크지 않으나, 가장 빠른 고성장을 유지하고 있어 향후 고성능 PVA의 집중적인 섬유소재의 연구개발 분야로 예상된다.

최근 석면의 유해성이 지적되면서 새로운 대체섬유가 요구되고 있지만, 석면의 가격 대비 성능을 능가하는 것이 없기 때문에 석면이 아직까지 가장 많이 이용되고 있다. FRC용으로 사용되어지고 있는 섬유는 폴리프로필렌, 탄소섬유 등 여러 가지가 있지만 PVA 섬유는 표면에 친수성기를 많이 갖고 있어서 다른 섬유보다 많은 양을 첨가하여도 섬유끼리 aggregation 될 수 있는 확률이 가장 적어 콘크리트 보강용으로 우수한 성질을 띠고 있다. 또한 강알칼리성에도 매우 강하여 concrete내에서 취화될 수 있는 확률도 극히 적어 FRC 보강제로는 우수한 성질을 띠는 것으로 알려져 있다.

고강력 PVA 섬유 개발은 최근에 급속도로 진행되고 있으며, 케블라와 같은 아라미드 섬유에 비해 저렴한 가격과 고강력 폴리에틸렌에 비해 우수한 내열성 등으로 인해 고강력 PVA 섬유의 산업용 재료로서의 적용 용도가 성장, 증가하고 있으며, 특히, 산업용 섬유로서 고강력, 고탄성, 내화학성, 고접착 특성 등은 그 적용 분야를 예측할 수 없을 정도로 확대되고 있다. 그러나, 산업용 섬유로 더욱 확대 적용되기 위해서는 고강력, 고탄성 특성에 비해 상대적으로 열세인 내피로성, 내열수성, 내열성 등 제반 특성들의 균형적인 개선이 필요하며, 향후 추가 공업화를 위해 제조공정 비용의 감소 및 공업화를 위한 여러 가지 해결해야 할 과제를 안고 있다. 하지만 이러한 여건들이 해결되면 기존의 나일론, 폴리에스테르의 산업용 섬유시장뿐만 아니라 아라미드, 초고분자량 폴리에틸렌 등 고강력 산업용 섬유 시장을 추월, 대체할 전망이다.

참고문헌

1. F. L. Marten, *Encyclopedia of Polymer Science and*

- Technolog*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Editors, Vol. 17, pp. 167–180 and p. 188, John Wiley and Sons, New York, 1985.
2. K. Toyoshima, *Polyvinyl Alcohol*, C. A. Finch, Editor, pp. 339–388, John Wiley and Sons, New York, 1973.
 3. I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers*, M. Lewin, Editor, pp. 3–9 and pp. 361–386, Marcel Dekker, New York, 1985.
 4. M. Masuda, *Polyvinyl Alcohol-Development*, C. A. Finch, Editor, pp. 403–422 and p. 711, John Wiley and Sons, New York, 1991.
 5. P. J. Flory and F. S. Leutner, *J. Polym. Sci.*, **3**, 880 (1948).
 6. P. J. Flory and F. S. Leutner, *J. Polym. Sci.*, **5**, 267 (1950).
 7. M. Matsumoto and M. Maeda, *Kobunshi Kagaku*, **12**, 428 (1955).
 8. A. Voss and W. Heuer, German Patent, 666, 866 (1934).
 9. S. Molnar, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **10**, 2245 (1972).
 10. J. W. L. Fordham, G. H. McCain, and L. E. Alexander, *J. Polym. Sci.*, **39**, 335 (1959).
 11. S. R. Sandler and W. Karo, *Polymer Synthesis*, Vol. 3, pp. 197–199, Academic Press, New York, 1980.
 12. T. C. Wu and J. C. West, U. S. Patent, 4, 463, 138 (1984).
 13. K. Imai, T. Shiomi, N. Oda, and Otsuka, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3225 (1986).
 14. K. Imai, T. Shiomi, Y. Tezuka, T. Kawanishi, and T. Jin, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1962 (1988).
 15. Y. Go, S. Matsuzawa, Y. Kondo, K. Nakamura, and T. Sakamoto, *Kobunshi Kagaku*, **25**, 55 (1968).
 16. S. Matsuzawa, K. Yamamura, T. Okama, H. Takayanagi, and S. Ebe, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **24**, 477 (1986).
 17. K. Ito, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **10**, 1481 (1972).
 18. L. M. Minsk and E. W. Taylor, U. S. Patent, 2, 582,055 (1952).
 19. A. Conix and J. Smets, *J. Polym. Sci.*, **10**, 525 (1953).
 20. S. Okamura and T. Motoyama, *J. Polym. Sci.*, **17**, 428 (1955).
 21. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, and R. Johnston, *J. Polym. Sci.*, **29**, 355 (1958).
 22. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, 2nd Ed., pp. 238, Wiley Interscience, New York, 1968.
 23. M. Ueda and K. Kajitani, *Macromol. Chem.*, **108**, 138 (1967).
 24. W. R. Conn and H. T. Neher, *J. Polym. Sci.*, **5**, 355 (1950).
 25. J. Ukita, *Kobunshi Kagaku*, **10**, 220 (1953).
 26. J. Furukawa and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci.*, **28**, 227 (1958).
 27. S. S. Ivanchev, L. V. Shumnyi, V. V. Konovlenk, M. E. Rozenberg, L. L. Ezhenkova, and T. V. Trapeznikova, USSR Patent, 712, 723 (1980).
 28. A. Y. Sorokin, V. A. Kuznetsova, and T. D. Korneva, USSR Patent, 507, 590 (1976).
 29. K. Nakamae, T. Nishino, H. Ohkubo, S. Matsuzawa, and K. Yamaura, *Polymer*, **33**, 2581 (1992).
 30. K. Kamiake and F. Ueda, Japan Patent, 62–064, 807 (1987).
 31. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, pp. 106–161, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
 32. N. Friss and L. Nyhagen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2311 (1973).
 33. N. Friss, D. Goosney, J. D. Wright, and A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1247 (1974).
 34. A. Penlidis, J. F. Macgregor, and A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2023 (1988).
 35. C. H. Lee and R. G. Mallinson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3315 (1989).
 36. M. K. Trivedi, K. R. Rajagopal, and S. N. Joshi, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2011 (1983).
 37. P. Bataille, J. F. Dalpe, F. Dalpe, F. Dubuk, and L. Lamoureux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1815 (1990).
 38. C. H. Lee and R. G. Mallinson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2205 (1990).
 39. A. F. Nikolaev, K. V. Belogorodakaya, N. P. Kukushkina, and O. A. Pigulevskaya, USSR Patent, 1, 016, 305 (1978).
 40. M. E. Rozenberg, S. G. Nikitina, and G. I. Khvatova, USSR Patent, 594, 124 (1978).
 41. R. Lanthier, U. S. Patent, 3, 303, 174 (1967).
 42. T. Yamamoto, S. Seki, M. Hirota, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **19**, 1417 (1987).
 43. T. Yamamoto, K. Kamaike, and S. Seki, Japan Patent, 63–284, 206 (1988).
 44. T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 567 (1990).
 45. T. Yamamoto, S. Yoda, O. Sangen, R. Fukae, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **21**, 1053 (1989).
 46. T. Yamamoto, R. Fukae, T. Saso, O. Sangen, M. Kamachi, T. Sato, and Y. Fukunishi, *Polym. J.*, **24**, 115 (1992).