Journal of Radiation Industry 10(2) : 75~81(2016)

방사선과 열처리된 폴리비닐알콜 섬유의 물리적 변화

노영창[1,*] · 박경란[1] · 박종석[1] · 임윤묵[1] · 강필현[1]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소

Physical Changes on the Radiation and Heat Induced Poly(Vinyl Alcohol) Fibers

Young-Chang Nho[1,*], Kyung-Ran Park[1], Jong-Seok Park[1], Youn-Mook Lim[1], Phil-Hyun Kang[1]

[1]*Research Division for Industry & Environment, Korea Atomic Energy Research Institute*

Abstract - Poly(vinyl alcohol) (PVA) has high tensile strength and flexibility as well as oxygen barrier properties. The water, which acts as a plasticizer, reduces the tensile strength of PVA and swells PVA as well. It needs to have high water-resistant depending on its applications, especially for the use as tire cords. The aim of this work was to investigate the effect of the annealing temperature and radiation on the Gel content and tensile strength of PVA fibers. For this purpose, gel fraction and tensile strength were determined and analyzed. Annealing was performed in the temperature range of 120~180℃ for 10 min. PVA fibers were irradiated by using a conventional electron beam irradiation at a radiation dose of 50~200 kGy, at a dose of 10 kGy/pass at room temperature (acceleration voltage of 1 MeV). Annealing markedly increased the Gel content and the tensile strength of PVA fibers. However irradiation lowered the Gel content and the tensile strength of PVA fibers because they were degraded easily by radiation.

Key words : Poly(vinyl alcohol), Fiber, Radiation, Physical property

서 론

PVA는 폴리비닐아세테이트의 비누화를 통하여 처음 합성되었으며, 2차 세계대전 이후 일본에서 섬유용 비닐론으로 상용화되었다. PVA는 흰색의 분말상 고분자로 필름 및 섬유 형성이 용이하고 표면활성도가 크며, 기계적 강도와 접착 강도, 용해도 및 화학적 반응성이 높다. 폴리비닐알콜은 접착제, 섬유호재, 점증재, 종이의 코팅이나 강화재, 유화제 및 스폰지 등으로 사용되고 있고, 편광필름, 인체장기 대체용 하이드로겔, 생체센서 등에도 사용되고 있다. 또한 PVA는 생분해가 가능하고 물에 대하여 수용성이며, 토양에서 발견되는 박테리아에 의해 분해되므로 환경 보호에 민감한 용도의 재료로 각광을 받고 있다.

PVA를 이용한 고강력 섬유 제조에 대한 연구는 일본 Kuraray사에서 진행되기 시작하였는데, 지금까지 PVA 섬유의 가장 큰 단점인 내열수성을 향상시키기 위한 연구가 활발하다. PVA 섬유제조 방법에는 습식방사법(wet spinning process), 건식방사선(dry jet wet spinning process), 그리고 이를 응용한 냉각 겔 방사법(cooled gel spinning process), 화학가교 습식방사법(crosslinking wet spinning), 알칼리 방사법 등이 사용되고 있는데 고강도 PVA 섬유제조에는 Kuraray사가 개발한 냉각 겔 방사법이 효율적인 것으로 알려지고 있다. PVA 섬유는 강도, 탄성률, 고무와의 접착성, 가격 등이 우수하기 때문에 흡습성과 내열성 면에서 문제점이 보완되면 타이어코드로서도 사용 가능성도 점쳐지고 있다.

* Corresponding author: Young-Chang Nho, Tel. +82-63-570-3060, Fax. +82-63-570-3069, E-mail. ycnho@kaeri.re.kr

고분자에 방사선이 조사되면 저분자량에서와 같이 이온, 여기분자, 라디칼 등이 생성되어 복잡한 반응을 일으키지만 최종적으로 두 종류의 변화, 즉 주쇄의 분해(chain scission)와 주쇄간의 가교(crosslinking) 반응이 일어난다. 가교결합은 고분자 사슬이 서로 결합하는 것을 말하며, 이 반응이 많이 일어나면 분자량이 증가하여 융점이 높아지고 용매에도 잘 녹지 않게 되며, 경도와 취성(brittleness)가 증가하는데 반해, 분해는 한 분자가 2개 이상으로 잘려져 저분자화되는 것을 말한다. 방사선조사에 의한 고분자의 가교나 분해는 조사시의 분위기, 상의 상태, 첨가물의 종류와 양, 선량률, 조사선량, LET 등에 따라 가교와 분해의 정도가 달라진다(최재학 등 2007).

폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀이나 PVC 등에 방사선 조사하면 분자간 가교가 일어나 망상고분자가 형성되는데, 이러한 성질을 활용하여 내열 전선, 열수축 튜브, 발포수지 등을 제조한다. 반면 불소수지(Teflon)는 방사선에 의해 쉽게 분해되는 성질이 있는데, 이러한 고분자의 특성을 이용하여 제품 성형 중에 다량 폐기되는 폐불소수지를 방사선조사하여 산업적으로 재활용하고 있다(Sun *et al*. 1994; Zhang *et al*. 2004; Stoica-Guzun *et al*. 2013).

PVA 섬유의 고온 내수성을 향상시키기 위해 화학적인 방법을 통한 연구가 수행되고 있지만 그 효과는 그리 크지 않다. 내수성을 향상시키기 위해서 붕산을 이용하거나 부분적으로 아세틸화시켜 내수성을 어느 정도 향상시킬 수도 있지만, 이러한 화학 처리에는 화학약품을 다량 사용하여야 하기 때문에 공해문제가 발생한다.

본 연구에서는 열처리(annealing)와 방사선조사가 PVA 섬유에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

PVA 섬유는 검화도가 99.8% 이상인 (주)효성 섬유연구소에서 제공받아 사용하였다.

2. PVA 섬유의 열처리 및 방사선조사

PVA 섬유를 21 cm 길이로 잘라 플레이트의 홈에 끼우고, 클립으로 고정시켰다(Fig. 1). 클립으로 고정시킨 플레이트를 일정온도로 가열한 히터 위에 올려놓고 가열하였다. 이때 가열 온도는 120~180°C로 하였고, 가열 시간은 10분이었다.

방사선조사하기 위해 PVA 섬유를 일정 길이로 자른 후, 50~200 kGy로 전자선을 조사하였다(EB-tech Co., 1 MeV, 40 mA). 또한 열처리와 방사선을 동시에 수행하기도 하였다.

Fig. 1. Apparatus for annealing poly (vinyl alcohol).

이때 가열온도는 120~160°C였고, 전자선조사량은 50~200 kGy였다.

3. 가교율

가교 반응에 참여하지 않은 PVA을 제거하기 위해 제조된 섬유를 80~120°C의 물에 20분간 침지시켰다. 침지된 섬유를 꺼내어 표면의 물을 닦아내고, 진공 오븐에 넣어 실온으로 48시간 건조하여 무게를 쟀다. 이때의 무게가 가교된 섬유의 무게이다. 건조된 섬유의 무게를 W_d로, 처음 사용한 섬유를 W_i로 나타낸다.

$$\text{겔화율}(\%) = W_d/W_i \times 100 \quad (1)$$

식(1)을 이용하여 건조된 섬유의 무게(W_d)와 처음 사용한 섬유 무게(W_i)로부터 가교율을 계산하였다.

4. 섬유강도

INSTRON Series IX (Instron Co., Universal Testing System Model 4400)를 이용하여 섬유의 인장강도를 측정하였다. 인장강도를 측정하기 위한 섬유 시편의 길이는 60 mm이었다. 인장강도 측정 시, cross head speed는 15 mm min^{-1}, span의 길이는 30 mm로 하였고, 3개의 시료를 측정하여 평균값을 채택하였다.

결 과

PVA는 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate)를 가수분해하여 제조하는데, 보통 알칼리 촉매 존재하에서 가수분해시킨다. 이것은 산 촉매보다 반응속도가 빠르고 부반응이 없기 때문이다. PVA는 여러 검화도의 것이 제조되고 있으나 모두 백색 분말이다. PVA는 물에 녹는 중합체 중의 하나

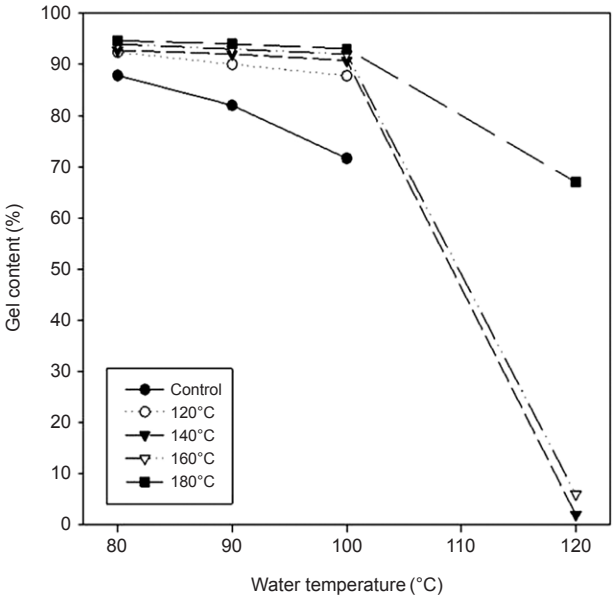

Fig. 2. Effect of annealing temperature on the gel content.

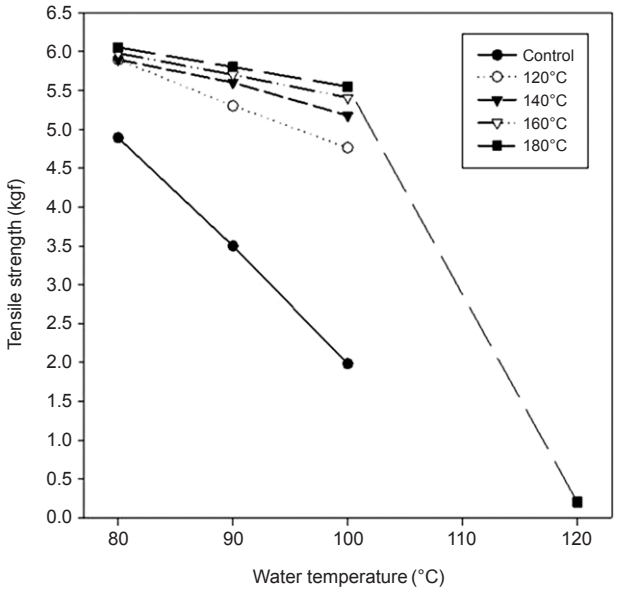

Fig. 3. Effect of annealing temperature on tensile strength.

이며 비닐론(Vinylon)의 원료이다. PVA의 3/4 이상은 의료용과 공업용 합성섬유로 사용된다. 섬유용 PVA는 중합도가 1,500~2,000 정도이며, 잔유 초산기가 적은 것(0.1~0.6)이 요구된다.

PVA 섬유는 강도가 우수하고 가공성이 좋지만, 내수성이 좋지 않다. 특히 물의 온도가 높으면 강도가 급격히 저하하는 특징이 있다. PVA 섬유를 열처리하거나 방사선처리를 할 경우, PVA 섬유 물성이 어떻게 변화하는지를 알아보기 위해 PVA 섬유에 여러 조건에서 열처리하여 보았다. 또한 방사선을 조사하여 PVA의 성질 변화도 조사하여 보았다.

1. PVA 섬유의 열처리 효과

본 연구에서는 PVA 섬유를 120~180°C까지 열처리(annealing)한 다음 이것을 80~120°C로 가열한 물속에 20분간 침지한 후, 건조하여 겔화율을 측정하였다(Fig. 2). 열처리 온도가 증가하면 겔화율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 180°C에서 열처리한 PVA 섬유는 120°C의 물에서도 높은 겔화율을 나타냈다.

Fig. 3은 PVA 섬유를 120°C~180°C까지 열처리(annealing)한 다음, 이것을 80~120°C로 가열한 물속에 20분간 침지한 후, 상온 건조하여 인장강도를 측정한 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 높은 인장강도를 갖고, 물의 온도가 증가할수록 녹는 섬유의 양이 많아져 낮은 인장강도를 가졌다.

2. PVA 섬유의 방사선 영향

본 실험에서는 50~200 kGy로 조사한 PVA 섬유를 80~

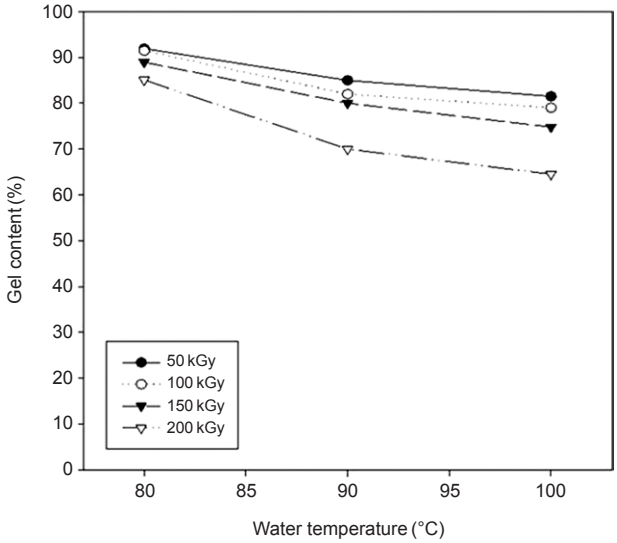

Fig. 4. Effect of absorbed dose on the gel content.

100°C의 물에서 20분간 침지하였다. 그리고 나서 PVA 섬유의 겔화율을 측정하였다. 조사량이 증가함에 따라 겔화율이 감소하는 것으로 보아 PVA 섬유는 방사선에 의해 분해되는 것으로 이해할 수 있다(Fig. 4). 또한 같은 조건으로 처리한 PVA 섬유의 인장강도도 방사선 처리에 의해서 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5).

3. 열처리/방사선조사 동시시행

방사선조사 도구(Fig. 1)를 이용해 PVA 섬유를 120°C로 가열하면서, 50~200 kGy로 전자선 조사한 PVA 섬유를 80~

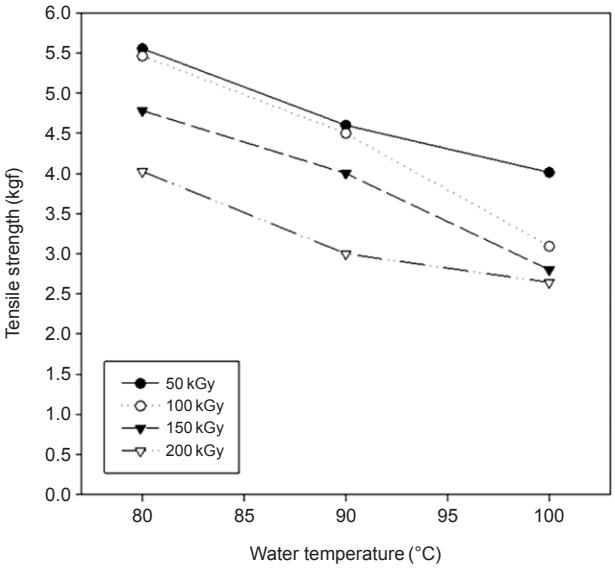

Fig. 5. Effect of absorbed dose on tensile strength.

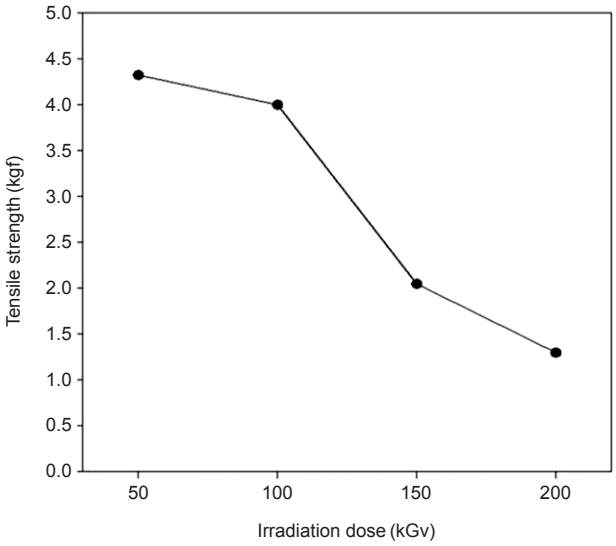

Fig. 7. Relationship between absorbed dose and tensile strength.

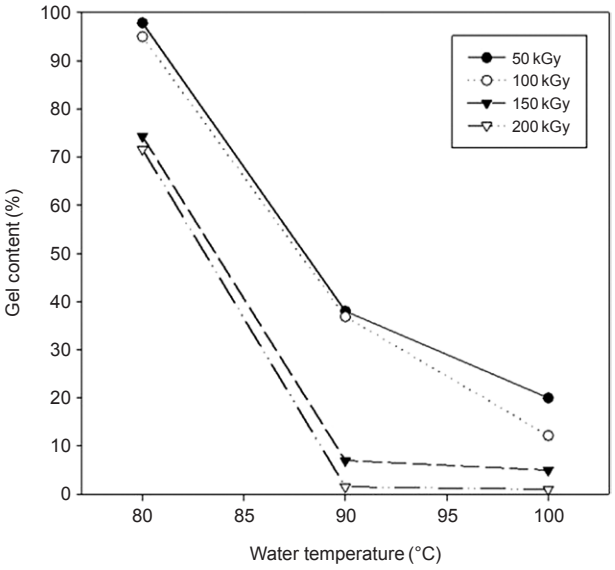

Fig. 6. Effect of irradiation on the gel content.

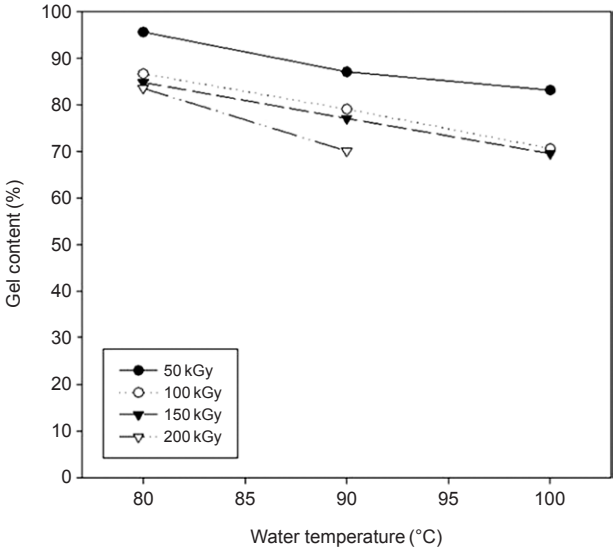

Fig. 8. Effect of irradiation on the gel content.

100°C의 물에 침지시켰다. 그리고 나서 겔화율을 측정하였다(Fig. 6). 조사선량이 증가할수록 겔화율은 감소하였다. 또한 PVA 섬유를 120°C로 가열하면서, 50~200 kGy로 전자선 조사한 PVA 섬유를 80°C로 가열한 물속에 20분간 침지한 후, 건조하여 PVA 섬유의 인장강도를 측정하였다(Fig. 7). 인장강도는 조사량에 따라 급격히 감소하였다. 폴리에틸렌의 경우 온도를 가열한 상태에서 방사선을 조사하면 가교율이 증가하는 것을 볼 수 있지만 PVA의 경우는 가열에 의해 연화(softening)되는 성질이 적어서 가열한 상태에서 조사하여도 가교 반응을 유도할 수 없었다.

Fig. 8은 PVA 섬유를 140°C로 가열하면서, 50~200 kGy로 전자선 조사한 PVA 섬유를 80~100°C의 물에 침지시켜 겔화율을 측정한 것이다. 조사선량이 증가할수록 겔화율은 감소하는 현상을 보였다. Fig. 9는 Fig. 8과 같은 조건에서 처리한 PVA 섬유의 인장강도를 표시한 것이다. 인장강도도 방사선조사량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

PVA 섬유를 160°C로 가열하면서, 50~200 kGy로 전자선 조사한 PVA 섬유를 80~100°C의 물에 침지시켰다. 그리고 나서 겔화율을 측정하였다(Fig. 10). 조사선량이 증가할수록 겔화율은 감소하였다. 또한 PVA 섬유를 160°C로 가열하면서, 50~200 kGy로 전자선 조사한 PVA 섬유를 80~100°C

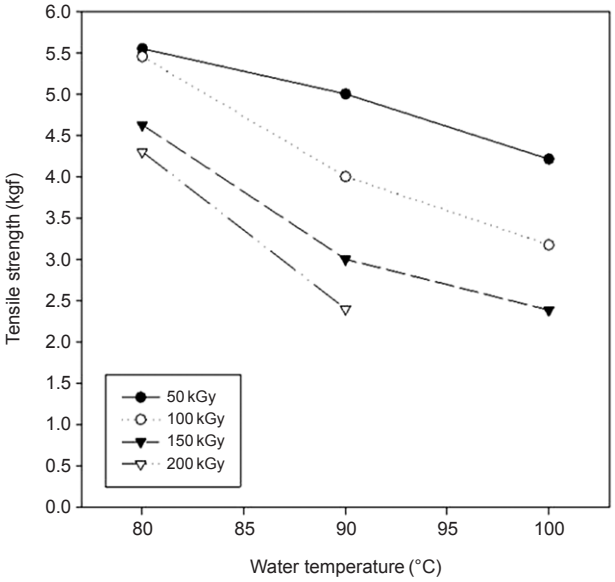

Fig. 9. Effect of irradiation on tensile strength.

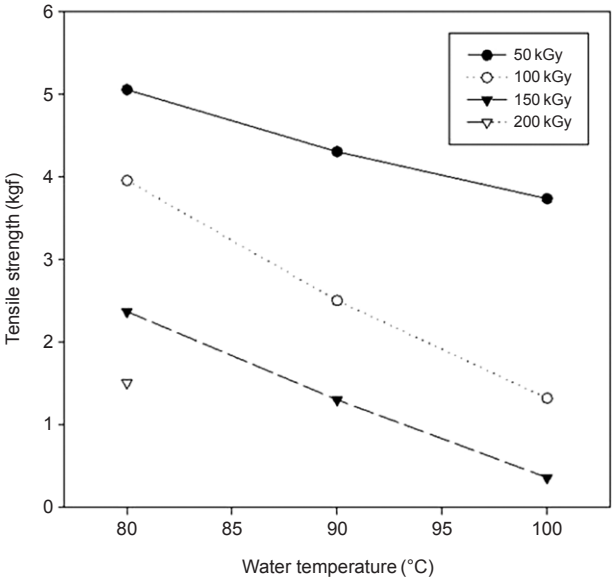

Fig. 11. Effect of irradiation on tensile strength.

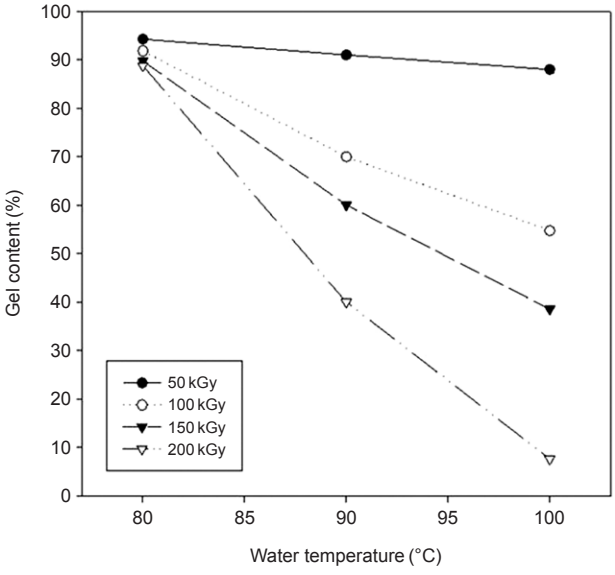

Fig. 10. Effect of irradiation on the gel content.

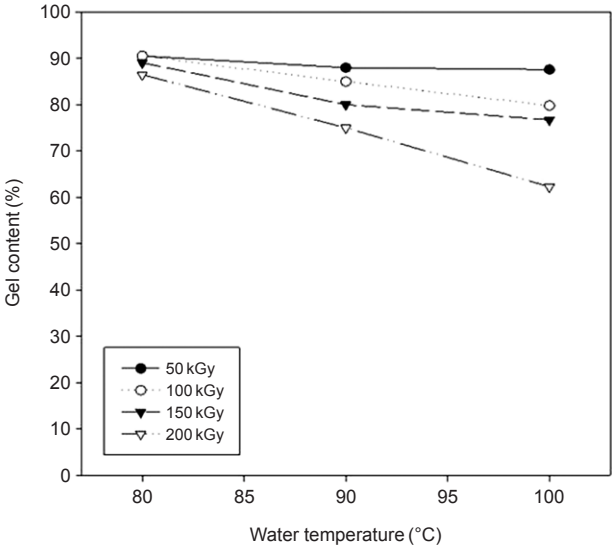

Fig. 12. Effect of irradiation on the gel content.

로 가열한 물속에 20분간 침지한 후, 건조하여 PVA 섬유의 인장강도를 측정하였다(Fig. 11). 인장강도는 조사량에 따라 급격히 증가하였다.

90°C 물에 PVA 섬유를 담근 상태에서 50~200 kGy로 전자선을 조사 후 80~100°C의 물에 20분간 침지시키고 꺼내어 건조하여 겔화율을 측정하였다. 조사선량이 증가할수록 겔화율이 감소하는 경향을 보였다(Fig. 12). Fig. 13은 90°C의 물속에서 열처리하면서 조사한 섬유의 물 온도에 따른 인장강도를 보여준다. 조사선량이 증가할수록, 물의 온도가 높아질수록 낮은 인장강도를 가졌다.

고 찰

1. PVA 섬유의 열처리 효과

고분자의 결정화란 사슬모양의 긴 고분자의 일부가 일정 방향으로 규칙적으로 배열된 부분이 생기는 것인데, 이 경우에 분자 간의 결합강도가 강해지기 때문에 온도가 상승하더라도 결정화된 부분은 분산하기 어렵게 되고, 열적 특성, 기계적 성질 등이 강해지지만, 결정 부분과 비결정 부분의 굴절률이 다른 경우가 많아서 투명성이 저하하는 경우가 많다(Macias *et al*. 1988; Menzel *et al*. 2005; Gonzalez *et al*.

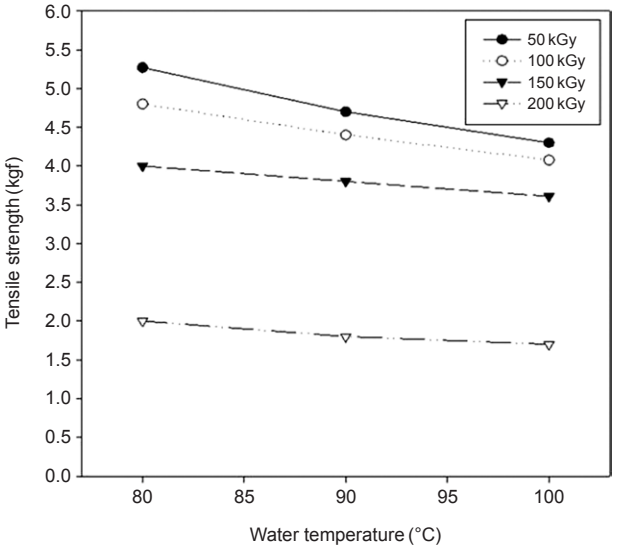

Fig. 13. Effect of irradiation on tensile strength.

2011).

고분자의 종류에 따라서는 결정하기 쉬운 수지와 결정하기 어려운 수지가 있는데, 폴리스틸렌, 메타크릴산메틸 수지는 결정화하기 어렵고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등은 결정화하기 쉽다.

Fig. 2는 열처리에 의해 PVA의 결정화가 증가했기 때문이다. PVA 섬유를 180°C로 열처리하면 결정화도가 30%에서 약 48%로 향상되는 것을 DSC 측정을 통하여 확인하였다. 일반적으로 PVA는 열처리에 의해 결정화도가 높아지고 결정의 크기도 커지는 것으로 알려져 있다.

2. PVA 섬유의 방사선 영향

고분자 재료에 감마선이나 전자선 등의 방사선을 조사하면 고분자 사슬사이에 화학결합(가교)이 일어나거나 사슬이 끊어져 짧은 분자로 되는 절단반응이 일어난다. 가교가 일어날 것인지 또는 절단이 일어날 것인지는 고분자의 화학구조에 따라 결정된다. 그렇지만 가교나 절단은 방사선을 조사하는 조건, 예를 들면 공기 중인지 또는 불활성가스 중인지 등의 분위기와 고분자가 시트인지 또는 얇은 필름인지 등의 형상, 방사선을 조사하는 속도, 또는 조사될 때의 고분자 온도에도 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 가교타입의 폴리에틸렌일지라도 공기 중에서 충분한 산화가 일어나는 조건에서는 가교가 억제되고 절단이 잘 일어난다. 또 불소수지는 전형적인 절단형 고분자이지만 이것을 불활성가스 상태의 고온에서 조사하면 가교가 우선하여 일어난다 (Nilolic *et al*. 2007; Oral *et al*. 2007; Alcantara *et al*. 2012; Basfar *et al*. 2015; Duflot *et al*. 2015).

3. 열처리/방사선조사 동시시행

Figs. 6, 7에서 온도를 가열한 상태에서 전자선을 조사한 이유는 가열에 의해 PVA 분자간 분자운동이 활발하게 한 상태에서 조사하기 위해서였다(Sun *et al*. 1994; Oshima *et al*. 1995; Menzel *et al*. 2005). 폴리에틸렌의 경우 온도를 가열한 상태에서 방사선을 조사하면 가교율이 증가하는 것을 볼 수 있지만 PVA의 경우는 가열에 의해 연화(softening)되는 성질이 적어서 가열한 상태에서 조사하여도 가교 반응을 유도할 수 없었다.

결 론

본 연구에서는 열처리와 방사선조사가 PVA 섬유의 겔화율과 인장강도에 미치는 영향을 측정하였다. 120°C의 물에서 내수성을 갖지 못하는 PVA 섬유를 열처리하면 120°C의 물에서 내수성을 가졌다. 열처리 온도가 증가할수록 가교율과 인장강도가 증가하였지만, 방사선조사 후, 가교율 및 인장강도가 감소하였다. 섬유의 내수성과 강도를 향상시키기 위해서는 열처리(annealing)가 유효하며, PVA 섬유를 분해시켜 처분하는 데 방사선이 활용될 수 있을 것으로 고려되었다.

참 고 문 헌

최재학, 이윤종, 임윤묵, 강필현, 신준화, 노영창. 2007. 방사선을 이용한 고분자 재료의 가공. *고분자과학과 기술*. **18**(3):253-258.

Alcantara MTS, Brant AJC, Giannini DR, Pessoa JOCP, Andrade AB, Riella HG and Lugao AB. 2012. Influence of dissolution processing of PVA blends on the characteristics of their hydrogels synthesized by radiation-Part 1: Gel fraction, swelling and mechanical properties. *Rad. Phys. Chem*. **81**(9):1465-1470.

Basfar AA and Lotfy S. 2015. Radiation-crosslinking of shape memory polymers based on poly (vinyl alcohol) in the presence of carbon nanotubes. *Rad. Phys. Chem*. **106**:376-384.

Bhat NV, Nate MM, Kurup MB, Bambole VA and Sabharwal S. 2007. Effect of γ-radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Section B: Beam Interact. Mater. Atoms*. **237**(3):585-592.

Duflot AV, Kitaeva NK and Duflot VR. 2015. Radiation-chemical preparation of poly (vinyl alcohol) hydrogels. *Rad. Phys. Chem*. **107**:1-6.

Gonzalez JS and Avarez VA. 2011. The effect of the annealing on the poly (vinyl alcohol) obtained by freezing-thawing. *Thermochim. Acta* **521**:184-190.

Macias CE, Bodugoz-Senturk H, Kosztowski M and Muratoglu OK. 1988. Effect of annealing on the strength of poly (vinyl alcohol) hydrogels for cartilage resurfacing. *55th Annual Meeting of the Orthop. Resear. Soc. Poster No* 575.

Menzel B and Blanchet TA. 2005. Enhance wear resistance of gamma-irradiated PTFE and FEP polymers and the effect of post-irradiation environmental handling. *Wear* **258**:935-941.

Nilolic AM, Krhljes A, Popovic ZK, Lausevic ZV and Miljanic SS. 2007. On the use of gamma irradiation crosslinked PVA membranes in hydrogen fuel cells. *Electrochem. Commun.* **9**(11):2661-2665.

Oral E, Bodugoz-Senturk H, Macias C and Muratoglu OK. 2007. Vitamin C hinders radiation crosslinking in aqueous poly (vinyl alchol) solutions. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Section B: Beam Interact. Mater. Atoms.* **265**(1):92-97.

Oshima A, Tabata Y, Kudoh H and Seguchi T. 1995. Radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene. *Radiat. Phys. Chem.* **45**(2):269-273.

Stoica-Guzun S, Stroescu M, Jipa I, Dobre L and Zajarescu T. 2013. Effect of γ-irradiation on poly (vinyl alchol) and bacterial cellulose composites used as packaging materials. *Radiat. Phys. Chem.* **84**:200-204.

Sun J, Zhang Y and Zhong X. 1994. Radiation crosslinking of polytetrafluoroethylene. *Polym. Commun.* **35**(13):2881-2893.

Sun W, Chen L, Zhang Y and Wang J. 2015. Synergistic effect of ozonation and ionizing radiation for PVA deposition. *J. Environment. Sci.* **34**:63-67.

Zhang SJ and Yu HQ. 2004. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Water Res.* **38**(2):309-316.

Received: 3 May 2016
Revised: 30 May 2016
Revision accepted: 10 June 2016