(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0028393
(43) 공개일자 2018년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 8/12 (2006.01) *D01D 1/06* (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) *D01D 5/08* (2006.01)
D02G 3/04 (2006.01) *D02G 3/44* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 8/12 (2013.01)
D01D 1/065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0132484(분할)
(22) 출원일자 2017년10월12일
심사청구일자 2017년10월12일
(62) 원출원 특허 10-2016-0115725
원출원일자 2016년09월08일
심사청구일자 2016년09월08일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이범재
세종특별자치시 보람로 15, 908-703 (도담동, 도램마을 9단지)
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

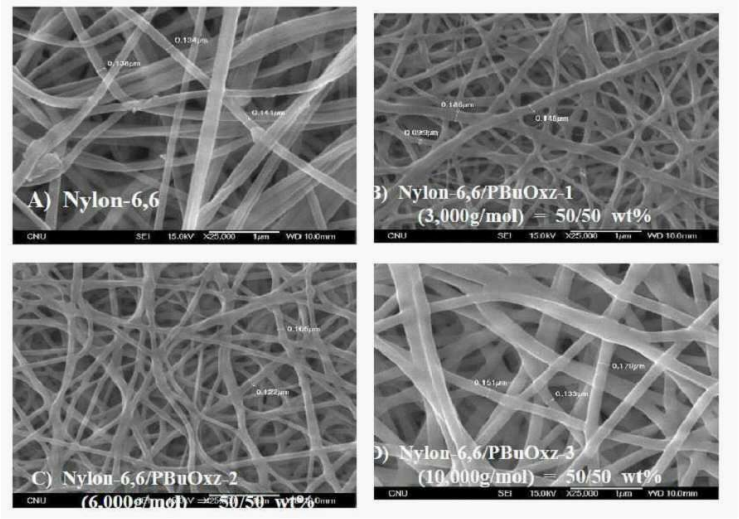
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **반응기를 가지는 섬유 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드를 포함하는 섬유 및 이의 제조방법을 제공하는 것으로, 상세하게는 다양한 관능기의 도입이 용이하도록 관능화 자리를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드를 포함하는 섬유 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D01D 5/003 (2013.01)
D01D 5/0061 (2013.01)
D01D 5/08 (2013.01)
D02G 3/047 (2013.01)
D02G 3/44 (2013.01)
D10B 2401/063 (2013.01)
(72) 발명자
영우빈
대전광역시 유성구 대학로155번길 37, 306호 (궁동)
김소희
대전광역시 서구 관저북로 87, 101-2404 (관저동, 원앙마을1단지)
이민우
경상북도 봉화군 춘양면 황터길 42

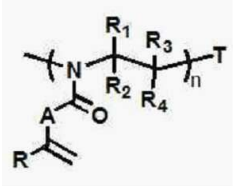
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드가 포함된 섬유.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R은 수소 또는 (C1-C5)알킬이며;

R_1 내지 R_4는 서로 독립적으로 수소, (C1-C12)알킬 또는 (C1-C12)알콕시이며;

A는 $-(CR_{11}R_{12})p-$으로, R_{11} 내지 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬 또는 (C1-C12)알콕시이며, p는 1 내지 10의 정수이며;

T는 종결기이며;

n은 2 내지 20의 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R 및 R_1 내지 R_4는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬인 섬유.

청구항 3

제 1항에 있어서,

R, R_1 내지 R_4, 및 R_{11} 내지 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이며; p는 1 내지 5의 정수인 섬유.

청구항 4

제 1항에 있어서,

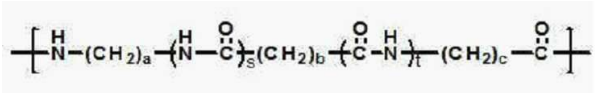
상기 반응기를 가지는 폴리옥사졸린은 수평균이 3,000 내지 50,000g/mol인 섬유.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 폴리아미드는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 화합물인 섬유.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

a, b 및 c는 서로 독립적으로 0 내지 18의 정수로, a, b 및 c가 모두 1인 경우는 제외되며;

s 및 t는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이며, a, b, c, s 및 t가 동시에 0인 경우는 제외된다.)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반응기를 가지는 섬유 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다양한 관능기의 도입이 가능한 관능화 자리를 가지는 섬유 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 섬유는 크게 천연, 합성 섬유로 구분한다. 천연섬유는 다시 식물성, 동물성으로 구분한다. 식물성 섬유에는 면, 마가 있고, 동물성 섬유에는 견, 모 등이 있다. 합성섬유인 경우에는 저분자물질을 연결하여 사슬 모양으로 이어 소정의 고분자물질로 조립함으로써 만들어진다. 즉, 합성섬유란 합성고분자 섬유의 의미를 가진다.

[0003] 합성된 고분자는 용제로 녹이거나 열로 용융하여 가는 구멍으로부터 압출해서 굳히고 감는다. 방사방법에는 용융·건식·습식의 세 가지가 있다. 실 모양이 될 수 있는 고분자는 많으나, 염색성 · 내구성 · 촉감 · 내수성 · 내추성· 내열성 · 강도 · 내마모성 등의 여러 성질이 의료용 · 공업용 목적에 적합한 고분자만이 실용적 가치를 가진 합성섬유가 된다.

[0004] 한편 합성섬유는 흡수제, 필터, 타이어 등의 매우 다양한 분야에 응용되어 사용되고 있다.

[0005] 일례로, 대한민국 공개특허공보 제 2016-0089431호에 의약 또는 화장품 분야에 유용하게 사용되는 히알루론산 또는 이의 염에 광경화성 에스테르 유도체를 도입하여 히알루론산 또는 이의 염의 광경화성 에스테르 유도체를 포함하는 나노섬유를 제공하고 있으며, 대한민국 등록특허 제10-1615681호에 나일론 나노섬유 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유를 포함하는 필터 및 이의 제조방법을 제공하고 있다.

[0006] 그러나 대한민국 등록특허 제10-1615681호에 개시된 필터는 필터의 여과 효율을 높이고 필터의 수명을 연장하기 위해 나일론 나노섬유 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 나노섬유는 나일론과 폴리비닐리덴 플루오라이드를 순차적으로 전기방사하여 적층한 것으로 섬유 자체를 관능화 시킨 것은 아니다.

[0007] 따라서 다양한 분야에 적용이 가능할 수 있도록 다양한 관능기를 용이하게 도입하기위한 섬유의 개발에 대한 연구가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제 2016-0089431호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1615681호

발명의 내용

해결하려는 과제

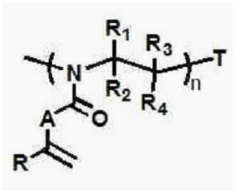
[0009] 본 발명은 다양한 관능기를 용이하게 도입할 수 있고 기계적 물성이 향상된 반응기를 가지는 섬유 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 다양한 분야에 응용이 가능하도록 다양한 관능기의 도입이 용이한 반응기를 가지는 섬유를 제공하는 것으로, 본 발명의 섬유는 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 반응기를 가지는 폴리옥사졸린은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] (상기 화학식 1에서,

[0015] R은 수소 또는 (C1-C10)알킬이며;

[0016] R_1 내지 R_4는 서로 독립적으로 수소, (C1-C12)알킬, (C1-C12)알콕시, (C1-C12)알콕시알킬 또는 (C1-C12)알킬카보닐이며;

[0017] A는 $-(CR_{11}R_{12})p-$으로, R_{11} 내지 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C12)알킬, (C1-C12)알콕시, (C1-C12)알콕시알킬 또는 (C1-C12)알킬카보닐이며, p는 1 내지 10의 정수이며;

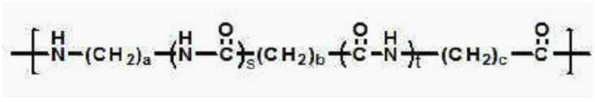
[0018] T는 종결기이며;

[0019] n은 2 내지 20의 정수이다.)

[0020] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 R 및 R_1 내지 R_4는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 R, R_1 내지 R_4, 및 R_{11} 내지 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이며; p는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 반응기를 가지는 폴리옥사졸린은 수평균이 3,000 내지 50,000g/mol일 수 있으며, 폴리아미드는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 화합물일 수 있다.

[0022] [화학식 2]

[0023] 

[0024] (상기 화학식 2에서,

[0025] a, b 및 c는 서로 독립적으로 0 내지 18의 정수로, a, b 및 c가 모두 1인 경우는 제외되며;

[0026] s 및 t는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.)

[0027] 또한 본 발명은 본 발명의 반응기를 가지는 섬유의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 반응기를 가지는 섬유의 제조방법은,

[0028] 반응기를 가지는 폴리옥사졸린, 폴리아미드 및 유기용매를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계; 및

[0029] 상기 방사용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계:를 포함한다.

[0030] 바람직하게 본 발명의 반응기를 가지는 폴리옥사졸린은 상기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0031] 바람직하게 본 발명의 방사용액은 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드의 중량비가 1 : 9 내지 9 : 1일 수 있으며, 유기용매는 포름산, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 디메틸포름알데히드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설폭사이드 및 N-메틸-2-피롤리돈에서 선택되는 하나 또는 둘일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 방사는 전기방사로 5 내지 50kV의 전압에서, 0.2~0.8 ml/h의 투입 속도에서 전기방사로 수행될 수 있으며, 방사가 용융방사일 경우 10 내지 6000 m/min 의 방사속도로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 반응기를 가지는 섬유는 섬유 자체에 다양한 관능기를 도입할 수 있는 반응기를 가지므로, 다양한 분야에 응용이 가능한 다양한 관능기를 용이하게 도입할 수 있다.

[0034] 나아가 본 발명의 반응기를 가지는 섬유는 반응기를 가지는 폴리옥사졸린과 폴리아미드와의 공방사를 함으로써 기계적 물성과 열적 안정성이 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 각각 제조된 섬유의 SEM 사진을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 각각 제조된 섬유의 기계적 물성을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3(PBuOxz-3/Nylon-6,6섬유) 및 비교예 1(Nylon-6,6 섬유) 내지 2(PBuOxz 섬유)에서 제조된 섬유의 열적안정을 알아보기 위해 TGA를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

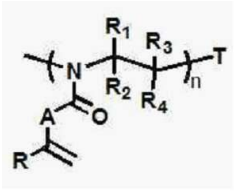
[0036] 본 발명은 다양한 관능기를 용이하게 도입할 수 있는 동시에 섬유의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 반응기를 가지는 섬유를 제공하는 것으로, 본 발명의 섬유는 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 본 발명의 섬유는 반응기가 도입된 섬유로 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드를 포함한다. 본 발명의 섬유는 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드를 혼합하여 방사용액을 제조하여 방사용액을 방사하여 제조됨으로써, 섬유 자체에 반응기, 즉 관능화자리를 가져 목적에 따른 다양한 관능기를 용이하게 도입할 수 있다.

[0038] 즉, 본 발명의 섬유는 반응기가 도입되어 섬유의 기계적 물성, 특히 열안정성을 높일 뿐만 아니라 목적하는 다양한 용도에 적합한 다양한 관능기를 클릭 반응 등과 같은 간단한 반응으로 용이하게 관능기를 도입할 수 있다.

[0039] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 반응기를 가지는 폴리옥사졸린은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0040] [화학식 1]

[0041] 

[0042] (상기 화학식 1에서,

[0043] R은 수소 또는 (C1-C5)알킬이며;

[0044] R_1 내지 R_4는 서로 독립적으로 수소, (C1-C12)알킬, (C1-C12)알콕시, (C1-C12)알콕시알킬 또는 (C1-C12)알킬카보닐이며;

[0045] A는 $-(CR_{11}R_{12})p-$으로, R_{11} 내지 R_{12}는 서로 독립적으로 수소, (C1-C12)알킬, (C1-C12)알콕시, (C1-C12)알콕시알킬 또는 (C1-C12)알킬카보닐이며, p는 1 내지 10의 정수이며;

[0046] T는 종결기이며;

[0047] n은 2 내지 20의 정수이다.)

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 폴리옥사졸린은 바이닐기를 가져 클릭반응으로 용이하게 다양한 관능기를 도입할 수 있어, 다양한 기능을 가지는 섬유를 제조할 수 있다.

[0049] 또한 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 폴리옥사졸린은 폴리아미드와 혼합한 혼합용액으로 방사하여 섬유를 제조할 시 섬유의 열적안정성과 기계적 물성을 향상시킨다.

[0050] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 R 및 R_1 내지 R_4는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 R, R_1 내지 R_4, 및 R_{11} 내지 R_{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이며; p는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0051] 본 발명의 상기 화학식 1의 T는 중합반응의 종결기로 사용되는 물질이라면 모두 가능하며, 일례로 피페리딘, 피리딘 등과 같이 heterocylic amine을 포함한 물질이라면 모두 가능하다.

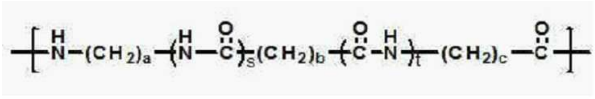
[0052] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하며, 1 내지 12의 탄소수를 가질 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1 내지 3일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 반응기를 가지는 폴리옥사졸린은 수평균분자량이 3,000 내지 50,000g/mol, 섬유에 관능기를 용이하게 도입하게 위한 측면에서 바람직하게 3,000 ~ 15,000g/mol이며, PDI가 1.0 내지 2.0일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드는 통상적인 열가소성 폴리아미드, 예를 들면 ε-카프로락탐 (ε-caprolactam), ω-도데카락탐 (ω-dodecalactam) 등의 락탐을 개환 중합하여 얻어진 폴리아미드-6; 아미노카프론산 (aminocaproic acid), 11-아미노운데칸산 (11-aminoundecanoic acid), 12-아미노도데칸산(12-aminododecanoic acid) 등의 아미노산에서 얻을 수 있는 폴리아미드 중합체; 에틸렌디아민(ethylenediamine), 테트라메틸렌디아민 (tetramethylenediamine), 헥사메틸렌디아민 (hexamethylenediamine), 운데카메틸렌디아민 (undecamethylenediamine), 도데카메틸렌디아민 (dodecamethylenediamine), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 (2,2,4-trimethylhexamethylenediamine), 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민 (2,4,4-trimethylhexamethylenediamine), 5-메틸노나헥사메틸렌디아민 (5-methylnonahexamethylenediamine), 메타크실렌디아민 (m-xylenediamine), 파라크실렌디아민 (p-xylenediamine), 1,3-비스아미노메틸사이클로헥산 (1,3-bis-aminomethylcyclohexane), 1,4-비스아미노메틸사이클로헥산 (1,4-bis-aminomethylcyclohexane), 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸사이클로헥산 (1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexane), 비스(4-아미노사이클로헥산)메탄 lbis(4-aminocyclohexane)methane, 비스(4-메틸-4-아미노사이클로헥실)메탄bis(4-methyl-4-aminocyclohexyl)methane, 2,2-비스(4-아미노사이클로헥실)프로판 2,2-bis(4-aminocyclohexyl)propane, 비스(아미노프로필)피페라진 bis(aminopropyl)piperazine, 아미노에틸피페리딘 (aminoethylpiperidine) 등의 지방족, 지환족 또는 방향족 디아민; 아디프산 (adipic acid), 세바스산(sebacic acid), 아젤라산 (azelaic acid), 도데칸디오산 (dodecanedioic acid), 테레프탈산 (terephthalic acid), 이소프탈산 (isophthalic acid), 2-클로로테레프탈산 (2-chloroterephthalic acid), 2-메틸테레프탈산 (2-methylterephthalic acid), 5-메틸이소프탈산 (5-methylisophthalic acid) 등과 같은 지방족, 지환족 또는 방향족 디카복시산 (dicarboxylic acid) 등에서 얻을 수 있는 폴리아미드 중합체; 및 상기 폴리아미드의 공중합체를 사용할 수 있으며, 이들은 각각 단독으로 사용하거나 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 가지는 화합물일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0056] [화학식 2]

[0057] 

[0058] (상기 화학식 2에서,

[0059] a, b 및 c는 서로 독립적으로 0 내지 18의 정수로, a, b 및 c가 모두 1인 경우는 제외되며;

[0060] s 및 t는 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.)

[0061] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드의 일반 구조식을 다음과 같이 나타낼 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0062] <폴리아미드-6>

[0063] -[-HN-$(CH_2)_5$-CO-]-

[0064] <폴리아미드-66>

[0065] -[-HN-$(CH_2)_6$-NHCO-$(CH_2)_4$-CO-]-

[0066] <폴리아미드-66/6>

[0067] -[-HN-$(CH_2)_6$-NHCO-$(CH_2)_4$-CONH-$(CH_2)_5$-CO-]-

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리아미드는 상대 점도 (90% 포름산 100 ml 중 중합체 1 g의 용액, 25℃에서 측정) 는 2.0 내지 3.7poise 일 수 있고, 수평균 분자량은 대략 5,000 내지 70,000 일 수 있다.

[0069] 바람직하게는 폴리아미드 수지는 폴리아미드-6, 폴리아미드-66, 폴리아미드-66/6, 폴리아미드-610, 폴리아미드-11, 폴리아미드-12, 테레프탈산계, 이소프탈산계 폴리아미드, 지방족 폴리아미드, 방향족 폴리아미드 또는 이들의 공중합체를 단독으로 사용하거나, 이들 중에서 선택되는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0070] 또한 본 발명은 본 발명의 반응기를 가지는 섬유의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 반응기를 가지는 섬유의 제조방법은,

[0071] 반응기를 가지는 폴리옥사졸린, 폴리아미드 및 유기용매를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계; 및

[0072] 상기 방사용액을 방사하여 섬유를 제조하는 단계:를 포함한다.

[0073] 바람직하게 본 발명의 반응기를 가지는 폴리옥사졸린은 상기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0074] 바람직하게 본 발명의 방사용액은 반응기를 가지는 폴리옥사졸린 및 폴리아미드의 중량비가 1: 9 내지 9 : 1일 수 있으며, 바람직하게 4 : 6 내지 6 : 4, 보다 바람직하게는 4.5: 5.5 내지 5.5:4.5일 수 있다.

[0075] 본 발명의 방사용액에 사용되는 유기용매는 본 발명의 기술분야에서 사용되는 유기용매라면 한정이 있는 것은 아니나, 일례로 포름산, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 디메틸포름알데히드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설폭사이드 및 N-메틸-2-피롤리돈에서 선택되는 하나 또는 둘일 수 있으며, 바람직하게는 포름산, 클로로포름 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.

[0076] 본 발명의 반응기를 가지는 섬유의 제조방법의 전기방사, 용융방사 또는 습식방사 등 당업자가 인식하는 범위내에서의 방사방법이라면 모두 가능함은 물론이다.

[0077] 방사조건 또한 방사방법에 따라 당업자가 인식할 수 있는 범위내에서의 조건이라면 모두 가능하나, 바람직하게 전기방사인 경우 5 내지 50kV의 전압에서, 0.2~0.8 ml/h의 투입 속도에서 수행될 수 있으며, 용융방사인 경우 바람직하게는 10 내지 6000 m/min 의 방사속도로 수행될 수 있다.

[0078] 이하 본 발명의 섬유를 구체적인 일례를 들어 설명하나, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 제조된 폴리옥사졸린의 수평균분자량(Mn)은 단일분자량분포의 폴리스타이렌을 표준물질로 보정하여 GPC로 측정한 수평균 분자량을 의미하며, 분자량분포 Mw(중량평균분자량)/Mn 값은 동일한 방법에 의하여 GPC에 의해 특정한 무게평균 분자량과 수평균 분자량 사이의 비율이다.

[0080] 본 발명에서 제조된 섬유의 물성은 하기와 같은 방법으로 측정한 것이다.

[0081] 1. 인장강도(Tensile strength)

[0082] ASTM D412에 기재된 시험방법에 따라 시험하여 측정하였으며, Nylon-6,6는 8.8 Mpa/mm^2 이며, PBuOxz/Nylon-6,6 섬유는 15.5 Mpa/mm^2 이상이다.

[0083] 2. 영률(Young's modulus)

[0084] ASTM D412에 기재된 시험방법에 따라 시험하여 측정하였으며, Nylon-6,6는 101 Mpa 이며, PBuOxz/Nylon-6,6 섬유는 138 Mpa 이상이다.

[0085] 3. 신장 연신율(Elongation)

[0086] ASTM D412에 기재된 시험방법에 따라 시험하여 측정하였으며, Nylon-6,6는 40.3 % 이며, PBuOxz/Nylon-6,6 섬유는 49.1 % 이다.

[0087] 4. 인성(Toughness)

[0088] ASTM D412에 기재된 시험방법에 따라 시험하여 측정하였으며, Nylon-6,6는 0.02343 J 이며, PBuOxz/Nylon-6,6 섬유는 0.05074 J 이다.

[0089] 5. 열적 안정성 (Thermo property)

[0090] TGA 측정 결과, Nylon-6,6의 분해온도는 300 ℃이며, PBuOxz/Nylon-6,6 섬유의 분해온도는 350 ℃를 가져 Nylon-6,6보다 열적 안정성이 뛰어나다.

[0091] 본 발명의 섬유의 하기의 조건에 따라 전기방사하여 제조하였다.

[0092] 전기방사조건

[0093] -전기방사 용액의 농도 : 10 - 20 % wt/vol

[0094] - 공용매 비율 (포름산/클로로포름) : 1/0 내지 2/1(vol/vol)

[0095] - 투입속도 : 0.2 ~ 0.8 ml/hr

[0096] - 전압 : 5 내지 50 Kv

[0097] - 거리 (바늘 과 컬렉터) :10 - 15 cm

[0098] 융융방사 조건

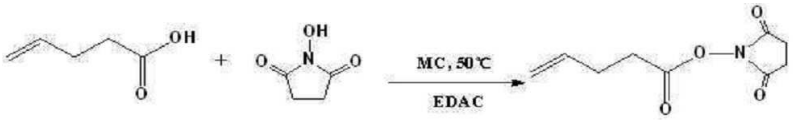
[0099] - 온도 : 100 - 300℃

[0100] - 방사속도 : 10 ~ 6000 m/min

[0101] [실시예 1]

[0102] 1) 2-(3-butenyl)-2-oxazoline (BuOxz) 단량체의 합성

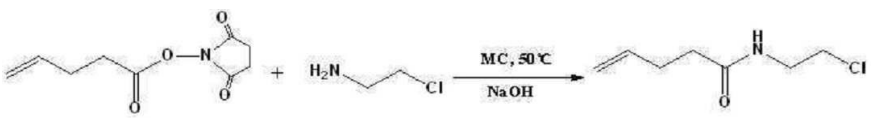
[0103] N-succinimidyl-4-pentenate의 합성

[0104] 

[0105] 1L 플라스크 안에 700 ml의 dry dichloromethane에 25g의 4-pentenoic acid(0.25mol)을 넣은 용액에 46.12g(0.40mol)의 N-hydroxysuccinimide와 52.54g(0.275mol)의 EDAC(N-(3-Dimethylaminopropyl)-N′-ethylcarbodiimide hydrochloride)를 넣고, 혼합물을 40 ℃에서 12시간동안 반응시켰다, 이후 용매를 증발시키고 남은 잔여물을 diethyl ether와 증류수(3:1 v/v)의 혼합액에 녹이고 증류수로 5번 추출하였다. 유기층에 Na_2SO_4을 넣고 24시간 동안 교반하고, Na_2SO_4을 여과한 후에 용매를 제거하고 60 ℃에서 하루 동안 진공건조하여 무색 고체인 N-succinimidyl-4-pentenate를 얻었다.

[0106] ^{1}H NMR (400.1 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 2.28 (s, 4H), 3.68 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 4.96-5.08 (m, 2H), 5.80-5.86 (m, 1H).

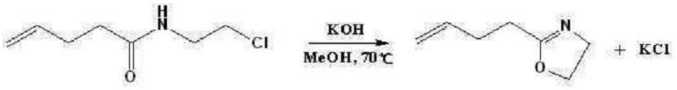
[0107] N-(2-chlorethyl)-4-pentenamide의 합성

[0108] 

[0109] 1L 플라스크 안에 200ml의 증류수, 44.25g(0.38mol)의 2-chloroethylamine hydrochloride 및 15.26g(0.38mol)의 NaOH의 용액이 교반하고 있는 플라스크에 500ml의 dry dichloromethane에 37.5g(0.19mol)의 N-succinimidyl-4-pentenate를 녹인 용액을 한 방울씩 적하시켰다. 50℃에서 12시간동안 반응 시키고, 유기층은 200ml의 증류수로 2번 세척하여 추출하였다. 유기층에 Na_2SO_4을 넣고 24시간 동안 교반하고, Na_2SO_4을 여과한 후에 용매를 증류시켜 노란빛 오일인 N-(2-chlorethyl)-4-pentenamide을 얻었다.

[0110] ^{1}H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.2-2.3 (m,2H), 2.45~2.50 (m, 2H), 2.64 (s, 4H), 5.02-5.07 (t, 2H) 5.82 (m, 1H).

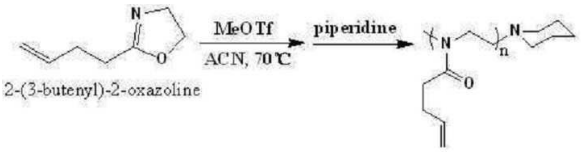
[0111] 2-(3-butenyl)-2-oxazoline의 합성

[0112] 

[0113] 마지막으로, 건조한 플라스크에 24.6g(0.153mol)의 N-(2-chlorethyl)-4-pentenamide를 100ml의 dry methanol에 녹였다. 여기에 12.85g(0.23mol)의 KOH를 100ml의 dry methanol에 녹인 용액을 케뉼러를 통해 플라스크에 한 방울씩 적하하였다. 반응 혼합물은 아르곤 상태하에서 70 ℃에서 12시간동안 교반시켰다(10분뒤 KCl의 침전이 일어났다). 염을 여과하고 나서 남은 용액을 증류하여 농축시켰다. 추가적으로 침전된 염은 용액을 0.45 μm filter paper에 통과시켜 제거하였다. 얻어진 노란색 용액을 정제하기 위해 CaH_2를 넣고 밤새 교반한 후에 high vaccum line으로 증류하여 무색 액체인 2-(3-butenyl)-2-oxazoline을 얻었다.

[0114] ^{1}H NMR (400.1 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 2.28 (s, 4H), 3.68 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 4.96-5.08 (m, 2H), 5.80-5.86 (m, 1H).

[0115] 2-(3-butenyl)-2-oxazoline의 중합

[0116] 

[0117] Silicon rubber seal을 맞춘 아르곤 상태의 2구 반응기에 CaH_2를 사용해 증류한 dry acetonitrile 10ml와 7.03g(56.2mmol)의 2-(3-butenyl)-2-oxazoline을 넣고, gastight syringe를 사용하여 0.27ml(2.34mmol)의 methyl triflate을 첨가하였다. 반응기를 70℃에서 24시간동안 교반시키고 나서, 1ml(10.4mmol)의 piperidine을 gastight syringe를 이용하여 반응기에 첨가하고 추가로 70℃에서 5시간동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후, 반응물을 diethyl ether에서 6시간동안 침적시키고, 미반응물인 2-(3-butenyl)-2-oxazoline 단량체를 제거하기 위하여 diethyl ether를 사용하여 3번 더 세척한 후, 60℃에서 하루 동안 진공건조하여 poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]을 얻었다.

[0118] 얻어진 poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline](PBuOxz-1)은 수평균이 3,800g/mol이었으며, PDI는 1.33이었다.

[0119] ^{1}H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.09-1.42 (m, 0.1H), 2.06 (m, 0.1H), 2.34-2.43 (m, 4H), 2.95-3.01 (m, 0.1H), 3.44 (bs, 4H), 4.98-5.06 (m, 2H), 5.80-5.81 (m, 1H).

[0120] 제조된 PBuOxz-1의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0121]

No	Polymerization Condition		poly[2-(3-butenyl)--2-oxazoline)]									
	Initiator CF_3SO_3Me mmol	Monomer BuOxz g	[CF_3SO_3Me] vol%	[EtOxz] vol %	Polymz. Temp. ℃	Polymz. Time hr	Mn, g/mol			PDI	Yield%	Tg ℃
							Target	GPC	^{1}H-NMR			
1	1.23	7.36	0.89	48.7	75	36	3,000	3,800	2,640	1.33	82	8.2
2	2.34	7.03	1.74	47.5			6,000	6,600	5,530	1.03	83	9.9
3	0.94	9.37	0.56	48.4			10,000	9,600	13,500	1.21	88	12.8

[0123] 2) poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]/Nylon-6,6의 공전기방사

[0124] 전기방사 용액은 PBuOxz-1/Nylon-6,6 (5:5 wt/wt)을 포름산/클로로포름 (2:1 vol/vol) 에 녹인 용액을 전기방사의 기본용액하였다. 전기방사용액의 농도는 10% wt/vol 로 하였다. 공방사를 하기 전에 고분자 용액이 균일하

게 혼합액이 되도록 잘 섞어주었다. 고분자 용액을 내부지름이 4.73 mm 인1 ml 실린지에 옮겼다. 실린지를 syringe pump (KDS100, KD Scientific Inc., US) 에 수직으로 고정하고, 금속주사바늘(20 GA)은 30 kV 까지 전압을 높일 수 있는 the high voltage power supply (SHV50R, Conver tech, South Korea)의 양극에 고정하였다. power supply를 이용하여 15-25kV의 전압을 가하였다. 출력속도는 0.2-0.8 ml/hr 로 조절하였다. 알루미늄 호일로 감싼 회전통을 상대전극으로 사용하였다. 바늘과 컬렉터의 거리는 10-15 cm으로 조절하였다. 모든 실험과정은 상온에서 진행하였으며 공방사를 통해 얻어진 PBuOxz-1/Nylon-6,6 섬유는 남아있는 용매를 제거하기 위해 24시간동안 상온에서 진공오븐을 이용하여 남아있는 용매를 제거하였다.

[0125] 도 1에 제조된 PBuOxz-1/Nylon-6,6 섬유의 SEM 사진을 나타내었으며, 도 2에 제조된 섬유의 기계적 물성을 나타내었다.

[0126] 또한 하기 표 2에 제조된 PBuOxz-1/Nylon-6,6 섬유의 물성을 나타내었다.

[0127] [실시예 2]

[0128] 실시예 1에서 7.36g(58.9mmol)의 2-(3-butenyl)-2-oxazoline 및 0.14ml(1.23mmol)의 methyl triflate를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 평균중량분자량이 6,600g/mol인 poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline](PBuOxz-2)을 얻었으며, PDI는 1.03이었다.

[0129] 또한 실시예 1에서 PBuOxz-1 대신 PBuOxz-2을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건에서 공전기방사하여 PBuOxz-2/Nylon-6,6 섬유를 제조하였다.

[0130] 상기 표 1에 제조된 PBuOxz-2의 물성을 나타내었다.

[0131] 도 1에 제조된 PBuOxz-2/Nylon-6,6 섬유의 SEM 사진을 나타내었으며, 도 2 및 표 2에 제조된 PBuOxz-2/Nylon-6,6 섬유의 물성을 나타내었다.

[0132] [실시예 3]

[0133] 실시예 1에서 9.37g(75.0mmol)의 2-(3-butenyl)-2-oxazoline 및 0.11ml(0.937mmol)의 methyl triflate를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 평균중량분자량이 9,600g/mol인 poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline](PBuOxz-3)을 얻었으며, PDI는 1.21이었다.

[0134] 실시예 1에서 PBuOxz-1 대신 PBuOxz-3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건에서 공전기방사하여 PBuOxz-3/Nylon-6,6 섬유를 제조하였다.

[0135] 상기 표 1에 제조된 PBuOxz-2의 물성을 나타내었다.

[0136] 도 1에 제조된 PBuOxz-3/Nylon-6,6 섬유의 SEM 사진을 나타내었으며, 도 2 및 표 2에 제조된 PBuOxz-3/Nylon-6,6 섬유의 물성을 나타내었다. 도 3에 PBuOxz-3/Nylon-6,6(TGA curve of PBuOxz-3/Nylon-6,6(5/5, wt/wt) fiber로 표시)의 열적 안정성을 나타내었으며, 도 3에 보이는 바와 같이 본 발명의 섬유가 비교예 1 및 2와 대비하여 현저하게 열적 안정성이 높음을 알 수 있다.

[0137] [비교예 1] Nylon-6,6의 전기방사

[0138] 전기방사 용액은 포름산/클로로포름 (2:1 vol/vol) 에 Nylon-6,6 (10 wt/vol)을 녹인 방사용액을 전기방사의 기본용액으로 사용하였다. 방사를 하기 전에 고분자 용액이 균일하게 혼합되도록 잘 섞어주었다. 고분자 용액을 내부지름이 4.73 mm 인 1 ml 실린지에 옮겼다. 실린지를 syringe pump (KDS100, KD Scientific Inc., US) 에 수직으로 고정하고, 금속주사바늘 (20 GA)은 30 kV 까지 전압을 높일 수 있는 the high voltage power supply (SHV50R, Conver tech, South Korea)의 양극에 고정하였다. power supply를 이용하여 15-25kV의 전압을 가한다. 출력속도는 0.2-0.8 ml/hr 로 조절하였다. 알루미늄 호일로 감싼 회전통을 상대전극으로 하였다. 바늘과 컬렉터의 거리는 10-15 cm 으로 조절하였다. 모든 실험과정은 상온에서 진행하였다. 방사를 통해 얻어진 나일론 섬유는 남아있는 용매를 제거하기 위해 24시간동안 상온에서 진공오븐을 이용하여 남아있는 용매를 제거하였다.

[0139] 도 1에 제조된 PBuOxz-1/Nylon-6,6 섬유의 SEM 사진을 나타내었으며, 표 1 및 표 2에 제조된 PBuOxz-1/Nylon-6,6 섬유의 물성을 나타내었다.

[0140] 도 3에 비교예 1에서 제조된 Nylon-6,6 섬유(TGA curve of Nylon-6,6로 표시)의 열적 안정성을 나타내었으며, 도 3에 보이는 바와 같이 비교예 1의 섬유가 본 발명의 실시예 3의 섬유와 대비하여 현저하게 낮은 열적 안정성

을 가지는 것을 알 수 있다.

[0141] [비교예 2] Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]의 전기방사

[0142] 비교예 1에서 Nylon-6,6 대신 Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하여 섬유를 제조하였다.

[0143] 도 1에서 보이는 바와 같이 전기방사를 통해 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 PBuOxz-1/Nylon-6,6 섬유, PBuOxz-2/Nylon-6,6 섬유 및 PBuOxz-3/Nylon-6,6 섬유가 제조된 것을 알 수 있으며, 도 2에서 보이는 바와 같이 실시예 1 내지 3이 섬유가 비교예 1의 섬유와 대비하여 현저하게 향상된 기계적 물성을 가진 것을 알 수 있다.

[0144] 도 3에 비교예 2에서 제조된 섬유(TGA curve of PBuOxz로 표시)의 열적 안정성을 나타내었다.

[0145] 또한 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 제조된 섬유의 물성 및 열적 안정성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0146]

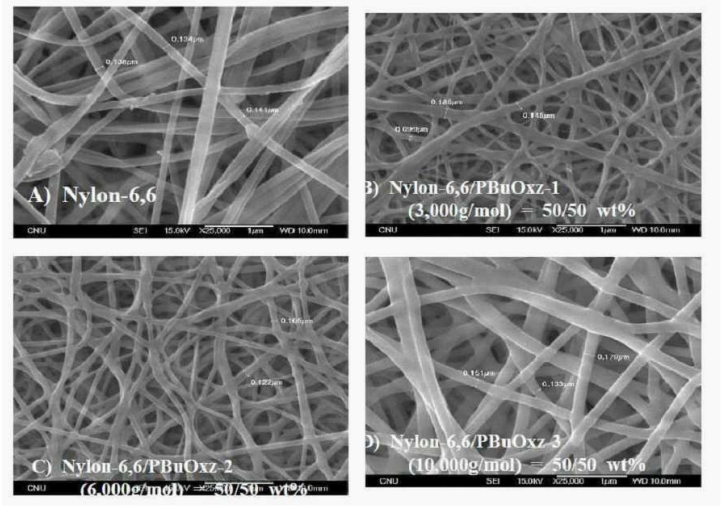
#	Fiber description		Mechanical properties				
	[Nylon] /[PBuOxz]	Mw of PBuOxz g/mol	Young's modulus (Mpa)	Tensile strength (Mpa/mm^2)	Elongation (%)	Toughness (J)	Decompostion Temp. (℃)
Nylon-6,6	-	-	101	8.8	40.3	0.02343	300
Nylon/PBuOxz-1	5/5	3,800	138	16.6	22.3	0.00715	-
Nylon/PBuOxz-2		6,600	149	17.6	30.8	0.01292	-
Nylon/PBuOxz-3		9,600	139	15.5	49.1	0.05074	350

[0148] 하기 표 2에서 보이는 바와 같이 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 섬유는 Young's modulus와 tensile strength는 138 내지 149 Mpa, 15.5 내지 17.6Mpa/mm^2로 비교예 1과 대비하여 우수한 물성을 가짐을 알 수 있으며, 특히 본 발명의 실시예 3에서 제조된 PBuOxz-3/Nylon-6,6 섬유는 Young's modulus와 tensile strength뿐만 아니라 elongation 및 toughness도 매우 우수한 물성을 가졌으며, 350 ℃까지 분해반응이 없이 열적 안정성이 우수하였음을 알 수 있다.

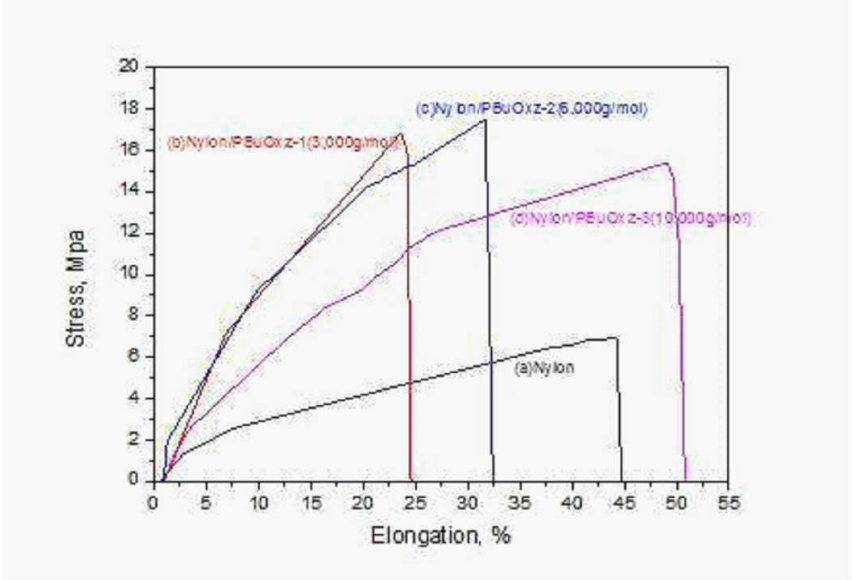
[0149] 나아가 본 발명의 반응기를 가지는 섬유는 폴리아미드에 반응기를 가지는 폴리옥사졸린를 포함하여 제조됨으로써 다양한 관능기를 클릭반응 등으로 용이하게 도입하여 다양한 기능이 부가된 섬유의 제조가 가능하다.

도면

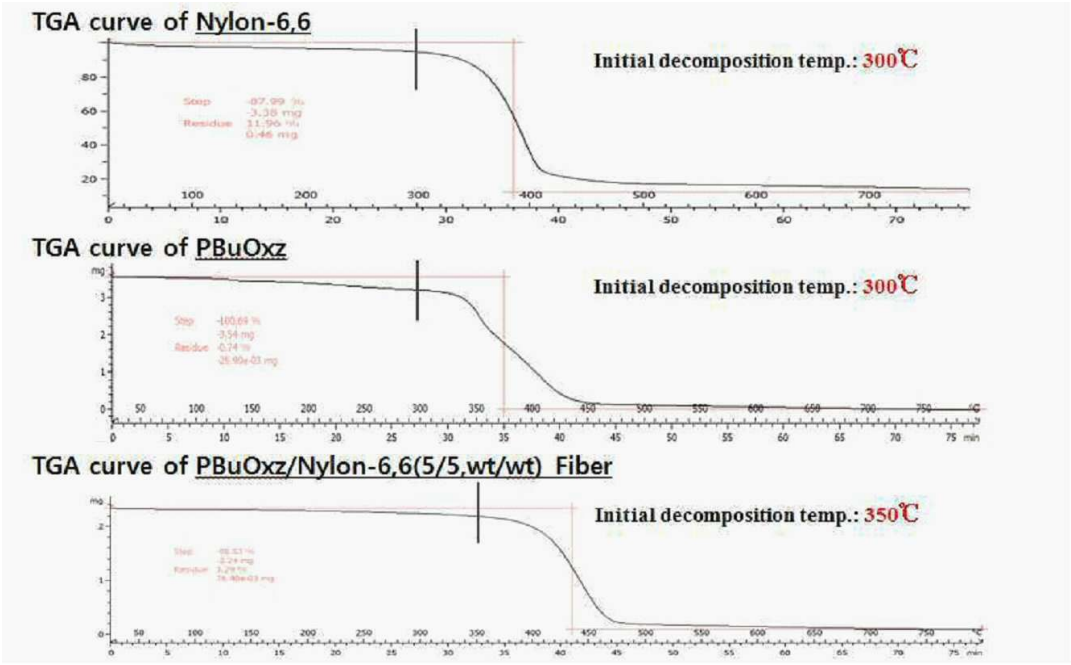
도면1


A) Nylon-6,6
B) Nylon-6,6/PBuOxz-1
(3,000g/mol) = 50/50 wt%
C) Nylon-6,6/PBuOxz-2
D) Nylon-6,6/PBuOxz-3
(10,000g/mol) = 50/50 wt%

도면2


Stress, Mpa
Elongation, %
(a)Nylon
(b)Nylon/PBuOxz-1(3,000g/mol)
(c)Nylon/PBuOxz-2(6,000g/mol)
(d)Nylon/PBuOxz-3(10,000g/mol)

도면3


TGA curve of Nylon-6,6
Initial decomposition temp.: 300℃
TGA curve of PBuOxz
Initial decomposition temp.: 300℃
TGA curve of PBuOxz/Nylon-6,6(5/5,wt/wt) Fiber
Initial decomposition temp.: 350℃