



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0114031

(43) 공개일자 2015년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) C08K 5/36 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0037480

(22) 출원일자 2014년03월31일

심사청구일자 2014년03월31일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

백두현

대전광역시 유성구 배울로 24 테크노밸리 3단지
중앙하이츠빌 311-801

지민호

대전 유성구 문화원로 119, 515호 (봉명동, 봉명
시티빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김홍균

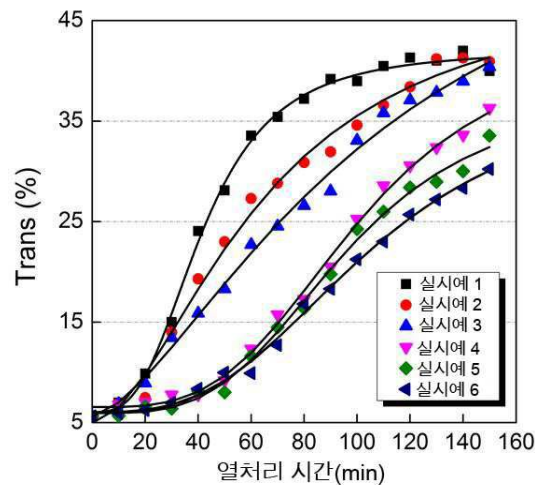
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 음이온형 공중합 폴리에스터/소듐도데실벤젠설포네이트 블렌드 필름, 나노 필라멘트 및 이의
제조방법

(57) 요약

본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함함으로써, 알칼리 감량 특성이 우수한 블렌드 필름, 나노필라멘트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

이종환

충청북도 진천군 진천읍 문화2길 14, 주공아파트
206동 403호

홍충희

경상북도 포항시 남구 지곡로 294, 239동 103호 (지곡동, 효자그린아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10035267

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국 산업기술 평가 관리원

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 나노필라멘트 장식유 설계 및 차별화 원사 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 코오롱패션머티리얼(주)

연구기간 2013.04.01 ~ 2014.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함하는 블렌드 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 소듐도데실벤젠설포네이트의 함량은 블렌드 필름의 전체 100중량%를 기준으로 1 내지 10중량%인 블렌드 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 블렌드 필름의 두께는 10 μ m 내지 100 μ m인 블렌드 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 블렌드 필름은 98℃, NaOH 1.0중량% 수용액에서 알칼리 100% 감량에 소요되는 시간이 20분 이하인 블렌드 필름.

청구항 5

음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함하는 나노필라멘트.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 나노필라멘트는 해도형인 것을 특징으로 하는 나노필라멘트.

청구항 7

음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 혼합하여 용융 압출하는 단계;

압출된 혼합물을 급냉한 후, 칩으로 절단하여 진공 건조하는 단계; 및

건조가 완료된 칩을 핫 프레스를 이용하여 압착시키는 단계를 포함하는 블렌드 필름의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 소듐도데실벤젠설포네이트의 함량은 블렌드 필름의 전체 100중량%를 기준으로 1 내지 10중량%인 블렌드 필름의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 블렌드 필름은 98℃, NaOH 1.0중량% 수용액에서 알칼리 100% 감량에 소요되는 시간이 20분 이하인 블렌드 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함하는 블렌드 필름, 나노 필라멘트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노필라멘트는 단면 직경이 수백부터 수십 나노미터 수준인 초극세 장섬유를 의미하며, 일반적으로 해도형 복합방사의 방식이 굵기가 균일하고 충분한 강도를 지니는 나노필라멘트를 제조하는데 있어서 가장 유리하다고 볼 수 있다.

[0003] 해도형 복합방사 타입의 나노필라멘트 제조는 방사 구급과 같은 하드웨어의 설계와 공정 제어도 중요하지만, 섬유의 제조 관점에서 해성분 고분자의 신속한 용출과 도성분 섬유의 균일 분할 역시 매우 중요한 공정 요소 중에 하나이다. 특히, 해도형 복합방사를 이용하여 나노미터급 직경의 나노 필라멘트를 제조할 경우, 최종 단사 섬도가 작아질수록 단위면적 당 삽입되는 도의 수와 이에 따른 비표면적이 급격히 증가하게 되므로 열수중에서 물 분자나 알칼리의 침투가 어려워지면서 해성분 고분자의 용출에 부정적인 영향을 미치게 된다.

[0004] 또한, 해성분 고분자의 신속한 용출을 위해서 알칼리 가수분해 또는 감량을 더 가혹한 조건에서 진행할 경우, 도성분 섬유도 동시에 침해를 받게 되므로 균일한 섬유 제조가 어렵게 된다.

[0005] 따라서, 나노필라멘트의 제조에 있어서는 보다 신속한 용출 특성을 지니는 해성분 고분자의 설계 및 제조가 반드시 필요하다.

[0006] 종래에, 해도형 복합방사 및 극세사 제조에 사용되는 해성분 고분자는 일반적으로 디메틸 5-소듐설포 이소프탈레이트(dimethyl 5-sodiumsulfo isophthalate, DMS), 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol), PEG)와 같은 공단량체를 폴리에스터 주쇄에 도입한 음이온형 공중합 폴리에스터(anionic copolyester)가 가장 대표적이라고 볼 수 있다. 그러나, 용출 특성을 향상시키기 위해서 이들 공중합체의 함량을 증가시키는 방법은 높은 용융 점도에 기인한 분자량 저하 및 급격한 융점 저하, 결정화 속도 저하, 또는 융점이 사라지고 연화점만 존재하는 현상 등을 유발하게 되므로 방사 중 섬유 형성이 어려워지게 되고, 방사된 원사의 물성이 취약해져서 후처리 공정에서 다양한 문제점을 야기할 수 있다.

[0007] 따라서, 음이온형 공중합 폴리에스터의 용출 속도 향상을 위해서 공단량체를 과량으로 사용하는 것은 바람직하지 않으며, 종래에 사용되고 있는 이들 소재의 열적 특성은 최대한 유지하면서 알칼리 감량 특성만을 선택적으로 향상시킬 수 있는 새로운 접근 방식이 필요하다.

[0008] 한편, 고속으로 용융 방사된 섬유가 일정 수준 이상의 분자 배향도 및 결정화도를 지니는 것은 주지의 사실이다. 나노필라멘트 제조를 위해 사용되는 해성분 고분자인 음이온형 공중합 폴리에스터 역시 예외는 아니며, 방사 및 후연신 공정상에서 분자 배향도가 결정되고 결정화도가 발현될 것으로 판단된다. 하지만 방사 후 도성분과 해성분을 물리적으로 분리하는 것은 현실적으로 매우 어렵기 때문에, 방사된 상태에서 음이온형 공중합 폴리에스터에 대한 다양한 미세구조를 평가하거나 예측하는 것은 매우 어렵다. 또한, 방사된 원사는 직/편물, 부직포 등의 원단 형태로 제조된 후 대부분 알칼리 감량 처리를 통해서 이들 공중합 폴리에스터를 제거시키기 때문에 방사 후 공중합 폴리에스터에 대한 미세구조 평가가 큰 의미를 부여하는 것은 아니다. 다만, 방사 단계에서 결정되는 결정화도의 경우 최종 원사 및 원단 상태에서의 알칼리 감량 특성에 영향을 미칠 수 있기 때문에 종래에 사용되고 있는 음이온형 공중합 폴리에스터의 결정화도와 알칼리 감량 특성 사이의 상관관계를 해석하는 것은 매우 중요하다고 볼 수 있다. 이는 동일한 조성의 음이온형 공중합 폴리에스터를 해성분으로 사용하여 나노필라멘트를 제조할 경우, 방사 온도 조건 및 후연신 공정과 이에 따른 열 이력의 변화에 의해 공중합 폴리에스터의 결정화도가 결정되고, 최종 용출 속도가 영향을 받을 수 있다는 것을 의미한다.

[0009] 또한, 상기 언급된 선행연구를 포함한 대부분의 문헌에서는 음이온형 공중합 폴리에스터의 알칼리 감량 특성을 주로 무정형 필름 또는 건조된 칩을 이용하여 평가하기 때문에 이 결과들이 일정 수준의 결정화도가 발현된 실제 원사 상태에서의 용출 특성을 100% 반영하지는 못한다. 특히, DBS와 같은 저분자량의 화합물이 섬유 매트릭스 내부에 존재하고 있을 경우의 알칼리 감량 특성은 매트릭스의 결정화도에 직접적인 영향을 받을 수 있기 때문에 무정형 필름 또는 단순 건조된 칩 상태에서는 DBS 도입에 의한 효과와 그 현상을 체계적으로 비교하거나 규명하지 못한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010]

- (비특허문헌 0001) 조성준, 백두현, "나노필라멘트 제조 기술", 섬유기술과 산업, 2010, 14, 47-54.
- (비특허문헌 0002) K. J. Hsiao, J. L. Kuo, J. W. Tang, and L. T. Chen "Physics and Kinethics of Alkaline Hydrolysis of Cationic Dyeable Poly(ethylene terephthalate) (CDPET) and Polyethylene Glycol (PEG)-Modified CDPET Polymers: Effects of Dimethyl 5-Sulfoisophthalate Sodium Salt/PEG Content and the Number-Average Molecular Weight of the PEG", Polymer Science, 2005, 98, 550-556.
- (비특허문헌 0003) Z. Y. Oian, S. Li, Y. He, and X. B. Liu, "Synthesis and in vitro degradation study of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene glycol) (PET/PEG) multiblock copolymer", Polymer Degradation and Stability, 2004, 83, 93-100.
- (비특허문헌 0004) O. Gaona, D. P. R. Kint, A. M. de Ilarduya, A. Alla, J. Bou, S. Munoz-Guerra "Preparation and hydrolytic degradation of sulfonated poly(ethylene terephthalate) copolymers", Polymer, 2003, 44, 7281-7289.
- (비특허문헌 0005) Y. J. Kim, M. H. Jee, E. H. Lee, J. U. Choi, D. H. Noh, H. K. Rho, and D. H. Baik, "Effects on Molecular Weight of Poly(ethylene glycol) on the Thermal Properties and the Alkaline Hydrolysis of Copolyesters", Tex. Sci. Eng., 2012, 49(1), 1-8.
- (비특허문헌 0006) H. I. Kim, C. H. Jeong, and M. H. Min, "Accelerating Effects of Organic Acid Treatment on Weight Reduction Characteristics of Sea-Island Type PET Supermicrofiber (1)", Tex. Col. Finsh., 2012, 24(1), 45-53.
- (비특허문헌 0007) E. S. Shin, H. S. Kim, and J. J. Lee, "Weight Reduction Behavior and Dyeing Properties of Sea-island PET Ultra-microfiber Knitted Fabrics", Tex. Sci. Eng., 2012, 49(1), 18-25.
- (비특허문헌 0008) S. J. Choi, N. K. Ye, M. H. Min, and H. S. Kim, "Optical Properties of Nanofilament Fabrics", Tex. Sci. Eng., 2013, 50(2), 96-101.
- (비특허문헌 0009) Y. Li, and C. W. Joo, "Structural Factors and Physical Properties of Needle-punched Nonwovens Based on Co-PET/PA Bicomponent Fibers via Alkali Treatment", Fibers and Polymers, 2012, 13(4), 456-465.
- (비특허문헌 0010) W. Zhang, D. Shen, "The Effects of Thermal Histories on Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)", Polymer Journal, 1998, 30(4), 311-314.
- (비특허문헌 0011) Z. Chen, J. N. Hay, M. J. Jenkins, "The Thermal Analysis of Poly(ethylene terephthalate) by FTIR Spectroscopy", Thermochimica Acta, 2013, 552, 123-130.
- (비특허문헌 0012) M. Bertoldo, M. Labardi, C. Rotella, S. Capaccioli, "Enhanced Crystallization Kinetics in Poly(ethylene terephthalate) Thin Films Evidenced by Infrared Spectroscopy", Polymer, 2010, 51, 3660-3668.
- (비특허문헌 0013) J. S. Jang, J. H. Oh, and S. I. Moon, "Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate) Blends with Hyperbranched Polymers: The Effect of Terminal Groups and Composition of Hyperbranched Polymers", Macromolecules, 2000, 33, 1864-1870.
- (비특허문헌 0014) Y. Zhang, Y. Lu, Y. Duan, J. Zhang, S. Yan, D. Shen, "Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy Investigation of the Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate) Ultrathin Films", J. Pol. Sci: Part B: Pol. Phys, 2004, 42, 4440-4447.
- (비특허문헌 0015) Y. Zhang, J. Zhang, Y. Lu, Y. Duan, S. Yan, and D. Shen, "Glass Transition Temperature Determination of Poly(ethylene terephthalate) Thin Films Using Reflection-Absorption FTIR", Macromolecules, 2004, 37, 2532-2537.
- (비특허문헌 0016) J. R. Atkinson, F. Biddlestone, J. N. Hay, "An Investigation of Glass Formation and Physical Ageing in Poly(ethylene terephthalate) by FT-IR Spectroscopy", Polymer, 2000, 41, 6965-

6968.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터와 소듐도데실벤젠설포네이트가 혼합됨으로써, 알칼리 감량 특성이 우수한 블렌드 필름, 나노필라멘트 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함하는 블렌드 필름을 제공한다.

[0013] 이때, 상기 소듐도데실벤젠설포네이트의 함량은 블렌드 필름의 전체 100중량%를 기준으로 1 내지 10중량%인 것이 바람직하다.

[0014] 또, 상기 블렌드 필름의 두께는 10 μ m 내지 100 μ m인 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 상기 블렌드 필름은 98℃, NaOH 1.0중량% 수용액에서 알칼리 100% 감량에 소요되는 시간이 20분 이하인 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함하는 나노필라멘트를 제공한다.

[0017] 여기서, 상기 나노필라멘트는 해도형인 것을 특징으로 한다.

[0018] 아울러, 본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 혼합하여 용융 압출하는 단계; 압출된 혼합물을 급냉한 후, 칩으로 절단하여 진공 건조하는 단계; 및 건조가 완료된 칩을 핫 프레스를 이용하여 압착시키는 단계를 포함하는 블렌드 필름의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 블렌드 필름 및 나노필라멘트는 음이온형 공중합 폴리에스터를 기반으로 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함함으로써, 열적 특성은 최대한 유지하면서 알칼리 감량 특성이 향상될 수 있다. 따라서, 이러한 블렌드 필름은 음이온형 공중합 폴리에스터의 용출 속도가 향상됨으로써, 해도형 나노필라멘트의 제조가 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 98℃, NaOH 1.0wt% 수용액에서의 실시예 1에 따른 필름, 비교예 1에 따른 칩 및 비교예 2에 따른 원사의 알칼리 100% 감량 시간을 평가한 그래프이다.

도 2는 실시예 1에 따른 필름의 열처리 시간에 따른 알칼리 100% 감량 시간을 평가한 그래프이다.

도 3은 15℃, 140℃에서 각각 30분 동안 열처리된 실시예 1의 필름의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1에 따른 필름의 유리전이온도를 FT-IR로 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 100℃의 온도 조건에서 실시예 1 내지 6에 따른 필름의 시간에 따른 트랜스(Trans)의 분율 변화를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 6에 따른 필름의 알칼리 100% 감량 시간 및 트랜스(Trans) 분율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1 내지 6에 따른 필름의 알칼리 100% 감량 시간을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0022] 본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트(Sodiumdodecylbenzenesulfonate, DBS)를 포함하는 블렌드 필름을 제공한다.
- [0023] 여기서, 상기 소듐도데실벤젠설포네이트의 함량은 블렌드 필름의 전체 중량을 기준으로 1 내지 10중량%인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 소듐도데실벤젠설포네이트의 함량이 상기 범위일 경우, 우수한 알칼리 감량 특성을 얻을 수 있다.
- [0025] 이러한 블렌드 필름은 신속한 음이온형 공중합 폴리에스터의 용출 특성을 지니기 때문에, 나노미터급 나노필라멘트의 제조에 용이하게 적용될 수 있다.
- [0026] 이에 따라, 본 발명은 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함하는 나노필라멘트도 제공한다. 이때, 상기 소듐도데실벤젠설포네이트의 함량은 나노필라멘트의 전체 중량을 기준으로 1 내지 10중량%인 것이 바람직하다.
- [0027] 또한, 상기 나노필라멘트는 해도형인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 한편, 본 발명에 따른 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 포함하는 블렌드 필름의 제조방법은 특별히 한정되지 않으나, 하기와 같은 과정을 통해 제조될 수 있다.
- [0029] 먼저, 음이온형 공중합 폴리에스터 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 혼합하여 용융 압출한다. 이때, 이중압출기(twin-screw extruder)를 사용하는 것이 바람직하며, 용융 온도는 특별히 제한되지 않으나 220 내지 250℃인 것이 바람직하다.
- [0030] 이후, 압출된 스트랜드(strand) 상태의 혼합물을 얼음물에 급냉한 후, 칩으로 절단하여 진공 건조한다. 진공 건조는 80℃의 온도에서 24시간 동안 하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 건조가 완료된 칩을 핫 프레스를 이용하여 압착시킨 후, 얼음물에 급냉 처리함으로써 블렌드 필름을 제조할 수 있다. 여기서, 압착 가공의 온도는 특별히 한정되지 않으나, 250 내지 300℃의 온도에서 제조하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기와 같은 방법으로 제조된 블렌드 필름의 두께는 10 μ m 내지 100 μ m인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 또한, 본 발명의 블렌드 필름은 98℃, NaOH 1.0중량% 수용액에서 알칼리 100% 감량에 소요되는 시간이 20분 이하로, 알칼리 감량 특성이 향상되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 한편, 본 발명에서는 음이온형 공중합 폴리에스터와 DBS를 다양한 농도 범위에서 용융 혼합하여 무정형 필름으로 제조하고, 이들 필름의 열적 성질과 알칼리 감량 특성을 체계적으로 분석하였다. 또한, 음이온형 공중합 폴리에스터의 결정화도와 알칼리 감량 특성 사이의 상관성을 확인하기 위해서, DBS를 넣지 않은 순수 음이온형 공중합 폴리에스터를 단계별 열처리 한 후 알칼리 감량을 진행하였으며, 이 결과를 바탕으로 DBS를 넣은 시료들 역시 무정형 필름이 아닌 일정 수준 이상의 유사한 결정화도를 지니도록 열처리를 진행하고 알칼리 감량 특성을 평가하였다. 또한, 모든 시료의 열처리에 따른 결정화도의 상대적인 비교는 적외선 분광분석기(Fourier transform infrared spectroscopy)를 이용하여 진행하였다.
- [0035] 한편, 무정형 필름의 상태가 아닌 이상 DBS 도입에 의한 알칼리 감량 특성을 효과적으로 평가하기 위해서는 시료들 간의 결정화도 차이에 의한 변수를 반드시 배제해야 한다. 하지만, 일반적으로 고분자의 결정화 거동에 있어서 DBS와 같은 물질은 오히려 외부의 이물질로 간주되기 쉽기 때문에 동일한 열처리 조건에서 DBS가 도입된 모든 시료의 결정화도는 DBS의 투입 함량에 영향을 받을 수 있다. 따라서, 모든 시료의 결정화도가 유사한 수준을 나타낼 수 있도록 각 시료별 열처리 조건을 제시하는 방법이 가장 바람직하다.
- [0036] 일반적으로, 고분자 재료의 용점, 결정화도와 같은 열적 특성은 시차주사열량계(DSC) 또는 FT-IR을 이용하여 평가할 수 있는데, 이중에서 FT-IR을 이용한 고분자의 분광분석은 고분자의 입체형태 및 분자들의 상호작용에 대하여 비교적 빠르고 정확한 정보를 제공하는 것으로 잘 알려져 있다. 특히, 폴리페닐렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET)의 경우 에틸렌 글리콜 반복 단위의 휨 모드(wagging modes)에 해당하는 1340과 1370 cm^{-1} 의 특성 밴드가 각각 변형(Trans)과 비대칭(Gauche)의 입체형태를 반영하는 것으로 알려져 있

으며, 이 두 특성 밴드를 이용하여 PET의 유리전이온도, 결정화도 및 결정화 동역학에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다. 본 발명에서 사용하고 있는 음이온형 공중합 폴리에스터의 경우에도 결정의 형성은 이들 두 특성 밴드와 밀접한 연관이 있으므로 결정화도의 평가와 각 시료별 열처리 조건에 대한 제시는 FT-IR을 이용한 결정화도의 상대적인 비교를 통해서 가능하다고 판단된다. 단, 순수 PET와는 달리 본 발명에서 사용하고 있는 공중합 폴리에스터는 주쇄에 PEG가 공중합되어 있는 구조이기 때문에, FT-IR을 통해서 얻은 결과는 실제 결정화도를 반영하는 것이 아니고 결정 성분과 관련된 트랜스(Trans)의 분율을 구해서 시료들 사이의 상대적인 비교만 가능하다.

[0037] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0038] [재료]

[0039] 소듐도데실벤젠설포네이트(Sodiumdodecylbenzenesulfonate, DBS, technical grade)와 NaOH(98.0%)는 각각 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)와 삼진 화학(Samchun Chemical, Korea)에서 구입하였으며, 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0040] 음이온형 공중합 폴리에스터는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate))를 기반으로 하고 디메틸 5-소듐설포 이소프탈레이트(dimethyl 5-sodumsulfo isophthalate, DMS)와 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol, PEG)이 공단량체로 도입되어 있는 것을 칩 상태로 사용하였다. 여기서, 상기 디메틸 5-소듐설포 이소프탈레이트의 함량은 전체 몰수 대비 1 내지 10몰%, 폴리(에틸렌 글리콜)은 전체 중량 대비 1 내지 10중량%인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] [실시예 1] 음이온형 공중합 폴리에스터 무정형 필름의 제조

[0042] 음이온형 공중합 폴리에스터를 압출기를 이용하여 220~250℃의 온도에서 용융 압출하였다. 압출된 스트랜드(strand) 상태의 혼합물을 얼음물에 급냉한 후, 칩으로 커팅하여 80℃의 온도에서, 24시간 동안 진공 건조하였다. 이후, 건조가 완료된 칩은 핫 프레스(hot-press)를 이용하여 260℃의 온도에서 5분 동안 압착시킨 후, 얼음물에 급냉 처리하여 약 100 μ m 두께의 무정형 필름을 제조하였다.

[0043] [실시예 2] 음이온형 공중합 폴리에스터/Dodecylbenzenesulfonate 블렌드 무정형 필름의 제조

[0044] 음이온형 공중합 폴리에스터와 Dodecylbenzenesulfonate(DBS) 1wt%를 이축압출기(twin-screw extruder, BK-11, Bautek, Korea)를 이용하여 220~250℃의 온도에서 용융 압출하였다. 압출된 스트랜드(strand) 상태의 혼합물을 얼음물에 급냉한 후, 칩으로 커팅하여 80℃의 온도에서, 24시간 동안 진공 건조하였다. 이후, 건조가 완료된 칩은 핫 프레스(hot-press)를 이용하여 260℃의 온도에서 5분 동안 압착시킨 후, 얼음물에 급냉 처리하여 약 100 μ m 두께의 무정형 필름을 제조하였다.

[0045] [실시예3 내지6] 음이온형 공중합 폴리에스/Sodiumdodecylbenzenesulfonate 블렌드 무정형 필름의 제조

[0046] Sodiumdodecylbenzenesulfonate(DBS) 함량을 각각 3wt%, 5wt%, 7wt%, 10wt%로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정으로 무정형 필름을 제조하였다.

[0047] [비교예 1] 음이온형 공중합 폴리에스터 칩

[0048] 음이온형 공중합 폴리에스터는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate))를 기반으로 하고 디메틸 5-소듐설포 이소프탈레이트(dimethyl 5-sodumsulfo isophthalate, DMS)와 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol, PEG)이 공단량체로 도입되어 있는 것을 칩 상태로 사용하였다.

[0049] [비교예 2] 600nm급 나노필라멘트 원사

[0050] 600nm급 나노필라멘트 원사는 비교예 1에서 사용된 칩을 해성분으로 이용하여 해도형 복합방사(해도비 4:6)를 통해 제조된 것을 사용하였다.

[0051] [실험예]

[0052] 알칼리 감량은 98℃, NaOH 1.0wt% 수용액에서 진행하였으며, 육안으로 시료가 보이지 않을 정도로 투명한 용액 상태가 되기 시작한 시점을 100% 감량이 완료된 것으로 간주하고 그 시간을 기록하여 감량 특성을 평가하였다. 또한, 필름의 표면적 차이에 의한 알칼리 감량 특성의 편차를 줄이기 위하여 모든 시료는 가로, 세로 각각 5mm의 일정한 크기로 자른 후 실험을 진행하였다. 마지막으로 열처리에 따른 결정화도의 상대적인 비교는 적외선 분광분석기(Fourier transform infrared spectroscopy, Nicolet iS500 FT-IR, Thermo Scientific)를 이용하여 분석하였다.

[0053] [실험예 1] 알칼리 감량 특성 평가

[0054] 음이온형 공중합 폴리에스터는 결정화도에 따라서 최종 원사 또는 원단 상태에서의 용출 특성이 영향을 받을 수 있다. 이를 확인하기 위하여, 실시예 1에서 제조한 무정형 필름, 비교예 1에서 제조한 칩 및 비교예 2에서 제조한 600nm급 나노필라멘트 원사의 알칼리 감량 특성을 평가하였다.

[0055] 알칼리 감량은 98℃, NaOH 1.0wt% 수용액에서 진행하였으며, 육안으로 시료가 보이지 않을 정도로 투명한 용액 상태가 되기 시작한 시점을 100% 감량이 완료된 것으로 간주하고 그 시간을 기록하여 감량 특성을 평가하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다. 이때, 필름의 표면적 차이에 의한 알칼리 감량 특성의 편차를 줄이기 위하여 모든 시료는 가로, 세로 각각 5mm의 일정한 크기로 자른 후 실험을 진행하였다.

[0056] 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 600nm급 나노필라멘트 원사(비교예 2)의 경우 해성분 고분자가 100% 감량되는데 소요되는 시간은 약 45분인데 반해, 무정형 필름(실시예 1)은 18분 만에 100% 감량이 완료되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 건조된 칩(비교예 1)의 경우 100% 감량에 걸리는 시간은 무려 242분이나 소요되는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 따라, 시료의 상태에 따른 알칼리 감량 거동이 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

[0057] 무정형 필름(실시예 1)의 경우, 원사 상태에서도 결정화도가 낮을 것으로 예상되기 때문에 100% 감량에 도달하는 시간이 짧을 수 있지만, 칩의 경우는 건조 공정상에서 발생한 표면 결정화 및 전체 결정화도의 증가가 알칼리 감량을 지연시키는 것으로 판단된다. 따라서, 음이온형 공중합 폴리에스터의 알칼리 감량 특성을 평가하는 것은 무정형 필름의 적절한 열처리를 통해서 결정화를 유도하고, 이에 따른 알칼리 감량 특성을 평가하는 것이 가장 바람직할 것으로 판단된다.

[0058] [실험예 2] 열처리 시간에 따른 알칼리 감량 특성 평가

[0059] 100℃의 온도 조건에서 열처리 시간에 따른 실시예 1에서 제조한 무정형 필름의 알칼리 감량 특성을 실험예 1과 동일한 방법으로 평가하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0060] 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 열처리 초기 단계에서 시간이 증가할수록 100% 감량에 소요되는 시간이 급격하게 증가하며, 열처리 시간 80분을 넘어서면서 곡선의 기울기가 완만해지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 열처리에 의해 무정형 필름의 결정화도가 증가하고, 증가한 결정화도로 인하여 공중합 폴리에스터의 알칼리 감량 특성이 현저히 저하된다는 것을 의미한다.

[0061] [실험예 3] 열적 특성 분석

[0062] 실시예 1에서 제조한 무정형 필름을 15℃(점선) 및 140℃(실선)의 온도에서 각각 30분간 열처리를 진행한 후, Nicolet iS500 FT-IR(Thermo Scientific)을 이용하여 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0063] 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 스펙트럼은 공통적으로 Trans와 Gauche 입체형태에 해당하는 1340 및 1370cm⁻¹

의 특성 밴드를 나타내고 있으며, 열처리 유무에 따라서 1340 cm^{-1} 의 강도는 크게 증가하고 1370 cm^{-1} 는 상대적으로 줄어든 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 1340 및 1370 cm^{-1} 의 특성 밴드는 열처리 및 이에 따른 분자 사슬의 입체형태 변화에 매우 민감하다고 볼 수 있는데, 두 특성 밴드의 강도나 면적을 이용하면 도 4에 도시한 바와 같이 유리전이온도의 평가도 가능하다.

[0064] 도 4는 실시예 1에서 제조한 무정형 필름의 유리전이온도를 FT-IR로 평가한 결과를 나타낸 것이며, 상대적인 비교를 위해서 동일 시료의 DSC 분석 결과를 삽입하였다.

[0065] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, FT-IR로 분석한 공중합 폴리에스터의 유리전이온도는 약 71.7°C 이며, DSC로 측정된 66.8°C 와 비교하여 약간의 차이는 발생하지만 비교적 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

[0066] [실험예 4] Trans 분율 변화 평가

[0067] 실시예 1 내지 6에서 제조한 무정형 필름의 등은 결정화 거동에 대한 상대 비교를 위하여, 100°C 의 온도 조건에서 시간에 따른 Trans의 분율 변화를 평가하였으며, 각 시간별 등은 결정화에 대한 Trans의 분율은 하기 식을 이용하여 평가하였다.

[0068]
$$\text{Trans}(\%) = \frac{A_{1340}}{A_{1340} + k \times A_{1370}}$$

[0069] 이때, Trans의 분율은 일반적으로 PET의 결정상에 대한 정보를 예측하는데 사용되며, A 와 k 는 각각 해당 특성 밴드에서의 면적값과 흡수계수를 나타낸다. 도 4에서 볼 수 있듯이, 열처리 시간 변화에 따른 Trans 분율의 변화는 일반적인 결정성 또는 반결정성 고분자의 DSC 등은 결정화 곡선과 매우 유사한 형태를 나타내고 있으며, DBS의 함량이 증가할수록 Trans 분율의 변화 거동이 달라지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, DBS가 각각 1wt%, 3wt% 첨가된 필름(실시예 2 및 3)의 경우 Trans 분율의 증가 속도는 순수 공중합체(실시예 1)보다 느리지만 최종 시간에서의 값은 유사한 반면, DBS가 각각 5wt%, 7wt%, 10wt% 첨가된 필름(실시예 4 내지 6)은 열처리 초기 Trans 분율의 증가 속도가 상당히 느리고 최종 시간에서의 수치 역시 DBS의 함량 증가에 따라 차례대로 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 도 5의 결과를 바탕으로 DBS의 도입 및 함량 변화가 공중합 폴리에스터의 결정화 거동에 많은 영향을 미치며, 결정 형성과 결정화 속도를 지연시킨다는 것은 충분히 예상 가능하다.

[0070] [실험예 5] DBS 도입에 따른 알칼리 감량 평가

[0071] DBS 도입이 음이온형 공중합 폴리에스터의 알칼리 감량에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 도 2 및 도 5의 결과를 바탕으로 100°C 의 온도 조건에서 실시예 1 내지 6에서 각각 제조한 무정형 필름별 처리 시간을 달리하여 열처리를 진행하고 이에 따른 필름의 감량 특성을 평가하였다.

[0072] 이때, DBS의 도입 유무에 상관없이 결정화도의 차이에 의한 영향을 배제해야 하기 때문에 각 무정형 필름의 열처리 조건은 매우 신중히 선택되어야 하며, 그 방법은 다음과 같다. 먼저, 600nm 급 원사(비교예 2)의 경우 약 45분에서 100% 감량이 이루어졌으며, 이를 기준으로 하여 도 2의 열처리 시간과 감량 시간의 결과로부터 공중합 폴리에스터의 적절한 열처리 시간을 도출하였다. 상기 열처리 시간을 도 5의 결과에 대입하여 약 45분 정도에서 100% 감량이 진행될 수 있는 열처리 조건(100°C , 28분)과 결정화도(14.2%, Trans)에 대한 정보를 얻었다. 이후, 도 5의 결과를 바탕으로 DBS를 넣은 각 필름의 Trans 함량이 14.2%가 되는 열처리 시간을 얻었다.

[0073] 상기와 같은 방법에 의하여, 결과적으로 각 필름의 100°C 열처리 시간은 최소 24분에서 최대 73분에 걸쳐 진행하였으며, 열처리에 따른 각 필름의 결정화와 관련된 특성인 Trans 분율을 도 6에 나타내었다.

[0074] 또한, 실시예 1 내지 6에서 각각 제조한 필름을 15°C 의 온도에서 열처리를 한 후, 이에 따른 필름의 알칼리 감량 특성을 평가하였으며, 그 결과는 도 7에 나타내었다. 이때, 알칼리 감량은 98°C , NaOH 1.0wt% 수용액에서 진행하였으며, 육안으로 시료가 보이지 않을 정도로 투명한 용액 상태가 되기 시작한 시점을 100% 감량이 완료된 것으로 간주하고 그 시간을 기록하여 감량 특성을 평가하였다.

[0075] 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 각 필름 대부분 기준점인 14.2%에 매우 근접한 수치를 나타내고 있으며, 이는 모든 필름의 결정화도가 비슷한 수준을 유지하고 있다는 것을 의미하므로 DBS의 도입에 의한 알칼리 감량 거동을 보다 정확히 평가하는 것이 가능하게 되었다는 것을 의미한다.

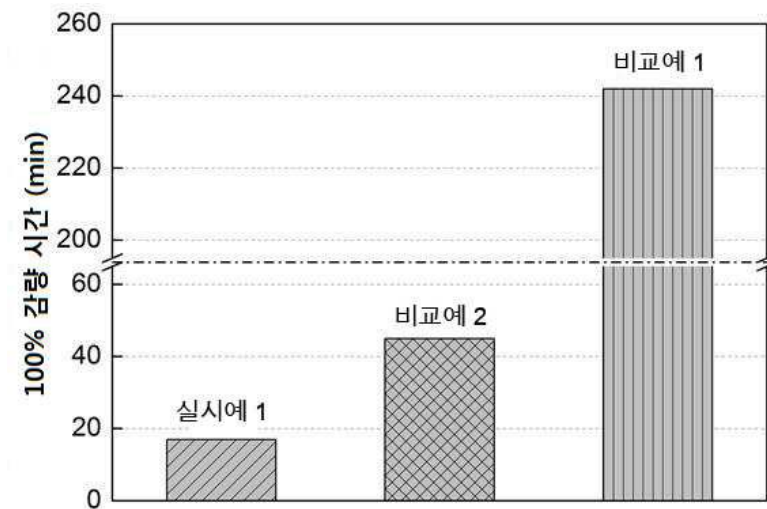
[0076] 또한, 도 6에서 볼 수 있듯이 열처리된 음이온형 공중합 폴리에스터의 알칼리 감량 특성은 소량(1-3wt%)의 DBS 첨가만으로 급격하게 향상되는 것을 관찰할 수 있으며, 5wt% 이후에는 그 효과가 완만한 것을 확인할 수 있었다.

[0077] 또한, 도 6의 결과는 DBS의 도입 및 함량 변화가 무정형 필름의 알칼리 감량 특성에 대해서는 선형적인 영향을 미치고 있는 것을 나타내는 도 7의 결과 및 경향과는 상당히 다르다는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 시료의 상태에 따라서 공중합체의 감량 특성에 DBS가 미치는 영향과 적정 농도 그리고 그 속도론적 고찰에 대한 해석이 완전히 달라질 수 있음을 의미한다.

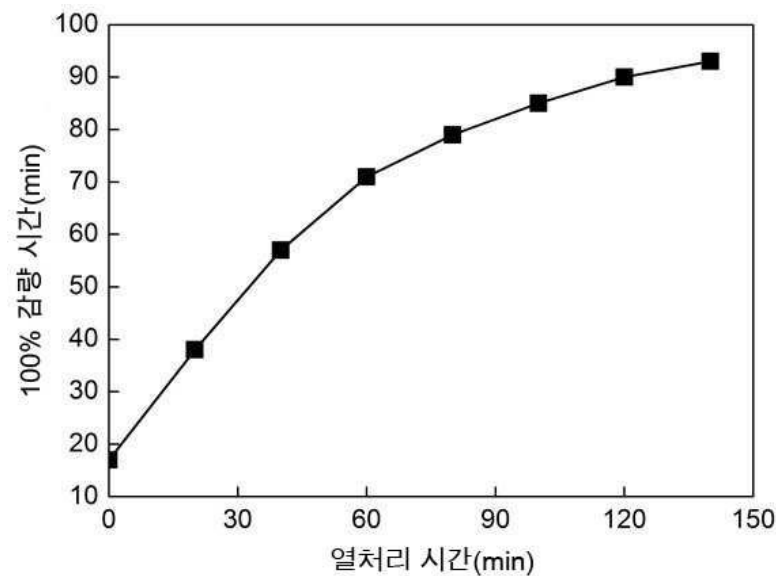
[0078] 따라서, 실제 방사된 원사 상태에 100% 근접한 수준은 아니지만 적절한 결정화도를 발현시킨 상태에서의 알칼리 감량에 대한 평가와 DBS의 영향에 대한 분석이 무정형 필름 상태로부터 얻은 결과보다는 정확한 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

도면

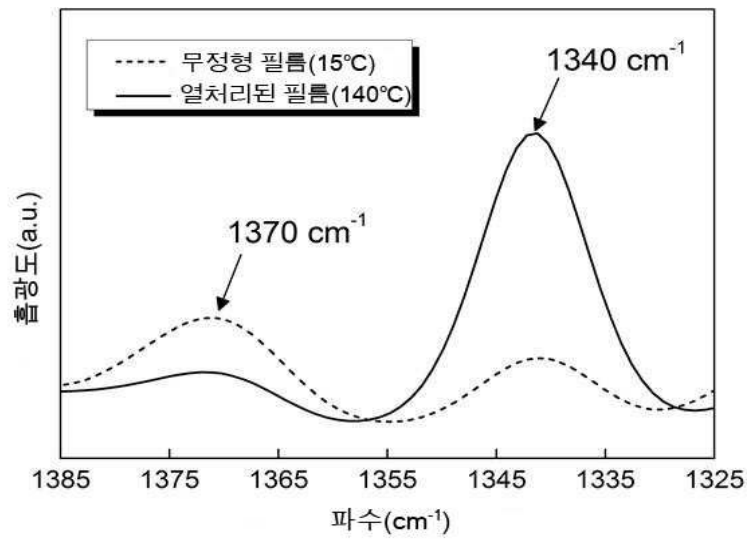
도면1



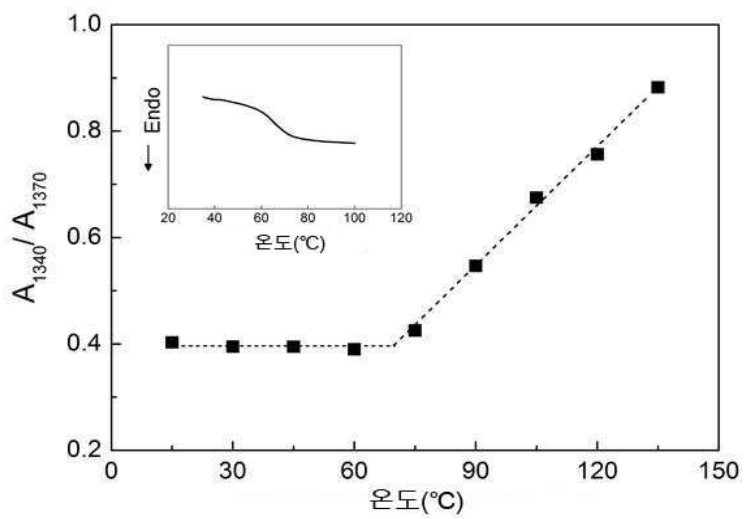
도면2



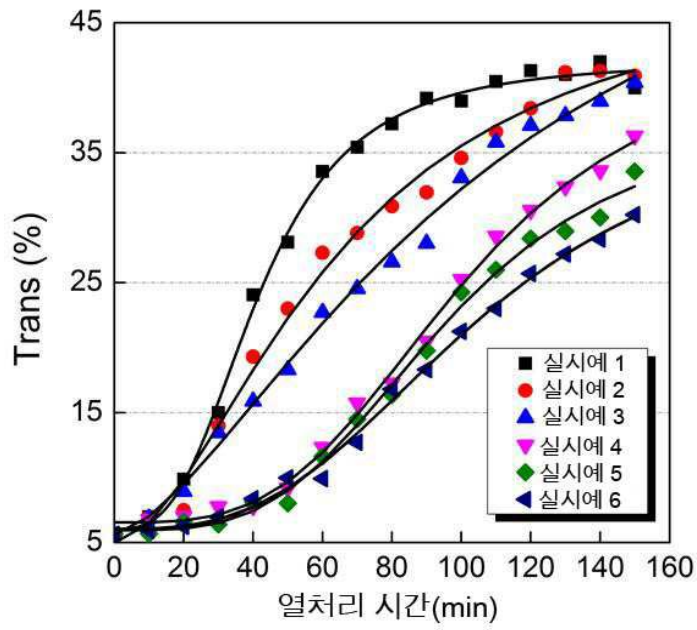
도면3



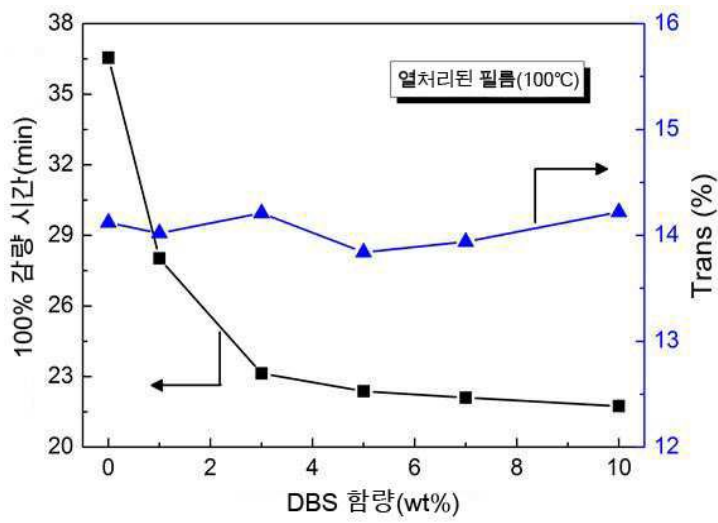
도면4



도면5



도면6



도면7

