

〈研究論文(學術)〉

## Poly(hydroxy ether of bisphenol A)를 함유한 PET섬유 제조

임상규 · 박광현 · 손해식 · 손태원 · 송재수

영남대학교 공과대학 섬유공학과  
(1997년 3월 11일 접수)

### Preparation of Poly(ethylene terephthalate) fibers containing Poly(hydroxy ether of bisphenol A)

Sang Kyu Lim, Kwang Hyun Park, Hae Shik Son, Tae Won Son, Jae Soo Song

*School of Textile Engineering, Yeungnam University, Kyeongsan 712-749, Korea*  
(Received March 11, 1997)

**Abstract**—PET/PHE blends were prepared by the mixing of poly(ethylene terephthalate) and poly(hydroxyether of bisphenol A) at melt state above PET melting temperature and modified PET fibers having less than 5 wt % of PHE were also prepared by the melt spinning of the PET/PHE blends. The PET/PHE blends were able to prepare by means of physical mixing concept, except the chemical interaction between hydroxyl groups of PHE and ester groups of PET. It has been revealed that the modified PET fibers have some hydrophilic properties such as low contact angle and easy-dyeable characters.

#### 1. 서 론

섬유산업의 발전에 따라 합섬섬유 중 대표적인 섬유소재로 사용되는 폴리에스테르에 관한 많은 연구가 행하여지고 있고 특히, 블렌드에 의한 개질이 폴리에스테르에 기능성을 부여하는 한 방법으로서 많이 연구되고 있다. 합섬소재 중에서 폴리에스테르는 소수성일 뿐만 아니라 강한 염착좌석이 없기 때문에 염색을 하는 과정이 쉽지는 않다<sup>1)</sup>. 따라서 강한 염착좌석을 제공할 수 있는 단량체와의 공중합을 통하여 염색성을 개선하는 방법이 있으나 제조된 사의 열적성질이 좋지 못한 문제점을 가지게 된다<sup>2-3)</sup>. 그러므로 최근에는 비결정성 고분자와 폴리에스테르와의 블렌드에 관한 연구가 행하여지고 있으며 특히, bisphenol A와 epichlorohydrine으로

부터 제조된 높은 분자량의 poly(hydroxy ether of bisphenol A)가 비결정성 고분자로서 다른 고분자와의 블렌드에 관한 연구가 행하여져 왔다<sup>4-7)</sup>. 이러한 고분자 블렌드에서 블렌드를 하기 전에 반드시 고려하여야 할 부분이 두 고분자사이의 상용성에 관한 연구이다.

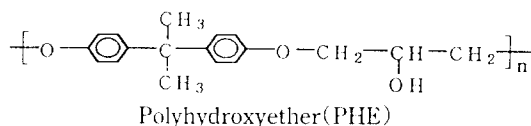
Polyester의 용해도 파라미터 값은  $10.89(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 의 값을 가지며 높은 cohesive strength와 내충격성을 가진 polyhydroxy ether of bisphenol A의 용해도 파라미터는 polyester의 용해도 파라미터보다 낮은  $10.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 의 값을 가져 두 고분자 사이의 용해도 파라미터 값<sup>8)</sup>이 유사하여 두 고분자를 블렌드할 경우 상용성을 가지는 블렌드를 형성할 것으로 추정되며 polyester의 소수성을 개선할 수 있을 것으로 추정된다. 또한 이와 관련된 논문에서 살펴

보면, Robeson과 Furtek가 phenoxy/poly(butylene terephthalate)의 블렌드에 관한 논문에서 phenoxy와 poly(butylene terephthalate) 사이에 가교가 쉽게 일어난다고 주장하였고 phenoxy/poly(ethylene terephthalate)의 경우도 유사한 거동을 할 것으로 추정하였으며 두 블렌드 계가 상용성을 가질 것으로 추정하였다<sup>9)</sup>. 이에 본 연구에서는 poly(ethylene terephthalate)와 poly(hydroxy ether of bisphenol A)를 용융 블렌드하여 그 특성을 살펴보았으며 섬유소재로서의 사용가능성을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

시료는 국내 S사에서 생산된 PET chip(I.V : 0.755 dl/g, Mn :  $2.7 \times 10^4$ )과 Union Carbide사의 Phenoxy resin(Mn : 10,000~17,000), Tg= 100°C인 chip을 진공건조 하여 사용하였다.



### 2.2 블렌딩

두 고분자사이의 블렌드는 2구 플라스크를 사용하여 Heating Mantle로 용점이상으로 가열하며 교반시켜 제조하였다. 이때 혼합비는 모든 시료에 대하여 중량비로 PHE를 10 wt.%씩 증가시켜 전 범위에 걸쳐 제조하였다.

### 2.3 Fiber 제조

Fiber 제조는 PET/PHE의 중량비(99/1), (97/3)으로 혼합하기 전에 Twin extruder로 1회compounding 한 시료로 compounding 온도는 260~265°C, 290°C로 조절하여 제조하였고 방사온도는 280~290°C, 방사속도는 700m/min으로 제조하였다. PET/PHE의 중량비(97/3)는 방사가능하였으나 사질이 많이 일어났다.

### 2.4 적외선 분광분석

제조된 블렌드 시료의 화학구조의 분석을 위하여, 적외선 분광분석은 Film법으로 FT-IR Spectrophotometer(Shimadzu社製, DR-801型)을 이용하여 적외선 spectrum을 얻었다.

### 2.5 열분석

블렌드 시료의 유리전이 온도(Tg), 용점(Tm) 등은 Stanton Redcroft사의 DSC(differential scanning calorimeter)을 이용하여 질소기류 하에서 측정하였으며 승온속도는 20°C/min으로 하여 상온에서 300°C까지 승온시켜 측정하였다.

제조된 블렌드 시료의 열적성질을 조사하기 위하여 Rheometric Science사의 TMA 500을 사용하여 시료의 열팽창을 측정하였다. 이때 시료는 hot press (Tester社製, Japan)로 필름(두께 8~10mm)을 제조하여 dilatometer mode로 승온온도는 5°C/min, load는 5g으로 하여 측정하였다.

### 2.6 접촉각 측정

PET/PHE의 블렌드 필름(두께 8~10mm)의 접촉각을 접촉각 측정기 ERMA Contact Angle Meter G40(ERMA社製)을 사용하여 Briggs의 접촉각 측정방법<sup>10)</sup>에 따라 시료 위에 약 0.5μℓ의 액적을 Micro Syringe로 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 각각의 시료에 대하여 10회씩 측정하고 그 평균값으로 친수화 경향을 조사하였다.

### 2.7 인장 강신도 측정

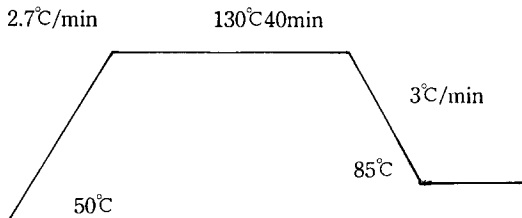
PET/PHE(99/1) 섬유에 인장 강신도는 Auto-graph IS-500(Shimadzu사) 인장시험기를 이용하여 5회 측정하였다. 이때 시료편의 파지거리를 40mm, Crosshead 속도 20mm/min로 실온에서 측정하였다.

### 2.8 염색성 측정

PET 미연진사와 PET/PHE(99/1) 사의 염색성을 조사하기 위하여 각각 0.5g씩 1욕에서 3가지 종류의 분산염료(C.I Disperse Red 60, C.I Disperse Yellow 42, C.I Disperse Blue 165, USA)로 1% o.w.f로

분산제(CIE 111)를 첨가하여 Mathis Labomat Beaker Dyer Type BFA-8/16(Werner Mathis AGCO社製, Switzerland)의 고온 고압 염색기로 염색을 하였다. 피염물의 염료흡착정도를 알기 위하여 각 염료의 염료검량곡선을 그린 후 피염물을 피리딘으로 추출하여 Spectronic Genesys 5(Milton Roy社製, England) Spectrophotometer로 흡광도를 측정하여 염색성을 조사하였다.

#### 〈염색조건〉



염색한 후 피염물은 80°C에서 20분간 NaOH 1g/l, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1g/l, Detergent(비이온성 계면활성제) 1g/l를 각각 첨가하여 환원 세정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PET/PHE 블렌드의 구조분석

FT-IR 스펙트럼의 피크를 분석하여 두 분자의 공유한 화학구조와 블렌드된 물질의 화학구조를 비교분석 해 보았다. Fig. 1에서 보면 순수한 PET와 PHE의 공통점은 3000cm<sup>-1</sup>에서 benzene ring의 C-H stretching band를 확인할 수 있고, 1590~1470cm<sup>-1</sup>에서는 benzene ring을 1450~1375cm<sup>-1</sup>에서는 alkane의 CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>의 변각운동을 확인할 수 있었다.

그리고 PET, PHE의 차이는 PET Peak는 1750cm<sup>-1</sup> 부근에서 benzene ring의 인접함에 기인하는 통상의 ester기의 C=O stretching band를 확인할 수 있고, 1300~1000cm<sup>-1</sup>사이에서 C-O stretching vibration에 기인하는 두개의 약한 band와 한개의 강하고 broad한 특성 band를 확인할 수 있다. PHE의 가장 큰 특징이라고 할수 있는 것은 OH 단일결합이고 OH결합에서 수소결합이 없다면 free OH stretch는

3650cm<sup>-1</sup>에서 매우 날카로운 Peak가 나타난다.

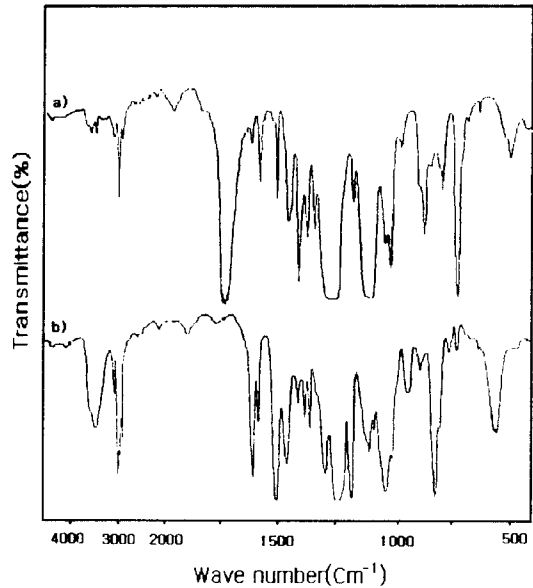


Fig. 1 FT-IR spectrum of PET and PHE. a) PET, b) PHE

Fig. 2의 블렌드물의 FT-IR 스펙트럼에서 보면 PHE의 양을 증가시킬수록 OH의 Peak가 강하게 나타나고 나머지 Peak는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

#### 3.2 PET/PHE 블렌드의 열적거동

Fig. 3은 PET/PHE 블렌드의 전 영역의 열적거동을 조사하기 위하여 나타낸 thermogram이다. DSC 측정으로 나타나는 블렌드 시료의 유리전이온도( $T_g$ ), 용점( $T_m$ )으로 블렌드계의 혼합정도를 판단하는 중요한 인자로 판단하였다<sup>11)</sup>.

아래 Fig. 3을 보면 순수 PET의 경우  $T_m$ 이 256.4°C이고  $T_g$ 가 76.1°C에서 나타남을 알 수 있고 블렌드의 경우 PHE의 양이 증가할 경우  $T_m$ 의 변화가 거의 없음을 알 수 있으며  $T_g$ 에 있어서는 PHE의 양이 10% 이상일 때  $T_g$ 가 78~80°C 정도로 증가함을 보였다. 블렌드물의 용융열을 살펴보면 순수한 PHE의 양이 많을수록 결정화의 정도가 줄어서 용융열이 작아짐을 알 수 있다. 이와 같은 분석결과 PET와 PHE가 서로 열역학적으로 혼합될수 있는 관계에 있다는 것은 확인할수 없다.

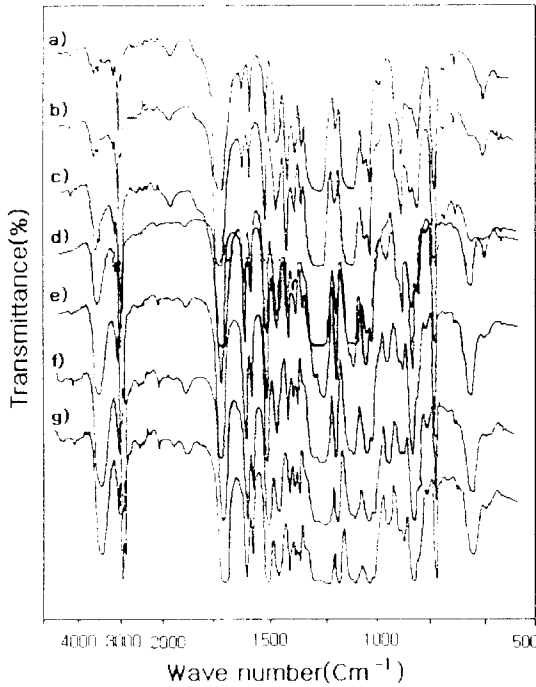


Fig. 2 FT-IR spectrum of PET / PHE blends obtained at various blend ratios.  
 a) PET/PHE(90/10) b) PET/PHE(80/20)  
 c) PET/PHE(70/30) d) PET/PHE(50/50)  
 e) PET/PHE(30/70) f) PET/PHE(20/80)  
 g) PET/PHE(10/90)

Fig. 4는 중량비로 5% 미만의 블렌드물의 DSC thermogram으로, 각 PET, PET/PHE (97/3), PET/PHE(99/1) 블렌드의 경우이다. Table 1에 이들의 유리전이온도( $T_g$ ), 융점( $T_m$ )을 나타내었다. 이 경우에도 PHE의 양이 증가할수록  $T_m$ 과  $T_g$ 가 약간 증가하고 있음이 확인되었다.

Table 1. Melting temperatures and heats of fusion of poly(ethylene terephthalate)/phenoxy blends under 10 Wt% PHE content

PET/PHE Blend(Wt%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	mcal/mg
100 / 0	76.1	256.4	4.5
99 / 1	78.9	259.6	5.7
97 / 3	79.5	258.7	6.2

PET/PHE 블렌드물의 TMA 분석결과 Fig. 5에 의하면 PET/PHE(90/10)에 있어서는 단순팽창에 따른 하나의 선으로 나타나고 PET/PHE(80/20)의 경우에는 PET의 결정화에 의한 수축이 일어나고 이는 상대적으로 PHE함량이 적은 PET/PHE(90/10)에 있어서는 PET와 PHE 사이에 상분리가 크게 일어나지 않은 결과로 추정된다.

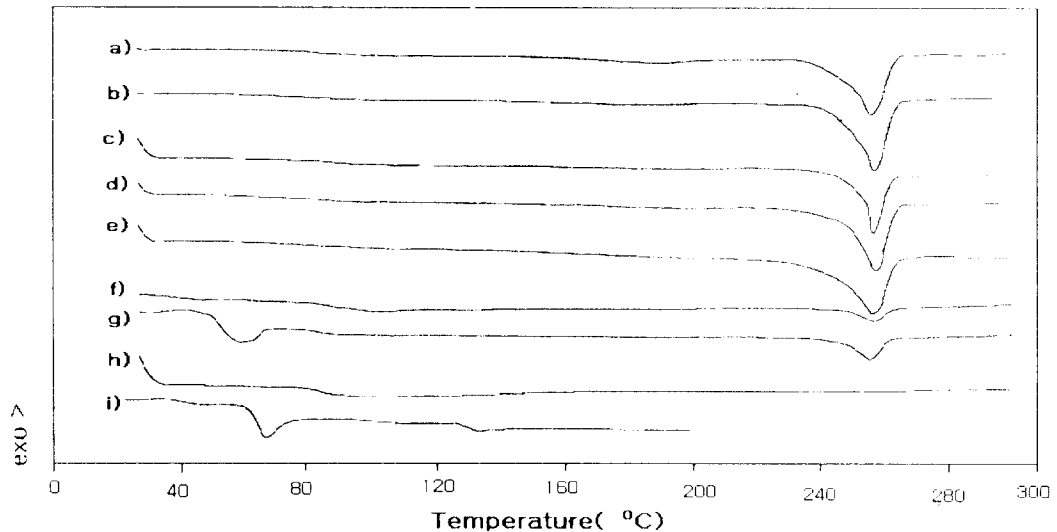


Fig. 3 DSC diagram of PET / PHE blends obtained at various blend ratios.  
 a) PET b) PET/PHE(90/10) c) PET/PHE(80/20) d) PET/PHE(70/30) e) PET/PHE(50/50)  
 f) PET/PHE(30/70) g) PET/PHE(20/80) h) PET/PHE(10/90) i) PHE

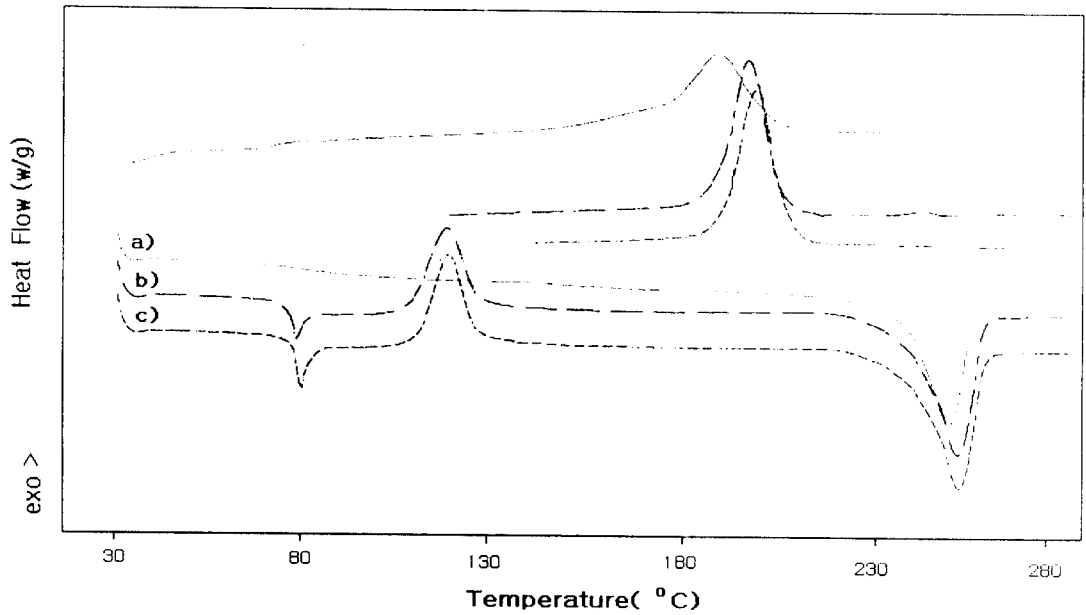


Fig. 4 DSC diagram of PET/PHE blends and PET chip. a) PET, b) PET/PHE(99/1), c) PET/PHE(97/3)

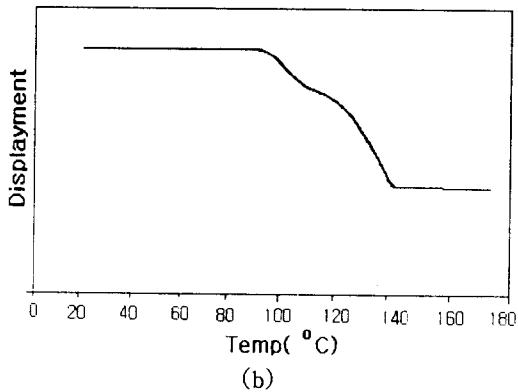
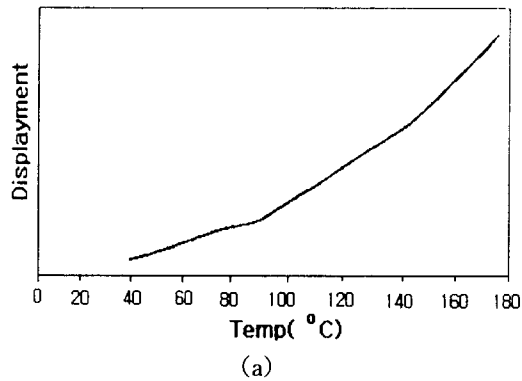


Fig. 5 TMA diagram of PET/PHE blends obtained at various blend ratios. a) PET/PHE(90/10), b) PET/PHE(80/20)

### 3.3 블렌드 필름의 친수화 경향

PET의 특성중의 하나가 소수성을 나타내기 에 이 소수성의 개선여부를 블렌드물의 접촉각 측정으로 확인한 결과 Fig. 6에서 보면 PHE가 증가할수록 접촉각이 감소한다는 것을 알 수 있다. 즉, 블렌드 물이 친수화 경향을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이것은 PHE에 있는 OH기의 작용이 블렌드물의 성질에 큰 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있다.

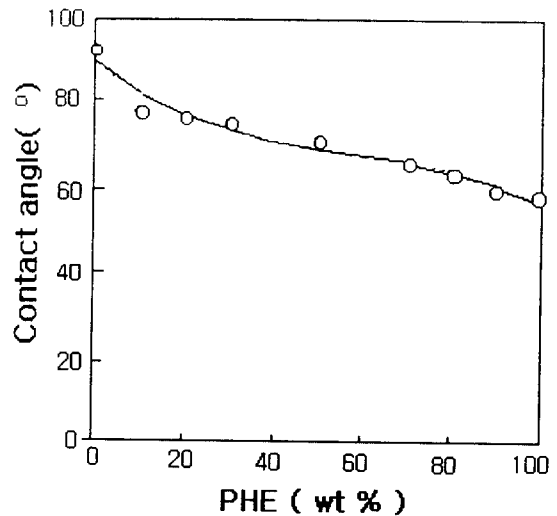


Fig. 6 Water contact angle as a function of the weight percentage of PHE for PET.

3.4 PET/PHE blend fiber의 특성

Fiber 제조 가능성의 여부를 확인하기 위하여 PET/PHE 99/1, 97/3, 95/5 중량비로 블렌드 시료를 방사 시도한 결과 PET/PHE 중량비 95/5인 경우는 방사가 어렵었고 PET/PHE 중량비 97/3, 99/1의 경우는 방사를 통하여 이 blend fiber를 제조할수 있었다.

3.4.1 PET/PHE blend fiber의 열적거동

PET 미연신사와 PET/PHE(99/1) blend fiber의 DSC thermogram인 Fig. 7과 Table 2을 보면 미연신사의  $T_g$ 가 약 76°C임에 비해 PET/PHE(99/1) blend fiber의  $T_g$ 가 약 80°C로 증가하였다. 이는 PET가 PHE에 의하여 영향을 받고 있는 것으로 판단되며 PET와 PHE간에는 물리적 또는 화학적 상호작용이 있는 것으로 추정된다.

Table 2. Melting temperatures and heat of fusion of PET fiber and PET/PHE blend fiber.

PET/PHE Blend(Wt%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	mcg/mg
100 / 0	78.1	257.2	2.64
99 / 1	80.6	261.2	4.93
99 / 3	80.9	260.1	5.42

3.4.2 PET/PHE blend fiber의 강·신도 특성

PET/PHE(99/1) blend fiber(46.24d, 밀도 ; 1.34 g/cm<sup>3</sup>)와 미연신 PET fiber(30.14d, 밀도 ; 1.38g/cm<sup>3</sup>)의 강·신도 측정결과는 아래 Table 3에 나타난 것과 같이 블렌드 사의 경우 강도가 저하하고 신도와 초기 탄성계수는 증가하는 것으로 나타났다. 이는 다음과 같은 PET와 PHE 사이의 가교결합에 의하여 PET와 PHE간의 친화성을 높여 균일한 혼합을 가능하게 하는 반면에 PET의 강도를 저하시키는 원인으로 작용하고 있는 것으로 생각된다.

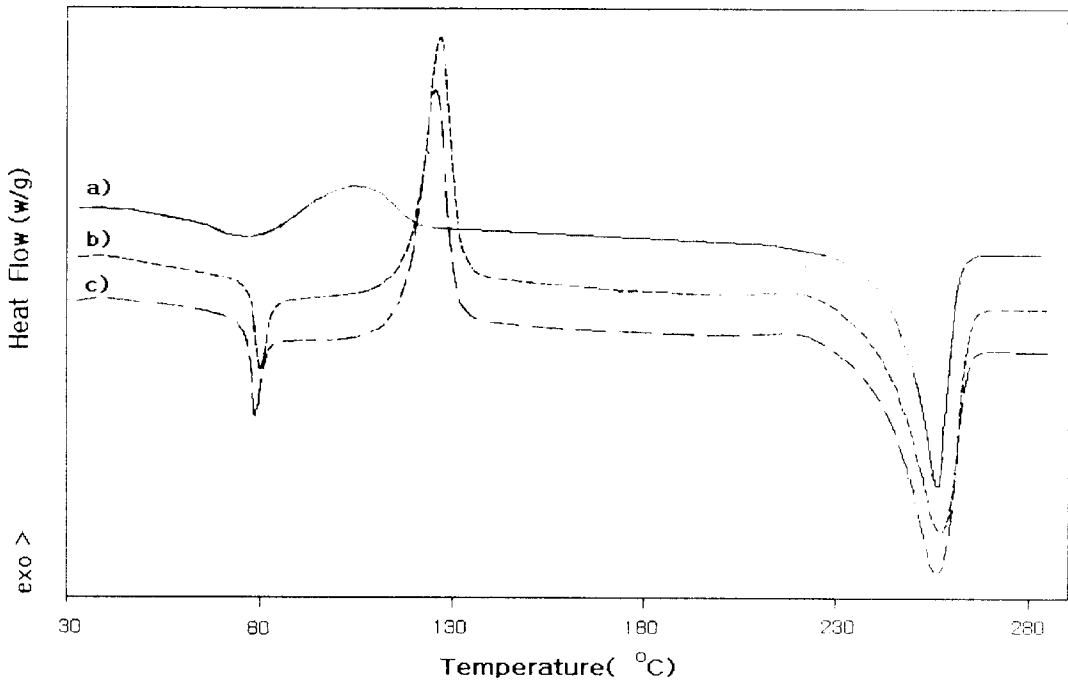
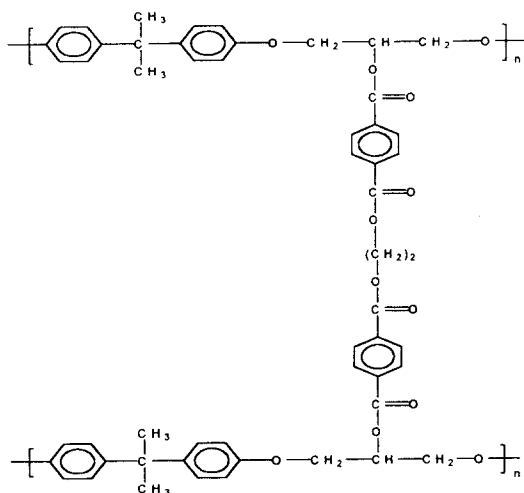


Fig. 7 DSC diagram of PET / PHE blend and PET fiber.

Table 3. Mechanical properties of PET fiber and PET/PHE(99/1 Wt%) blend fiber

Material	Denier	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Initial Modulus (g/d)	Strength (g/d)	Elongation (%)
PET fiber	30.14	1.38	15.14	0.72	400
PET/PHE blend fiber	46.24	1.34	28.66	0.53	450



### 3.4.3 PHE 10 Wt% 이하의 PET/PHE blend 친수화 경향

아래 Table 4에서 알 수 있듯이 PHE 함량 10Wt% 이하에서도 PHE가 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 전 범위의 경향과 같은 경향을 나타낸다. 10 wt% 이하의 적은양의 PHE가 함유된 경우에도 PHE에 의한 PET 필름표면의 접촉각의 감소현상이 두드러지게 일어남을 알 수 있다.

Table 4. Contact angles of PET / PHE blend under 10 Wt% of PHE.

Wt % PHE	1%	3%	5%	7%	9%
접촉각	90.6°	87.0°	86.0°	82.0°	79.0°

### 3.4.4 PET/PHE blend fiber의 염색성

PET 미연신사(30.14d)와 PET/PHE blend fiber (46.24d)의 염색성을 확인하기 위하여 사용 염료에 대한 ABS 값과 염료농도와의 관계를 아래 Table에 나타내었다. 아래 Table 5, 6, 7에서 알 수 있듯이 각 염료에 대하여 PET/PHE blend fiber의 경우 PET

미연신사의 경우 보다 훨씬 높은 ABS 값들과 농도를 가짐을 알 수 있다. 이것은 접촉각 측정에서 보여진 바와 같은 경향을 보여준다. 이는 OH기를 갖는 PHE가 PET의 비결정영역에 삽입되므로써 비결정 영역에 분산염료의 침투가 용이할 뿐만 아니라 PHE에 존재하는 극성기에 의하여 염료입자와 더 큰 친화성을 갖는 것으로 추정된다.

Table 5. ABS Values and dye concentrations of PET fiber and PET/PHE blend fiber.

CI. Disperse Blue 165		
	ABS Value	Conc(10 <sup>-4</sup> Mole/L)
PET fiber	0.459	2.7
PET/PHE(99/1) blend fiber	1.270	9.4

Table 6. ABS values and dye concentrations of PET fiber and PET/PHE blend fiber.

CI. Disperse Red 60		
	ABS Value	Conc(10 <sup>-4</sup> Mole/L)
PET fiber	0.362	0.55
PET/PHE(99/1) blend fiber	0.974	15.1

Table 7. ABS values and dye concentrations of PET fiber and PET/PHE blend fiber.

CI. Disperse Yellow 42		
	ABS Value	Conc(10 <sup>-4</sup> Mole/L)
PET fiber	0.203	2.4
PET/PHE(99/1) blend fiber	0.854	5.7

#### 4. 결 론

PET의 개질의 한 방법으로서 흡습성, 염색성 등의 단점을 보강하기 위하여 amorphous 영역으로 이루어진 phenoxy 수지를 사용하여 PET/PHE blends와 fiber를 제조하여 그 물성과 특성을 조사한 결과 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. DSC, TMA 측정결과 PET/PHE blend에 있어서 용점의 변화와 유리전이온도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 PET와 PHE는 혼화성이 거의 없는 것으로 확인되었다.
2. PET/PHE blend 물의 방사시 PHE의 양이 5% 이상일 경우에는 방사가 불가능한 것으로 보여진다.
3. PET/PHE blend fiber와 PET 미연신사와의 강·신도 측정된 결과 블렌드사의 경우, PET 미연신사와 비교하면 강도는 저하하나 신도, 초기 탄성계수는 증가하는 것으로 나타났다.
4. 집축각 측정과 IR 스펙트럼 분석결과 PET/PHE blend 에 있어서 PHE의 양이 증가함에 따라 집축각이 줄어드는 것을 알 수 있고 이는 PHE의 양에 따라 블렌드물이 영향을 받는 것으로 추정된다.
5. PET/PHE blend fiber의 경우, 염색시 PET 미연신사에 비해 염색성이 향상하는 결과를 얻었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1996년도 영남대학교 연구지원비와

RRC 연구지원비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

#### 5. 참고문헌

1. Chonghui.Wang and Shigeo. Nakamura, *J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem*, **32**, 413(1994).
2. L.Z.Pillon and J. Lara, *Polym and Sci.*, **27**, 13 (1987)
3. P.Bajaj and D.N.Khanna, *Eur. Polym. J*, **17**, 275 (1981).
4. Przygocki, *Acta Polym.*, **33**, 729(1982).
5. G.W.Urbanczyk and G.Michalak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3841(1988).
6. Arnon. Sigmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1053 (1982).
7. T.Nish and T.K.Kwei, *J. Apply. Polym. Sci.*, **20**, 1331(1976).
8. C.B.Wang and S.L.Cooper, *J. Apply. Polym. Sci.*, **26**, 2989(1981).
9. J.E.Harris, S.H.Goh, D.R.Paul. and J.W.Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 839(1982).
10. D.Briggs, D.G.Rance, C.R.Kendall and A.R. Blythe, *Polymer*, **21**, 895(1980)
11. 정재훈, 손태원, 임상규, 문병화, 김삼수, *한국섬유공학회지*, **34**, No. 1(1997)