



등록특허 10-2373656



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월14일

(11) 등록번호 10-2373656

(24) 등록일자 2022년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B32B 5/26* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*B32B 5/26* (2021.05)

*D04H 1/43* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0032578

(22) 출원일자 2020년03월17일

심사청구일자 2020년03월17일

(65) 공개번호 10-2021-0116000

(43) 공개일자 2021년09월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170127760 A\*

KR1020180007818 A\*

KR1020180054949 A\*

KR1020170039447 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이승진

서울특별시 서대문구 연세로 50, 삼성관 317호(신촌동)

이서진

서울특별시 서대문구 연세로 50, 삼성관 405호(신촌동)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 17 항

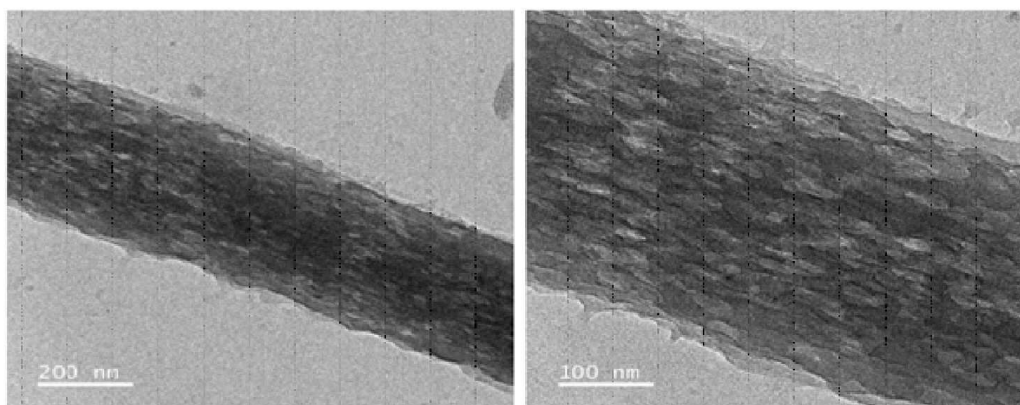
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템 및 이의 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 다공성 나노섬유를 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인; 및 상기 나노섬유 멤브레인 일면에 적층된 기반직물;을 포함한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

*D04H 1/728* (2013.01)

*B32B 2262/0246* (2013.01)

*B32B 2307/724* (2013.01)

*B32B 2307/7265* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019R1A2C1006171

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 나노섬유에 기반한 쾌적 기능성 멤브레인 시스템 개발 및 고기능성 의류제품에의 활용

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 다공성 나노섬유를 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인; 및  
상기 나노섬유 멤브레인 일면에 적층된 기반직물;을 포함하고,  
상기 다공성 나노섬유 멤브레인은 폴리아크릴로니트릴을 디메틸설폭사이드에 용해하여 제조된 전기방사 용액을 전기방사하여 형성된 것이고,  
상기 전기방사 용액에 포함된 폴리아크릴로니트릴의 농도는 상기 전기방사 용액 전체 중량 대비 1.0 내지 8.0 중량%이고,  
상기 다공성 나노섬유는 내부에 다공성 나노섬유 표면의 기공과 연결되는 복수의 미세기공을 포함하며,  
상기 다공성 나노섬유 멤브레인은 다공성 나노섬유 간 기공과 다공성 나노섬유 내 기공을 포함하여 모세관력이 수직 방향 및 수평 방향으로 작용하는 것인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 다공성 나노섬유의 평균 직경이 100 내지 1500 nm인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 웹 밀도는 0.1 내지 3.0 g/m<sup>2</sup>인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 BET 비표면적은 20 내지 30 m<sup>2</sup>/g이고, 기공 부피는 0.05 내지 0.1 cc/g인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 공기중 물에 대한 접촉각은 65 내지 125° 인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 기반직물은 면, 마, 모, 견, 레이온, 아세테이트, 트리아세테이트, 나일론, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴

리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리플루오르에틸렌, 폴리비닐알코올, 아크릴 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이  $90^\circ$  이하인 친수성 직물인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이  $90^\circ$  초과인 소수성 직물인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노섬유의 평균 직경은 200 내지 300 nm이고,

상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 웹 밀도는  $0.5$  내지  $1.5 \text{ g/m}^2$ 이고,

다공성 나노섬유 멤브레인의 BET 비표면적은  $22$  내지  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피는  $0.8$  내지  $0.1 \text{ cc/g}$ 이고,

상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 공기중 물에 대한 접촉각은  $65$  내지  $70^\circ$  이고,

상기 기반직물은 면, 마, 모, 견, 레이온, 아세테이트, 트리아세테이트, 나일론, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리플루오르에틸렌, 폴리비닐알코올, 아크릴 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물이고,

상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이  $65$  내지  $75^\circ$  인 친수성 직물이고,

상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 공기중 물에 대한 접촉각 및 상기 기반직물의 공기중 물에 대한 접촉각의 차이가  $10^\circ$  미만인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 포함하는 흡수속건성 의류 소재.

#### 청구항 11

폴리아크릴로니트릴(PAN)을 디메틸설폭사이드(DMSO)에 용해하여 제조한 전기방사 용액을 전기방사하여 폴리아크릴로니트릴(PAN) 다공성 나노섬유로 이루어진 다공성 나노섬유 멤브레인을 제조하는 단계; 및

상기 다공성 나노섬유 멤브레인 일면에 기반직물을 적층하여 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 전기방사 용액에 포함된 폴리아크릴로니트릴의 농도는 상기 전기방사 용액 전체 중량 대비  $1.0$  내지  $8.0$  중량%이고,

상기 다공성 나노섬유는 내부에 다공성 나노섬유 표면의 기공과 연결되는 복수의 미세기공을 포함하고,

상기 다공성 나노섬유 멤브레인은 다공성 나노섬유 간 기공과 다공성 나노섬유 내 기공을 포함하여 모세관력이 수직 방향 및 수평 방향으로 작용하는 것인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법.

## 청구항 12

삭제

## 청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전기방사 용액은 상기 폴리아크릴로니트릴을 상기 디메틸설폭사이드에 용해한 후 60 내지 80 °C의 온도에서 3 내지 24 시간 동안 교반하여 제조되는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법.

## 청구항 14

제11항에 있어서,

상기 전기방사는 5 내지 15 kV의 방사 전압, 23 내지 26의 니들 게이지, 12 내지 20 cm의 방사거리 및 0.2 내지 1.0 ml/hr의 전기방사 용액 공급 속도로 수행되는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법.

## 청구항 15

제11항에 있어서,

상기 전기방사는 상대습도 40% 이상의 습도에서 수행되는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법.

## 청구항 16

제11항에 있어서,

상기 기반직물은 먼, 마, 모, 건, 레이온, 아세테이트, 트리아세테이트, 나일론, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리플루오르에틸렌, 폴리비닐알코올, 아크릴 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법.

## 청구항 17

제11항에 있어서,

상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이 90° 이하인 친수성 직물인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법.

## 청구항 18

제11항에 있어서,

상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이 90° 초과인 소수성 직물인 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0003] 스포츠, 레저 분야뿐만 아니라 작업복, 보호복 등 다양한 기능성 의복 분야에서 텍스타일의 수분 전달 특성은 인체의 온열생리학적 쾌적성에 직접적인 영향을 미치며, 체온 및 체열을 조절하는 매우 중요한 특성이다. 의류 소재는 착용자의 쾌적성을 위해 피부에서 발생하는 땀을 빨리 흡수해야 하며 흡수한 땀을 즉각적으로 배출할 수 있어야 한다.

[0004] 흡한속건 소재는 인체의 쾌적성 유지를 위해 피부에서 발생하는 땀을 빠르게 흡수하고 건조시킴으로써 열의 발산을 촉진하는 소재이다. 흡한속건 소재가 수분을 빠르게 흡수하고 동시에 흡수한 수분을 빨리 증발시키기 위해서는 섬유가 적당한 친수성을 가져야 하며, 모세관 현상을 촉진시키기 위한 섬유 간 기공이 형성되어야 한다.

[0005] 액체 상태의 수분 전달력을 향상시키는 대표적인 방법은 섬유의 이형단면화, 미세다공화, 중공사화 등을 통해 섬유의 공극률(porosity)을 최대한 높여 모세관 현상(capillary action)을 극대화시키는 것이다. 이 중 섬유의 미세다공화는 섬유의 표면과 내부에 미세다공을 형성시켜 섬유의 기공도 및 표면적을 증가시킴으로써, 섬유 표면의 수분을 보다 쉽게 섬유 내부로 이동시킨다. 즉 섬유에 미세다공을 부여할 경우, 기공도가 크게 증가하여 모세관 현상이 촉진되면서 우수한 수분 전달 특성을 갖게 된다.

[0006] 나노섬유 멤브레인은 나노 크기의 직경을 가진 섬유로 구성된 3D 구조의 멤브레인으로, 구조 자체의 이점으로 인해 일반 섬유소재에 비해 현저히 작은 미세기공과 매우 높은 기공도를 가진다. 전기방사는 나노섬유를 비교적 간단하게 제조할 수 있는 범용적인 기술로, 최근에는 전기방사를 통해 나노섬유 자체에 미세다공을 형성시킨 다공성 나노섬유(porous nanofiber)가 제조되고 있다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Dong, Y., Kong, J., Phua, S. L., Zhao, C., Thomas, N. L., & Lu, X.(2014). Tailoring surface hydrophilicity of porous electrospun nanofibers to enhance capillary and push-pull effects for moisture wicking. ACS applied materials & interfaces, 6(16), 14087-14095.

(비특허문헌 0002) Das, B., Das, A., Kothari, V. K., Fanguiero, R., & De Ara jo, M.(2008). Effect of fibre diameter and cross-sectional shape on moisture transmission through fabrics. Fibers and Polymers, 9(2), 225-231.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 섬유 내 미세기공을 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인을 포함하여 수분 전달 특성이 우수한 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 다공성 나노섬유를 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인; 및 상기 나노섬유 멤브레인 일면에 적층된 기반직물;을 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 제공한다.

[0012] 본 발명의 다른 측면은 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 디메틸설폭사이드(DMSO)에 용해하여 제조한 전기방사 용액을 전기방사하여 다공성 나노섬유 멤브레인을 제조하는 단계; 및 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 일면에 기반직물을 적층하여 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 제조하는 단계;를 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 포함하는 흡수속건성 의류 소재를 제공한다.

## 발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 섬유 내 미세기공이 형성된 다공성 나노섬유 멤브레인은 우수한 수분 전달 특성을 가지며, 다른 직물과 적층되어 투습성의 저하 없이 수분 전달 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 특성을 바탕으로 흡수속진성 기능성 의류의 소재에 활용될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 전기방사 전압을 달리하여 제조한 나노섬유의 SEM 분석 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 전기방사 용액의 농도를 달리하여 제조한 나노섬유의 SEM 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 다공성 나노섬유에 대한 SEM 분석 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 일반 나노섬유의 표면 형태를 SEM을 통해 분석한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 다공성 나노섬유의 내부구조를 TEM을 통해 분석한 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 나노섬유 멤브레인 시스템의 흡수성 평가 결과이다. 6a는 친수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템, 6b는 소수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템의 결과이다.

도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 수분 흡수 거동이고, 도 7b는 일반 나노섬유 멤브레인 시스템의 수분 흡수 거동을 관찰한 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유 멤브레인 시스템의 접촉각을 측정한 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 소수성 기반직물 층을 포함하는 나노섬유 멤브레인 시스템의 접촉각을 시간 경과에 따라 측정한 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 친수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템의 심지흡수력 측정 결과이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 소수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템의 심지흡수력 측정 결과이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 투습률을 계산한 결과이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0019] 본 명세서 상에서 언급한 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.

[0020] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.

[0021] 본 명세서에 있어서, 범위를 나타내는 「X 내지 Y」는 「X 이상 Y 이하」를 의미한다.

[0023] 본 발명의 일 측면은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 다공성 나노섬유를 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인; 및 상기 나노섬유 멤브레인 일면에 적층된 기반직물;을 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 제공한다.

[0024] 상기 다공성 나노섬유는 나노 크기의 직경을 가진 섬유로, 섬유 내부에서 표면까지 연결되는 미세한 기공이 형성된 섬유를 말한다. 상기 다공성 나노섬유 멤브레인은 상기 다공성 나노섬유로 형성된 3D 구조의 멤브레인으로, 구조 자체의 이점으로 인해 일반 섬유소재에 비해 현저히 작은 미세기공과 매우 높은 기공도를 갖는다. 일반적으로 나노섬유 멤브레인에는 크게 두 종류의 기공이 존재한다. 하나는 '섬유 간 기공', 다른 하나는 '섬유 내 기공'이다. 섬유 간 기공은 섬유소재의 가장 큰 특징으로, 전기방사 공정 중 자연스럽게 형성되는 기공이다. 기공의 크기와 모양은 전기방사 공정 조건과 섬유 수집 방식에 따라 다양하게 나타난다. 하지만, 섬유 내 기공은 전기방사 공정 중 섬유 젯의 고형화로 인해 대부분의 나노섬유에는 존재하지 않는다. 섬유 내 기공을 가진 다공성 나노섬유는 매끈한 표면을 가진 일반적인 나노섬유와 달리 섬유의 표면 또는 내부에 기



공이 존재하여 기공도와 비표면적이 매우 큰 것이 특징이다.

- [0025] 본 발명의 다공성 나노섬유 멤브레인은 섬유 재료로 활용되는 폴리아크릴로니트릴을 이용하여 제조한 다공성 나노섬유를 활용하였으며, 섬유 간 기공뿐만 아니라 추가적으로 형성된 섬유 내 기공으로 인해 젖음성과 모세관 효과가 향상되어 수분 전달 메커니즘이 극대화될 수 있다. 이러한 다공성 나노섬유 멤브레인을 이면층으로 하여 기반직물을 적층한 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템은, 다양한 종류의 기반직물과의 적층에서도 우수한 수분 전달 특성을 가질 수 있음을 확인하였으며, 경량성을 바탕으로 쾌적 기능성 의류소재로 활용될 수 있다.
- [0026] 상기 다공성 나노섬유는 내부에 다공성 나노섬유 표면의 기공과 연결되는 복수의 미세기공을 포함하는 것일 수 있다. 본 발명의 다공성 나노섬유는 표면에만 기공이 존재하는 기존의 다공성 나노섬유와는 달리 표면의 기공이 섬유 내부까지 이어지는 구조를 가지므로, 수분 전달 특성이 더욱 향상될 수 있었으며, 일반 직물과의 적층에서도 우수한 수분 전달 특성을 발휘하여 광범위한 활용이 가능하다는 장점이 있다.
- [0027] 상기 다공성 나노섬유의 평균 직경이 100 내지 1500 nm일 수 있다. 상기 다공성 나노섬유의 평균 직경이 100 nm 미만의 경우 균일한 굵기를 갖는 섬유의 제조가 어려우며, 1500 nm 초과인 경우 섬유 표면의 기공이 열리는 경향을 보이기 때문에 바람직하지 못하다. 바람직하게는 평균 직경이 100 내지 500 nm, 보다 바람직하게는 200 내지 300 nm일 수 있다.
- [0028] 상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 웹 밀도는 0.1 내지 3.0 g/m<sup>2</sup>일 수 있다. 상기 웹 밀도가 0.1 g/m<sup>2</sup> 미만일 경우, 수분 흡수 속도가 부족할 수 있으며, 3.0 g/m<sup>2</sup>를 초과할 경우, 투습성이 저하될 수 있어 바람직하지 못하다. 보다 바람직하게는 멤브레인 시스템에 적용하였을 때, 모세관력을 증가시키고 흡수 속도를 향상시킨다는 점에서 0.5 내지 1.5 g/m<sup>2</sup>의 웹 밀도를 가질 수 있다.
- [0029] 상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 BET 비표면적은 20 내지 30 m<sup>2</sup>/g이고, 기공 부피는 0.05 내지 0.1 cc/g일 수 있다. 상기 다공성 나노섬유 멤브레인은 섬유내 기공이 없는 일반 폴리아크릴로니트릴 섬유 멤브레인에 비하여 넓은 비표면적 및 기공 부피를 가져 액체 상태의 수분을 더 빨리 더 광범위하게 흡수할 수 있다. 또한 기반직물에 나노섬유 멤브레인을 적층할 경우, 소재의 투습성이 저하되는 것이 기술분야의 일반적인 상식이나, 상기 비표면적 및 기공 부피를 만족하는 다공성 나노섬유 멤브레인을 상기 기반직물과 적층한 다공성 나노섬유 멤브레인은 단일 기반직물에 비하여 오히려 투습성이 향상되는 양상을 보였다. 따라서 상기 비표면적 및 기공 부피를 갖는 다공성 나노섬유 멤브레인은 적층에 따른 투습성 저하를 수반하지 않으면서, 수분 전달 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 범위의 비표면적 및 기공 부피를 벗어나는 경우, 수분 전달 능력과 흡수 속도가 부족할 수 있으며, 적층에 의한 투습성 저하 문제가 발생하여 바람직하지 못하다.
- [0030] 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 공기중 물에 대한 접촉각은 65 내지 125° 일 수 있으며, 이는 적층되는 기반직물의 성질에 따라 크게 달라질 수 있다. 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 젖음성 및 수분 전달력을 향상시키는 측면에서 65 내지 70°의 접촉각을 가지는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 기반직물은 섬유 또는 섬유상 물질을 포함하는 기재라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 기반직물은 직물(woven fabric), 부직포(non-woven fabric) 또는 종이를 포함할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 기반직물은 천연 섬유 또는 인조섬유를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 기반직물은 면, 마, 모 및 견을 포함하는 천연 섬유; 레이온, 아세테이트 및 트리아세테이트를 포함하는 재생 셀룰로오스계 섬유; 및 나일론, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리플루오르에틸렌, 폴리비닐알코올, 아크릴 및 폴리프로필렌을 포함하는 합성 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물일 수 있다. 바람직하게는 면을 포함하는 천연 섬유; 및 폴리에스테르, 폴리우레탄을 포함하는 합성 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물일 수 있다.
- [0033] 구체적인 일례로서, 상기 기반직물은 (가공하지 않은) 65% 폴리에스테르 및 35% 면의 섬유 구성을 갖는 친수성 평직물 또는 (발수 가공을 한) 70% 면, 20% 폴리에스테르, 10% 폴리우레탄의 섬유 구성을 갖는 소수성 평직물이 사용될 수 있다.
- [0034] 바람직하게는, 상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이 90° 이하인 친수성 직물일 수 있는데, 상기 멤브레인 시스템에서 수분 전달이 더욱 효과적으로 이루어질 수 있으며, 수분 흡수 속도 또한 크게 향상될 수 있기 때문이다. 보다 바람직하게는 상기 기반직물의 공기중 물에 대한 접촉각이 65 내지 75°의 친수성 직물을 이용하는 것이 상기 다공성 나노섬유 멤브레인과의 조합에서 투습성 및 수분 전달 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.



- [0035] 또한, 상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이  $90^\circ$  초과인 소수성 직물일 수 있다. 수분 전달 능력이 떨어지는 소수성 직물을 기반직물로 다공성 나노섬유 멤브레인을 적층할 경우에도 더욱 극적인 수분 전달 능력 향상 효과를 기대할 수 있다. 친수성 직물에 다공성 나노섬유 멤브레인을 적층한 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템에 비하여 수분 전달 특성이 떨어질 수 있으나, 친수성 직물에 다공성 나노섬유 멤브레인을 적층한 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템과는 달리 발수성을 지닌 아웃도어용 자켓 등의 기능성 의류 소재로 활용할 경우, 기체 및 액체 상태의 땀을 보다 효과적으로 배출할 수 있어 착용자의 쾌적성을 향상시킬 수 있는 기능성 텍스타일로 적합하게 적용될 수 있다.
- [0036] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 다공성 나노섬유의 평균 직경은 200 내지 300 nm이고, 상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 웹 밀도는 0.5 내지 1.5 g/m<sup>2</sup>이고, 다공성 나노섬유 멤브레인의 BET 비표면적은 22 내지 25 m<sup>2</sup>/g이고, 기공 부피는 0.8 내지 0.1 cc/g이고, 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 공기중 물에 대한 접촉각은  $65^\circ$  내지  $70^\circ$  이고, 상기 기반직물은 면을 포함하는 천연 섬유; 및 폴리에스테르, 폴리우레탄을 포함하는 합성 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물이고, 상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이  $65^\circ$  내지  $75^\circ$  인 친수성 직물이고, 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 공기중 물에 대한 접촉각 및 상기 기반직물의 공기중 물에 대한 접촉각의 차이가  $10^\circ$  미만일 수 있다. 상기 조건을 만족하는 멤브레인 시스템의 경우 흡수율, 최대흡수반경, 수분확산속도 등 수분 제어 특성이 가장 우수하였으며, 투습성이 향상되었다.
- [0038] 본 발명의 다른 측면은 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 디메틸설폭사이드(DMSO)에 용해하여 제조한 전기방사 용액을 전기방사하여 다공성 나노섬유 멤브레인을 제조하는 단계; 및 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 일면에 기반직물을 적층하여 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 제조하는 단계;를 포함하는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법을 제공한다. 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템은 PAN 고분자를 DMSO 단일 용매에 용해한 방사 용액을 사용함으로써, 종래의 공정과는 달리 추가적인 후가공 없이 다공성 구조를 갖는 나노섬유를 제조할 수 있어 공정이 단순하다. 또한 나노섬유의 표면뿐만 아니라 내부에도 미세다공이 형성될 수 있어서 젖음성 및 모세관력이 향상되어 수분 전달 특성이 우수한 다공성 나노섬유 멤브레인을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 사용되는 용매인 DMSO는 일반적인 유기용매에 비하여 독성이 약하기 때문에 제조된 나노섬유 멤브레인에 잔존하는 유해 물질에 대한 위험이 줄어들어 기능성 의류 소재로 적용하기 적합하다.
- [0039] 상기 전기방사 용액에 포함된 폴리아크릴로니트릴의 농도는 상기 전기방사 용액 전체 중량 대비 1.0 내지 15.0 중량%일 수 있다. 상기 전기방사 용액에 포함된 폴리아크릴로니트릴의 농도에 따라 제조되는 다공성 나노섬유의 직경은 변화할 수 있다. 상기 범위에서 균일한 직경을 갖는 다공성 나노섬유가 제조될 수 있다. 상기 범위 미만의 농도를 가질 경우, 섬유에 비드가 형성되어 불균일한 굵기의 섬유가 제조될 수 있으며, 상기 범위 초과 농도를 가질 경우 섬유내 기공이 감소할 수 있어 다공성 나노섬유가 제조될 수 없다. 바람직하게는 1.0 내지 8.0 중량%, 보다 바람직하게는 3.0 내지 7.0 중량%의 농도를 갖는 것이 바람직한 범위의 평균 직경(200 내지 300 nm)을 갖는 섬유가 제조될 수 있다.
- [0040] 상기 전기방사 용액은 상기 폴리아크릴로니트릴을 상기 디메틸설폭사이드에 용해한 후 60 내지 80  $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 3 내지 24 시간 동안 교반하여 제조될 수 있다.
- [0041] 상기 전기방사는 5 내지 15 kV의 방사 전압, 니들 게이지 23 내지 26, 방사거리 12 내지 20 cm, 상기 전기방사 용액 공급 속도 0.2 내지 1.0 ml/hr로 수행될 수 있다. 상기 조건을 만족하도록 실시한 전기방사는 직경의 편차가 적은 균일한 두께를 가지며, 다공성 구조를 갖는 섬유를 제조할 수 있다. 바람직하게는 균일하고 안정된 형상의 나노섬유를 제조할 수 있으며, 방사성이 우수하다는 점에서 7 내지 13 kV의 방사 전압, 니들 게이지 23, 방사거리 13 내지 17 cm, 전기방사 용액 공급 속도 0.3 내지 0.7 ml/hr의 조건에서 전기방사를 수행할 수 있다.
- [0042] 상기 전기방사는 상대습도 40% 이상의 습도에서 수행될 수 있다. 상기 상대습도 미만의 습도에서 수행될 경우, 섬유 내부 기공이 충분히 형성되지 않을 수 있기 때문에 바람직하지 못하다. 바람직하게는 상대습도 45 내지 60%에서 전기방사할 수 있는데, 전기방사 과정에서 섬유 내 수증기가 적당량 침투하여 가장 바람직한 섬유 내부 기공 부피를 갖는 섬유를 제조할 수 있다.
- [0043] 상기 기반직물은 면, 마, 모 및 견을 포함하는 천연 섬유; 레이온, 아세테이트 및 트리아세테이트를 포함하는 재생 셀룰로오스계 섬유; 및 나일론, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리플루오르에틸렌, 폴리비닐알코올, 아크릴 및 폴리프로필렌을 포함하는 합성 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물일 수 있다.

- [0044] 상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이  $90^\circ$  이하인 친수성 직물일 수 있다.
- [0045] 또한 상기 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이  $90^\circ$  초과인 소수성 직물일 수 있다.
- [0046] 상기 기반직물에 관한 설명은 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템 부분에서 기재한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.
- [0047] 한편, 하기 실시예 또는 비교예 등에 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조방법에 있어서, 전기방사 용액의 농도, 전기방사 용액의 제조방법, 전기방사 전압, 니들 게이지, 방사 거리, 방사 용액 공급 속도, 상대습도, 기반직물의 종류 등의 조건을 달리하여 제조한 각각의 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 형태 및 내부 구조를 SEM 및 TEM을 통해 분석하였으며, 비표면적 및 기공크기, 접촉각, 수분 전달 특성, 투습률을 측정하였다.
- [0048] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리 아래 조건이 모두 만족하였을 때, 방사성이 우수하였으며, 균일한 크기 및 안정적인 형태의 다공성 나노섬유가 제조될 수 있었으며, 이상적인 형태의 다공성 구조 및 비표면적을 통해 우수한 수분 전달 특성 및 투습률을 보였다. 또한, 제조되는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 기계적 강도가 우수하여 물리적인 충격이나 스트레스가 많아 높은 기계적인 강도를 요구하는 기능성 소재에도 적용될 수 있었다.
- [0049] ① 전기방사 용액의 농도 3.0 내지 7.0 중량%, ② 전기방사 용액은 폴리아크릴로니트릴을 디메틸설폭사이드에 용해한 후 60 내지 80  $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 3 내지 24 시간 동안 교반하여 제조, ③ 전기방사 전압은 7 내지 13 kV, ④ 니들 게이지는 23, ⑤ 방사거리는 13 내지 17 cm, ⑥ 전기방사 용액 공급 속도는 0.3 내지 0.7 ml/hr, ⑦ 전기방사는 상대습도 45 내지 60%에서 수행, ⑧ 상기 다공성 나노섬유 멤브레인의 웹 밀도는 0.5 내지 1.5  $\text{g/m}^2$ , ⑨ 기반직물은 면을 포함하는 천연 섬유; 및 폴리에스테르를 포함하는 합성 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 섬유를 포함하는 직물, ⑩ 기반직물은 공기중 물에 대한 접촉각이 65 내지 75 $^\circ$  인 친수성 직물. ⑪ 적층은 상기 다공성 나노섬유 멤브레인인 기반직물 사이에 접착제를 도포하고 50 내지 90  $^\circ\text{C}$ 의 온도 및 30 내지 80 rpm의 회전속도의 롤러를 이용하여 수행.
- [0050] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 나노섬유 내부에 다공성 구조가 형성되지 않거나, 불균일한 두께 및 형태를 가졌으며, 비표면적 및 기공 부피가 감소함으로 인해 제조되는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템은 수분 전달 특성이 떨어지거나 투습률이 감소하는 문제가 있었다. 또한 제조되는 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 기계적 강도가 부족한 문제가 발생하여 외부의 자극에 의해 쉽게 파손되어 적용 범위가 제한되었다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템을 포함하는 흡수속건성 의류 소재를 제공한다. 나노섬유 멤브레인은 종래 주로 투습방수 소재로 사용되었으나, 본 발명에 따른 다공성 나노섬유 멤브레인은 우수한 수분 전달 특성을 바탕으로 흡수속건 소재로 활용이 가능하다.
- [0054] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0056] **실시예. 나노섬유 멤브레인의 제조**
- [0057] 시료 및 시약
- [0058] 전기방사 용액 제조를 위한 고분자로 polyacrylonitrile (PAN) ( $M_w = 150,000$ , Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였다. PAN을 용해시키기 위한 유기용매로는 dimethyl sulfoxide (DMSO) (Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였다.
- [0059] 섬유내 기공이 없는 매끈한 표면의 일반 PAN 나노섬유 멤브레인은 Pardam사에서 구매하였으며( $M_w = 150,000$ , Pardam Ltd., Czech), 이는 N, N-dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하여 웹 밀도 0.5  $\text{g/m}^2$  및 1.0  $\text{g/m}^2$ 로 각각 원심방사한 것이다.
- [0060] 이중 레이어의 나노섬유 멤브레인 시스템 제조에 사용되는 기반직물은 총 두 종류로 각각 친수성 또는 소수성을 띠고 있으며, 각 기반직물의 자세한 특성은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	친수성 기반직물	소수성 기반직물
가공 여부	-	발수 가공
샘플명	U(Untreated fabric)	T(Treated fabric)
옷감 구조	평직	평직
섬유 구성	65% 폴리에스테르 / 35% 면	70% 면 / 20 % 폴리에스테르 / 10% 폴리우레탄
중량(g/m <sup>2</sup> )	97	104
직물 밀도(W×F/inch)	119 × 73	134 × 77
두께(mm)	0.215	0.209
정접촉각(static contact angle)	71° (친수성)	133° (소수성)

[0061]

[0062]

다공성 나노섬유 멤브레인 제조

[0063]

DMSO와 PAN 파우더를 다양한 농도 조건으로 혼입한 후, 이를 자석교반기를 이용하여 80 °C의 항온 수조에서 6 시간 동안 용해시켜 전기방사 용액을 제조하였다. 전기방사 용액 내 PAN의 농도는 5 wt%, 8 wt%, 14 wt%로 각각 사용하였다.

[0064]

상기 제조한 전기방사 용액을 전기방사하여 다공성 나노섬유를 제조하였으며, 상기 전기방사는 전압, 방사 거리, 니들 게이지, 용액 공급 속도를 변화시켜 실시하였다. 전기방사기는 고전압 공급 장치(high voltage power supply), 시린지 펌프(syringe pump), 노즐(nozzle), 집전판(collector)으로 구성된 수직 전기방사기(NCC-ESP200R 2, NanoNC Co.,Korea)를 사용했다.

[0065]

전기방사는 상온에서 53±5%의 상대습도를 유지하면서 진행되었고, 0.5 g/m<sup>2</sup> 또는 1.0 g/m<sup>2</sup>의 웹 밀도를 가지도록 나노섬유 멤브레인을 제조했다. 나노섬유는 테프론(Teflon) 시트에 수집되었으며, 제조된 나노섬유 멤브레인은 잔존하는 DMSO 용매를 완전히 증발시키기 위해 상온에서 24 시간 동안 건조하였다. 하기 표 2에 전기방사 조건을 나타내었다.

표 2

전기방사 용액 농도 (wt%)	전기방사 조건			
	방사 거리 (cm)	전압 (kV)	니들 게이지	용액 공급 속도(ml/hr)
5	15, 20	7 ~ 13	23, 26	0.5 ~ 1.0
8				
14				

[0066]

[0068]

실험예 1. 다공성 및 일반 나노섬유의 형태 분석

[0069]

상기 실시예에서 제조한 다공성 나노섬유 및 일반섬유의 형태를 주사전자현미경(SEM)(7610F-PLUS, JEOL Ltd., Japan)을 통해 분석하였다. 나노섬유를 100 초 동안 Pt/Au로 스퍼터 코팅한 후, 주사전자현미경으로 나노섬유의 표면 및 단면 형태를 분석하여 섬유 내 기공이 형성되었는지 관찰하였다.

[0070]

또한, 5장 이상의 SEM 이미지에서 무작위로 선정한 50 가닥의 섬유 직경을 Image J(National Institute of Health, USA) 프로그램을 통해 측정한 후 나노섬유의 평균 직경을 산출하였다.

[0071]

PAN 8 wt% 용액에 7 kV의 전압을 가하여 전기방사한 나노섬유는 비드는 없지만 섬유의 직경이 균일하지 않았고 편차가 컸다. 인가전압이 9 kV로 증가하면서 직경의 편차가 다소 감소하였지만, 니들 게이지 23과 26의 조건에서 여전히 균일하지 않은 섬유가 관찰되었다. PAN 8 wt% 용액을 니들 게이지 23 조건에서 11 kV와 13 kV의 전압을 가하여 전기방사하였을 때와, 니들 게이지 26 조건에서 13 kV의 전압을 가하였을 때 가장 균일하고 안정된 형상의 나노섬유가 제조되었고 방사성도 우수하였다. 도 1은 상기 조건에 따라 제조한 전기방사 나노섬유의 SEM 분석 결과이다.

- [0072] 또한, PAN 5 wt%와 14 wt% 용액을 전기방사하여 나노섬유를 제조하였고 이를 PAN 8 wt% 용액으로 제조한 나노섬유와 함께 도 2에 제시하였다. PAN 5 wt%와 14 wt%에서 모두 비드가 없는 균일한 나노섬유가 제조되었고, 고분자 용액의 농도가 증가할수록 나노섬유의 평균 직경이 크게 증가하는 경향을 보였다. PAN 5 wt% 용액에서 제조된 나노섬유의 평균 직경이  $236 \pm 35$  nm로 가장 가늘었으며, PAN 8 wt% 조건에서  $485 \pm 59$  nm, PAN 14 wt% 조건에서  $1238 \pm 143$  nm의 평균 직경을 보였다. 또한, 용액의 농도가 증가할수록 섬유 표면의 기공이 열어지는 경향을 보였고, 표면 거칠기 또한 감소하였다. 도 2는 상기 조건에 따라 제조한 전기방사 섬유의 SEM 분석 결과이다.
- [0073] 도 3은 상기 실시예를 통해 제조된 다공성 나노섬유에 대한 주사전자현미경(SEM) 분석 이미지이다. 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 실시예에 따른 다공성 나노섬유의 단면을 분석한 결과 섬유의 표면 및 내부에 수많은 미세다공이 형성된 것을 확인하였다. 이를 통해 제조된 섬유 내부에 표면의 기공과 연결되는 수많은 기공이 포함되어 있음을 유추할 수 있으며, 섬유 표면 및 내부의 다공성 구조로 인하여 기공도가 크고 이러한 다공성 구조가 수분 전달 통로의 역할을 함으로써 섬유의 모세관 효과를 향상시킬 수 있다.
- [0074] 한편, 일반 나노섬유의 표면 형태를 주사전자현미경을 통해 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 상기 도 4에 나타난 바와 같이, 섬유 내 기공 없이 매끈한 표면을 가진 나노섬유를 관찰하였으며, 평균 직경은  $327 \pm 54$  nm였다.
- [0076] **실험예 2. 다공성 나노섬유의 내부 구조 분석**
- [0077] 상기 실시예를 통해 제조한 다공성 나노섬유 내부에 섬유 내 기공으로 인해 수분 전달 통로로 사용될 수 있는 열린 공간이 형성되었는지 관찰하기 위하여 투과전자현미경(TEM)(JEM-F200, JEOL Ltd., Japan)을 통해 나노섬유의 내부 구조를 분석하였다. 도 5는 다공성 나노섬유의 내부구조를 투과전자현미경으로 분석한 결과이다.
- [0078] 상기 도 5에서 나타난 바와 같이, 섬유 전반에 분포되어 있는 흰색 반점 및 섬유의 거친 표면 형태를 관찰할 수 있었다. 흰색 반점은 섬유 내부에 비어 있는 공간이 존재함을 나타내며, 이를 통해 나노섬유의 섬유 내 기공이 섬유 표면에만 존재하는 것이 아니라 섬유 내부에도 존재하며, 이로 인해 섬유 표면에서 내부로 연결되는 수분 전달 통로가 생성되었음을 확인할 수 있다.
- [0080] **실험예 3. 나노섬유 멤브레인의 비표면적 분석**
- [0081] 상기 실시예를 통해 제조한 나노섬유 멤브레인의 비표면적 및 공극 부피(pore volume)를 비교·분석하기 위하여, 질소 가스의 흡·탈착을 이용해 시료의 비표면적과 기공의 크기 및 분포를 측정하는 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석을 시행하였다. 압력 변화에 따른 흡착가스의 부피 변화를 이용해, 제조한 다공성 나노섬유와 일반 나노섬유의 비표면적 및 공극 부피를 분석하였다.
- [0082] 상기 BET 분석을 시행한 결과, 일반 나노섬유 멤브레인의 표면적은  $15.07 \text{ m}^2/\text{g}$ , 다공성 나노섬유 멤브레인의 표면적은 이보다 약 59% 증가한  $23.93 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 기공 부피(Pore volume) 또한 일반 나노섬유 멤브레인이  $0.037 \text{ cc/g}$ , 다공성 나노섬유 멤브레인이  $0.086 \text{ cc/g}$ 로 나타나, 다공성 나노섬유 멤브레인이 일반 나노섬유 멤브레인보다 높은 수준의 비표면적 및 기공 부피를 가진 것으로 나타났다. 이러한 결과는 섬유 내 기공을 가진 다공성 나노섬유의 구조적 특징에 기인한 것으로 사료되며, 비표면적 및 기공 부피의 증가가 멤브레인의 수분 전달력 향상에 기여할 것으로 판단된다.
- [0084] **실험예 4. 나노섬유 멤브레인 시스템 흡수성 및 접촉각 측정**
- [0085] 나노섬유 멤브레인 시스템의 제조
- [0086] 기반직물에 다공성 나노섬유 멤브레인 또는 일반 나노섬유 멤브레인을 적용한 이중 레이어의 나노섬유 멤브레인 시스템을 각각 제조하였다. 웹 밀도가  $0.5 \text{ g/m}^2$  또는  $1.0 \text{ g/m}^2$ 인 다공성 및 일반 나노섬유 멤브레인을 친수성 또는 소수성인 두 종류의 기반직물에 각각 라미네이팅하여 총 8 종의 나노섬유 멤브레인 시스템을 제조하였다. 나노섬유 멤브레인과 기반직물 사이에 스프레이 접착제(3M Co., Korea)를  $0.5 \text{ g/m}^2$  도포한 후, 코팅기(KOLAMI-R6330, KOLAMI, Korea)를 사용하여  $70^\circ\text{C}$ , 50 rpm의 조건에서 라미네이팅을 시행하였다. 제조한 나노섬유 멤브레인 시스템의 종류 및 시료명은 하기 표 3에 정리하였다. 예를 들어, 웹 밀도  $1.0 \text{ g/m}^2$ 의 다공성(Porous) 나노섬유 멤브레인을 친수성 기반직물(U)에 라미네이팅한 시료는 “PU-1.0”, 웹 밀도  $0.5 \text{ g/m}^2$ 의 일반(Solid) 나노섬유 멤브레인을 소수성 기반직물(T)에 라미네이팅한 시료는 “ST-0.5”로 명명하였다.



표 3

시료명	나노섬유 멤브레인	기반 섬유	웹 밀도 (g/m <sup>2</sup> )
PU-0.5	다공성 나노섬유	U(친수성)	0.5
PU-1.0			1.0
PT-0.5		T(소수성)	0.5
PT-1.0			1.0
SU-0.5	일반 나노섬유	U(친수성)	0.5
SU-1.0			1.0
ST-0.5		T(소수성)	0.5
ST-1.0			1.0

[0088] 흡수성 평가

[0089] 나노섬유 멤브레인 시스템의 흡수성은 21±1 °C, 65±2% 상대습도 조건의 인공기후실에서 AATCC 79에 따라 측정하였다. 시료를 뷰렛의 끝에서 1 cm 아래에 위치시킨 후 증류수 한 방울을 뷰렛을 통해 나노섬유 멤브레인 층에 떨어뜨리고, 표면의 물방울이 시료에 흡수되어 물에 의한 반사를 하지 않을 때까지의 시간을 측정하였다. 이를 각기 다른 위치에서 총 5회 측정하여 평균값을 산출하였다.

[0090] 도 6은 상기 제조한 나노섬유 멤브레인 시스템의 흡수성 평가 결과이다. 도 6a는 친수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템, 6b는 소수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템의 결과이다. 친수성의 기반직물(U)을 사용한 멤브레인 시스템인 PU와 SU 시료가 소수성의 기반직물(T)을 사용한 멤브레인 시스템인 PT와 ST 시료보다 우수한 흡수 속도를 보였다. 기반직물 U의 흡수 속도는 10.8초로, 나노섬유 멤브레인을 적용함으로써 멤브레인 시스템(PU, SU)의 흡수 속도가 크게 향상되었고, 기반직물 T에 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용한 멤브레인 시스템(PT)에서도 이와 유사한 결과가 나타났다. 하지만 기반직물 T에 일반 나노섬유 멤브레인을 적용한 ST 시료는 기반직물과 함께 흡수 속도가 5 분을 초과하였다. 따라서 단일 레이어 기반직물에 비하여 나노섬유 멤브레인을 적용한 이중 레이어 멤브레인 시스템의 흡수성이 더 우수한 것을 확인하였다.

[0091] 또한, 각 웹 밀도에서 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템과 일반 나노섬유 멤브레인 시스템을 비교해 볼 때, 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템(PU, PT)의 흡수성이 일반 나노섬유 멤브레인 시스템(SU, ST)보다 우수하였다. 이는 섬유 간 기공만이 존재하는 일반 나노섬유 멤브레인과 달리 섬유 내 기공까지 존재하는 다공성 나노섬유 멤브레인의 미세다공 구조로 인해, 물방울이 섬유 내부에 형성된 수분 전달 통로를 통해 멤브레인 상으로 더 빠르게 넓은 면적으로 흡수되기 때문이다. 나노섬유 멤브레인의 웹 밀도에 따른 흡수 속도 차이를 살펴보면 모두 1.0 g/m<sup>2</sup>의 멤브레인을 사용하였을 때 더 빠른 흡수 속도를 보였다.

[0092] 도 7a는 상기 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템의 수분 흡수 거동이고, 도 7b는 일반 나노섬유 멤브레인 시스템의 수분 흡수 거동을 관찰한 결과이다. PU와 SU 시료 표면에서 물방울이 흡수되는 양상이 서로 다른 것을 관찰하였는데, PU의 경우, 나노섬유 멤브레인 층이 물방울을 흡수한 후 나노섬유 층과 기반직물 층의 습윤 면적이 서로 비슷한 수준을 유지하며 퍼져나가기만, SU의 경우 나노섬유 층의 습윤 면적이 기반직물 층보다 작아 마치 2 개의 원을 그리며 퍼져나가는 양상을 보였다. 이는 섬유 내부에 수많은 수분 전달 통로를 가진 다공성 나노섬유 멤브레인 상에서 모세관력이 수직 방향뿐만 아니라 수평 방향으로도 강하게 작용하면서 나타난 결과로 판단된다.

[0094] 접촉각 측정

[0095] 각각의 나노섬유 멤브레인 시스템 및 기반직물의 젖음성을 평가하기 위해 시료의 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정기(DSA 25, KRUS, Germany)를 사용하여 5 μl의 증류수를 시료의 나노섬유 멤브레인 상에 직각으로 떨어뜨린 후 0.04초 시점의 초기 접촉각을 측정하였다. 단, 소수성의 기반직물을 사용한 나노섬유 멤브레인 시스템의 경우 약 80초 동안 접촉각이 변화하는 양상을 추가적으로 측정하였다. 도 8은 각 멤브레인 시스템의 접촉각을 측정한 결과이다.

[0096] 상기 도 8에 나타난 바와 같이, 기반직물 U와 T의 초기 접촉각은 각각 70.5±1.3°, 133.1±1.2°로 나타나 기반직물 U는 친수성, T는 소수성 직물로 분류하였다. 기반직물 U에 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용한 PU 시료의 경우 두 웹 밀도에서 모두 접촉각에 큰 변화를 보이지 않았지만, 일반 나노섬유 멤브레인을 적용하였을 때는

접촉각이 증가하는 경향을 보였다. SU-0.5에서 접촉각이 가장 크게 증가하여, 웹 밀도  $0.5 \text{ g/m}^2$  멤브레인을 사용하였을 때  $1.0 \text{ g/m}^2$  멤브레인을 사용한 시료보다 흡수 속도가 느리게 나타났던 이전의 결과와도 상응한다.

[0097] 반면, 기반직물 T를 사용한 나노섬유 멤브레인 시스템에서는 다공성 나노섬유 멤브레인 적용으로 인한 접촉각의 감소가  $10^\circ$  이상 나타났다(PT). PT 시료의 두 웹 밀도 조건에서 모두 접촉각이 감소한 것을 관찰하였고, 감소 폭은 PT-1.0에서 가장 컸다. 이는 다공성 나노섬유 멤브레인의 수분 전달력으로 인해 T의 발수성이 다소 상쇄된 결과로 사료된다. ST 시료에서는 T의 접촉각과 비교하여 눈에 띄는 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 일반 나노섬유 멤브레인의 적용이 젖음성에 유의한 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 판단된다.

[0098] PT와 ST 시료는 접촉각 측정 과정에서 흡수 속도가 1 분을 초과하였기 때문에, 추가적으로 약 80초 동안의 접촉각을 초 단위로 측정하여 접촉각의 변화 양상을 관찰하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0099] 상기 도 9에 나타난 바와 같이, PT-1.0의 접촉각이 최솟값을 유지하면서 꾸준히 감소하여 가장 나은 흡수 거동을 보였고, PT-0.5는 초반 15초경까지 두 번째로 작은 접촉각을 유지하다 이후 완만하게 접촉각이 감소하면서 다른 시료에 비해 느린 흡수 거동을 보였다. 하지만, 70초경부터 접촉각이 급격하게 감소하기 시작해 결과적으로 ST 시료보다 빠른 흡수 속도를 보인 것으로 판단된다. 흡수성 평가 결과와 마찬가지로  $1.0 \text{ g/m}^2$ 의 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용할 때 멤브레인 시스템의 수분 전달이 가장 효과적으로 이루어지는 것으로 나타났다. ST 시료의 경우 37초경부터 기반직물보다 작은 접촉각을 갖게 되며, 이후 꾸준히 접촉각이 감소하여 단일 레이어의 기반직물보다 빠른 흡수 거동을 보였다. ST 시료 역시  $1.0 \text{ g/m}^2$ 의 나노섬유 멤브레인을 적용하였을 때 접촉각의 감소가 더 빠르게 이루어졌다.

#### [0101] 실험예 5. MMT를 통한 수분 제어 특성 평가

[0102] MMT (Moisture Management Tester) 는 직·편물 및 섬유소재의 수분 제어 특성을 평가하기 위해 개발된 장치이다(AATCC 195). MMT는 땀의 흡수와 배출을 시뮬레이션하여 동적인 수분 전달 특성을 3차원적으로 측정함으로써 소재의 쾌적성을 평가할 수 있는 유용한 시험 장치이다. 건조 상태의 직물은 일반적으로 전기 저항이 매우 크지만, 습윤 상태에서는 전기 저항이 감소하고 그 감소의 정도는 수분의 양과 성분에 따라 달라진다. MMT는 이러한 원리를 통해 수분 전달에 따른 저항 변화를 시료의 양 측면에서 측정하여 시료 표면의 수분 함량을 계산해낸다.

[0103] MMT로 측정된 수분 흡수시간이 작은 값을 가지면 흡수성이 뛰어난 시료이고, 최대흡수반경이 클수록 건조시간이 짧아지기 때문에, 흡수시간이 짧고 최대흡수반경이 큰 시료가 흡수속건성이 우수한 소재라고 평가한다.

[0104] MMT를 사용하여 상기 실험예 4에서 제조한 나노섬유 멤브레인 시스템의 수분 전달거동을 관찰하였고, 시료의 흡수시간(sec), 흡수율(%/sec), 최대흡수반경(mm), 확산속도(mm/sec), 일방향 이동성능(R, %), 전체 수분 제어 성능(OMMC, grade)에 대한 데이터를 얻었다. MMT 분석은 웹 밀도  $1.0 \text{ g/m}^2$  나노섬유 멤브레인을 적용한 멤브레인 시스템을 대상으로 실시하였다. 상기 데이터에 대한 결과를 하기 표 4 및 표 5에 나타내었다.

표 4

수분 제어 특성	샘플명		
	PU-1.0	SU-1.0	U
WT <sub>T</sub>	2.4186	2.2122	3.6188
WT <sub>B</sub>	2.531	2.381	3.6752
AR <sub>T</sub>	65.0923	41.9211	21.3335
AR <sub>B</sub>	66.1153	78.0251	39.0744
MWR <sub>T</sub>	30.0	30.0	27.0
MWR <sub>B</sub>	30.0	30.0	30.0
SS <sub>T</sub>	8.482	7.5744	3.9844
SS <sub>B</sub>	8.1554	7.2927	4.26
R	-80.8321	-58.6962	147.7577
OMMC	0.4059	0.4398	0.5505

표 5

수분 제어 특성	샘플명		
	PT-1.0	ST-1.0	T
WT <sub>T</sub>	4.575	5.494	6.3562
WT <sub>B</sub>	6.7312	9.3376	7.4436
AR <sub>T</sub>	27.6155	43.6726	44.7986
AR <sub>B</sub>	10.3501	20.9704	9.2358
MWR <sub>T</sub>	19.0	10.0	7.0
MWR <sub>B</sub>	28.0	10.0	5.0
SS <sub>T</sub>	2.4563	0.9838	1.053
SS <sub>B</sub>	2.034	0.7174	0.6719
R	-156.4394	212.3484	-359.9521
OMMC	0.1194	0.3253	0.002

상기 표 4 및 5에서 T는 윗면(이면), B는 아랫면(표면), WT<sub>T</sub> 및 WT<sub>B</sub>는 흡수시간, AR<sub>T</sub> 및 AR<sub>B</sub>는 흡수율, MWR<sub>T</sub> 및 MWR<sub>B</sub>는 최대흡수반경, SS<sub>T</sub> 및 SS<sub>B</sub>는 확산속도, R은 일방향 이동성능, OMMC는 전체 수분 제어 성능이다.

#### 흡수시간

친수성 기반직물 U를 사용한 멤브레인 시스템의 경우 이면(나노섬유 멤브레인, T)과 표면(기반직물, B)의 흡수시간이 유사하게 나타났고, 이를 통해 이면으로부터 표면으로의 수분 전달이 신속하게 이루어졌음을 유추할 수 있었다. 또한, 나노섬유 멤브레인을 적용함으로써 흡수시간이 1초가량 감소한 것을 확인하였다.

소수성 기반직물 T를 사용한 멤브레인 시스템에서는 친수성 기반직물 U를 사용하였을 때보다 전반적으로 흡수시간이 증가하였으며, 세 시료 모두 표면의 흡수시간이 이면에 비해 긴 것으로 나타나 나노섬유 멤브레인에서 기반직물로의 수분 전달이 다소 느리게 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 하지만, 나노섬유 멤브레인을 적용함에 따라 시료의 흡수시간이 감소하는 경향을 보였고, 이는 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용하였을 때(PT-1.0) 더욱 두드러졌다. 이상의 결과를 통해 나노섬유 멤브레인을 적용함으로써 소재의 수분 전달력을 향상시킬 수 있음을 확인하였으며, 섬유 내 기공이 존재하는 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용하였을 때 수분 전달이 더욱 효과적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

#### 흡수율

친수성 기반직물 U에 나노섬유 멤브레인을 적용함에 따라 흡수율이 크게 증가하였고, PU-1.0과 SU-1.0에서의 흡수율이 서로 다른 양상을 보이는 것을 관찰하였다. PU-1.0의 경우 이면과 표면의 흡수율이 서로 유사하게 나타났지만, SU-1.0의 경우 표면의 흡수율이 이면에 비해 2배가량 높게 나타났다. 이는 앞선 흡수성 평가에서 관찰되었던 다공성 및 일반 나노섬유 멤브레인 시스템의 흡수 시 습윤 면적 차이와 상응하는 결과로 판단된다. PU-1.0은 이면층이 수분을 흡수하는 동시에 표면층 역시 빠르게 수분을 흡수하는 경향을 보인 반면, SU-1.0의 경우 이면층이 수분을 흡수하는 양은 상대적으로 적지만 이면에서 표면으로의 수분 전달이 우수한 것으로 사료된다.

기반직물 U와 달리 T의 경우 표면으로의 수분 전달이 잘 이루어지지 않았으며, 나노섬유 멤브레인을 적용한 후에도 흡수율에 큰 변화가 나타나지 않았다. 이와 같이 표면으로 수분이 잘 전달되지 않으면, 피부와 닿는 면에 땀이 고이게 되어 착용자의 쾌적성에 부정적인 영향을 미치게 된다는 점에서 소수성의 기반직물 T를 사용한 나노섬유 멤브레인 시스템은 우수한 수분 전달 특성을 가졌다고 보기 어렵다.

#### 최대흡수반경

PU-1.0 및 SU-1.0의 최대흡수반경은 MMT를 통해 측정할 수 있는 최대치인 30 mm로 나타났다. 최대흡수반경이 클수록 소재의 건조속도가 빨라지기 때문에, 기반직물 U를 사용한 나노섬유 멤브레인 시스템의 흡수성 및 건조성은 우수한 것으로 해석할 수 있다. 하지만 PU-1.0과 SU-1.0의 최대흡수반경이 모두 기기의 측정 가능 최대치인



30 mm로 나타나, 다공성과 일반 나노섬유 멤브레인 시스템의 비교·분석은 어려웠다.

[0117] 소수성 기반직물 T의 최대흡수반경은 굉장히 작게 나타났지만, 나노섬유 멤브레인을 적용함에 따라 시료의 최대 흡수반경이 증가하는 경향을 보였다. 특히 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템인 PT-1.0의 표면 최대흡수반경은 T와 비교해 5배 이상 증가하여, 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용함으로써 소재의 수분 전달 특성 및 건조성이 크게 향상될 수 있음이 입증되었다.

[0118] 확산속도

[0119] 기반직물에 나노섬유 멤브레인을 적용함으로써 확산속도는 크게 향상되었다. 특히 기반직물 U를 사용한 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템(PU-1.0)의 경우 기반직물에 비해 2배가량 빠른 확산속도를 보였으며, 일반 나노섬유 멤브레인 시스템(PT-1.0)보다도 높게 나타나 가장 빠른 수분 전달 속도를 보였다. 이는 다공성 나노섬유의 섬유 내 기공을 통해 수분이 다른 멤브레인에 비해 더욱 빠르게 이동한 결과로 사료된다.

[0120] 기반직물 T를 사용한 나노섬유 멤브레인 시스템에서도 이와 유사한 결과가 나타났다. T를 사용한 나노섬유 멤브레인 시스템은 전반적으로 낮은 확산속도를 보였지만, 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용함으로써 확산속도가 향상되는 것을 관찰하였다. 반면, 일반 나노섬유 멤브레인의 적용은 확산속도에 영향을 미치지 못하였다. 이상의 결과로, 소수성의 기반직물을 사용한 경우에도 다공성 나노섬유 멤브레인의 적용을 통해 소재의 수분 전달 속도를 향상시킬 수 있다는 결과가 도출되었다.

[0122] **실험예 6. 심지흡수력 평가**

[0123] 상기 실험예 4에서 제조한 나노섬유 멤브레인 시스템의 심지흡수력은  $20 \pm 2$  °C,  $65 \pm 5\%$  상대습도 조건의 인공기후실에서 측정하였다. 측정을 위해 경사 방향으로 자른  $200 \times 25$  mm 크기의 시료를 5매 준비하여, 시료의 아래 끝부분에 클립을 끼운 뒤 수평막대에 집게로 고정시켰다. 시료의 하단 30 mm 부분을 증류수에 담근 후 총 10 분 동안 물이 상승한 높이를 매분 측정하여 다섯 개 시료의 평균을 산출하였다. 도 10은 친수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템의 심지흡수력 측정 결과이고, 도 11은 소수성 기반직물을 포함하는 멤브레인 시스템의 심지흡수력 측정 결과이다.

[0124] 상기 도 10 및 11에 나타난 바와 같이, 기반직물 U를 사용한 멤브레인 시스템에서, SU-0.5를 제외한 모든 이중레이어의 나노섬유 멤브레인 시스템이 기반직물 U보다 우수한 심지흡수력을 보였다. 이를 통해 심지흡수력 또한 나노섬유 멤브레인의 적용을 통해 향상될 수 있음을 확인하였다. 10 분 간 심지흡수력을 측정한 결과, PU-1.0이 가장 우수한 심지흡수력을 나타냈고, PU-0.5와 SU-1.0이 그 뒤를 따랐다. 앞선 흡수성 평가에서 다공성 나노섬유 멤브레인은 자체의 미세다공으로 인해 흡수 시의 습윤 면적이 일반 나노섬유 멤브레인보다 크게 나타났다. 이는 다공성 나노섬유 멤브레인 상에서 모세관력이 수평 방향으로 강하게 작용하여 나타난 결과로, 이는 심지흡수력 결과와도 상응한다. 반면, 일반 나노섬유 멤브레인 시스템의 경우, SU-1.0은 기반직물에 비해 향상된 심지흡수력을 보였지만, SU-0.5는 기반직물과 비슷한 수준의 심지흡수력을 보이며,  $0.5 \text{ g/m}^2$  일반 나노섬유 멤브레인의 적용은 소재의 심지흡수력 향상에 기여하지 못함을 나타냈다.

[0125] 또한, 일반 나노섬유 멤브레인 시스템의 경우 이면(나노섬유 멤브레인)과 표면(기반직물)의 흡수율 차이가 크게 나타났다. 10분 후에 SU-1.0에서 물이 상승한 높이가 표면에서는 약 122 mm였지만, 이면에서는 80 mm를 기록하여 표면과 이면의 흡수율이 거의 동일한 PU 시료와는 다른 양상을 보였다. 일반 나노섬유 멤브레인의 경우 다공성 나노섬유에 비해 수분을 섬유 내부로 끌어당기는 힘은 약하지만, 기반직물로 수분을 전달하는 특성이 우수하여 나타난 결과로 사료된다.

[0126] 기반직물 T를 사용한 멤브레인 시스템에서는, 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용함에 따라 시료의 심지흡수력이 크게 향상되었지만(PT), 일반 나노섬유 멤브레인을 적용한 경우 오히려 시료의 심지흡수력이 저하되었다. 수분을 끌어올리는 힘이 상대적으로 약한 일반 나노섬유 멤브레인과 소수성 기반직물의 조합이 효과적인 수분 전달을 이루어내지 못해 심지흡수력을 저하시킨 것으로 판단된다. 반면, 다공성 나노섬유 멤브레인은 소수성 기반직물과의 조합에서도 심지흡수력 향상에 기여하였으며,  $1.0 \text{ g/m}^2$ 의 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용하였을 때 시료의 심지흡수력이 가장 크게 향상되었다. 이상의 결과를 통해, 다공성 나노섬유 멤브레인은 기반직물의 특성과 상관없이 멤브레인 시스템의 수분 전달 특성 향상에 기여할 수 있음을 확인하였다.

[0128] **실험예 7. 투습성 평가**

[0129] 투습성 평가는 23 °C,  $50 \pm 2\%$  상대습도 조건의 인공기후실에서 ASTM E96 Water Method에 따라 웹 밀도  $1.0 \text{ g/m}^2$

의 나노섬유 멤브레인을 적용한 멤브레인 시스템을 대상으로 실시하였다. 시료로부터  $19 \pm 6$  mm 떨어진 지점까지 증류수를 채운 투습컵에 시료를 단단히 고정된 뒤, 초기 무게와 24 시간 후의 무게를 측정하여 투습률(water vapor transmission rate, WVTR)을 계산하였다. 투습률은 다음의 식을 통해 계산할 수 있다:

$$WVTR(g/hm^2) = \frac{G}{tA}$$

여기서 G는 무게 변화(weight change, g)를 나타내며, t는 시간(time, h), A는 시료의 면적(test area,  $m^2$ )을 의미한다. 도 12는 상기 나노섬유 멤브레인 시스템의 투습률을 계산한 결과이다.

상기 도 12에 나타난 바와 같이, 두 기반직물 조건에서 모두 다공성 나노섬유 멤브레인을 적용함에 따라 멤브레인 시스템의 투습성이 향상되었다. 이는 일반적으로 기반직물에 나노섬유 멤브레인을 라미네이팅할 경우, 소재의 투습성이 다소 저하된다는 기존의 기술 상식과는 다른 경향을 나타내는 결과이다. 이를 통해 액체 상태의 수분 전달 시와 마찬가지로, 다공성 나노섬유의 미세다공 구조가 기체 상태의 수분 전달 또한 촉진시킴을 확인할 수 있다. 따라서 다공성 나노섬유 멤브레인의 적용은 라미네이팅에 따른 투습성의 저하를 수반하지 않으면서, 멤브레인 시스템의 수분 전달 특성을 향상시킴을 확인할 수 있었다.

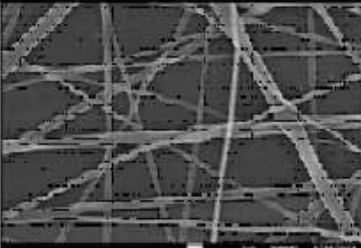
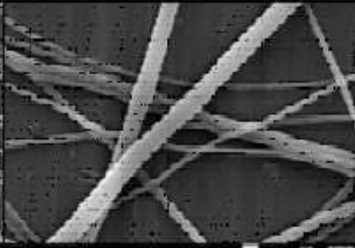
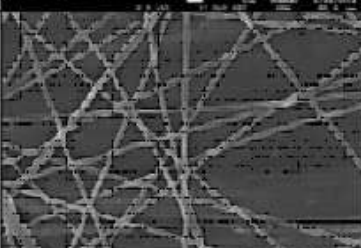
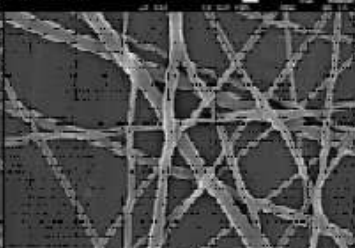
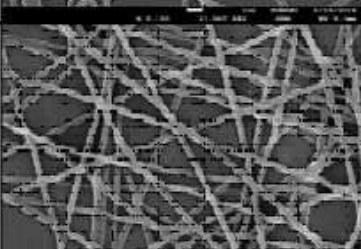


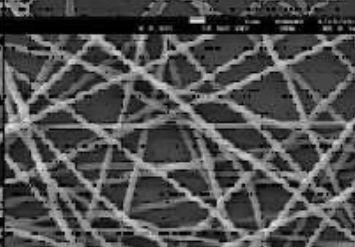
또한, 다공성 나노섬유 멤브레인 시스템(PU, PT)이 일반 나노섬유 멤브레인 시스템(SU, ST)보다 우수한 투습률을 나타냈다. 섬유 내 기공으로 인해 일반 나노섬유 멤브레인보다 더 많은 양의 미세기공을 가지고 있는 다공성 나노섬유 멤브레인이 투습성 향상에 기여한 것에 해당한다. 또한, PU-1.0의 투습률이 PT-1.0보다 낮게 나타난 것은 친수성 기반직물인 U의 수분을 보유하는 특성과, 흡습에 의한 섬유의 팽윤 현상으로 인해 직물의 기공도가 감소하여 수증기의 이동 속도가 저하되었기 때문이다.

따라서, 본 발명에 따르면, 섬유 내 미세기공이 형성된 다공성 나노섬유 멤브레인은 우수한 수분 전달 특성을 가지며, 다른 직물과 적층되어 투습성의 저하 없이 수분 전달 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 특성을 바탕으로 흡수속건성 기능성 의류의 소재에 활용될 수 있다.

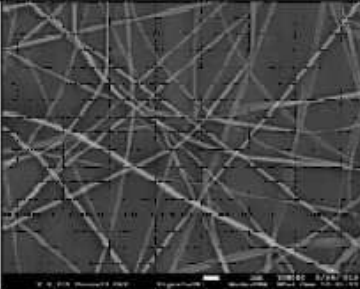
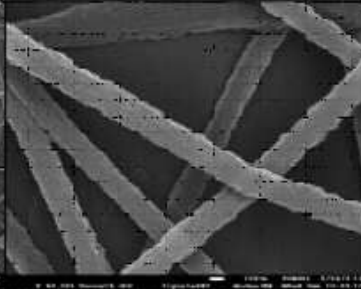
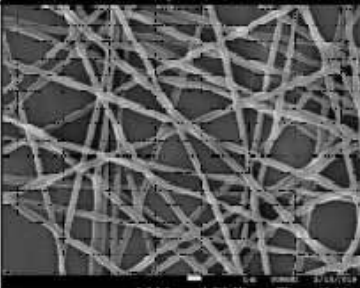
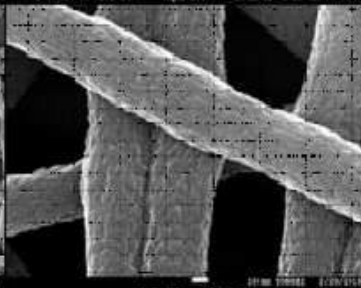
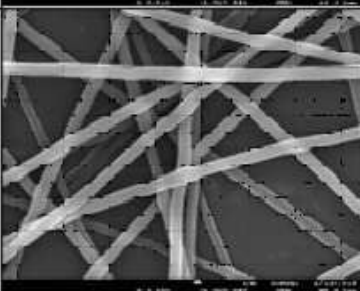
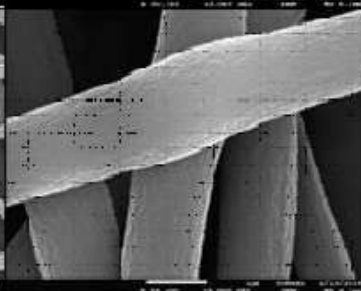
전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

도면1

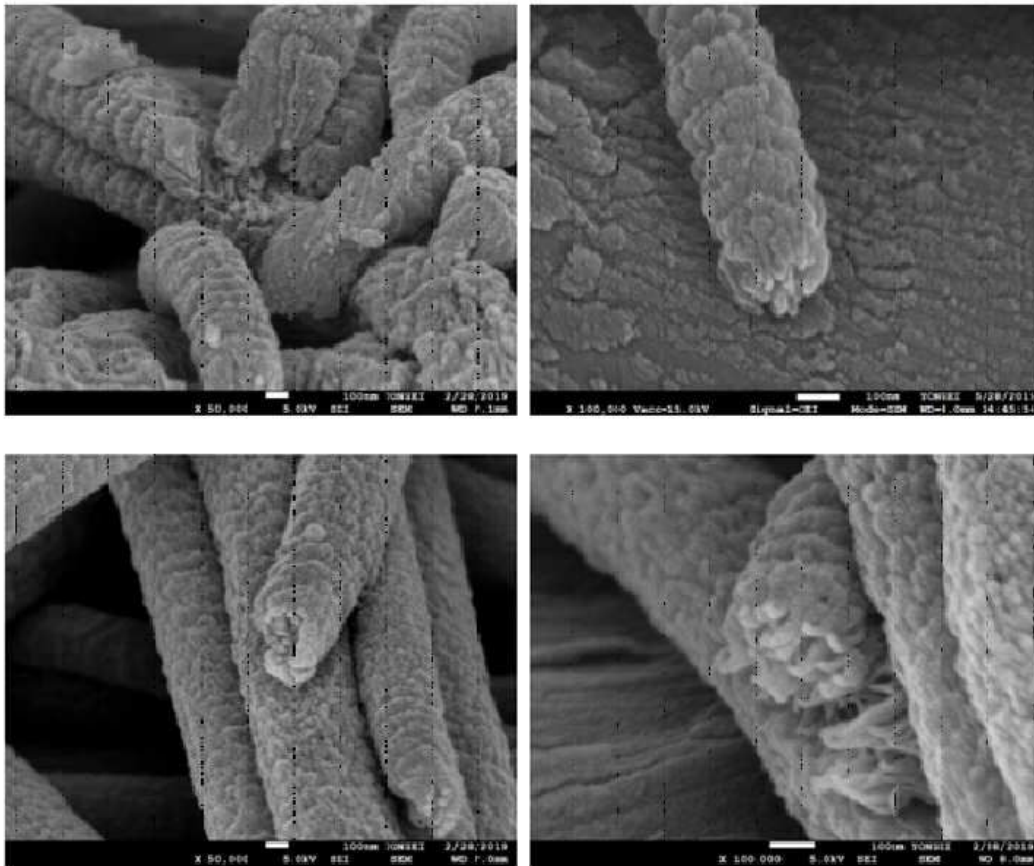
Solution concentration		PAN 8 wt%	
Tip-to-collector distance		20 cm	
Needle gauge		23	26
Voltage	7 kV		
	9 kV		
	11 kV		
	13 kV		

도면2

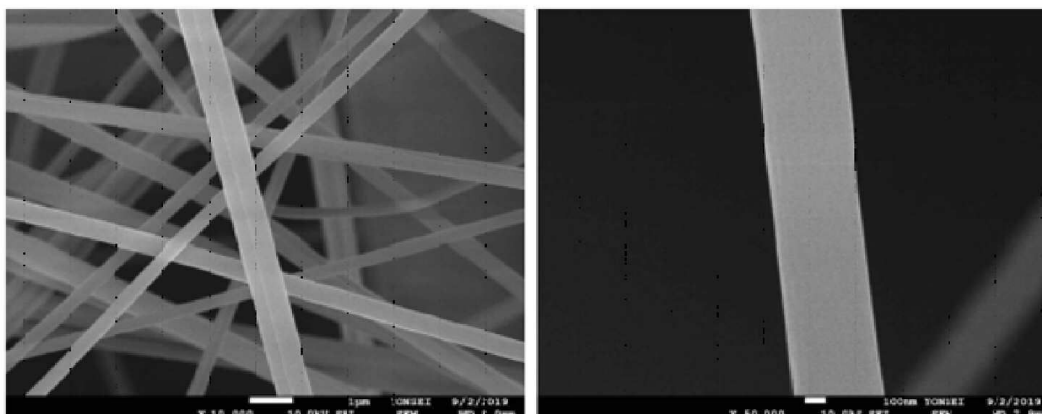
Tip-to-collector distance		20 cm	
Needle gauge		23	
Voltage		11 kV	
Solution concentration	5 wt%		
	8 wt%		
	14 wt%		



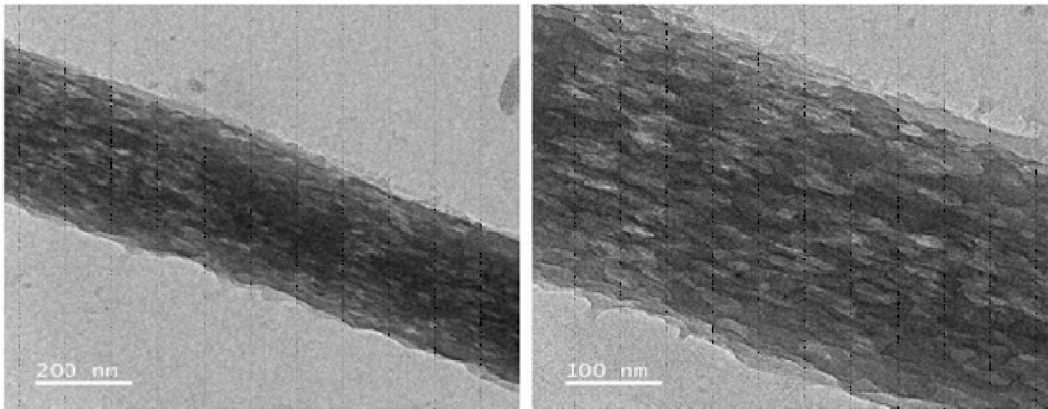
도면3



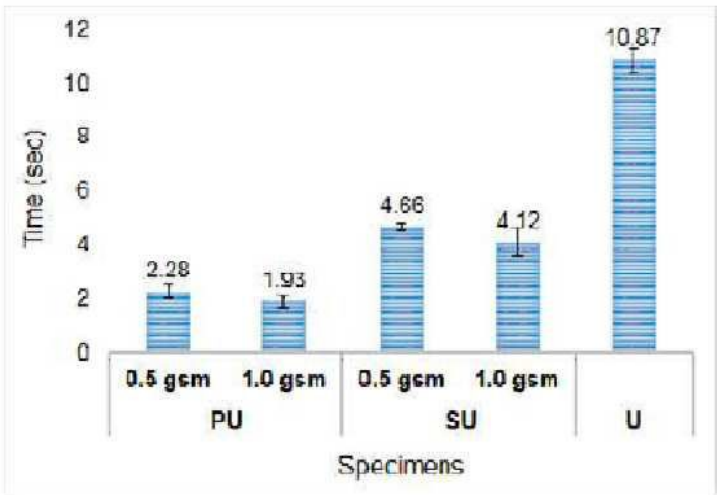
도면4



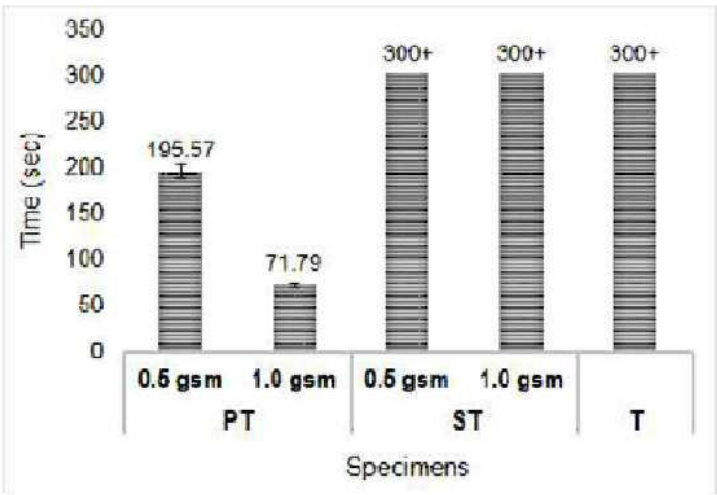
도면5



도면6

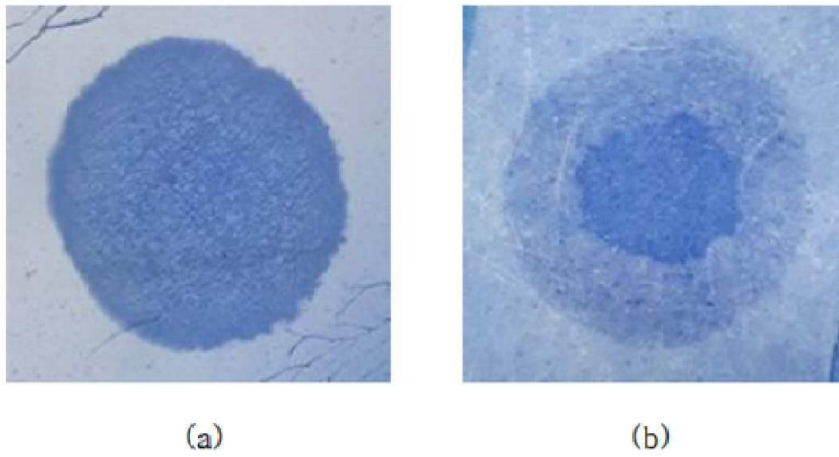


(a)



(b)

도면7



도면8

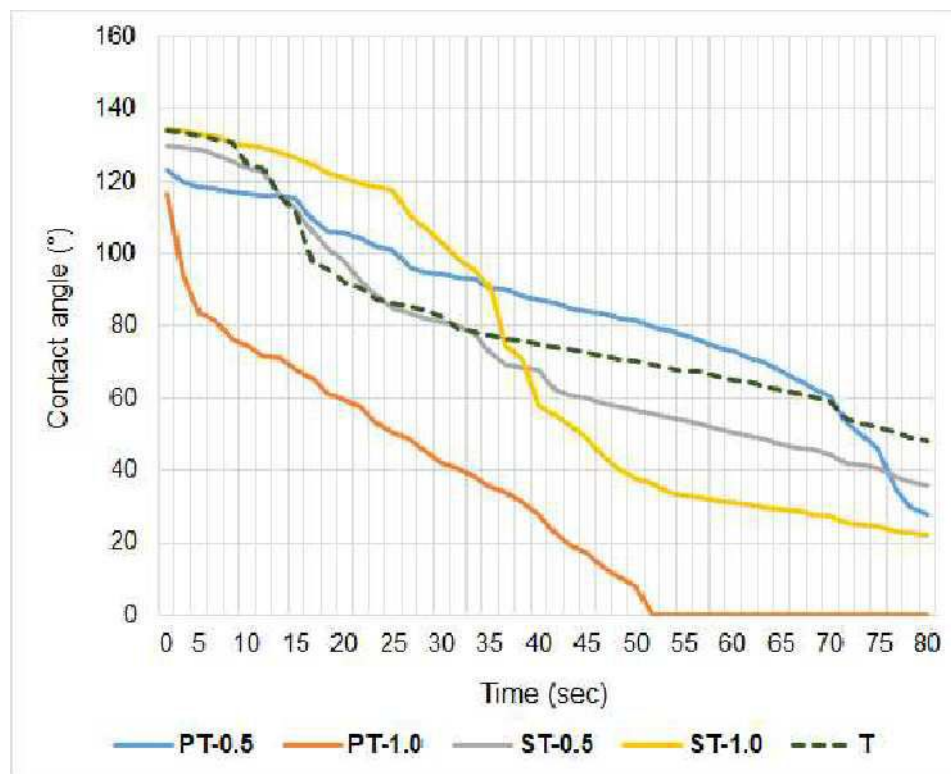
U	PU-0.5	PU-1.0	SU-0.5	SU-1.0
$70.5 \pm 1.3^\circ$	$66.5 \pm 4.4^\circ$	$67.7 \pm 6.0^\circ$	$132.3 \pm 1.9^\circ$	$85.5 \pm 5.1^\circ$

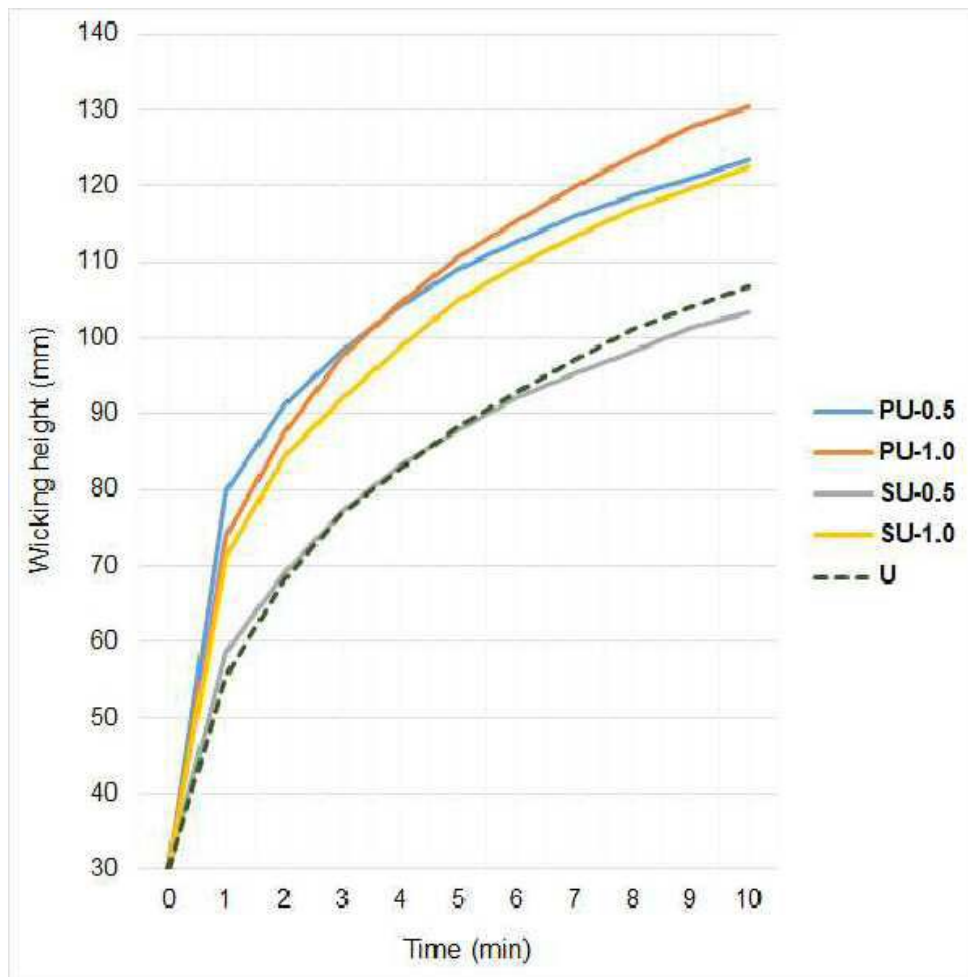
T	PT-0.5	PT-1.0	ST-0.5	ST-1.0
$133.1 \pm 1.2^\circ$	$122.39 \pm 0.8^\circ$	$118.29 \pm 1.7^\circ$	$129.15 \pm 0.6^\circ$	$133.95 \pm 0.4^\circ$



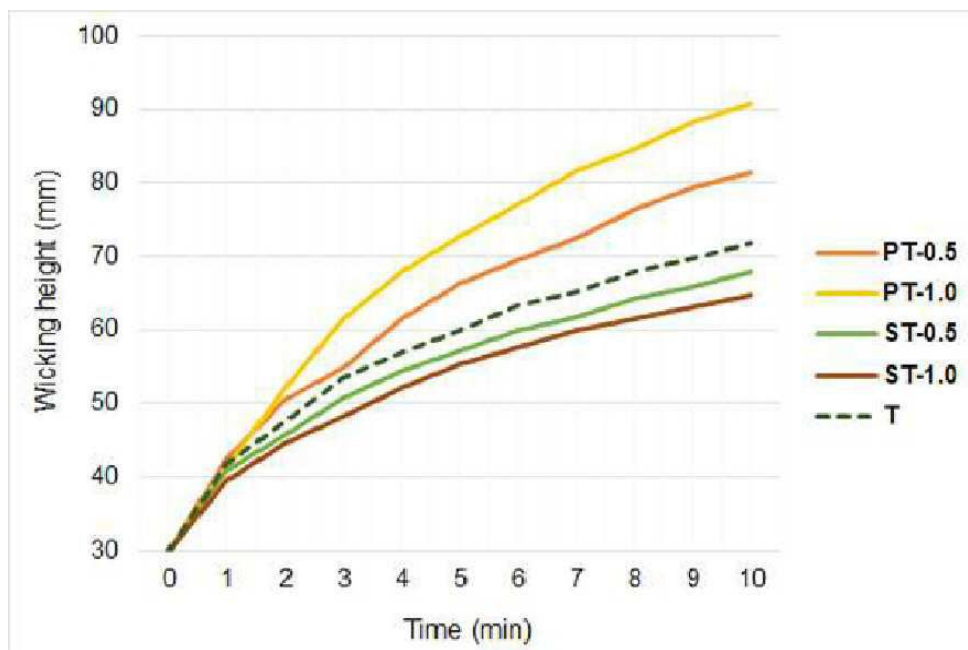
도면9



도면10



도면11



도면12

