



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월15일  
(11) 등록번호 10-2134289  
(24) 등록일자 2020년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D01F 1/10 (2006.01) D01D 5/06 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
D01F 1/10 (2013.01)  
A41D 31/30 (2019.02)  
(21) 출원번호 10-2018-0148661  
(22) 출원일자 2018년11월27일  
심사청구일자 2018년11월27일  
(65) 공개번호 10-2020-0062807  
(43) 공개일자 2020년06월04일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110113268 A\*  
KR1020150094491 A\*  
KR1020150008314 A  
JP02535563 B2  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
중앙대학교 산학협력단  
서울특별시 동작구 흑석로 84 (흑석동)  
(72) 발명자  
박주현  
대전광역시 유성구 왕가봉로 23, 1103동 1101호(노은동, 열매마을아파트 11단지)  
이다빈  
인천광역시 남동구 만수서로 36(만수동, 향촌휴먼시아아파트)  
오경화  
서울특별시 서초구 반포대로 58, 103동 402호(서초동, 서초아트자이)  
(74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 14 항

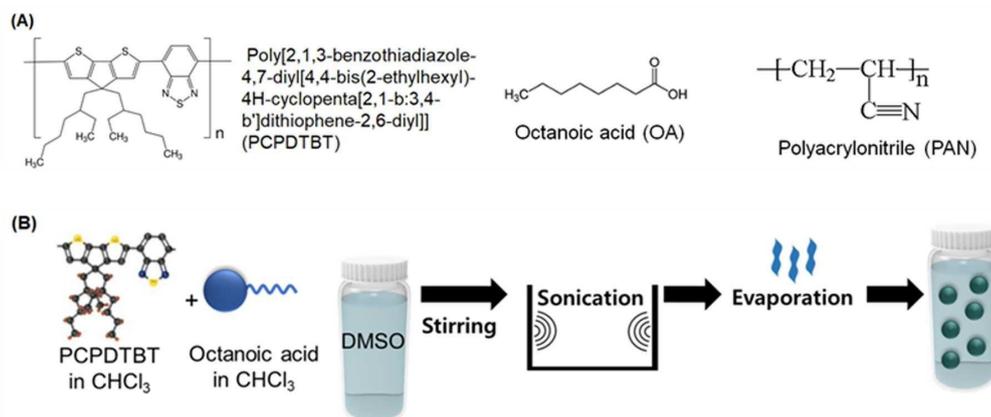
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 **합성 원사 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 섬유, 및 상기 섬유를 포함하는 의류**

(57) 요약

본 발명은 합성 원사 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 섬유, 및 상기 섬유를 포함하는 의류에 관한 것으로, 상기 합성 원사 복합체는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하는 나노 입자 및 상기 나노 입자가 분산된 합성 원사를 포함함으로써, 항균성 및 보온 특성을 만족시킬 수 있으며, 우수한 세탁 견뢰성과 기계적 물성을 가지는 섬유 또는 의류 등을 제공할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

**D01D 5/06** (2013.01)

A41D 2400/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1D1A1A02937538

부처명 교육부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 근적외선을 활용하기 위한 전도성고분자 나노소재 기반 광촉매 제조 연구

기 여 율 1/2

주관기관 중앙대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1E1A2A02023491

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 온도변화에 따라 팽창 또는 수축하는 섬유 및 가변형 직물 제조기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 중앙대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

합성 원사; 및

상기 합성 원사 내에 분산된 나노 입자를 포함하고,

상기 나노 입자는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하고,

나노 입자의 함량은 합성 원사 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5.0 중량부이며,

카르복실기를 가지는 화합물은 5 내지 14의 탄소수를 가지는 지방산인 합성 원사 복합체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

합성 원사는 극성을 가지는 합성 섬유인 합성 원사 복합체.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

극성을 가지는 합성 섬유는 나일론, 우레탄, 아크릴, 또는 에스테르 섬유인 합성 원사 복합체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

나노 입자의 크기는 평균 직경 20 내지 500nm 인 합성 원사 복합체.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

카르복실기를 가지는 화합물과 전도성 고분자의 몰비율은 20:1 내지 1:20인 합성 원사 복합체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

나노 입자의 최대 흡수 파장은 400 nm 내지 1000 nm인 합성 원사 복합체.

#### 청구항 8

삭제

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
5 내지 14의 탄소수를 가지는 지방산은 옥탄산, 데칸산, 또는 도데칸산인 합성 원사 복합체.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
전도성 고분자는 구조 내에 전자 주게 및 전자 받게 구조를 가지는 합성 원사 복합체.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
전도성 고분자는 구조 내에 황 원자 및/또는 질소 원자를 가지는 합성 원사 복합체.

**청구항 12**

제11항에 있어서,  
전도성 고분자는 구조 내에 티오펜 및 벤조티아디아졸 부위를 가지는 합성 원사 복합체.

**청구항 13**

제1항에 있어서,  
전도성 고분자는 구조 내에 탄소수 5 내지 15의 알킬기를 가지는 합성 원사 복합체.

**청구항 14**

카르복실기를 가지는 화합물과 전도성 고분자를 혼합하여 나노 입자를 제조하는 단계;  
상기 나노 입자와 섬유를 용매 중에서 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및  
상기 혼합 용액을 습식 방사하여 원사를 제조하는 단계를 포함하는 제 1 항에 따른 합성 원사 복합체의 제조 방법.

**청구항 15**

제1항에 따른 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유.

**청구항 16**

제15항에 따른 섬유를 포함하는 의류.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 합성 원사 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 섬유, 및 상기 섬유를 포함하는 의류에 관한 것이

다. 보다 상세하게는 카르복실기를 가지는 화합물과 전도성 고분자를 갖는 나노 입자를 포함하는 합성 원사 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 섬유, 및 상기 섬유를 포함하는 의류에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 다양한 스포츠 활동이 인기를 끌기 시작하면서 고기능성 스포츠 의류제품의 수요가 지속적으로 늘어나고 있다. 특히 발열 기능을 가지는 섬유제품들이 상품화 되고 있다. 초기에는 체온에서 발생한 열의 손실을 막는 단열에 목표를 둔 보온성 소재가 나왔으나, 최근에는 전기 발열소재, 화학반응 발열보온소재, 태양광 축열보온소재 (예. 탄화지르코늄(ZrC)을 직물내의 실 내부에 혹은 직물 표면에 내재시켜 이것이 태양광을 받으면 근적외선을 흡수하여 열에너지로 축열하고 인체로 방열하여 보온성을 부여하는 방법)를 의복에 도입하고 있다.

[0004] 대표적인 발열 및 보온 소재로 전도성고분자(PCPDTBT)는 태양광을 효과적으로 흡수한 후 에너지를 방출하여 다양한 효과(광열효과, 광음향, 광촉매)를 지닌 물질이다. 상기 전도성 고분자는 낮은 밴드갭을 가지는 유기반도체로써, 태양광을 흡수할 수 있고, 전도성 고분자를 나노입자의 형태로 제조하면 효과적으로 빛 에너지를 흡수하여 열로 방출된다. 따라서 태양광을 효과적으로 흡수하여 열로 방출할 수 있다는 점에서 보온섬유 소재로 응용할 수 있다.

[0005] 그러나, 종래의 기능성을 가지는 입자들은 마이크론 크기로 원사의 굵기에 제약이 있으며 기능성 입자로 인하여 방사 시 사질 문제가 발생하여 기능성 부여에 한계가 있다. 또한, 이러한 마이크론 단위의 기능성 입자 처리는 상기 입자가 섬유의 통기성이나 촉감을 떨어뜨리며 단순히 표면에 부착되어 있어 내구성에도 문제가 있다. 따라서, 나노기술을 이용하여 섬유 본래의 기능을 해치지 않으면서 특정 기능을 발휘하고, 영구 결합을 통해 내구성을 개선하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1577403호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은, 카르복실기를 가지는 화합물과 전도성 고분자를 갖는 나노 입자를 포함하는 합성 원사 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 섬유, 및 상기 섬유를 포함하는 의류를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명은,
- [0011] 합성 원사; 및
- [0012] 상기 합성 원사 내에 분산된 나노 입자를 포함하고,
- [0013] 상기 나노 입자는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하는 합성 원사 복합체를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은,
- [0016] 카르복실기를 가지는 화합물과 전도성 고분자를 혼합하여 나노 입자를 제조하는 단계;
- [0017] 상기 나노 입자와 섬유를 용매 중에서 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
- [0018] 상기 혼합 용액을 습식 방사하여 원사를 제조하는 단계를 포함하는 합성 원사 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은,
- [0021] 상기 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유를 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명은,

[0024] 상기 섬유를 포함하는 의류를 제공한다.

**발명의 효과**

[0026] 본 발명에 따른 합성 원사 복합체는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하는 나노입자가 합성 원사 내에 균일하게 분포함으로써, 항균성 및 보온 특성을 만족시킬 수 있다. 아울러, 우수한 세탁 견뢰성과 기계적 물성을 가지는 섬유 또는 의류 등을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0028] 도 1의 (a)는 전도성 고분자, 카르복실기를 가지는 화합물, 합성 원사의 한 종류를 각각 나타낸 것이고, (b)는 일 실시예에 따른 나노 입자에서 전도성 고분자 및 카르복실기를 가지는 화합물의 결합형태를 도식화한 것이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 나노입자에 대한 UV 스펙트럼 그래프이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 나노입자를 전계방출형 주사전자현미경(a)과 투과전자현미경(b)으로 촬영한 이미지이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 복합체를 스침각 X선 회절로 분석한 그래프로, (a)-(c)는 2D GIXD 패턴 그래프이고, (d), (e)는 qtz 및 qrz의 회절피크를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 제조한 합성 원사 복합체를 포함하는 필름을 대상으로 실시한 항균성 실험 결과를 나타내는 사진이다.

도 6은 실시예 2에서 제조한 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유의 표면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 촬영한 이미지(a) 및 상기 섬유의 단면을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 이미지(b)이다.

도 7은 실시예 2에서 섬유를 광학현미경(OM)으로 촬영한 이미지(a) 및 현광현미경(FM)으로 촬영한 이미지(b)이다.

도 8은 순수한 PAN 섬유(샘플 0), 직물을 편직하기 전의 PAN/CPN 나노 복합체 섬유(샘플 1), 상기 나노 복합체 섬유의 세탁 전(샘플 2)/세탁 후(샘플 3)의 인장강도를 나타내는 도면이다.

도 9는 세탁 후의 순수 PAN 섬유 및 합성 섬유 나노 복합체 섬유에 기초한 직물의 이미지를 나타내는 사진이다 ((a) PAN 섬유 및 합성 나노 복합체 섬유에 기초한 직물, (b), (c) 상기 섬유의 확대도면).

도 10은 세탁 후 순수 PAN 섬유 및 합성 섬유 나노 복합체 섬유에 기초한 직물을 대상으로 광 조사하면서 60분과 이후 광 제거 후 60분 동안의 온도 변화 그래프이다.

도 11은 세탁 후 순수 PAN 섬유 및 합성 섬유 나노 복합체 섬유에 기초한 직물을 대상으로 광 조사하면서 60분과 이후 광 제거 후 60분 동안의 온도 변화에 대한 근적외선(NIR)을 나타내는 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0029] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0030] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 본 발명은 합성 원사 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 섬유, 및 상기 섬유를 포함하는 의류에 관한 것이다.

[0035] 종래의 기능성을 가지는 입자들은 마이크론 크기로 원사의 굵기에 제약이 있으며 기능성 입자로 인하여 방사 시

사절 문제가 발생하여 기능성 부여에 한계가 있었다. 또한, 이러한 마이크로 단위의 기능성 입자 처리는 입자가 섬유의 통기성이나 촉감을 떨어뜨리며 단순히 표면에 부착되어 있어 내구성에도 문제가 있다. 따라서, 나노 기술을 이용하여 섬유 본래의 기능을 해치지 않으면서 특정 기능을 발휘하고, 영구 결합을 통해 내구성을 개선하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

- [0036] 이에, 본 발명은 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하는 나노입자가 합성 원사 내에 균일하게 분포함으로써, 항균성 및 보온 특성을 동시에 만족시키는 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 섬유 및 이를 포함하는 필름을 제공한다.
- [0038] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0040] 본 발명은, 일실시예에서,
- [0041] 합성 원사; 및
- [0042] 상기 합성 원사 내에 분산된 나노 입자를 포함하고,
- [0043] 상기 나노 입자는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하는 합성 원사 복합체를 제공한다.
- [0044] 합성 원사는 극성을 갖는 합성 섬유일 수 있으며, 구체적으로, 극성을 갖는 합성 섬유는 나일론, 우레탄, 아크릴, 또는 에스테르 섬유일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 극성을 갖는 합성 섬유는 나일론, 우레탄 또는 아크릴 섬유일 수 있으며, 바람직하게는 아크릴 섬유일 수 있다. 하나의 예로, 극성을 갖는 합성 섬유는 PAN(Polyacrylonitrile) 섬유일 수 있다. 합성 원사는 상기와 같은 극성을 갖는 합성 섬유를 포함함으로써, 후술하게 되는 나노입자와 수소결합을 형성하여 합성 원사 내에 나노입자가 균일하게 분포할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자가 복합화된 구조를 가질 수 있다. 상기 카르복실기를 가지는 화합물의 알킬기와 전도성 고분자의 알킬기(예를 들어, PCPDTBT의 에틸헥실기)가 소수성 인력으로 결합할 수 있다.
- [0046] 아울러, 나노입자는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하며, 상기 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자의 몰비는 20:1 내지 1:20 일 수 있다. 보다 구체적으로, 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자의 몰비는 18:1 내지 5:10, 16:1 내지 10:6 일 수 있으며, 또는 13:1 내지 11:2 일 수 있다. 이와 같은 카르복실기를 가지는 화합물과 전도성 고분자의 비율을 가짐으로써, 항균성 및 발열 특성이 우수한 합성 원사 복합체를 제공할 수 있다.
- [0047] 한편, 상기 카르복실기를 가지는 화합물은 5 내지 14의 탄소수를 가지는 지방산일 수 있으며, 상기 5 내지 14의 탄소수를 가지는 지방산은 옥탄산, 데칸산 또는 도데칸산일 수 있다. 하나의 예로써, 상기 5 내지 14의 탄소수를 가지는 지방산은 옥탄산일 수 있다. 나노입자가 상기와 같은 지방산을 포함하는 경우, 항균성 및 발열 특성이 우수한 합성 원사 복합체를 제공할 수 있다. 뿐만 아니라, 우수한 기계적 강도 및 세탁 견뢰성이 우수한 섬유 및 직물을 얻을 수 있다.
- [0048] 또한 상기 전도성 고분자는 구조 내에 전자 주개 및 전자 받개 구조를 가질 수 있다. 상기 전도성 고분자는 구조 내에 전자 주개 및 전자 받개 구조를 갖고 있어, 극성을 갖는 합성 섬유와  $\pi$ - $\pi$  전이체이 될 수 있다. 구체적으로, 상기 전도성 고분자는 구조 내에 황 원자 및/또는 질소 원자를 가질 수 있으며, 구조 내에 탄소수 5 내지 15의 알킬기를 가질 수 있다. 또한, 상기 전도성 고분자는 구조 내에 티오펜 및 벤조티아디아졸 부위를 가질 수 있다.
- [0049] 하나의 예로, 상기 전도성 고분자는 폴리티오펜계 고분자, 폴리피롤계 고분자 폴리플루오렌계 고분자, 폴리아세틸렌계 고분자, 폴리티오디아졸계 고분자 및 폴리아닐린계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 전도성 고분자는 (poly(cyclopentadithiophene-alt-benzothiadiazole), (poly(acenaphthothienopyrazine-alt-benzodithiophene)), Poly(2,5-bis(2-hexyldecyl)-3-(5-methylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione), poly[9,9-bis(4-(2-ethylhexyl)phenyl)fluorene-alt-co-6,7-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-4,9-di-(thiophen-2-yl)thiadiazolo-quinoxaline], poly{3-(5-(9-hexyl-9-octyl-9H-fluoren-2-yl)thiophen-2-yl)-2,5-bis(2-hexyldecyl)-6-(thiophen-2-yl)pyrrolo(3,4-c)pyrrole-1,4(2H,5H)-dione}, Poly[9,9-bis(4-(2-ethylhexyl)phenyl)-fluorene-alt-co-6,7-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-4,9-di-(thiophen-2-yl)thiadiazolo-quinoxaline] 및 poly(9,9-dihexylfluorene-alt-2,1,3-benzothiadiazole)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, (poly(cyclopentadithiophene-alt-benzothiadiazole), (poly(acenaphthothienopyrazine-alt-

benzodithiophene)), Poly(2,5-bis(2-hexyldecyl)-3-(5-methylthiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione) 및 poly[9,9-bis(4-(2-ethylhexyl) phenyl)fluorene-*alt-co*-6,7-bis(4-(hexyloxy)phenyl)-4,9-di-(thiophen-2-yl)thiadiazolo-quinoxaline] 중 어느 하나일 수 있다. 상기와 같은 전도성 고분자를 포함함으로써 태양광의 주성분인 파장 400 내지 1000nm의 빛 에너지를 흡수하고 그 에너지를 열에너지로 전환하는 특성을 가져, 본 발명에 따른 합성 원사 복합체는 우수한 보온 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 상기 전도성 고분자의 종류에 따라 나노 입자의 흡수 파장 범위가 상이할 수 있다. 예를 들면, 상기 전도성 고분자가 PCPDTBT 일 때, 나노 입자의 최대 흡수 파장은 780 내지 810 nm 일 수 있다.

- [0051] 상기 나노 입자는 구형일 수 있으며, 상기 나노 입자의 크기는 평균 직경 20 내지 500 nm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노 입자의 크기는 평균 20 내지 500 nm, 30 내지 480 nm, 40 내지 460 nm, 50 내지 440 nm, 60 내지 420 nm, 70 내지 400 nm, 80 내지 380 nm, 90 내지 360 nm, 100 내지 340 nm, 110 내지 320 nm, 120 내지 300 nm, 130 내지 280 nm, 140 내지 260 nm, 150 내지 240 nm, 또는 160 내지 230 nm 일 수 있다.
- [0052] 아울러, 상기 나노 입자의 함량은 합성 원사 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5.0 중량부일 수 있다. 구체적으로, 나노 입자의 함량은 합성 원사 100 중량부에 대하여 0.2 내지 4.0 중량부, 0.3 내지 3.0 중량부, 0.4 내지 2.0 중량부, 0.5 내지 1.0 중량부, 또는 0.6 내지 0.8 중량부일 수 있다. 상기와 같은 함량으로 나노 입자를 포함하는 경우, 항균성 및 발열 특성이 우수한 합성 원사 복합체를 제공할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기와 같은 함량으로 나노입자를 포함하여, 우수한 기계적 강도 및 세탁 견뢰성이 우수한 섬유 및 직물을 얻을 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 상기 나노 입자는 합성 원사 내에 균일하게 분산되어 있는 구조일 수 있다. 구체적으로, 합성 원사 내에 나노 입자가 수소결합을 통해 결합되어 있을 수 있다. 나노 입자 표면에 카복실산을 포함하는 화합물과 합성 원사의 2차 아민기와 수소 결합을 통해 연결된 구조일 수 있다. 상기 수소결합을 통해, 합성 원사 내에 나노 입자가 균일하게 분포할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명은 카르복실기를 가지는 화합물과 전도성 고분자를 혼합하여 나노 입자를 제조하는 단계;
- [0056] 상기 나노 입자와 섬유를 용매 중에서 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
- [0057] 상기 혼합 용액을 습식 방사하여 원사를 제조하는 단계를 포함하는 합성 원사 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0058] 하나의 예로서, 나노 입자를 제조하는 단계는 10 내지 100 kHz의 초음파를 1 분 내지 10분 동안 조사하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 나노 입자를 제조하는 단계는 20 내지 60 kHz의 초음파를 1분 내지 5분 동안 조사하여 수행할 수 있다. 이를 통해, 전도성 고분자와 카르복실기를 포함하는 화합물이 균일하게 혼합될 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 나노입자를 제조하는 단계에서 전도성 고분자 1몰 대비 지방산은 5 내지 20의 몰비로 혼합할 수 있다. 보다 구체적으로, 나노입자를 제조하는 단계에서 상기 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자의 몰비는 20:1 내지 1:20 일 수 있다. 보다 구체적으로, 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자의 몰비는 18:1 내지 5:10, 16:1 내지 10:6 일 수 있으며, 또는 13:1 내지 11:2 로 혼합될 수 있다. 상기 비율로 혼합하는 경우에 항균성 및 발열특성이 동시에 우수한 복합체를 제조할 수 있으며, 이를 통해, 기계적 물성과 세탁 견뢰성이 우수한 섬유 및 직물을 제조할 수 있다. 상기 전도성 고분자 및 지방산은 독립적으로 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 자이렌, 헥산 및 클로로벤젠 중 어느 하나 이상을 용매로 사용하여 각각의 용액을 제조할 수 있다. 구체적으로, 각각의 전도성 고분자 및 카르복실기를 가지는 화합물 용액 제조시에 용매는 독립적으로 클로로포름, 톨루엔 또는 헥산을 사용할 수 있다.
- [0060] 또한, 전도성 고분자 용액 및 카르복실기를 가지는 화합물 용액을 혼합할 때 디메틸 포름아마이드(DMF) 또는 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 복합체를 제조하는 단계에서 용매로 디메틸 포름아마이드(DMF) 또는 디메틸설폭사이드(DMSO)를 사용할 수 있다.
- [0061] 하나의 예로서, 상기 나노 입자를 제조하는 단계에서 초음파를 조사하기 전에 전도성 고분자 및 카르복실기를 가지는 화합물을 혼합한 용액을 상온(20 내지 25℃)에서 30분 내지 2시간 동안 교반할 수 있다. 구체적으로, 상기 전도성 고분자 및 카르복실기를 가지는 화합물을 혼합한 용액을 25℃ 에서 30 분 내지 60분 동안 교반할 수 있다. 상기와 같이 교반하는 경우 전도성 고분자 및 카르복실기를 가지는 화합물이 충분히 반응시켜 나노 입자 형성에 도움이 될 수 있다.
- [0062] 상기 나노 입자를 제조하는 단계는 초음파를 조사하여 나노 입자를 제조한 후에 섬유 용액에 첨가하기 전에 50℃ 내지 100℃의 온도로 2시간 내지 4시간 동안 교반하여 나노입자를 제조할 수 있다. 구체적으로 70℃ 내지 90

℃의 온도로 2시간 내지 3시간 동안 교반하여 용매를 증발시켜 나노입자를 제조할 수 있다.

- [0063] 하나의 예로서, 합성 원사 복합체를 제조하는 단계에서 제조된 나노 입자는 합성 원사 100 중량부에 대하여 0.2 내지 1.5 중량부로 혼합할 수 있다. 구체적으로, 제조된 나노 입자의 합성 원사 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5.0 중량부일 수 있다. 구체적으로, 나노 입자의 함량은 합성 원사 100 중량부에 대하여 0.2 내지 4.0 중량부, 0.3 내지 3.0 중량부, 0.4 내지 2.0 중량부, 0.5 내지 1.0 중량부, 또는 0.6 내지 0.8 중량부로 혼합할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 나노입자를 혼합하는 경우, 본 발명에서 제조된 합성 원사 복합체는 우수한 항균성을 가지는 우수한 발열 특성을 동시에 나타낼 수 있다.
- [0064] 상기 복합체를 제조하는 단계에서 용매로 디메틸 포름아마이드(DMF) 또는 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 복합체를 제조하는 단계에서 용매로 디메틸 포름아마이드(DMF) 또는 디메틸설폭사이드(DMSO)를 사용할 수 있다.
- [0066] 아울러, 본 발명은 본 발명에 따른 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유를 제공한다.
- [0067] 구체적으로, 본 발명에 따른 섬유는 합성 원사; 및 상기 합성 원사 내에 분산된 나노 입자를 포함하고,
- [0068] 상기 나노입자는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하는 합성 원사 복합체를 포함할 수 있다.
- [0069] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 섬유는 전기방사를 통해 제조된 것일 수 있으며, 이로 인해 섬유를 방사하는 방사기의 홀(hole)의 직경에 따라 섬유의 직경이 다양하게 결정될 수 있다. 구체적으로 섬유의 평균 직경은 0.5 내지 100  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 보다 구체적으로, 섬유의 평균 직경은 1 내지 80  $\mu\text{m}$ , 5 내지 60  $\mu\text{m}$ , 10 내지 40  $\mu\text{m}$  또는 15 내지 30  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0070] 또 하나의 예로서, 본 발명에 따른 섬유는 전도성 고분자 및 카르복실기를 가지는 화합물이 복합화된 나노입자를 포함함으로써, 항균성 및 보온성이 뛰어난 섬유를 제공할 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 섬유를 포함하는 의류를 제공한다.
- [0073] 구체적으로, 본 발명에 따른 섬유는 합성 원사; 및
- [0074] 상기 합성 원사 내에 분산된 나노 입자를 포함하고,
- [0075] 상기 나노 입자는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자를 포함하는 합성 원사 복합체를 포함할 수 있다.
- [0076] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 의류는 일종의 직물을 의미할 수 있으며, 상기 직물은 편의의 따라서 보강을 위해 아크릴 등의 합성 섬유와 합사하여 편성될 수 있다.
- [0077] 또 하나의 예로서, 본 발명에 따른 의류는 카르복실기를 가지는 화합물 및 전도성 고분자가 복합화된 나노입자를 포함함으로써, 항균성 및 보온성이 뛰어난 섬유를 제공할 수 있다. 아울러, 상기 의류는 우수한 세탁 견뢰성과 기계적 물성을 가질 수 있다.
- [0079] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0080] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] <실시예>
- [0083] 실시예 1. 합성 원사 복합체의 제조
- [0084] 나노입자의 제조
- [0085] 클로로포름(Chloroform) 10 ml에 옥탄산(octanoic acid) 74mg을 넣어 옥탄산 용액을 제조하였다. 제조한 옥탄산 용액 2.2 ml 를 1500 rpm 에서 교반하고 있는 디메틸설폭사이드(DMSO) 20 ml 에 혼합하여 혼합용액을 제조한 후, 15분간 저어주었다. 그리고, 클로로포름 1 ml 에 poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) 1 mg을 녹인 PCPDTBT 용액 5 ml를 상기 혼합용액에 적가하고 1시간 동안 교반하였다. 이때, PCPDTBT와 OA(옥탄산) 의 몰비는 1:12였으며, PCPDTBY의 농도는 0.94  $\mu\text{M}$ 이고 옥탄산의 농도는 11.29  $\mu\text{M}$ 로 혼합하였다. 교반과정을 거친 혼합용액을 상온에서 5분 동안 추가로 40 kHz 주파수의 bath형 초음파 세정기에서 초음파 처리하고, 1500 rpm으로 교반하면서 3 시간 동

안 80℃에서 가열하여 클로로포름을 완전히 증발시켜 나노 입자 용액을 제조하였다(도 1 참조).

[0086] 합성 원사 복합체 제조

[0087] 디메틸설폭사이드(DMSO)에 PAN(Polyacrylonitrile) 을 18.5 중량%를 용해시키고, DMSO 에 제조한 나노입자 용액을 PAN 대비 0.75 중량비의 나노입자가 포함되도록 혼합하였다. 그 후, PAN 및 나노입자를 포함하는 용액을 페트리디쉬에 붓고 진공 오븐에서 25℃로 48시간 동안 건조시켜 복합체를 제조하고, 상기 복합체로 지름 5 cm의 필름으로 제조하였다.

[0089] **비교예 1.**

[0090] 클로로포름(Chloroform)에 옥탄산(octanoic acid)을 첨가하지 않은 것을 제외하곤, 실시예 1과 동일하게 나노 입자 용액을 제조하였다.

[0092] **실시예 2. 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유의 제조**

[0093] 디메틸설폭사이드(DMSO)에 PAN(Polyacrylonitrile) 을 18 중량% 를 용해(DMSO:PAN=82:18)시키고, DMSO 에 제조한 나노입자 용액을 PAN 대비 0.75 중량비의 나노입자가 포함되도록 혼합하였다. 그리고, 상기 혼합용액을 lab-scale 습식 방사기(Wet-spinning machine) 을 통해 PAN carbon fibers 로 제조하였다.

[0095] **비교예 2.**

[0096] 나노 입자를 포함하지 않는 통상의 PAN 계 섬유를 준비하였다(Average Mw=150,000 g/mol, Sigma-Aldrich).

[0098] **실시예 3. 합성 원사 복합체를 포함하는 직물의 제조**

[0099] 실시예 2에서 제조한 섬유를 이용하여 5cm × 5cm 크기의 편성물을 각각 5개씩 hand knitting 방법으로 편성하였다. 이때, 보강을 위해 각각의 시료 6ply 에 시판 아크릴 방적사 (100% acrylic yarn, 3/80 nm) 1ply 를 합사하여 plain stitch 로 편성하였다.

[0101] **비교예 3**

[0102] PAN 을 습식방사한 섬유를 이용한 것을 제외하곤, 실시예 3과 동일하게 직물을 제조하였다.

[0104] **실험예 1. 나노 입자의 특성 확인**

[0105] 1-1. 나노 입자의 UV-Vis 흡광도 측정

[0106] 실시예 1에서 제조한 나노 입자의 광학적 특성을 확인하기 위하여, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 나노 입자를 대상으로 UV-Vis 흡광도 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0107] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 나노입자에 대한 UV 흡수 스펙트럼 그래프이다. 구체적으로, 나노 입자(PCPDTBT:OA=1:12 mol%) 입자와 비교예로는 전도성 용매상에 용해되어 있는 전도성 고분자(비교예 1)를 사용하여 UV 흡수 실험을 실시하였다.

[0108] 도 2를 살펴보면, 카르복실기를 갖는 화합물과 결합한 전도성 고분자(PCPDTBT)를 포함한 나노 입자가 향상된 광학 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 구체적으로, PCPDTBT가 단일 사슬로서 클로로포름에 용해될 때, 718 nm에서 최대 흡수를 나타냈으며 이는 공액 백본의 분자 내 전자 조정(delocalization)이 반영된 것이다. 반면, 실시예 1의 나노 입자는 796 nm에서 최대 흡수를 나타냈으며 이런 변화는 옥탄산의 알킬 사슬과 전도성 고분자의 공액 백본이 상호 결합하고 있는 것을 나타낸다.

[0110] 1-2. 나노 입자의 형태 확인

[0111] 본 발명에 따른 나노 입자의 형태를 확인하기 위하여, 실시예 1에서 제조된 나노 입자를 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 으로 촬영하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0112] 도 3은 실시예 1에서 제조한 나노 입자를 전계방출형 주사전자현미경(a)과 투과전자현미경(b)으로 촬영한 이미지이다.

[0113] 도 3을 참조하면, 나노 입자는 구형을 이루고 있는 것을 확인하였으며, 상기 나노 입자는 평균 직경이 185.8 ± 16.7 nm 인 것을 확인하였다.

[0115] 1-3. 나노 입자의 스침각 X선 회절 측정

[0116] 본 발명에 따른 나노 입자의 성분 및 성분들간의 결합 성질 등을 확인하기 위하여, 실시예에서 제조된 나노 입자를 대상으로 스침각 X선 회절(Grazing-Incidence X-ray Diffraction, GIXD)를 측정하였고, 측정된 결과를 도 4에 나타내었다.

[0117] 도 4는 실시예 1에서 제조한 복합체를 스침각 X선 회절로 분석한 그래프로, (a)-(c)는 2D GIXD 패턴 그래프이고, (d) 및 (e)는 qtz 및 qrz의 회절피크를 나타낸 그래프이다. 참고로, 도 4(a)는 나노 입자(실시예 1), (b)는 옥탄산 필름 및 (c)는 PCPDTBT 필름의 2D GIXD 패턴 그래프이다.

[0118] 구체적으로, 나노 입자의 분자 집합 구조는 실리콘 기관상의 DMSO에서 나노 입자 용액을 드롭 캐스팅 및 건조한 후 GIXD를 사용하여 조사되었다. 비교예로는 PCPDTBT 및 OA의 클로로포름 용액을 드롭 캐스팅 및 건조 후 GIXD 측정되었다.

[0119] 도 4(a)의 2D GIXD 패턴은 OA 필름(도 4(b))의 특성 피크를 명확하게 나타내지는 않지만, PCPDTBT 필름(도 4(c))와 유사한 피크를 명확하게 보여준다. 아울러, 도 4(d)를 참조하면,  $q = 0.550, 1.063$  및  $1.610 \text{ \AA}^{-1}$ 의 2D 이미지의 인라인 평면 절단에 표시된 세 개의 PCPDTBT 피크가 (110), (004) 및 (150)에 해당되며, (스페이스 그룹 = Pbcn,  $a = 12.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.6 \text{ \AA}$ )의 결정질 PCPDTBT의 사면(plane)을 나타낸다.  $q = 1.610 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 (150)면은  $d = 3.9 \text{ \AA}$ 에 해당하며 나노 입자에서 PCPDTBT의 공액면 사이의  $\pi-\pi$  스택킹 거리를 나타낸다. 결정성 PCPDTBT의 이러한 3개의 특징적인 피크는 PCPDTBT 사슬이 도 4(d)에서 보여주는 바와 같이 OA와 조립될 때 더 명확하게 되며, 이는 공액된 백본이 서로 밀접하게 관련되어 있고 결과적인 분자간 전자 비위 재화가 흡수 스펙트럼에서 수변색 이동을 야기한다는 것을 나타낸다.

[0120] 한편, OA는  $q = 0.594$  ( $d = 10.6 \text{ \AA}$ ) 및  $1.850 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d = 3.4 \text{ \AA}$ )에서의 2D GIXD 이미지의 1차원(1D) 평면 외선 절단에서 두 개의 뚜렷한 피크를 나타낸다. 2개의 피크로부터 추정된  $d$  간격은 OA의 길이 및 극성 헤드의 크기와 유사하며, OA 필름에서 수소 결합에 의해 결합된 카르복실산이 회절 피크에 기여한다는 것을 나타낸다.

[0121] 나노 입자에서, PCPDTBT와 조립된 후, OA의 이러한 특징적인 피크는 사라지고, 이는 OA 분자가 CPN의 PCPDTBT 사슬과 통합됨을 의미한다.

[0123] **실험예 2. 합성 원사 복합체의 항균성 평가**

[0124] 본 발명에 따른 합성 원사 복합체의 항균성을 평가하기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0126] (1) 항균성

[0127] 실시예 1에서 제조한 합성 원사 복합체(전도성고분자 나노입자를 포함하는 PAN 필름)를 사용하여 평가실험을 실시하였다. 그리고, 그 결과를 도 5 및 표 1에 나타내었다.

[0129] <실험방법>

[0130] - 사용공시균주: 균주 1 - Staphylococcus aureus ATCC 6538P

[0131] 균주 2 - Escherichia coli ATCC 8739

[0132] - 표준피복필름: Stomacher 400<sup>®</sup> POLY-BAG

[0133] - 시험조건: 시험균액을  $35 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , RH  $90 \pm 5 \%$ 에서 24시간 정치 배양후 균수 측정

[0134] - 시료 표면적: 의뢰자제시조건

[0135] - 항균활성치 (S):  $\log(M_b / M_c)$ , 감소율(%) :  $[(M_b - M_c) / M_b] \times 100$

[0136] - 증식치 (F):  $\log(M_b / M_a)$  (1.5 이상)

[0137] -  $M_a$ : 표준시료의 시험균 접종직후의 생균수의 평균 (3검체)

[0138] -  $M_b$ : 표준시료의 일정시간 (24시간) 배양후 생균수의 평균 (3검체)

[0139] -  $M_c$ : 항균가공시료의 일정시간 (24시간) 배양후 생균수의 평균 (3검체)

표 1

	Sample	접종균 농도 (CFU/ml)	증식치 (F)	M <sub>a</sub> (CFU <sup>d</sup> /ml)	M <sub>b</sub> (CFU/ml)	M <sub>c</sub> (CFU/ml)	항균 활성치 (S)	감소율 (%)
시험균주 1 S. aureus (Staphylococcus aureus ATCC 6538P)	PAN:CPN (0.75 wt%)	2.4 × 10 <sup>5</sup>	1.6	2.4 × 10 <sup>5</sup>	1.2 × 10 <sup>7</sup>	<10	6.1	99.9
시험균주 2 E. coli (Escherichia coli ATCC 8739)	PAN:CPN (0.75 wt%)	2.3 × 10 <sup>5</sup>	1.7	2.3 × 10 <sup>5</sup>	1.2 × 10 <sup>7</sup>	<10	6.1	99.9

[0141]

[0143]

[0144]

[0146]

[0147]

[0148]

[0149]

[0150]

[0152]

[0153]

[0154]

[0155]

도 5는 실시예의 복합체를 포함하는 필름을 대상으로 실시한 항균성 실험 결과를 나타내는 사진이다. 상단의 이미지(a-0 내지 a-1에 해당)는 시험균주 1의 실험데이터이고, 하단의 이미지(b-0 내지 b-1에 해당)는 시험균주 2의 실험데이터이다.

도 5 및 표 1을 참조하면, 항균성 실험은 편의상 빈 샘플(a-0, b-a)과 비교하였다. 대표적인 그람 양성균과 그람 음성균인 S.aureus 와 E.coli 는 각각 빈 페트리 접시와 합성 원사 복합체에서 배양되었다. 구체적으로, 실시예 1에서 제조한 합성 원사 복합체는 35 °C 에서, 24 시간 항온 배양한 후, 대표적인 그람 양성균과 그람 음성균인 S.aureus 와 E.coli 에서 항균 활성치는 6.1 이었으며, 감소율이 99.9% 로 우수한 항균활성을 나타냈다.

**실험예 3. 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유 특성 확인**

본 발명에 따른 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유의 형태를 확인하기 위하여, 실시예 2 에서 제조된 섬유를 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM), 광학현미경(Optical Microscope, OM) 및 형광현미경(Fluorescence Microscope, FM) 으로 촬영하였고, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

도 6은 실시예 2에서 제조한 섬유를 전계방출형 주사전자현미경(a)과 투과전자현미경(b)으로 촬영한 이미지이다. 도 6의 (a)를 살펴보면, 실시예 2에서 제조한 섬유의 경우 나노 입자는 상기 섬유 표면에서 밝은 점으로 관찰되었다. 아울러, 도 6의 (b) 를 살펴보면, PAN 섬유에 어두운 미립자로 나타나는 나노 입자가 균일하게 분포된 것을 확인하였다.

도 7은 실시예 2에서 제조한 섬유를 광학현미경(OM)으로 촬영한 이미지로, (a) 는 광학 필터없이 측정된 광학 이미지이며, (b) 는 650 nm 광 조사시에 광학 이미지이다. 도 7을 참조하면, 섬유의 평균 직경은 19.84 ± 0.98 μm 이며, 광 조사시에 빛을 발광하는 것을 확인하였다.

이를 통해, 본 발명에 따른 섬유는 합성 원사 상에 전도성 고분자 및 카르복실기를 가지는 화합물을 포함하는 나노 입자가 균일하게 분포된 구조인 것을 알 수 있다.

**실험예 4. 합성 원사 복합체를 포함하는 섬유의 기계적 물성 측정**

합성원사 복합체를 포함하는 섬유의 기계적 물성을 측정하기 위하여, 상기 섬유의 인장강도를 측정하였다. 비교예로 순수한 PAN 섬유를 사용하였으며, 상기 PAN 섬유(비교예 2) 및 실시예 2의 섬유의 세탁 전/후의 내구성을 측정하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

순수한 PAN 섬유(샘플 0), 직물을 편직하기 전의 PAN/CPN 나노 복합체 섬유(실시예2)(샘플 1)로부터 분리된 4개의 단일 필라멘트의 과단력(breaking force)를 측정하였으며, 상기 나노 복합체 섬유(실시예 2)의 세탁 전(샘플 2)과 세탁 후(샘플 3)의 과단력을 측정하였다.

도 8은 순수한 PAN 섬유(비교예 2)(샘플 0), 직물을 편직하기 전의 PAN/CPN 나노 복합체 섬유(실시예 2)(샘플 1), 상기 나노 복합체 섬유의 세탁 전(샘플 2)/세탁 후(샘플 3)의 인장강도를 나타내는 도면이다.

[0156] 도 8을 참조하면, 샘플 0, 1, 2 및 3의 평균 파단력은 각각  $4.68 \pm 0.36$ ,  $5.74 \pm 0.25$ ,  $5.27 \pm 0.17$  및  $5.13 \pm 0.29$  cN 였다. 이는 평균 직경이  $19.84 \mu\text{m}$  인 섬유에 대해 각각 151.28, 185.78, 170.54 및 165.94 MPa 인장 강도로 전환될 수 있다.

[0157] 샘플 2 및 3에 대한 인장 강도는 샘플 1의 인장강도 대비 91.8 % 및 89.4 % 이며, 직물의 편물 및 디리트 공정 중에 기계적 특성에 약 10 %의 손실이 발생 함을 나타낸다. 아울러, 순수 PAN 섬유(샘플 0)의 파단력은 편직 하기 전의 PAN/CPN 나노 복합체 섬유(샘플 1)보다 22% 낮았다.

[0158] 이는 PAN 섬유에서 나노 입자가 균일하게 분포됨으로써 기계적 특성을 향상시킨다는 것을 보여준다.

[0160] **실험예 5. 세탁 견뢰도 테스트**

[0161] 실시예 3 에서 제조한 축열기능을 보유한 나노 복합체를 함유한 아크릴 섬유 및 비교예 3 의 섬유를 의류용 소재의 적합성 여부를 판정하기 위해 조건별 세탁 전후의 변회색 및 광발열 보존 특성을 평가하고, 이를 비교하였다.

[0162] 세탁시험의 적용표준은 'KS K ISO 105-C06: 2014 가정용 및 상업용 세탁에 대한 견뢰도' (참고: 'AATCC Test Method 61-2010 Colorfastness to laundering: Accelerated')을 참조하여 4가지 조건으로 시험하였으며 세탁조건은 표 2와 같다. 아울러, 시료는 염색물이 아니므로 첨부백포는 사용하지 않았다.

[0163] 참고로, 시험원리는 반복 세탁 시 세제 용액과 마찰 작용에 의하여 발생하는 직물의 변색과 표면의 변화를 짧은 시간 내에 평가하기 위한 가속 세탁시험(accelerated laundering test)로 가속을 위하여 실제보다 세탁온도를 상승시키고 강구(stainless steel ball)를 사용하였다. 그러나, 본 실험에 사용하는 시료가 기능성 소재임을 감안하여 본 세탁시험에서는 강구(stainless steel ball)는 사용하지 않았다.

[0164] 시험장치는 Launder-Ometer(회전수:  $40 \pm 2/\text{min}$ , 수조의 물 온도=규정온도 $\pm 2^\circ\text{C}$ ), Stainless container 였으며, 세제 및 세제액은 KS K ISO 105-C06: 2014의 규정에 의해 형광 증백제가 포함되지 않은 인산염이 있는 ECE 세제를 사용하였고, 4g의 표준세제를 1L의 물에 용해하여 사용하였다. 표준세제의 성분은 표 3과 같다. 표백성분이 있는 과붕산나트륨(sodium perborate)은 세제에 추가하지 않았다.

**표 2**

Specimen		세탁온도	세탁시간	액체용량	세제	세탁방법
비교예 3	실시예 3					
A1	B1	40°C	30min	150mL	ECE 0.4%	론더오미터
A2	B2				중성세제	
A3	B3				X	
A4	B4				중성세제	디핑(dipping)

**표 3**

조성	중량 %
Linear sodium alkyl benzene sulphonate (mean length of alkane chain C11.5)	$8.0 \pm 0.02$
Ethoxylated fatty alcohol C12-18	$2.9 \pm 0.02$
Sodium soap, chain length: C12-C16 (13%~26%), C18-C22 (74%~87%)	$3.5 \pm 0.02$
Sodium tripolyphosphate	$43.7 \pm 0.02$
Sodium silicate ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3.3:1$ )	$7.5 \pm 0.02$
Magnesium silicate	$1.9 \pm 0.02$
Carboxymethylcellulose (CMC)	$1.2 \pm 0.02$
Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA, Sodium salt	$0.2 \pm 0.02$
Sodium sulfate	$21.2 \pm 0.02$
Water	$9.9 \pm 0.02$
<b>합계</b>	<b>100</b>

[0170] 세탁 처리 전/후의 사진은 도 9에 나타내었다. 세척된 모든 직물의 세탁 견뢰도는 4-5 이며, 1 내지 5 의 9 가

지 속도 중에서 2번째로 높았다. 그리고, 세탁처리 한 직물은 세탁처리하지 않은 직물에 비해 크게 저하되지 않았다. 세척 후 PAN 섬유 및 나노 복합체 섬유에 기초한 직물의 대표적인 광학 이미지가 각각도 도 9(b), (c)에 나타내었다. 나노 복합 섬유를 기반으로 하는 텍스타일의 질은 청색은 주로 녹색과 적색 빛을 흡수하는 나노입자에 기인하기 때문에, 직물의 세탁 견뢰도는 나노입자가 세제 및 세탁기에 의해 화학 및 물리적 힘의 영향 하에 나노 복합체 섬유에서 안정하다는 것을 나타낸다.

[0172] 실험예 6. 광발열 평가 실험

[0173] 실시예 3과 비교예 3 에서 제조한 직물을 이용하여 광발열 평가실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 10, 도 11 및 표 4에 나타내었다.

[0175] <실험방법>

[0176] 실험실 온도: (25±1)℃

[0177] 시료를 암실에서 온도가 같아지도록 안정화하였다.

[0178] Solar simulator가 시료와 20cm 떨어진 상태에서 빛을 조사 후 시료에 광발열을 유도하였으며, 10분마다 60분 동안 필름 상태의 샘플의 온도를 측정, 광 조사를 끈 후 60분 동안 온도 지속여부 확인. IR 온도계를 사용하여 온도를 측정하였다.

표 4

[0180]

	(a-0)	(a-1)	(a-2)	(a-3)	(a-4)	(b-0)	(b-1)	(b-2)	(b-3)	(b-4)
0 초	25.5 ℃	25.5 ℃	25.5 ℃	25.5 ℃	25.5 ℃	25.6 ℃	25.6 ℃	25.5 ℃	25.5 ℃	25.5 ℃
10 초	29.7 ℃	29.9 ℃	29.2 ℃	30.0 ℃	31.1 ℃	36.5 ℃	35.4 ℃	36.5 ℃	34.7 ℃	33.5 ℃
20 초	30.0 ℃	30.1 ℃	29.8 ℃	30.7 ℃	31.7 ℃	37.2 ℃	37.7 ℃	38.5 ℃	36.7 ℃	35.3 ℃
30 초	30.9 ℃	30.9 ℃	30.2 ℃	31.1 ℃	31.6 ℃	39.3 ℃	38.3 ℃	40.7 ℃	37.5 ℃	36.7 ℃
40 초	31.0 ℃	31.0 ℃	30.3 ℃	31.5 ℃	32.2 ℃	40.5 ℃	39.8 ℃	42.5 ℃	37.4 ℃	35.8 ℃
50 초	31.1 ℃	31.3 ℃	30.6 ℃	31.9 ℃	32.7 ℃	41.0 ℃	40.5 ℃	42.0 ℃	38.3 ℃	38.0 ℃
60 초	31.7 ℃	31.5 ℃	30.6 ℃	32.0 ℃	32.7 ℃	40.7 ℃	40.0 ℃	42.1 ℃	38.6 ℃	39.2 ℃
70 초	31.9 ℃	31.3 ℃	30.8 ℃	32.5 ℃	32.9 ℃	39.2 ℃	42.1 ℃	43.0 ℃	38.7 ℃	39.8 ℃
80 초	31.9 ℃	31.4 ℃	31.0 ℃	32.4 ℃	32.9 ℃	39.5 ℃	41.6 ℃	43.7 ℃	38.7 ℃	40.1 ℃
90 초	31.8 ℃	31.6 ℃	31.0 ℃	32.6 ℃	33.1 ℃	41.1 ℃	43.0 ℃	44.8 ℃	38.9 ℃	40.1 ℃
100 초	32.3 ℃	32.1 ℃	31.0 ℃	33.0 ℃	33.3 ℃	40.7 ℃	43.2 ℃	45.0 ℃	39.9 ℃	40.8 ℃
110 초	32.6 ℃	31.9 ℃	31.1 ℃	33.0 ℃	33.4 ℃	42.4 ℃	42.6 ℃	44.8 ℃	40.2 ℃	41.6 ℃
120 초	33.4 ℃	32.0 ℃	31.4 ℃	33.1 ℃	33.5 ℃	42.5 ℃	45.0 ℃	45.3 ℃	41.5 ℃	41.6 ℃
130 초	33.6 ℃	32.2 ℃	31.1 ℃	33.2 ℃	33.4 ℃	42.2 ℃	43.6 ℃	45.2 ℃	42.2 ℃	41.8 ℃
140 초	33.4 ℃	31.6 ℃	31.2 ℃	33.0 ℃	33.3 ℃	42.1 ℃	44.5 ℃	46.8 ℃	42.1 ℃	41.6 ℃
150 초	33.6 ℃	32.7 ℃	31.6 ℃	32.9 ℃	33.5 ℃	43.0 ℃	44.9 ℃	46.9 ℃	42.2 ℃	42.7 ℃
160 초	33.8 ℃	32.7 ℃	31.4 ℃	33.1 ℃	33.5 ℃	42.9 ℃	44.9 ℃	46.4 ℃	43.4 ℃	42.1 ℃
170 초	33.6 ℃	33.0 ℃	31.5 ℃	33.3 ℃	33.7 ℃	43.3 ℃	45.1 ℃	46.2 ℃	43.7 ℃	42.1 ℃
180 초	33.8 ℃	32.5 ℃	31.6 ℃	33.2 ℃	33.7 ℃	44.2 ℃	44.9 ℃	46.4 ℃	43.8 ℃	42.4 ℃
190 초	34.0 ℃	32.7 ℃	31.7 ℃	33.4 ℃	33.8 ℃	44.8 ℃	46.2 ℃	47.2 ℃	43.8 ℃	42.7 ℃
200 초	34.0 ℃	32.8 ℃	31.6 ℃	33.5 ℃	34.1 ℃	45.1 ℃	45.3 ℃	46.9 ℃	43.5 ℃	42.8 ℃
210 초	33.9 ℃	32.9 ℃	31.5 ℃	33.5 ℃	33.5 ℃	44.9 ℃	45.7 ℃	47.8 ℃	43.4 ℃	42.8 ℃
220 초	34.0 ℃	32.8 ℃	31.4 ℃	33.5 ℃	33.9 ℃	45.3 ℃	44.7 ℃	47.1 ℃	43.7 ℃	43.6 ℃
230 초	33.9 ℃	33.0 ℃	31.7 ℃	33.7 ℃	34.1 ℃	44.5 ℃	45.9 ℃	47.9 ℃	43.4 ℃	43.8 ℃
240 초	33.9 ℃	32.6 ℃	31.8 ℃	33.6 ℃	33.9 ℃	44.9 ℃	46.8 ℃	48.4 ℃	43.6 ℃	44.2 ℃
250 초	33.4 ℃	33.0 ℃	31.8 ℃	33.5 ℃	33.7 ℃	45.4 ℃	46.5 ℃	48.5 ℃	43.7 ℃	44.1 ℃
260 초	34.4 ℃	33.0 ℃	31.8 ℃	33.5 ℃	33.8 ℃	44.5 ℃	46.3 ℃	48.5 ℃	43.7 ℃	44.5 ℃
270 초	34.5 ℃	33.1 ℃	31.7 ℃	33.5 ℃	34.2 ℃	44.7 ℃	46.2 ℃	48.5 ℃	44.0 ℃	44.0 ℃
280 초	34.8 ℃	33.2 ℃	31.7 ℃	33.6 ℃	34.0 ℃	45.0 ℃	46.5 ℃	48.6 ℃	44.2 ℃	44.6 ℃
290 초	34.8 ℃	33.5 ℃	31.9 ℃	33.6 ℃	34.1 ℃	45.2 ℃	47.0 ℃	48.6 ℃	44.7 ℃	44.5 ℃
300 초	34.8 ℃	33.0 ℃	31.6 ℃	33.5 ℃	34.1 ℃	44.9 ℃	47.2 ℃	48.5 ℃	44.7 ℃	44.4 ℃
320 초	34.9 ℃	33.5 ℃	31.8 ℃	33.7 ℃	34.0 ℃	46.1 ℃	47.5 ℃	49.4 ℃	44.7 ℃	44.7 ℃
340 초	34.9 ℃	32.9 ℃	32.1 ℃	33.7 ℃	34.0 ℃	46.8 ℃	47.7 ℃	49.6 ℃	45.0 ℃	45.0 ℃
360 초	34.7 ℃	33.4 ℃	32.2 ℃	33.7 ℃	34.2 ℃	46.8 ℃	47.9 ℃	49.5 ℃	45.1 ℃	44.9 ℃
380 초	34.8 ℃	33.7 ℃	32.1 ℃	33.6 ℃	34.2 ℃	47.4 ℃	47.2 ℃	49.7 ℃	45.0 ℃	44.9 ℃
400 초	35.0 ℃	33.2 ℃	32.2 ℃	33.7 ℃	34.5 ℃	46.8 ℃	47.7 ℃	50.0 ℃	45.1 ℃	45.1 ℃

420 초	35.1 ℃	32.9 ℃	32.1 ℃	33.7 ℃	34.2 ℃	47.2 ℃	47.6 ℃	50.0 ℃	45.2 ℃	45.0 ℃
440 초	35.2 ℃	33.2 ℃	32.1 ℃	33.5 ℃	34.2 ℃	46.7 ℃	47.6 ℃	50.2 ℃	45.4 ℃	45.2 ℃
460 초	35.0 ℃	33.0 ℃	32.1 ℃	33.7 ℃	34.4 ℃	47.0 ℃	48.0 ℃	50.1 ℃	45.4 ℃	45.3 ℃
480 초	34.9 ℃	33.5 ℃	32.0 ℃	33.6 ℃	34.2 ℃	47.3 ℃	48.5 ℃	50.2 ℃	45.9 ℃	45.3 ℃
500 초	34.9 ℃	33.2 ℃	32.2 ℃	33.8 ℃	34.4 ℃	47.1 ℃	48.6 ℃	50.0 ℃	45.9 ℃	45.3 ℃
520 초	34.9 ℃	33.5 ℃	32.5 ℃	33.7 ℃	34.2 ℃	47.2 ℃	48.0 ℃	50.0 ℃	45.8 ℃	45.7 ℃
540 초	35.0 ℃	33.2 ℃	32.4 ℃	33.5 ℃	34.3 ℃	47.1 ℃	48.7 ℃	50.1 ℃	45.4 ℃	45.6 ℃
560 초	35.0 ℃	33.8 ℃	32.2 ℃	33.4 ℃	34.2 ℃	47.0 ℃	48.2 ℃	50.3 ℃	45.3 ℃	45.5 ℃
580 초	34.9 ℃	33.6 ℃	32.2 ℃	33.5 ℃	34.2 ℃	46.7 ℃	48.2 ℃	50.2 ℃	46.4 ℃	46.2 ℃
<b>600 초</b>	<b>35.0 ℃</b>	<b>33.6 ℃</b>	<b>32.4 ℃</b>	<b>33.9 ℃</b>	<b>34.4 ℃</b>	<b>47.6 ℃</b>	<b>48.7 ℃</b>	<b>50.4 ℃</b>	<b>46.4 ℃</b>	<b>46.2 ℃</b>
610 초	34.4 ℃	32.8 ℃	31.3 ℃	33.2 ℃	33.5 ℃	47.0 ℃	45.2 ℃	46.2 ℃	42.6 ℃	42.6 ℃
620 초	34.0 ℃	32.5 ℃	31.0 ℃	32.6 ℃	33.2 ℃	41.3 ℃	42.2 ℃	43.2 ℃	40.2 ℃	39.7 ℃
630 초	33.6 ℃	32.1 ℃	30.6 ℃	31.6 ℃	32.4 ℃	37.1 ℃	39.9 ℃	40.7 ℃	38.4 ℃	37.1 ℃
640 초	33.3 ℃	32.0 ℃	30.3 ℃	31.5 ℃	32.4 ℃	37.2 ℃	38.7 ℃	39.2 ℃	37.2 ℃	35.9 ℃
650 초	33.1 ℃	31.7 ℃	30.2 ℃	31.6 ℃	32.3 ℃	36.1 ℃	37.2 ℃	37.8 ℃	36.4 ℃	35.5 ℃
660 초	33.0 ℃	31.3 ℃	30.0 ℃	31.7 ℃	32.0 ℃	35.2 ℃	36.3 ℃	37.2 ℃	35.7 ℃	35.0 ℃
670 초	32.6 ℃	31.4 ℃	29.9 ℃	31.7 ℃	32.0 ℃	33.8 ℃	35.5 ℃	36.4 ℃	35.1 ℃	33.9 ℃
680 초	32.6 ℃	31.1 ℃	29.8 ℃	31.7 ℃	32.1 ℃	33.9 ℃	34.4 ℃	35.6 ℃	34.6 ℃	34.3 ℃
690 초	32.6 ℃	31.2 ℃	29.8 ℃	31.6 ℃	32.0 ℃	33.4 ℃	34.4 ℃	35.2 ℃	34.3 ℃	33.5 ℃
700 초	32.3 ℃	31.0 ℃	29.7 ℃	31.2 ℃	32.0 ℃	33.2 ℃	33.9 ℃	34.6 ℃	33.9 ℃	33.4 ℃
710 초	32.2 ℃	30.8 ℃	29.9 ℃	31.2 ℃	31.9 ℃	33.0 ℃	33.7 ℃	34.4 ℃	33.6 ℃	33.4 ℃
720 초	32.2 ℃	30.8 ℃	29.8 ℃	31.0 ℃	31.8 ℃	32.7 ℃	33.4 ℃	34.2 ℃	33.3 ℃	33.1 ℃
730 초	31.8 ℃	30.8 ℃	29.7 ℃	30.9 ℃	31.7 ℃	32.5 ℃	33.3 ℃	33.7 ℃	33.0 ℃	33.0 ℃
740 초	32.0 ℃	30.8 ℃	29.7 ℃	31.1 ℃	31.7 ℃	32.3 ℃	33.0 ℃	33.4 ℃	33.0 ℃	33.4 ℃
750 초	32.0 ℃	30.7 ℃	29.7 ℃	31.0 ℃	31.5 ℃	32.2 ℃	32.9 ℃	33.3 ℃	32.7 ℃	32.7 ℃
760 초	31.7 ℃	30.6 ℃	29.7 ℃	30.9 ℃	31.6 ℃	31.8 ℃	32.6 ℃	32.9 ℃	32.6 ℃	32.6 ℃
770 초	31.7 ℃	30.5 ℃	29.8 ℃	31.0 ℃	31.5 ℃	31.7 ℃	32.5 ℃	32.8 ℃	32.5 ℃	32.5 ℃
780 초	31.8 ℃	30.4 ℃	29.8 ℃	30.9 ℃	31.5 ℃	31.4 ℃	32.4 ℃	32.7 ℃	32.3 ℃	32.5 ℃
790 초	31.7 ℃	30.1 ℃	29.8 ℃	30.6 ℃	31.6 ℃	31.5 ℃	31.9 ℃	32.5 ℃	32.4 ℃	32.4 ℃
800 초	31.7 ℃	30.3 ℃	29.9 ℃	30.7 ℃	31.3 ℃	31.4 ℃	31.8 ℃	32.4 ℃	32.2 ℃	32.4 ℃
810 초	31.6 ℃	30.1 ℃	29.7 ℃	30.4 ℃	31.5 ℃	31.2 ℃	31.6 ℃	32.4 ℃	32.1 ℃	32.3 ℃
820 초	31.7 ℃	30.2 ℃	29.8 ℃	30.7 ℃	31.4 ℃	31.1 ℃	31.6 ℃	32.2 ℃	32.0 ℃	32.2 ℃
830 초	31.6 ℃	30.0 ℃	29.8 ℃	30.6 ℃	31.2 ℃	31.0 ℃	31.5 ℃	32.0 ℃	32.0 ℃	32.2 ℃
840 초	31.6 ℃	30.0 ℃	29.6 ℃	30.3 ℃	31.3 ℃	30.9 ℃	31.5 ℃	32.1 ℃	32.0 ℃	32.1 ℃
850 초	31.5 ℃	30.1 ℃	29.7 ℃	30.5 ℃	31.4 ℃	30.9 ℃	31.5 ℃	31.9 ℃	31.7 ℃	32.0 ℃
860 초	31.5 ℃	30.1 ℃	29.7 ℃	30.5 ℃	31.0 ℃	30.7 ℃	31.4 ℃	31.8 ℃	31.7 ℃	31.9 ℃
870 초	31.6 ℃	29.8 ℃	29.7 ℃	30.7 ℃	31.2 ℃	30.7 ℃	31.4 ℃	31.7 ℃	31.7 ℃	31.8 ℃
880 초	31.4 ℃	29.8 ℃	29.5 ℃	30.2 ℃	31.3 ℃	30.6 ℃	31.3 ℃	31.6 ℃	31.6 ℃	31.8 ℃
890 초	31.2 ℃	30.1 ℃	29.6 ℃	30.1 ℃	31.2 ℃	30.8 ℃	31.2 ℃	31.7 ℃	31.7 ℃	31.7 ℃
<b>900 초</b>	<b>31.2 ℃</b>	<b>30.0 ℃</b>	<b>29.7 ℃</b>	<b>30.5 ℃</b>	<b>31.2 ℃</b>	<b>30.6 ℃</b>	<b>31.2 ℃</b>	<b>31.5 ℃</b>	<b>31.6 ℃</b>	<b>31.8 ℃</b>
920 초	31.2 ℃	29.9 ℃	29.5 ℃	30.4 ℃	31.2 ℃	30.5 ℃	31.3 ℃	31.4 ℃	31.7 ℃	31.8 ℃
940 초	31.2 ℃	29.6 ℃	29.3 ℃	30.2 ℃	31.3 ℃	30.1 ℃	30.9 ℃	31.1 ℃	31.7 ℃	31.7 ℃
960 초	31.2 ℃	29.6 ℃	29.3 ℃	30.4 ℃	31.3 ℃	30.4 ℃	30.7 ℃	31.1 ℃	31.6 ℃	31.6 ℃
980 초	31.2 ℃	29.6 ℃	29.3 ℃	30.4 ℃	31.2 ℃	30.3 ℃	30.8 ℃	31.0 ℃	31.6 ℃	31.4 ℃
1000 초	31.1 ℃	29.6 ℃	29.2 ℃	30.4 ℃	31.2 ℃	30.3 ℃	30.6 ℃	31.0 ℃	31.5 ℃	31.4 ℃
1020 초	31.3 ℃	29.7 ℃	29.3 ℃	30.2 ℃	31.2 ℃	30.2 ℃	30.6 ℃	30.7 ℃	31.4 ℃	31.2 ℃
1040 초	31.2 ℃	29.7 ℃	29.3 ℃	30.2 ℃	31.2 ℃	30.2 ℃	30.1 ℃	30.7 ℃	31.4 ℃	31.2 ℃
1060 초	31.1 ℃	29.6 ℃	29.3 ℃	30.3 ℃	31.0 ℃	30.1 ℃	30.4 ℃	30.7 ℃	31.3 ℃	31.2 ℃
1080 초	31.0 ℃	29.7 ℃	29.2 ℃	30.3 ℃	31.0 ℃	30.1 ℃	30.5 ℃	30.6 ℃	31.1 ℃	31.2 ℃
1100 초	31.0 ℃	29.4 ℃	29.3 ℃	30.2 ℃	30.9 ℃	30.1 ℃	30.4 ℃	30.3 ℃	31.1 ℃	31.1 ℃
1120 초	31.1 ℃	29.6 ℃	29.3 ℃	30.1 ℃	30.8 ℃	29.7 ℃	30.3 ℃	30.5 ℃	31.1 ℃	31.1 ℃
1140 초	31.1 ℃	29.6 ℃	29.2 ℃	30.0 ℃	30.9 ℃	29.8 ℃	30.1 ℃	30.3 ℃	31.2 ℃	31.2 ℃
1160 초	31.1 ℃	29.5 ℃	29.3 ℃	30.0 ℃	30.8 ℃	30.0 ℃	30.0 ℃	30.4 ℃	31.1 ℃	31.1 ℃
1180 초	31.2 ℃	29.4 ℃	29.3 ℃	29.9 ℃	30.8 ℃	29.7 ℃	30.0 ℃	30.2 ℃	31.1 ℃	31.1 ℃
<b>1200 초</b>	<b>31.1 ℃</b>	<b>29.3 ℃</b>	<b>29.2 ℃</b>	<b>29.7 ℃</b>	<b>30.8 ℃</b>	<b>29.8 ℃</b>	<b>30.0 ℃</b>	<b>30.3 ℃</b>	<b>31.1 ℃</b>	<b>31.1 ℃</b>

[0181] 도 10, 도 11 및 표 4에 나타난 바와 같이 실시예들은 비교예들에 비해 모두 빛을 조사 후 온도가 급상승하는

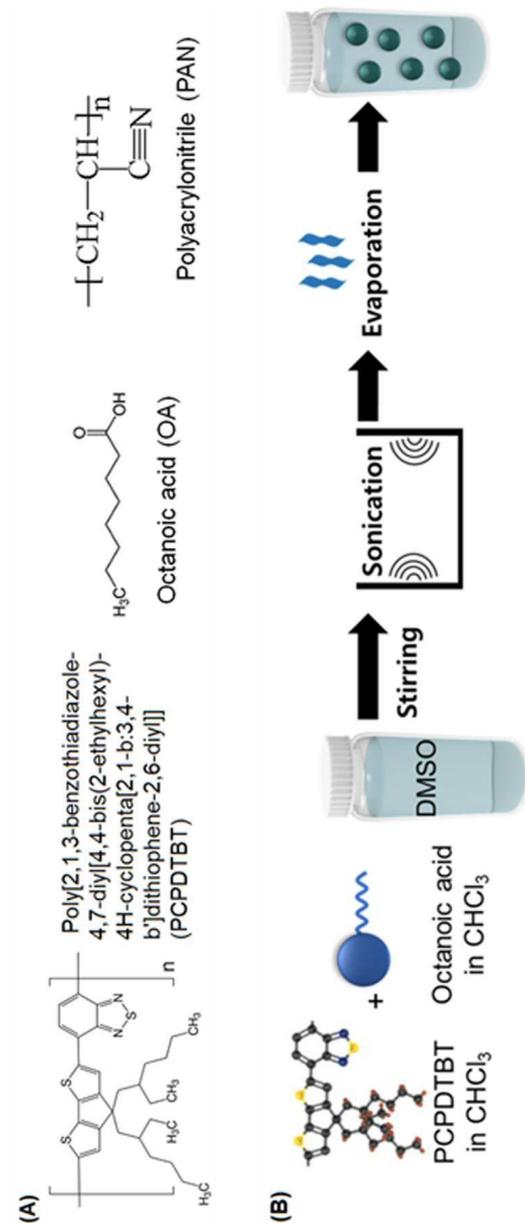
것을 알 수 있으며, 점등하고 실시예들은 비교예보다 모두 원단의 항상 높은 온도로 보온효과가 지속 되는 것을 알 수 있다. 아울러, 세탁 전 시료 (b-0)와 비교군인 (a-1)하고는 최고 온도가 12.6℃ 높은 것을 알 수 있는 것으로 본 발명에 따른 향균성을 가지는 광발열 복합소재는 광발열 효율이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0182]

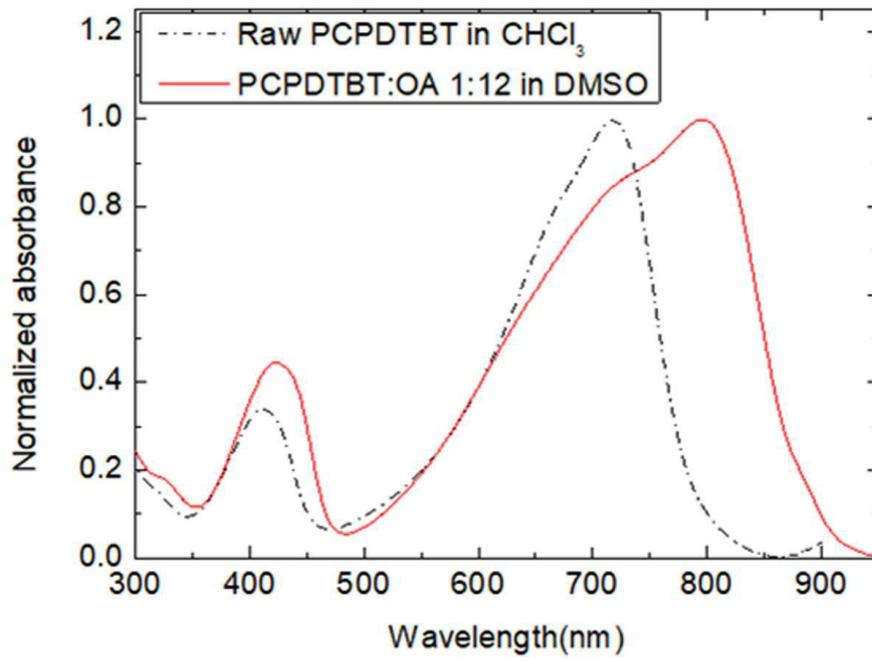
아울러, 세탁 후 시료 (b-1), (b-2), (b-3), (b-4)는 세탁 전 시료(b-0)과 최고 온도 차이는 1.1℃~2.8℃이며, 비교군인 시료 (a-1), (a-2), (a-3), (a-4)는 세탁 전 시료(a-0)과 최고 온도 차이는 0.6℃~2.6℃으로 본 발명에 따른 향균성을 가지는 광발열 복합소재는 세탁 후에도 광발열 효율이 매우 우수함을 알 수 있다.

도면

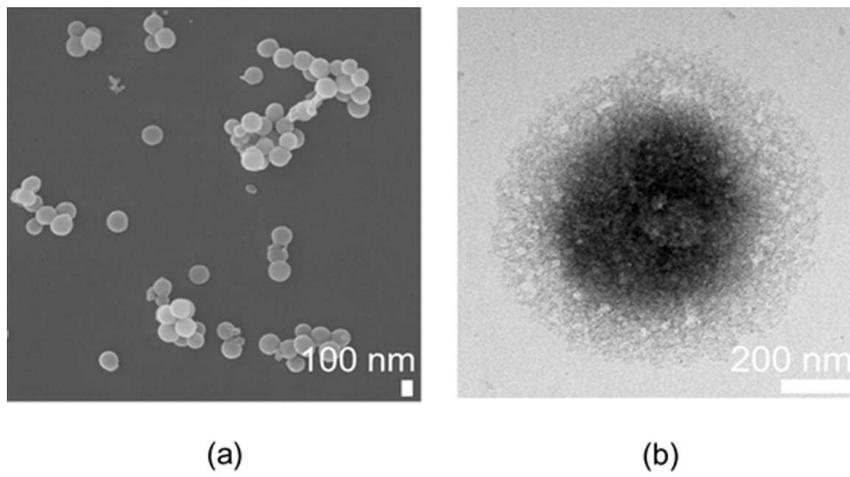
도면1



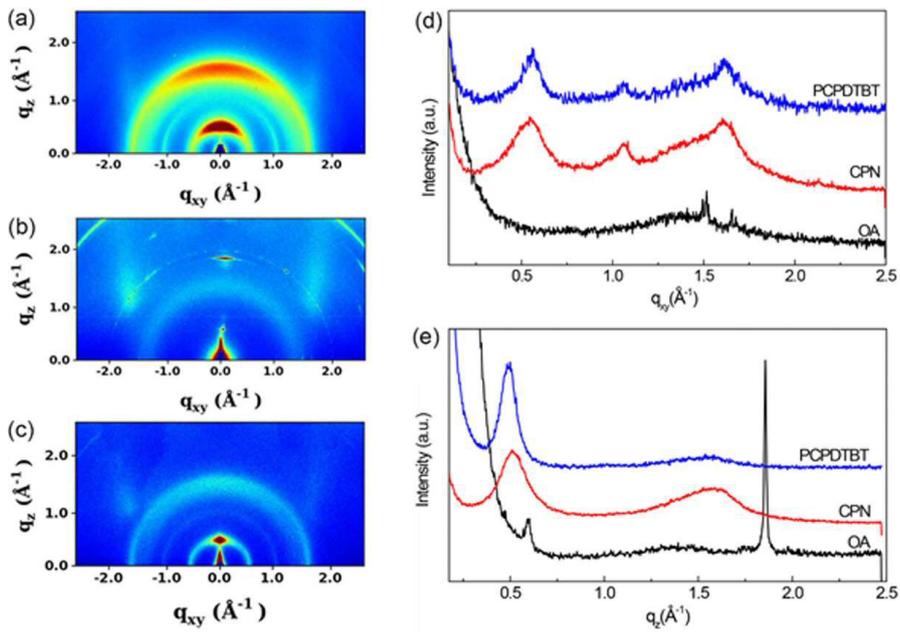
도면2



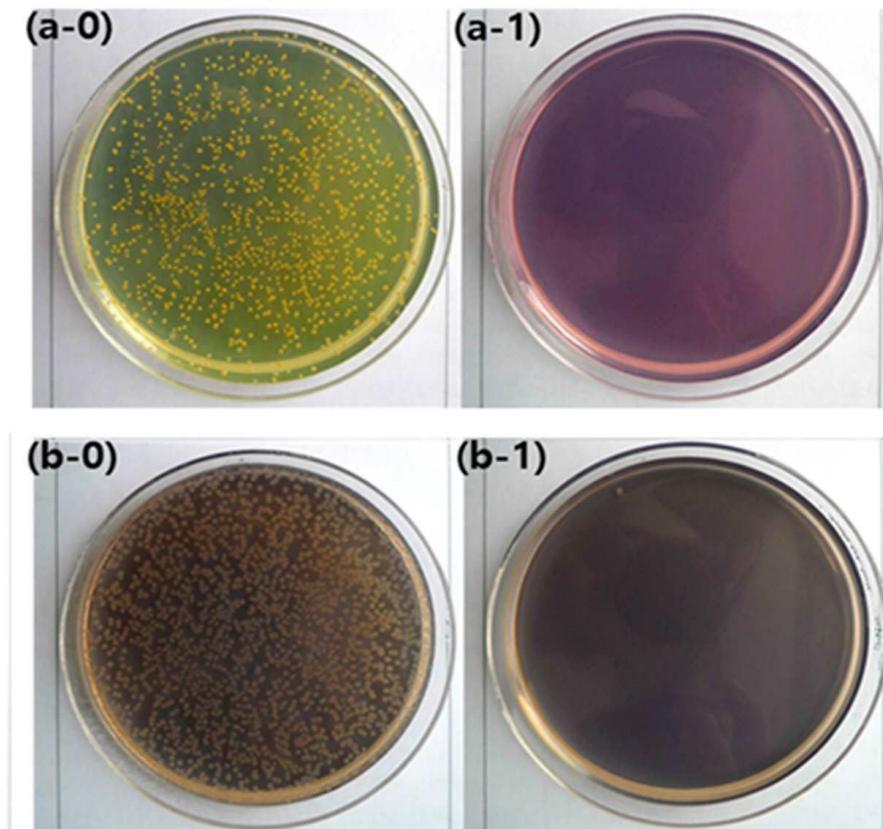
도면3



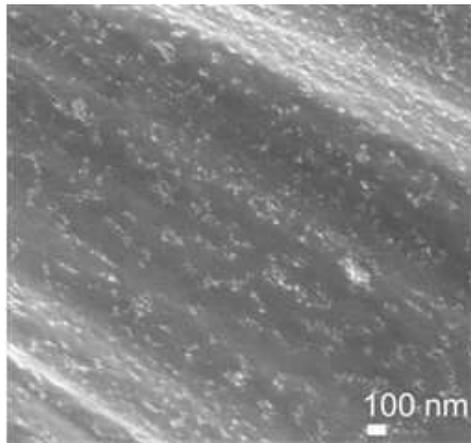
도면4



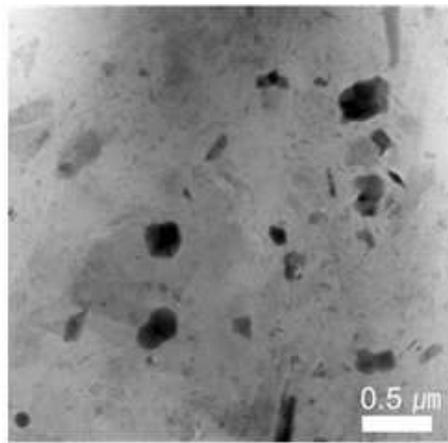
도면5



도면6

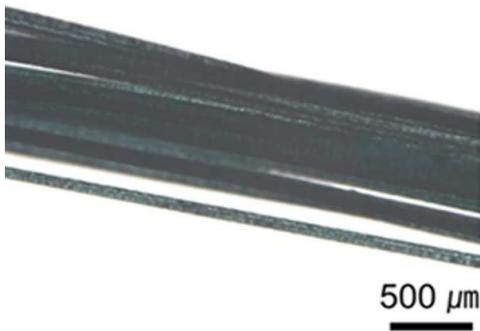


(a)

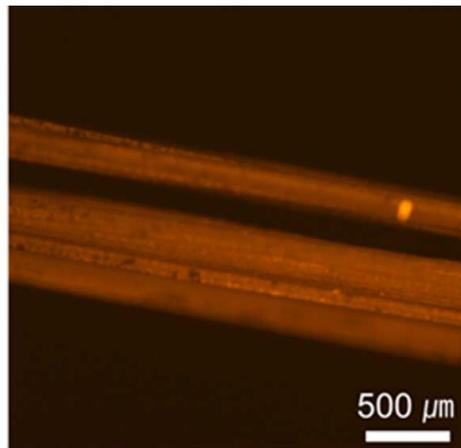


(b)

도면7

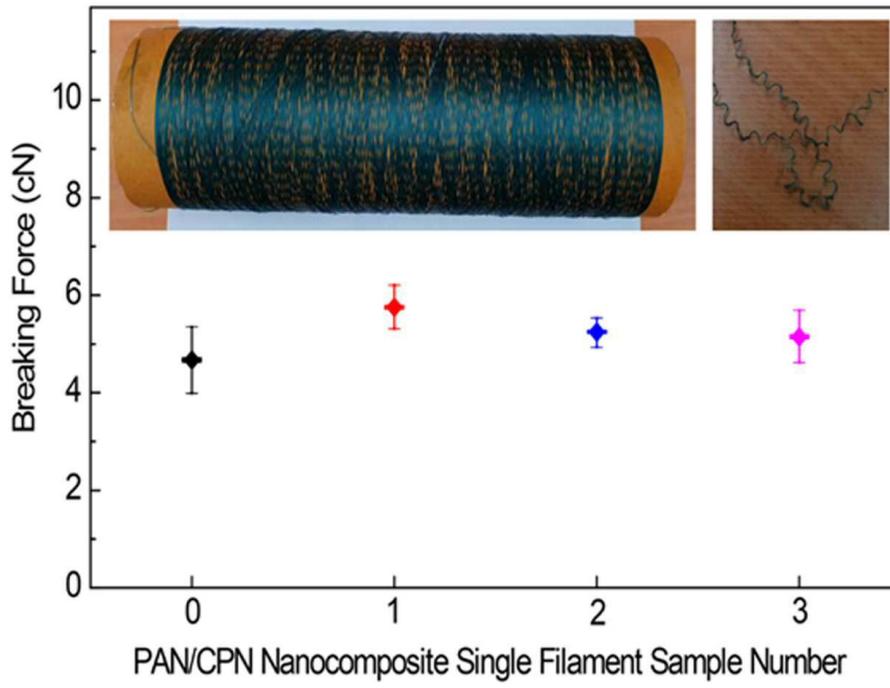


(a)

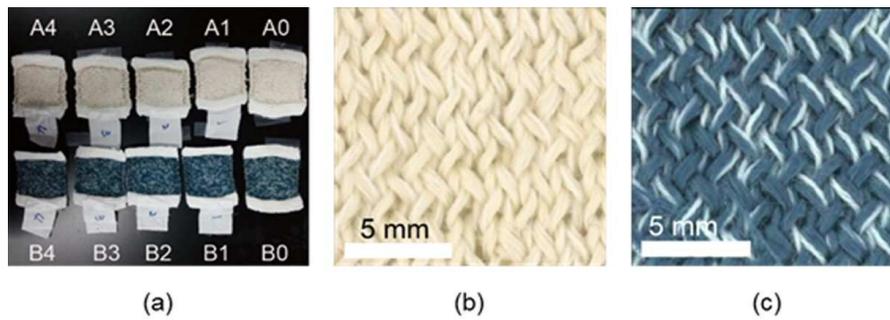


(b)

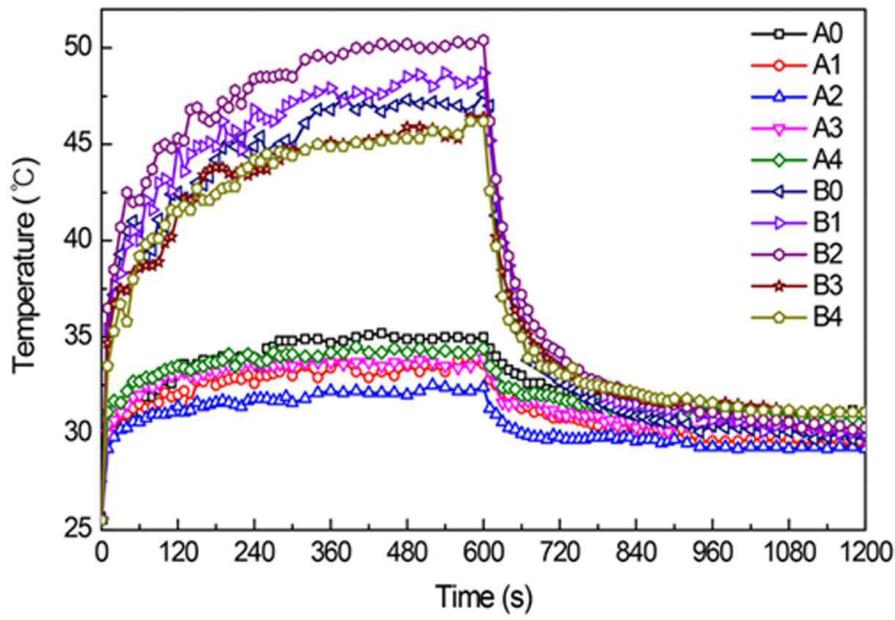
도면8



도면9



도면10



도면11

