

## 자외선 차단 소재 개발을 위한 전기방사 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 제조 및 특성

이경 · 이승신<sup>†</sup>

연세대학교 의류환경학과

### Fabrication and Evaluation of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Fibers for the Development of UV-protective Textile Materials

Kyung Lee · Seungsin Lee<sup>†</sup>

Dept. of Clothing &amp; Textiles, Yonsei University

접수일(2010년 6월 24일), 수정일(2010년 7월 22일), 게재확정일(2010년 8월 3일)

#### Abstract

This study investigates applying TiO<sub>2</sub> (titanium dioxide) nanoparticles to polypropylene nonwoven fabrics via electrospinning for the development of UV-protective materials. To fabricate uniform nanocomposite fibers, three types of TiO<sub>2</sub> nanoparticles were applied: powder, colloid, and TiO<sub>2</sub> coated polymer pellets. TiO<sub>2</sub>/polyurethane (PU) and TiO<sub>2</sub>/poly(vinyl alcohol) (PVA) nanocomposite fibers were electrospun and the morphology was examined using a field-emission scanning electron microscope and a transmission electron microscope. Layered fabric systems with electrospun TiO<sub>2</sub> nanocomposite fiber webs were developed at various concentrations of TiO<sub>2</sub> in a range of the web area density. The effects of TiO<sub>2</sub> concentration and web area density on UV-protective properties were examined. When TiO<sub>2</sub> colloid was added into a PVA polymer solution, uniform nanocomposite fiber webs in which TiO<sub>2</sub> particles were evenly dispersed were produced. Water-soluble PVA nanofiber webs were given a heat treatment to stabilize the electrospun PVA fibrous structure against dissolution in water. TiO<sub>2</sub>/PVA nanocomposite fiber webs with 2wt% TiO<sub>2</sub> and 3.0g/m<sup>2</sup> web area density exhibited an ultraviolet protection factor of greater than 50, indicating excellent UV protection.

**Key words:** Nanocomposite fiber, Electrospinning, Nanoparticle, Titanium dioxide, UV-protection; 복합 나노섬유, 전기방사, 나노입자, 이산화티타늄, 자외선 차단 성능

## I. 서 론

산업구조가 고도화되고 문명이 발달함에 따라, 삶의 질은 크게 향상되었지만 환경오염문제는 더욱 심

각해졌다. 특히, 오존층 파괴의 가속화로 지표에 도달하는 자외선 양이 증가하여, 현대인들은 자신을 둘러싼 환경의 위협에 크게 노출되어 있다. 이에, 인체 건강에 대한 개인들의 관심이 높아졌고, 더불어 건강강력 소재에 대한 기대가 증가하고 있다(조지현, 류덕환, 2000).

주5일 근무제의 실시와 스포츠·레저 문화의 확산으로 기능성 소재에 대한 수요가 증가하면서, 아웃도어 패션시장과 섬유시장에서는 투습방수, 흡한속건,

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: SL158@yonsei.ac.kr

본 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0013511).

항균방취, 자외선 차단 등 다양한 기능성 소재들이 시판되고 있다(정혜경, 2009). 이 중 자외선 차단 기능은, 인체가 자외선에 장시간 노출되면 피부 노화와 피부암이 발생할 수 있기 때문에, 아웃도어 스포츠웨어뿐만 아니라 야외 작업복이나 자외선이 강한 여름에 일상적으로 입는 의복에도 매우 중요하다(성희원 외, 2005).

자외선 차단을 위한 의류 소재는 자외선을 효율적으로 방어하면서, 착용감도 편안하고 안전한 것이어야 한다. 직물의 두께나 밀도를 증가시키으로써 자외선 투과량을 감소시킬 수 있으나, 자외선이 강한 여름에 착용하는 의복은 일반적으로 두께가 얇아 자외선 차단율이 떨어진다(정혜경, 2009). 자외선 차단 소재를 만드는 방법에는 자외선 차단제를 섬유 제조 공정 중 방사원액에 혼입하는 방법과 후가공으로 자외선 흡수제 또는 산란제를 직물 상태에서 섬유 표면에 고착시키는 방법이 있다(김영호 외, 2004). 방사 단계에서 자외선 차단제를 혼입하여 자외선 차단 성능을 부여하는 경우, 내구성 면에서는 우수하나 원사의 제조에 제약이 따른다. 후가공으로 자외선 차단 성능을 부여하는 경우, 직물의 질감이 뻣뻣해지고 감촉이 좋지 않아 착용감이 낮아질 가능성이 있고(정혜경, 2009; Kwon et al., 2002), 사용되는 가공제에 따라서는 피부 자극 등의 문제점을 야기하기도 한다(송명건, 송은영, 2005). 또한 코팅이나 라미네이팅을 통하여 표면에 기능성을 부여한 소재는 사용빈도나 세탁횟수가 늘어날수록 마모에 의해 기능성이 소실될 수 있다. 따라서 현대인의 건강을 지키고 착용감도 우수하며 기능성 소실의 우려가 적은 효과적인 건강·쾌적 소재에 대한 연구가 필요하며, 특히 기존 자외선 차단 소재의 문제점을 개선할 수 있는 새로운 자외선 차단 소재의 개발이 요구된다.

전기방사는 고분자 용액 또는 용융물에 고전압을 가하여 수습에서 수백 나노미터 직경을 가진 섬유를 제조하는 기술로, 전통적인 방사 방법에 비하여 비교적 간단한 공정으로 나노크기의 섬유를 생산할 수 있다. 전기방사된 나노섬유 웹은 매우 작은 기공들을 가지며, 필터나 센서, 보호용 의복 등 다양한 용도로 적용이 가능하다. 전기방사의 장점은, 기능성 나노입자를 고분자 용액 또는 용융물에 첨가하여 전기방사함으로써, 기능성 나노섬유를 단일공정으로 비교적 용이하게 제조할 수 있다는 점이다. Hong et al.(2006)은 은( $Ag^+$ ) 나노입자가 첨가된 나노섬유 웹을 제조하여

항균 성능을 시험한 결과 우수한 항균 성능이 발휘되었다. Lee(2009a)의 연구에서는 산화아연 나노입자를 첨가한 혼합용액으로 전기방사한 나노섬유 웹의 자외선 차단 성능을 측정된 결과, 산화아연의 농도와 웹 밀도가 클수록 우수한 자외선 차단 성능을 가지는 것으로 나타났다. 전기방사된 나노섬유 웹은 넓은 표면적을 가지고 있어, 기능성을 부여했을 때 그 기능성이 더욱 극대화되는 이점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 초경량이며 매우 얇고 유연하다(이승구 외, 2002; Lee, 2009a, 2009b). 따라서 전기방사 나노섬유에 자외선 차단 성능을 부여하면, 얇고 가볍고 유연하며 자외선 차단에도 효과적인 소재를 개발할 수 있을 것으로 사료된다.

이산화티타늄(titanium dioxide,  $TiO_2$ )은 빛을 에너지원으로 산화·환원 반응을 통하여 각종 세균 및 오염물질을 분해시켜주는 물질이다. 광분해 반응 후의 부산물은  $CO_2$ 와  $H_2O$ 로, 폐기하여도 2차 공해가 없는 무독성 물질로서 환경친화적이며, 인체에 무해한 안전한 물질이다.  $TiO_2$ 는 태양에너지 또는 형광 빛에 의해서도 반응이 일어나며, 광분해와 재생의 사이클로 연속적인 기능을 발휘하므로 경제적이다(오상균, 조은영, 2007).  $TiO_2$ 는 대개 페인트의 백색 안료로 사용되며, 인쇄용 잉크, 고무, 식품 첨가제, 화장품에 널리 이용되고 있고 치아 교정용 와이어와 임플란트 등의 치과미용기술에도 사용되고 있다(심은주, 2006; 이성욱 외, 2009).

나노기술의 발달로 과거에 비해 현저히 낮은 비용으로 나노입자가 양산되고 있으며, 특히  $TiO_2$  나노입자는 자외선 차단 기능성 화장품에 널리 적용되고 있다.  $TiO_2$ 는 입사광의 파장에 따라 자외선을 흡수 또는 산란·반사시켜 자외선 차단 성능을 가지며(김영호 외, 2004; 김정진, 2002; 김지영, 2000), 나노 크기가 되면 그 성능이 더욱 증대된다. 그러나 나노입자는 서로 간에 응집하는 특성이 있어 '나노효과'를 반감시키는 경향이 있기 때문에 복합체 섬유나 필름 제조 시, 나노입자의 응집을 막고 균질한 분산 상태를 유지하는 것이 매우 중요하다(오상균, 조은영, 2007; 이성욱 외, 2009). 따라서 나노입자를 봉입한 기능성 섬유 소재를 개발하기 위해서는 나노입자가 균질하게 분산된 복합체 섬유의 제조 조건을 찾는 것이 필요하다.

Polyurethane(PU)은 신축성이 크고 탄성회복이 우수하여 의류 소재에 널리 이용되는 고분자이다. Poly(vinyl alcohol)(PVA)은 수용성 고분자로 기계적 성질이 우수

하여 섬유, 필름, 표면처리제, 코팅 등에 사용되고 있다. PVA는 특히 독성이 없고 생체 적합성을 가지고 있어서 인공장기, 수술용 봉합사 등 의료용 재료로도 다양하게 이용되고 있다(이현우, 2009).

이에 본 연구에서는 전기방사를 이용하여 PU와 PVA에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 봉입한 복합나노섬유를 제조하고 그 특성을 살펴봄으로써, TiO<sub>2</sub> 나노입자를 활용한 새로운 자외선 차단 소재 개발 기술을 모색하고자 한다. 본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다. 첫째, 나노입자가 균일하게 분산된 복합나노섬유를 제조하기 위한, 최적의 TiO<sub>2</sub> 도입 방법과 전기방사 공정 조건을 찾는다. 둘째, TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 TiO<sub>2</sub> 나노입자 농도와 웹 밀도에 따른 자외선 차단 성능을 비교하여 우수한 자외선 차단 성능이 발휘되는 최적 조건을 규명한다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

전기방사를 위한 고분자로 Polyurethane(Pellethan™, Dow Chemical Co., USA)과 Poly(vinyl alcohol>(>99% hydrolyzed, Mw=89,000-98,000, Sigma Aldrich Co., USA)을 사용하였다. PU를 용해시키기 위한 유기용매

로 N,N-dimethylformamide(DMF)(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)를 사용하였고, PVA는 증류수에 용해하였다. TiO<sub>2</sub>는 도입 방법에 따라 세 가지 종류의 TiO<sub>2</sub> 나노입자 제품을 사용하였다. Degussa Co.(Germany)에서 제조한 분말 형태의 TiO<sub>2</sub>(P-25)와 액상 형태의 water-based TiO<sub>2</sub>(W 740X)를 사용하였고, PU 고분자에 직접 코팅하는 방법을 위해 Nanopoly Co.(Korea)에서 생산한 TiO<sub>2</sub>(Nanomix™)를 사용하여 PU 폴리머 펠릿(pellet)에 코팅하였다.

### 2. 복합나노섬유의 제조

#### 1) 전기방사

전기방사 장치는 40cm 거리 내에서 왕복운동하는 수직 전기방사기(NNC-ESP200R2, NanoNC Co., Korea)를 사용하였다. <Fig. 1>은 전기방사 시스템의 개략도이다. 전기방사 장치는 고전압 발생 장치, 용액 공급 펌프, 고분자 용액을 방출하는 방사구와 나노섬유를 받는 콜렉터로 구성되어 있다. 시린지(Syringe)에 고분자 용액을 넣고, 알맞은 직경의 방사구를 장착한 후 고정시킨다. 그리고 용액 공급 장치에 용액 펌프 속도를 입력하여 고분자 용액을 일정량씩 보내주며, 고전압 장치에서 전압을 가하면, 방사구의 끝에 맺힌 용액에 전압이 가해져 나노크기의 섬유가 콜렉터로 방

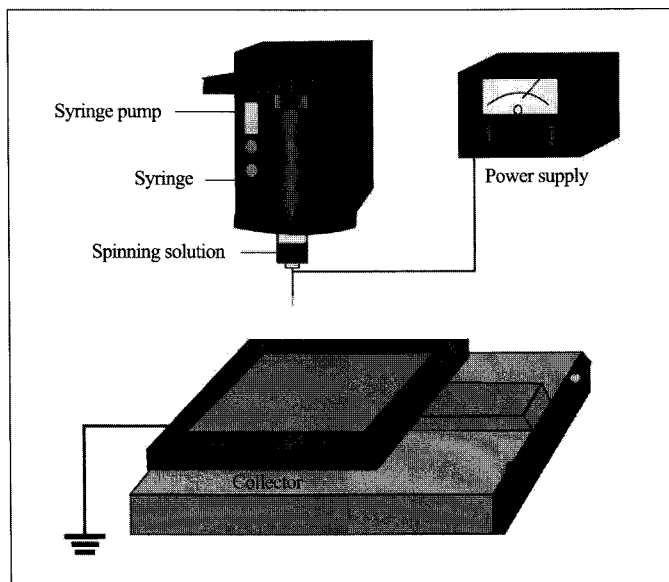


Fig. 1. Schematic diagram of an electrospinning system.

사된다. 나노섬유의 직경 및 형태는 용액 펌프 속도, 방사구 직경, 전압, 방사거리, 폴리머 분자량, 고분자 용액의 농도, 용매의 종류 등의 영향을 받으므로 균일한 나노섬유를 제조하는데 있어 이들 변수의 선택이 매우 중요하다. 나노섬유는 매우 가늘고 약하기 때문에 강도를 보강하기 위하여, 기반 직물 위에 나노섬유 웹이 적층된 형태로 제조하였다. 모든 나노섬유는 100% 폴리프로필렌 부직포 위에 방사되었고, 진공 건조기(OV-11/12, JEIO TECH, Korea)를 사용하여 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

TiO<sub>2</sub> 나노입자를 봉입한 복합나노섬유 제조에 앞서, 순수한 PU와 PVA 고분자 용액에 대해 균일한 나노섬유를 제조하기 위한 용액 조건 및 공정 조건을 찾고자 전기방사를 실시하였다. PU 나노섬유의 최적 공정 조건을 찾기 위해서 PU 용액의 농도는 12~13wt%, 용액 펌프 속도 0.2~0.6ml/hr, 니들 게이지(needle gauge) 23~27gauge(내경 0.20~0.33mm), 전압 10~15kV, 방사 거리 10~15cm의 범위에서 다양한 조건으로 전기방사하였다. PVA 나노섬유의 최적 공정 조건을 찾기 위하여, 선행연구(Wong et al., 2009)를 기초로 PVA 농도 10.8wt%에서 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 23~27gauge(내경 0.20~0.33mm), 전압 18~27kV, 방사거리 10~13cm의 다양한 범위에서 전기방사하였다. 균일한 PU 나노섬유 및 PVA 나노섬유가 제조되는 공정 조건을 확립한 후, TiO<sub>2</sub> 나노입자가 균일하게 분산된 복합나노섬유를 제조하기 위하여 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 혼합용액을 제조하였다.

## 2) TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 제조

TiO<sub>2</sub> 나노입자가 균일하게 분산된 TiO<sub>2</sub>/PU 복합나노섬유를 제조하기 위하여, 나노입자 분말을 고분자 용액에 직접 분산하는 방법, 용매에 균일하게 분산된 콜로이드 상태의 나노입자를 고분자 용액에 분산시키는 방법, 그리고 PU 폴리머 펠릿(pellet)에 나노입자를 코팅하여 유기용매에 용해시키는 방법의 세 가지 TiO<sub>2</sub> 도입 방법을 시도하였다. 먼저 PU를 DMF에 용해시킨 후, 분말 형태의 TiO<sub>2</sub> 1wt%와 액상 형태의 TiO<sub>2</sub> 1~2wt%를 각각 첨가하여 고분자 혼합용액을 제조하였다. 또한 PU 펠릿에 나노입자를 코팅하는 방법을 시도하기 위해 Nano Coating Machine(Nanopoly Co., Ltd, Korea)의 로테이팅 분쇄기 챔버 안에 PU 펠릿을 넣고, 내부 온도 60~80°C, 회전 속도 200~300rpm의 조건에서 Auto Pumping System으로 PU 펠릿에 나노 TiO<sub>2</sub>

를 분사하였다. 코팅 시간은 40분으로, 챔버에서 TiO<sub>2</sub>와 PU를 교반시킨 후 건조하였다. TiO<sub>2</sub> 코팅된 PU 펠릿을 DMF에 용해시켜, TiO<sub>2</sub> 0.02wt%가 첨가된 11~12wt% PU 농도의 방사 용액을 제조하였다. 앞서 PU 용액 방사 시 확립된 최적 공정 조건을 바탕으로 TiO<sub>2</sub>/PU 복합나노섬유의 최적 공정 조건을 찾기 위하여, PU 농도 12~13wt%, 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 25~30gauge(내경 0.15~0.25mm), 전압 10~18kV, 방사 거리 13~15cm의 다양한 조건으로 전기방사하였다.

TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위하여, 나노입자 분말을 고분자 용액에 직접 분산하는 방법과 용매에 균일하게 분산된 콜로이드 상태의 나노입자를 고분자 용액에 분산시키는 방법의 두 가지 TiO<sub>2</sub> 도입 방법을 적용하였다. PVA 수용액에 분말 상태의 TiO<sub>2</sub> 1wt%와 1~2wt%의 액상 TiO<sub>2</sub>를 각각 첨가하여 TiO<sub>2</sub>/PVA 혼합용액을 제조하였다. 앞서 예비실험의 최적 공정 조건을 바탕으로 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 최적 방사 조건을 찾기 위하여, PVA 농도 10.8~11wt%, 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 25~30gauge(내경 0.15~0.25mm), 전압 18kV, 방사 거리 13~15cm의 다양한 조건으로 전기방사하였다.

## 3. PVA 나노섬유의 열처리

수용성 고분자인 PVA의 섬유 형태를 안정화시키기 위하여 열처리를 실시하였다. 선행연구(Hong, 2007)를 바탕으로 155°C에서 3분 동안 PVA 나노섬유 웹을 열처리하였다. 열처리 후의 PVA 나노섬유의 형태 변화를 확인하기 위해, 열처리하지 않은 PVA 나노섬유 웹과 열처리한 나노섬유 웹을 각각 18°C의 물에 1시간 동안 침전시킨 후, 진공 건조기에 24시간 건조하여, 나노섬유의 구조를 주사전자현미경(FE-SEM)(Hitachi Model S 4200, Nissei Sangyo Co. Ltd., Japan)을 통해 관찰하였다. TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유도 같은 방법으로 열처리하여 관찰하였다.

## 4. TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 형태 및 특성 평가

### 1) 복합나노섬유의 형태 및 나노입자 분산

복합나노섬유의 형태와 표면을 확인하기 위해서 Pt/Pd로 스퍼터 코팅한 후, 주사전자현미경(FE-SEM)(Hitachi Model S 4200, Nissei Sangyo Co. Ltd., Japan)을 이용

하여 복합나노섬유의 표면을 분석하였다. 복합나노섬유의 내부에 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 고르게 분산되어 있는지 관찰하기 위하여 에너지 분산형 X-ray 분석기(EDX)가 설치된 투과전자현미경(HR TEM 2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 복합나노섬유의 내부를 관찰하고 입자의 성분을 확인하였다.

2) 자외선 차단 성능

복합나노섬유의 자외선 차단 성능을 분석하고자 American Association of Textile Chemists and Colorists(AATCC) 183-2004에 준하여 자외선 투과율과 차단율을 측정하였다. UV/VIS/NIR spectrophotometer (Perkin-Elmer Lambda 950, PerkinElmer, Inc., USA)를 사용하여, 2nm 간격으로 280~400nm 파장의 범위에서 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 자외선 투과율을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 전기방사 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 제조

전기방사 공정을 통해 나노 사이즈 직경의 균일한 섬유를 제조하기 위해서는 고분자 용액의 농도, 용액

펌프 속도, 방사구의 직경, 전압, 방사 거리와 같은 조건들을 고려하여야 한다. 선행연구(이성욱 외, 2009)에 따르면, 나노입자는 서로 간에 응집하는 특성이 있으므로 나노섬유 내부에 나노입자를 균일하게 분산시키는 것 역시 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 만들기 위해 PU와 PVA 두 종류의 고분자를 이용하여 다양한 TiO<sub>2</sub> 도입 방법을 시도하였다. PU 고분자에는 분말 상태의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하는 방법과 액상 형태의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하는 방법, 그리고 PU 펠릿에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하는 방법의 총 세 가지 도입 방법을 순차적으로 시도하였다. PVA 고분자에는 분말 상태의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하는 방법과 액상 형태의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하는 방법을 적용하였다.

TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유 제조에 앞서, 순수한 PU 나노섬유 제조를 위한 최적의 전기방사 조건을 규명하였는데, 이는 PU의 농도 13wt%, 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 27gauge, 전압 10kV, 방사 거리 15cm였다. <Fig. 2(a)>는 전기방사된 PU 나노섬유 웹을 주사전자현미경으로 촬영한 것으로, 약 400nm 직경의 균일한 PU 나노섬유가 제조되었다.

이상의 예비실험에 기초하여 PU 13wt%에 분말과 액상 형태의 TiO<sub>2</sub>를 각각 1wt%씩 첨가하여 TiO<sub>2</sub>/PU

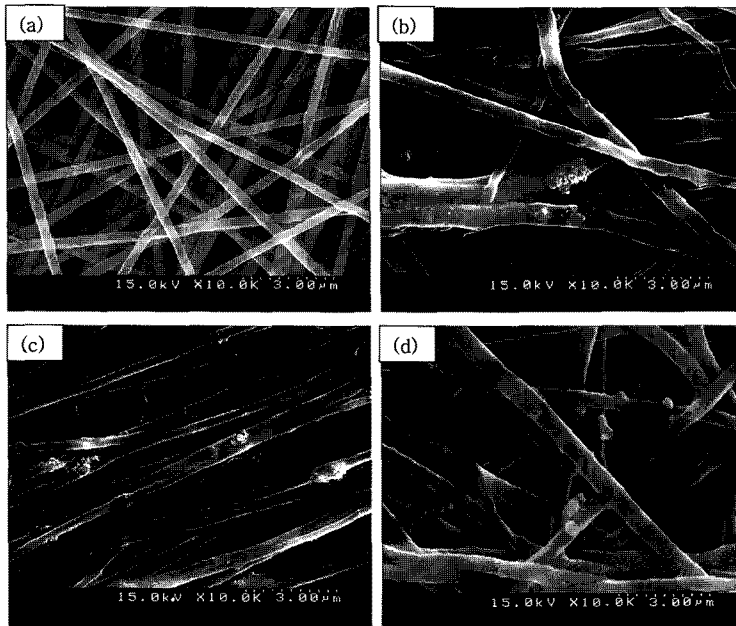


Fig. 2. SEM micrographs of electrospun PU nanofiber web and TiO<sub>2</sub>/PU nanofiber webs: (a) PU 13wt%, (b) TiO<sub>2</sub> 1wt%(powder)/ PU 13wt%, (c) TiO<sub>2</sub> 1wt%(colloid)/ PU 13wt%, (d) TiO<sub>2</sub> 0.02 wt%(coated)/ PU 12wt%.

Table 1. Form of TiO<sub>2</sub> added and concentration of PU and TiO<sub>2</sub>/PU spinning solutions

	Form of TiO <sub>2</sub> added	Concentration of PU and TiO <sub>2</sub> /PU spinning solutions
(a)	-	PU 13wt%
(b)	Powder	TiO <sub>2</sub> 1wt%/ PU 13wt%
(c)	Colloid	TiO <sub>2</sub> 1wt%/ PU 13wt%
(d)	TiO <sub>2</sub> coated PU pellets	TiO <sub>2</sub> 0.02wt%/ PU 12wt%

복합나노섬유를 제조하였다. TiO<sub>2</sub>/PU 복합나노섬유 제조를 위한 최적의 공정 조건은 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 25gauge, 전압 15kV, 방사거리 15cm였다. TiO<sub>2</sub> 코팅된 PU 펠릿은 TiO<sub>2</sub> 0.02wt%/ PU 12wt%의 농도로 혼합용액을 제조하여 전기방사 하였고, 이 때 최적의 공정 조건은 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 30gauge, 전압 18kV, 방사거리 13cm였다. <Table 1>은 PU 방사 용액에의 TiO<sub>2</sub> 도입 방법 및 TiO<sub>2</sub>와 PU의 농도를 나타낸 표이고, <Fig. 2(b)>~<Fig. 2(d)>는 전기방사 TiO<sub>2</sub>/PU 복합나노섬유 웹을 나타낸다.

<Fig. 2(b)>는 PU 13wt%와 분말 형태의 TiO<sub>2</sub> 1wt% 혼합 용액을 전기방사하여 얻어진 나노섬유 웹의 표면으로, 섬유의 직경이 균일하지 않고 섬유의 표면에 TiO<sub>2</sub> 입자가 응집된 것을 확인할 수 있다. <Fig. 2(c)>는 콜로이드 상태의 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가하여 얻은 나노섬유 웹의 표면으로, <Fig. 2(b)>에서 보여진 TiO<sub>2</sub> 나노입자 응집 문제를 최소화하기 위하여 콜로이드 상태의 TiO<sub>2</sub>를 사용하였음에도 불구하고, 입자들의 응집 크기는 어느 정도 줄었으나 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 응집된 형태는 여전히 관찰되었다. 본 실험에서 사용된 콜로이드 형태의 TiO<sub>2</sub>는 증류수에 균일하게 분산된 형태로, 유기용매 DMF/PU 고분자 용액에 첨가 시, 분산이 다소 어려웠을 것으로 사료된다. TiO<sub>2</sub> 도입의 세 번째 방법으로, PU 펠릿에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 직접 코팅하여 유기용매에 용해시키는 방법을 시도하였다(Fig. 2(d)). <Fig. 2(d)>를 관찰한 결과, 복합나노섬유의 직경은 약 500~600nm로 균일한 편이라고 할 수 있으나, 역시 TiO<sub>2</sub> 입자가 섬유의 표면에 응집되어 있다.

본 실험에 사용되는 콜로이드 형태의 TiO<sub>2</sub>가 증류수에 분산된 것임을 고려하여 수용성 고분자인 PVA를 사용하여 전기방사를 실시하였다. TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유 제조에 앞서, 순수한 PVA 나노섬유 제조를 위한 최적의 공정 조건은 PVA의 농도 10.8wt%, 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 24gauge, 전압 18kV, 방사거리 10cm였다. <Fig. 3(a)>는 전기방사된 PVA 나노섬유 웹을 관찰한 것으로, 섬유의 직경은 약 100~200nm이

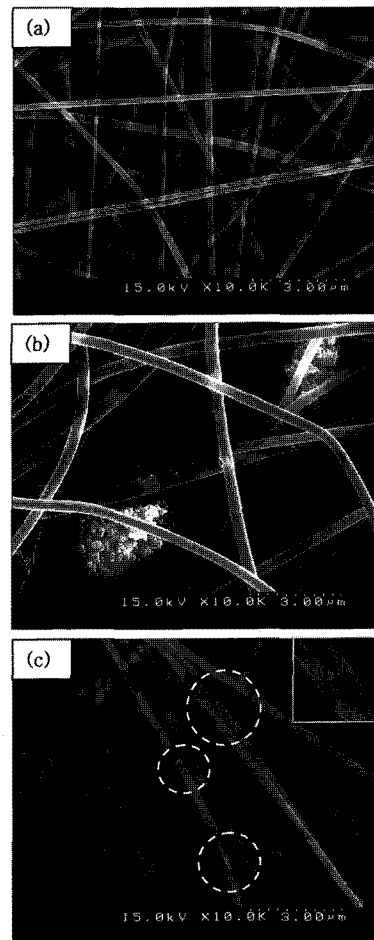


Fig. 3. SEM micrographs of electrospun PVA nanofiber web and TiO<sub>2</sub>/PVA nanofiber webs: (a) PVA 10.8wt%, (b) TiO<sub>2</sub> 1wt%(powder)/ PVA 11wt%, (c) TiO<sub>2</sub> 1wt%(colloid)/ PVA 11 wt%.

며 매끈하고 균일한 섬유가 얻어졌다.

예비실험을 바탕으로 PVA 농도 11wt%에 분말과 액상 형태의 TiO<sub>2</sub>를 각각 1wt%씩 첨가하여 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유를 제조하였으며, 최적의 공정 조건은 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 30gauge, 전압 18kV,

**Table 2. Form of TiO<sub>2</sub> added and concentration of PVA and TiO<sub>2</sub>/PVA spinning solutions**

	Form of TiO <sub>2</sub> added	Concentration of PVA and TiO <sub>2</sub> /PVA spinning solutions
(a)	-	PVA 10.8wt%
(b)	Powder	TiO <sub>2</sub> 1wt%/ PVA 11wt%
(c)	Colloid	TiO <sub>2</sub> 1wt%/ PVA 11wt%

방사 거리 13cm로 나타났다. <Table 2>는 PVA 방사 용액에의 TiO<sub>2</sub> 도입 방법 및 TiO<sub>2</sub>와 PVA의 농도를 나타낸 표이다.

<Fig. 3(b)>-<Fig. 3(c)>는 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. <Fig. 3(b)>는 PVA 11wt%와 분말 형태의 TiO<sub>2</sub> 1wt% 혼합 용액으로 전기방사하여 얻어진 나노섬유 웹의 표면이다. 분말 형태의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우, 섬유 직경이 약 300~400nm로 순수한 PVA만 전기방사한 경우인 <Fig. 3(a)>보다 섬유 직경이 증가하였으며 TiO<sub>2</sub> 입자들이 섬유의 표면에 심하게 응집되어 있다. <Fig. 3(c)>는 콜로이드 상태의 TiO<sub>2</sub>를 PVA에 첨가하여 얻은 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유 웹으로, 약 200~300nm 직경의 비교적 균일한 나노섬유가 만들어졌으며, TiO<sub>2</sub> 입자들이 응집되지 않고 섬유 표면에 매우 작은 크기로 분산되어 있다.

따라서 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유 제조 시 본 연구에서 실시한 세 가지 방법 중, TiO<sub>2</sub> 나노입자 분산을 위한 최적의 TiO<sub>2</sub> 도입 방법은 콜로이드 상태의 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가하는 방법임을 알 수 있으며, 수용성 고분자인 PVA가 PU보다 이에 적합한 고분자인 것으로 나타났다. TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 이상적인 전기방사 조건은 PVA 농도 11wt%, 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 30gauge, 전압 18kV, 방사 거리는 13cm였다.

## 2. PVA 나노섬유의 열처리에 따른 안정화

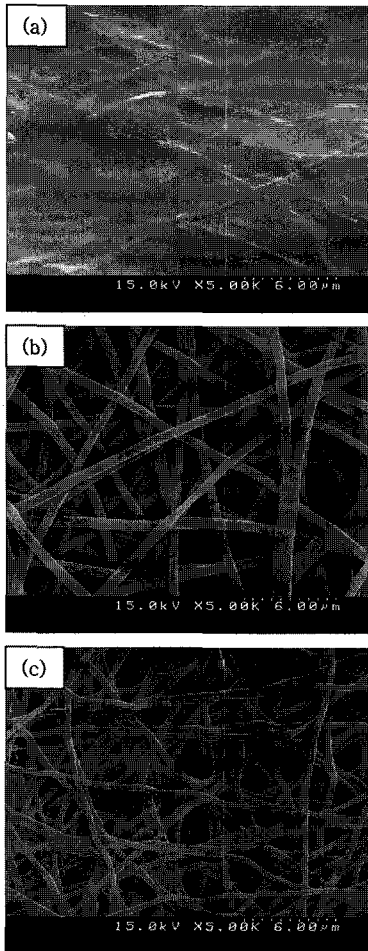
PVA는 독성이 없고 생체 적합성이 높은 수용성 고분자로, 방사 용액 제조를 위해 유기용매를 사용하지 않아도 되는 친환경 고분자이다. 그러나 전기방사된 PVA 나노섬유 웹은 수분이 함유된 환경에서, 나노섬유의 형태가 변형되므로(박제기 외, 2009; Hong, 2007), 의류 소재에 활용하기 위해서는 습한 환경에서도 나노섬유의 형태를 유지할 수 있도록 웹을 안정화시키는 것이 필수적이다. PVA 나노섬유 웹을 안정화시키는 방법으로는 아세트알데히드나 포름알데히드 등의

다양한 물질과 화학적으로 가교결합시키는 방법과 열처리하는 방법 등이 있다. 열처리하는 PVA 섬유 구조를 안정화시키는 우수한 방법으로 밝혀졌으며, 결정화도를 높여 내열수성을 증가시키는 것으로 알려져 있다(박제기 외, 2009; Hong, 2007). 또한 화학적 가교결합은 유독성 물질인 포름알데히드와 아세트알데히드를 사용하는데 반해, 열처리 방법은 인체와 환경에 무해하다. 그러므로 본 연구에서는 안전하고 인체에 무해한 열처리 방법을 통하여 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 안정화 가능성을 살펴보았다.

<Fig. 4>는 열처리하지 않은 PVA 나노섬유 웹과 열처리한 PVA 나노섬유 웹을 각각 물에 침전시킨 후의 나노섬유 웹 형태를 보여준다. <Fig. 4(a)>는 열처리를 하지 않은 PVA 나노섬유 웹을 18°C의 물에 한 시간 동안 침전시킨 후 건조하여 섬유 표면을 관찰한 것이다. 열처리를 하지 않은 PVA 나노섬유 <Fig. 4(a)>는 섬유의 형태를 알아볼 수 없게 변형되었음을 알 수 있다. <Fig. 4(b)>는 <Fig. 4(a)>와 동일한 시료를 155°C에서 3분 동안 열처리를 한 후 물에 침전시킨 후의 섬유 형태를 보여준다. 열처리를 한 시료 <Fig. 4(b)>의 경우에는 나노섬유의 형태가 변형되지 않고 안정화되었음을 확인할 수 있다. <Fig. 4(c)>는 열처리한 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 수분에 의한 형태 변화를 관찰한 것이다. 열처리하지 않은 시료 <Fig. 4(a)>와는 달리 섬유의 구조가 변형되지 않은 것을 확인할 수 있다. 따라서 PVA 나노섬유 웹을 안정화시켜 섬유의 형태를 고정하는 것에 열처리 방법이 효과적임을 알 수 있다.

## 3. TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 형태 및 TiO<sub>2</sub> 입자의 분산

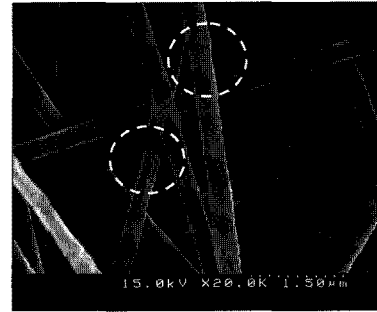
앞서 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 제조하기 위한 최적의 TiO<sub>2</sub> 도입 방법과 전기방사 공정 조건을 확립하였다. 본 연구에서는, TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유 제조 시 수용성 고분자인 PVA가 PU보다 본 실험에 적합한 고분자인 것으로 나타났으며, TiO<sub>2</sub> 도입 방법의 세 가지 중, 콜로



**Fig. 4.** Surface views of electrospun PVA and  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  nanofiber webs after immersed in water at  $18^\circ\text{C}$  for 1h: (a) PVA nanofiber web without heat treatment, (b) PVA nanofiber web after heat treatment at  $155^\circ\text{C}$  for 3min, (c)  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  nanofiber web after heat treatment at  $155^\circ\text{C}$  for 3min.

이드 상태의  $\text{TiO}_2$  나노입자를 첨가하는 방법이 가장 이상적인 것으로 나타났다. 앞서 확립된 최적 공정 조건으로, PVA 11wt%에 콜로이드 상태의  $\text{TiO}_2$  1~2wt%를 각각 첨가하여  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  복합나노섬유를 제조하였다.

<Fig. 5>는  $\text{TiO}_2$  2wt%가 첨가된  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  복합나노섬유의 표면을 주사전자현미경을 통하여 관찰한 것이다.  $\text{TiO}_2$  2wt%/PVA 11wt% 복합나노섬유의 직경은 약 200~300nm로, 균일한 나노섬유가 제조되었음을 확인할 수 있으며, 표면에  $\text{TiO}_2$  입자가 응집없이 고르



**Fig. 5.** SEM image of electrospun  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  nanocomposite fiber web:  $\text{TiO}_2$  2wt%(colloid)/PVA 11wt%.

게 분산되어 있다.

<Fig. 6>은  $\text{TiO}_2$  1wt%/PVA 11wt% 복합나노섬유의 내부를 투과전자현미경(TEM)을 통해 관찰한 것과 에너지 분산형 X-ray 분석기(EDX)의 스펙트럼을 통해 복합나노섬유의 성분을 분석한 결과이다. <Fig. 6(a)>를 통해서 나노입자가  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  복합나노섬유의 표면뿐 아니라, 내부에도 분산되어 있음을 알 수 있다. 또한 <Fig. 6(b)>의 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, 나노섬유 내부에  $\text{TiO}_2$ 의 원소 성분인 Ti가 존재하며, 따라서  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  복합나노섬유의 표면과 내부에서 관찰된 입자가  $\text{TiO}_2$ 임이 확인되었다.

#### 4. $\text{TiO}_2$ 복합나노섬유의 자외선 차단 성능

자외선은 파장에 따라 UV-A(315~400nm), UV-B(280~315nm), UV-C(200~280nm)로 나눌 수 있으며, 이 중 UV-C는 오존층에 의해 대부분 차단되므로 실제로 일광에 포함되어 있는 자외선은 주로 UV-A와 UV-B이다. UV-B는 홍반, 색소 침착, 피부 주름 및 피부암을 유발할 수 있으며, UV-A는 피부 깊숙이 침투하여 탄력 감소, 모세혈관의 확장 및 파괴로 피부의 기저층을 와해시키며, 피부암을 일으킬 가능성이 있다(송명건, 송은영, 2005).

UPF(ultraviolet protection factor)는 UV-B 차단 값만을 측정하는 SPF(sun protection factor)와는 다르게, UV-A, UV-B에 대한 차단율을 모두 측정하는 것으로 UPF 수치는 UVR(280~400nm, ultraviolet radiation)에 대한 직물의 차단 성능을 나타낸다(정해경, 2009; Standards Australia/Standards New Zealand, 1996). UPF 수치는 AATCC 측정 방법의 <Eq. 1>에 따라 계산된다.



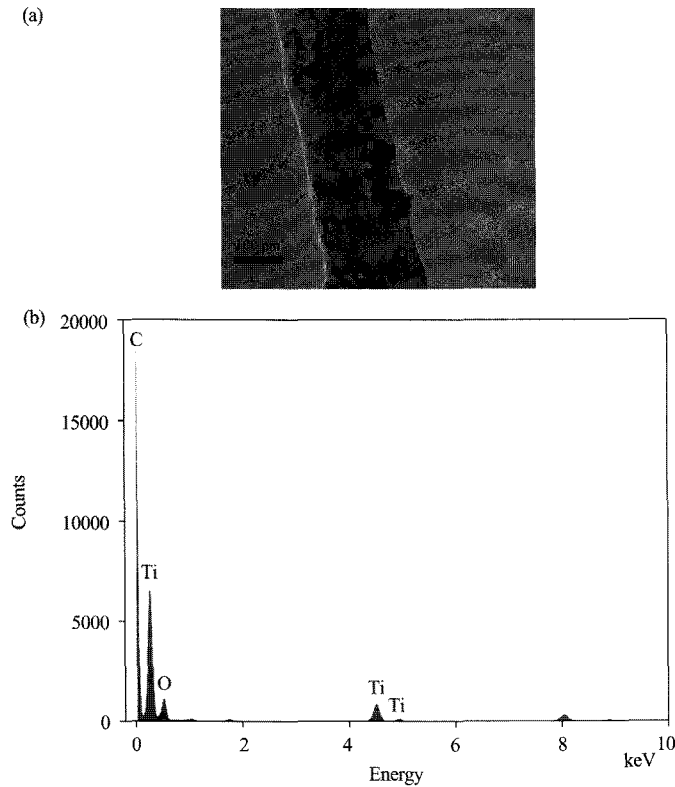


Fig. 6. (a) TEM image of electrospun TiO<sub>2</sub>/PVA nanocomposite fiber (b) EDX spectrum of electrospun TiO<sub>2</sub>/PVA nanocomposite fiber.

$$UPF = \frac{\sum_{280\text{ nm}}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta\lambda}{\sum_{280\text{ nm}}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta\lambda} \quad \text{<Eq. 1>}$$

<Eq. 1>에서  $E_{\lambda}$ 는 흥반계수,  $S_{\lambda}$ 는 태양광 에너지,  $T_{\lambda}$ 는 평균 자외선 투과율(%), 그리고  $\Delta\lambda$ 는 측정된 파장 간격(nm)을 나타낸다. Standards Australia/Standards New Zealand(SA/SNZ, 1996)의 UPF 분류 시스템 <Table 3>에 따르면, 직물의 UVR 차단율이 97.5% 이상이면 UPF 범위는 40~50 그리고 50+로 나타내며 UVR 차단 카테고리리는 ‘Excellent protection’에 해당된다. UVR

차단율이 96~97.4%이면 UPF 범위는 25~39 사이로 ‘Very good protection’ 카테고리에 속하며, 차단율이 93.3~95.9%이면 UPF 범위는 15~24로 나타내고 ‘Good protection’의 카테고리에 해당된다(Table 3).

본 연구에서는 효과적인 자외선 차단 성능을 발휘하는 TiO<sub>2</sub> 나노입자 농도와 웹 밀도의 최적 조건을 찾기 위해, TiO<sub>2</sub> 첨가 농도와 웹 밀도를 다르게 하여 네 종류의 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유를 제조하고 자외선 차단 성능을 비교하였다. <Fig. 7>은 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유와 통제시료의 자외선 투과 스펙트라이다. 통제시료(T0)는 UV-A와 UV-B 영역에서 모두 약 70%의 자

Table 3. UPF classification system

Effective UVR Blocking, %	UPF Range	UVR Protection Category
93.3 to 95.9	15 to 24	Good protection
96 to 97.4	25 to 39	Very good protection
97.5≤	40 to 50, 50+	Excellent protection

From SA/SNZ. (1996). p. 5.

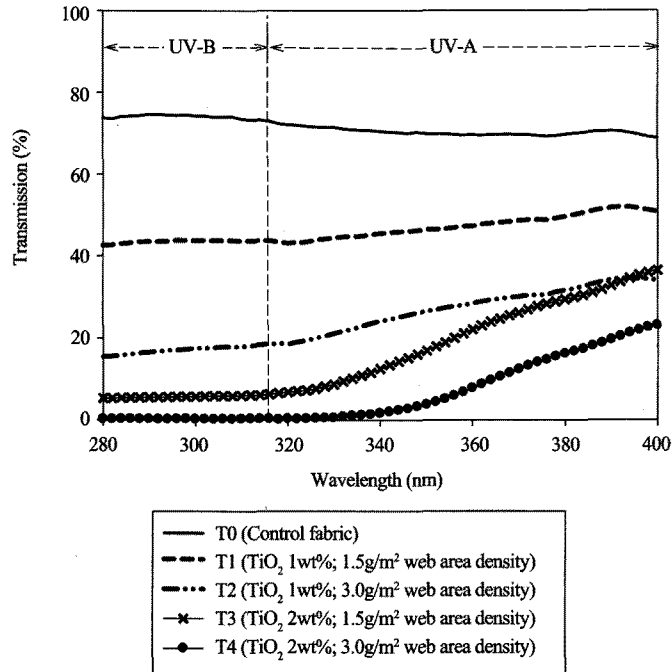


Fig. 7. Ultraviolet transmission spectra of layered fabric systems with  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  nanocomposite fiber web and control fabric.

외선 투과율을 나타내는 반면, 매우 얇은  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  복합나노섬유 웹에 의해 자외선 투과율이 UV-A와 UV-B 영역에서 모두 현저히 줄어든 것을 볼 수 있다(Fig. 7).  $\text{TiO}_2$ 는 입사광의 파장에 따라 흡수 또는 반사효과로 자외선을 차단시키는데, 360~370nm의 파장보다 장파장의 빛은 대부분 반사시키고 이들 파장보다 단파장의 빛은 흡수함으로써 자외선 투과율을 감소시킨다(김영호 외, 2004; 김정진, 2002; 김지영, 2000).

<Table 4>는  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  복합나노섬유와 통제시료의 UV-A와 UV-B 영역에서의 자외선 차단율과 UPF를 나타낸 표이다. 농도가 2wt%인 시료(T3, T4)의 경우,  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 1wt%인 시료(T1, T2)보다 자외선 차단율이 높게 나타났으며, 동일  $\text{TiO}_2$  농도에서 웹 밀도가  $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 인 시료(T2, T4)가 웹 밀도가  $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 인 시료(T1, T3)보다 더 높은 자외선 차단율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 통제시료(T0)는 UPF가 1이므로, UPF 분류 시스템(SA/SNZ, 1996) <Table 3>에 따르면 자외선 차단 성능이 없는 것으로 나타났으며,  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 1wt%인 시료(T1, T2)는 UPF 수치가 각각 2와 5로 나타났다.  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 2wt%이고 웹 밀도가  $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 인 시료(T3)는 UV-A에 대한 차단율은 77.8%,

UV-B에 대한 차단율은 93.1%로,  $\text{TiO}_2$ 가 1wt% 첨가된 시료(T1, T2)에 비하여 자외선 차단율이 증가하였지만 UPF 수치는 13으로 나타났다.  $\text{TiO}_2$  농도 2wt% 그리고 웹 밀도가  $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 인 시료(T4)는 UV-A에 대해서는 91.2%, UV-B에 대해서는 99.7%의 자외선을 차단하여 'Excellent protection' 카테고리에 속하는 50+의 UPF를 나타내었다. 이에, 효과적인 자외선 차단 성능을 발휘하는  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  복합나노섬유의 최적 조건은  $\text{TiO}_2$  농도 2wt%, 웹 밀도  $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 로 확인되었다. 이에  $\text{TiO}_2$  입자 농도와 웹 밀도 모두 자외선 차단 성능에 영향을 미치는 것을 알 수 있으며,  $\text{TiO}_2$  나노입자가 봉입된 PVA 나노섬유가 자외선 차단 기능성 소재로 활용 가능성을 시사한다.

전기방사한 나노섬유 웹 처리 소재의 태를 분석한 연구(윤보람, 이승신, 2010)에서는 나노섬유 웹 처리 소재가 기존 코팅이나 라미네이팅 소재에 비해 뽀뽀함이 덜하며 유연하고 부드러운 것으로 나타났으며, 대량생산된 나노섬유 라미네이팅 소재의 세탁내구성을 측정 한 연구(Lee et al., 2009)에서는 반복세탁 후에도 나노섬유의 기계적 성질이 유지되는 것으로 보고되었다. 이들 선행연구에 비추어 볼 때,  $\text{TiO}_2$  나노

**Table 4. Blocking percentages for UV-A and UV-B radiation, and UPF values of TiO<sub>2</sub>/PVA nanocomposite fibers and control fabric**

Sample code	TiO <sub>2</sub> concentration (wt%)	Web area density (g/m <sup>2</sup> )	UV-A <sup>a</sup> (%)	UV-B <sup>b</sup> (%)	UPF <sup>c</sup>
T0	0	0	32.1	28.3	1
T1	1	1.5	52.7	56.6	2
T2		3.0	72.7	82.9	5
T3	2	1.5	77.8	93.1	13
T4		3.0	91.2	99.7	50+

UV-A<sup>a</sup> (percent blocking for UV-A).

UV-B<sup>b</sup> (percent blocking for UV-B).

UPF<sup>c</sup> (Ultraviolet Protection Factor).

입자를 봉입하여 자외선 차단 성능을 부여한 복합나노섬유 웹은 기능적 성능 및 의류로서의 감성적 성능을 함께 충족시킬 수 있을 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

본 연구는 전기방사 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 제조하고 그 특성을 살펴봄으로써 새로운 자외선 차단 소재 개발을 위한 기초 자료를 제시하고자 하였다. 이를 위해, TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 제조하기 위한 최적의 TiO<sub>2</sub> 도입 방법을 찾고 이상적인 전기방사 조건을 확립하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유의 자외선 차단 성능 발휘를 위한 최적 조건을 알아보았다.

1. TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유를 제조 시, TiO<sub>2</sub> 나노입자의 분산을 위하여 다양한 TiO<sub>2</sub> 도입 방법을 시도한 결과, 본 연구에서 실시한 방법 중, 수용성 고분자인 PVA에 콜로이드 상태의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하는 방법이 가장 적합한 것으로 나타났다.

2. TiO<sub>2</sub> 복합나노섬유 제조를 위한 최적 공정 조건은 PVA의 농도 11wt%, 용액 펌프 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 30gauge, 전압 18kV, 방사 거리는 13cm로 나타났다. 습한 환경에서 PVA 섬유의 형태 변형이 일어나지 않도록 열처리 방법으로 나노섬유의 형태를 안정화하였다.

3. TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 TiO<sub>2</sub> 농도(1wt%, 2wt%) 및 웹 밀도(1.5g/m<sup>2</sup>, 3.0g/m<sup>2</sup>)를 다르게 하여 자외선 차단 성능을 측정 한 결과, TiO<sub>2</sub> 농도 1wt%보다 2wt%가, 웹 밀도 1.5g/m<sup>2</sup>보다 3.0g/m<sup>2</sup>가 자외선 차단 성능이 더 우수하였다. TiO<sub>2</sub>의 농도가 2wt% 이고, 웹 밀도가 3.0g/m<sup>2</sup> 일 때, UV-A와 UV-B 영역에 대해 각각 91.2%, 99.7%의 자외선을 차단하였고, UPF 수치는

50+의 값으로 우수한 자외선 차단 성능을 나타냈다.

본 연구의 결과는, TiO<sub>2</sub>가 봉입된 PVA 나노섬유가 매우 얇고 가벼우며 뛰어난 자외선 차단 성능을 발휘한다는 점에서, 기존 자외선 차단 소재의 단점을 보완할 수 있는 새로운 자외선 차단 소재로 활용될 수 있음을 시사한다. 본 연구에서 사용한 TiO<sub>2</sub>는 빛을 에너지원으로 하여, 자외선 차단 성능뿐 아니라, 항균 성능, 대기오염물질 및 유해 악취가스 분해 성능, 자정 기능 등의 다양한 기능성을 가진 광촉매 물질이다. 후속연구를 통하여, 전기방사 TiO<sub>2</sub>/PVA 복합나노섬유의 다양한 기능성이 모두 발휘될 수 있는 최적의 조건을 찾는다면 단일 기능성 소재뿐 아니라, 복합기능성 소재 개발에 많은 도움이 될 것이다.

#### 참고문헌

김영호, 류동일, 민병길, 박원호, 신윤숙, 오경화, 이미석. (2004). *기능성 섬유가공*. 서울: 교문사.

김정진. (2002). *TiO<sub>2</sub>/PEG 처리에 따른 면직물의 특성 및 기능성에 관한 연구*. 부산대학교 대학원 석사학위 논문.

김지영. (2000). *TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/FeO 화합물의 제조 및 자외선 차단 특성*. 서강대학교 대학원 석사학위 논문.

박제기, 김동환, 정용식, 김찬철. (2009). PVA/폴라겐 블렌드 섬유의 열적 및 기계적 특성. *한국섬유공학회지*, 46(4), 193-199.

성희원, 전양진, 박혜선. (2005). 자외선 차단 의복에 대한 소비자 조사-아웃도어 스포츠 웨어를 중심으로-. *한국의류학회지*, 29(8), 1136-1145.

송명건, 송은영. (2005). 녹차 염색포의 자외선 차단 효과 연구. *한국의류학회지*, 29(6), 745-752.

심은주. (2006). *교정용 와이어에 코팅된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 항균 효과에 관한 연구*. 전남대학교 대학원 박사학위 논문.

오상균, 조은영. (2007). 무기광촉매 수용액의 실내 오염물

- 질 분해 성능 및 수질정화 성능 평가. *대한건축학회지연합회논문집*, 9(3), 271-278.
- 윤보람, 이승신. (2010). 전기방사한 나노섬유 웹 처리 소재와 상용 투습방수 소재의 역학적 특성 비교. *한국감성과학회지*, 13(2), 391-402.
- 이성욱, 이태상, 리강, 원방방, 황택성, 이승구. (2009). N-doped TiO<sub>2</sub>/PAN 복합나노섬유의 제조와 광촉매 특성. *한국섬유공학회지*, 46(6), 311-318.
- 이승구, 최성신, 주창환. (2002). 전기방사 조건에 따른 Poly(etherimide) 나노섬유의 형성. *한국섬유공학회지*, 39(1), 1-13.
- 이현우. (2009). *PVA/키토산/MMT 나노부직포의 제조*. 경북대학교 대학원 석사학위 논문.
- 정혜경. (2009). 키토산과 녹차추출물을 이용한 인체친화적 자외선 차단 셀룰로오스 섬유 개발-키토산 매염과 녹차추출물 매염의 효과를 중심으로-. *한국의류학회지*, 33(5), 817-826.
- 조지현, 류덕환. (2000). 성인남녀의 투습방수 소재 스포츠웨어의 소재별 착용감에 관한 연구. *한국생활과학회지*, 9(1), 47-61.
- 조진원, 손태원, 이광순, 강병열, 임학상. (2004). 키토산/실리컨 유연제 혼합용액으로 처리한 면직물 기능성 향상. *한국섬유공학회지*, 41(4), 270-277.
- Hong, K. H. (2007). Preparation and properties of electrospun poly (vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings. *Polymer Engineering and Science*, 47(1), 43-49.
- Hong, K. H., Park, J. L., Sul, I. H., Youk, J. H., & Kang, T. J. (2006). Preparation of antimicrobial poly (vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44(17), 2468-2474.
- Kwon, Y., Kang, M., & Cho, H. (2002). Effect of UV-absorber treatment on the mechanical properties of cotton fabrics. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 26(12), 1701-1708.
- Lee, S. (2009a). Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers. *Fibers and Polymers*, 10(3), 295-301.
- Lee, S. (2009b). Multifunctionality of layered fabric systems based on electrospun polyurethane/zinc oxide nanocomposite fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(6), 3652-3658.
- Lee, S., Kimura, D., Yokoyama, A., Lee, K., Park, J. C., & Kim, I. (2009). The effects of laundering on the mechanical properties of mass-produced nanofiber web for use in wear. *Textile Research Journal*, 79(12), 1085-1090.
- Standards Australia/Standards New Zealand. (1996). *Australian/New Zealand Standard, Sun protective clothing - evaluation and classification (AS/NZS 4399:1996)*. Homebush, Australia: Standards Australia.
- Wong, K. K. H., Hutter, J. L., Jinke-Allmang, M., & Wan, W. (2009). Physical properties of ion beam treated electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers. *European Polymer Journal*, 45(5), 1349-1358.