

압출성형기를 이용한 나노복합재 필름의 특성 분석

Characteristics Analysis of Nano-composites Films Using Extruder

*Corresponding author

Jeong-Hyun Yeum
jhyeum@knu.ac.kr

권일준, 박성민¹, 유성훈, 염정현*

경북대학교 기능물질공학과, ¹다이텍연구원

Il-Jun Kwon, Sung-Min Park¹, Sung-Hun Yoo and Jeong-Hyun Yeum*

Department of Advanced Organic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

Received_May 27, 2016

Revised_June 14, 2016

Accepted_June 21, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-2/2016-6/101-108

©2016 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract Polypropylene(PP)/multiwalled carbon nanotubes(MWCNT) nanocomposites films and PP/poly(vinyl alcohol)/CNT nanocomposites films were prepared through melt mixing method by the extruder. The PP/CNT nanocomposites films, which contain CNT of a variable content, were prepared for the first time and research on a appropriate content of the CNT on the PP/CNT nanocomposites films was conducted. The effects of take-up speed of the extruder on the mechanical and chemical properties of the PP/CNT and PP/PVA/CNT nanocomposites film were studied. Field emission scanning electron microscope(FE-SEM) was used to examine the surface morphology and the DSC measurement and tensile test were conducted. It was found that the properties decreased when take-up speed was increased.

Keywords polypropylene, multiwalled carbon nanotube, melt mixing method, extruder, nanocomposites films

1. 서 론

범용성 고분자인 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 플라스틱과 섬유로 사용할 수 있고, 그 사용 용도가 매우 많은 고분자이다. 폴리프로필렌은 폴리에틸렌과 같이 대단히 성형성이 좋은 재료이며 강력한 특성 때문에 열가소성 고분자를 매트릭스 수지로 사용한 복합재료 개발이 활발하게 진행 중이다. 열가소성 고분자 복합재료는 기본적으로 기존 열경화성 고분자 복합재료 대체가 가능하다. 현재 열경화성 고분자 복합재료는 항공기 부품, 경주용 자동차 부품 등의 고강도가 요구되는 분야와 골프채, 낚시대, 배드민턴 라켓, 자전거 프레임 등 스포츠 분야에 주로 이용되고 있다. 열경화성 고분자 복합재료는 성형시간, 재활용 문제, 대량 생산에 기술적 한계가 있어 보다 다양한 분야에 대한 응

용에 한계가 있어왔다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 것이 열가소성 고분자 복합재료이며, 반복 열성형 가능, 짧은 성형 사이클, 대량생산, VOC free, 재활용 등 기존 열경화성 고분자 복합재료가 가지지 못한 장점들을 가지고 있다. 따라서 이런 장점들을 바탕으로 금속대체 경량 자동차 부품 등으로 열가소성 복합재료 응용 분야가 빠르게 넓어질 것으로 예상된다.

일반적으로 열가소성 수지는 용융점도가 매우 높으며 특히 내열성이나 기계적 강도가 높은 고분자 수지일수록 분자량이 크고 용융점도가 높아 함침 시 균일하게 수지가 함침되지 않고 섬유 사이에 기포가 그대로 혼입되어 복합재료의 물성을 저하시키며 표면도 매끈하게 제조하기 어렵다. 이에 섬유 상 수지 함침성 향상 및 내열성 향상 등의 연구목적으로 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT, 이하 CNT) 함침 연구가 진행 중이다^{1-3, 26)}.

CNT는 원기둥 모양의 나노구조를 지니는 탄소의 동소체이다. 길이와 지름의 비율이 132,000,000:1에 이르는 나노튜브도 만들어졌는데, 이는 지금까지 알려진 물질 중 가장 높은 값이다. CNT 자체의 물성은 지금까지 알려진 물질 중에 가장 우수한 기계적 물성을 나타낸다고 알려져 있다⁴⁻⁷⁾. 그리고 CNT는 기계적, 열적 특성이 매우 특이하여 다양한 물질의 첨가제로도 응용되고 있다. 오늘날 우수한 물성을 갖는 나노튜브를 고분자 물질과 혼합하여 전기적, 기계적 물성이 우수한 고분자 나노복합재료를 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 이렇게 제조된 나노복합재료의 특징으로는 기계적 특성(Young's modulus, Tensile strength)이 매우 우수하고 화학적으로 안정하다는 장점을 갖는다.

복합재료의 제조방법으로 크게 중합법(Polymerization method), 용액법(Solution mixing method), 용융법(Melt mixing method)으로 크게 3가지로 구분할 수 있는데, 용융법, 즉 컴파운딩 방법은 나노 사이즈의 필러와 고분자 수지를 용융상태에서 혼합하는 것으로 기존의 고분자 복합재료 제조방법과 동일하게 벤버리 믹서(Vanbery mixer), 압출기, 몰딩과 같은 가공 설비를 이용할 수 있기 때문에 상업적인 측면에서 가장 바람직한 방법으로 볼 수 있다. 하지만 나노 사이즈의 필러와 점도가 높은 고분자 용융체와 혼합하기 때문에 높은 분산성을 기대하기 힘든 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 무기물 필러와 고분자 수지 사이의 친화력을 높여주는 다양한 상용화제를 사용하고, 무기물 필러와 고분자 수지의 개질, 공정조건의 최적화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹¹⁻¹⁶⁾.

PVA는 수용성의 폴리하이드록시 고분자(polyhydroxy polymer)로 필름 제조가 용이하고, 산소와 오

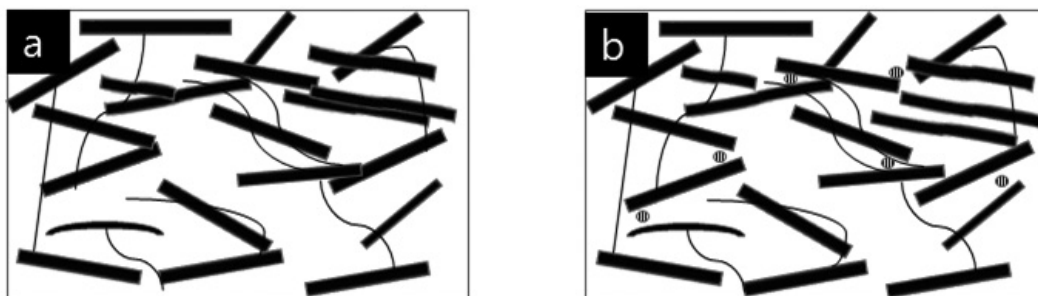
일에 대한 우수한 차단성을 갖고 있는 동시에 뛰어난 기계적인 강도를 갖고 있어서 널리 응용되고 있다^{17,18)}. PVA는 화학적으로 개질이 가능하며, 가교반응을 통해서 PVA의 친수도, 내열성, 화학적 결합 및 기계적인 강도를 변화시킬 수 있다^{19-22, 25)}. 또한 PP/CNT 나노복합체에 PVA가 첨가될 경우, 분산된 PP 분자사슬이 다시 겹쳐지는걸 방지하고 PP 분자사슬간 결합을 향상시키는 역할을 하여 물리적·열적 성질이 향상될 것^{23,24)}으로 예상된다. 이러한 물리적 결합을 Scheme 1에 나타내었다.

본 연구에서는 기계적·화학적으로 뛰어난 특성을 보이는 PP에 친수성 재료로서 유동성 개선 및 화학적 결합 특성을 가지고 있는 PVA와 CNT 함침 필름으로 제조함으로써 물리적 특성 및 화학적 안정성에 대하여 검토하고자 한다. 우선 PP 분말에 CNT를 각각 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.%로 혼합하여 최적화된 조건을 조사하였다. 그리고 조건을 바탕으로 PP/CNT와 PP/PVA/CNT의 나노복합재 필름을 압출성형기를 통해 제조하였고, 압출성형기의 권취속도(take-up speed)를 다양하게 변화시켜 열적·기계적 특성 비교를 진행하였다.

2. 실험

2.1 압출성형기

본 연구에서는 압출을 이용한 고분자 사슬 및 나노소재의 배향을 유도하였고 사용된 것은 twin screw extruder(Thermo Scientific, CTW 100)이며 Wire coating take-off die를 연결하면 용융된 고분자가 나오면서 압착롤러를 통해 소재가 필름형태로 만들어질 수 있다. 또한 상하 높이를 조절하여 필름 두께도 조



Scheme 1. Mechanism in the PP/PVA/CNT nanocomposites (a : PP/CNT, b : PP/PVA/CNT, ⊕ : PVA, ■ : PP, ~ : CNT)

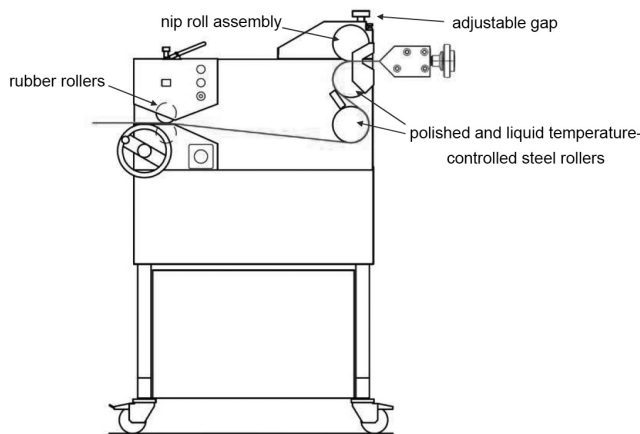


Figure 1. Mimetic diagram and photograph of extruder.

절할 수 있으며, 압출성형기의 권취속도는 0-10m/min의 범위이다.

2.2 나노복합재 제조

탄소나노소재는 한화나노텍에서 생산, 판매중인 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT)인 CM-100, CM-250을 사용하였고 PVA는 중합도(Pn)가 1700이며 비누화도(DS) 99.9%인 DC Chemical에서 생산한 소재를 사용하였다. 그리고 나노복합재 필름을 만들기 위해서 고분자(PP, PVA) 분쇄 및 Pulverizer를 사용한 탄소나노소재와 혼합을 진행하였다.

고분자 분말은 기계적 분산법(Dry powder pulverization)을 이용하여 나노복합재 필름을 압출하였으며, 그리고 압출기의 스크류 속도(RPM)는 12로 설정하였다.

2.3 나노복합재의 특성 분석

PP/CNT 나노복합재 필름을 제조할 때 탄소나노소재의 최적화된 질량분율을 설정하기 위해서, 질량분율을 각각 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.%로 설정하여 물성 분석을 진행하였다. 그리고 최적화된 질량분율로 제조된 PP/CNT 나노복합재 필름과 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름의 물성 분석의 경우, 제조한 나노복합재 필름의 물성을 분석함으로써 필름안의 탄소나노소재가 배향한 정도를 분석하였다. 시험을 진행함으로써 권취속도에 따른 탄소나노소재의 배향한 정도를 분석하였다.

나노복합재 필름의 물성 분석을 위한 인장시험 시편은 ASTM D638에 따라 5개씩 제조하였으며, Figure 2에 나타낸 Universal and special testing machine(SHIMAZDU, AG 250kNX)를 이용하여 진행하였다.

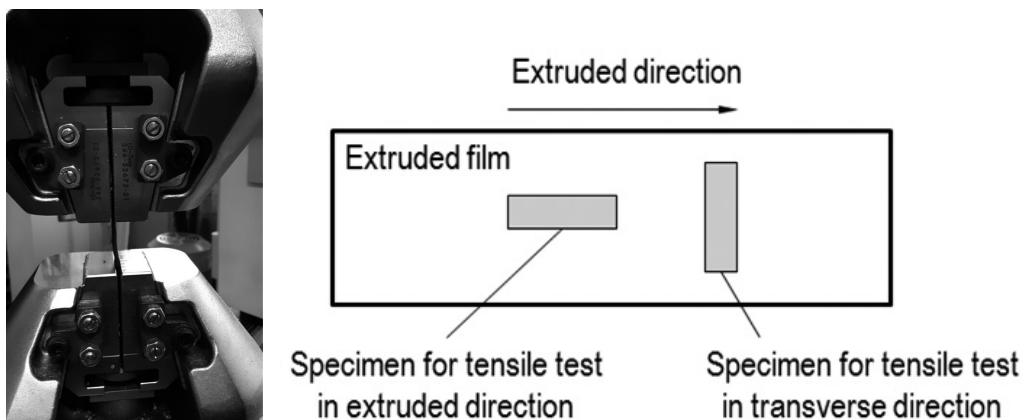


Figure 2. Tensile test and mimetic diagram.

PP/CNT, PP/PVA/CNT 나노복합재 필름의 형태학적 특성을 관찰하기 위해 주사형 전자 현미경(FE-SEM)이 사용되었다. 그리고 PP/CNT와 PP/PVA/CNT 복합재의 열적 특성을 관찰하기 위하여 시차주사 열량 분석기(DSC; Perkin Elmer, DSC-4000)를 통하여 조사되었다.

DSC는 60~200°C의 온도 범위에서 5°C/min의 속도로 질소 조건하에 측정하였으며, 나노복합재 필름의 결정화도는 식(1)에 의해 도출하였다.

$$\text{Crystalline fraction} = m_c/m_{\text{total}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Crystalline fraction} \times 100 = \% \text{crystallinity}$$

where

m_c : Weight of polymer crystalline region

m_{total} : Weight of sample

3. 결과 및 고찰

3.1 PP/CNT 나노복합재의 물리적 특성

Figures 3-5에서는 나노복합재 필름 제조에 사용되는 재료인 다중벽 카본 나노튜브(CM-100)을 각각 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.%로 설정하여 제조한 PP/CNT 나노복합재 필름의 인장탄성률 및 인장강도, 그리고 연신율을 나타내었다.

나노복합재 필름을 제조할 때 압출방향으로 시편을 제작하였으며, 질량분율을 제외하고 권취속도(10%) 및 기타 조건은 동일하게 설정하였다.

Pure PP 필름과 PP/CM-100 복합재 필름을 비교해볼 때 탄소나노소재의 질량분율이 3 wt.%일 때, 기계적 물성이 가장 우수하였다. 이는 복합재 필름이 압출되면서 탄소나노소재가 필름에 배향됨으로 인해 복합재 필름의 기계적 물성이 증가한 것으로 보인다. 그러나 탄소나노소재의 임계 농도 이상이 되었을 경우에는 CNT가 서로 뭉치려는 성향으로 인해 배향성을 향상시키지 못하게 된 결과 나노복합재 필름의 인장탄성률 및 인장강도값의 감소를 초래하였다.

3.2 나노복합재의 형태학적 특성

PP/CNT 나노복합재 필름의 CNT의 농도에 따른 상대적인 분산도를 알아보기 위하여 SEM을 통하여 특성

을 관찰하였고, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. CNT의 농도가 증가할수록 나노복합재 필름안의 CNT의 양이 점차 많아짐을 확인할 수 있었다. CNT의 농도가 1 wt.%, 3 wt.%일 때 필름표면상에 입자형태로 넓게 분산된 형태를 나타내었지만, CNT의 농도가 5 wt.%일 때는 CNT 입자간 서로 응집하려는 특성으로 인해 뭉침현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 그

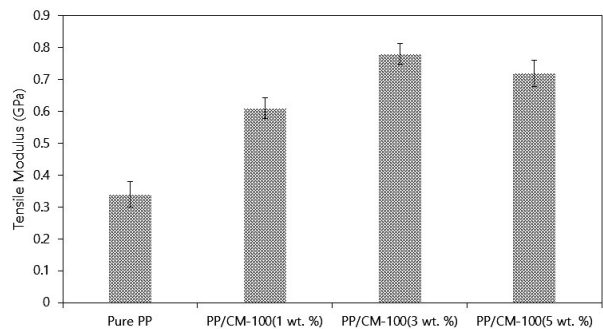


Figure 3. Tensile modulus of PP/CNT nanocomposites films with different content of CNT(CM-100).

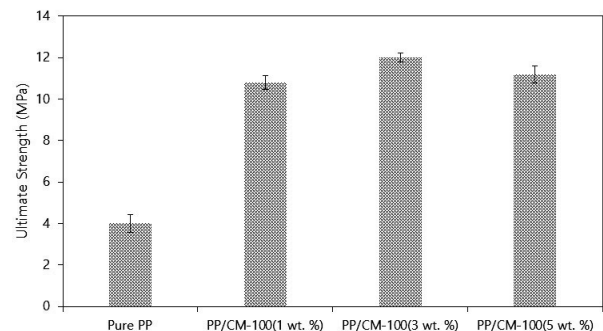


Figure 4. Ultimate strength of PP/CNT nanocomposites films with different content of CNT(CM-100).

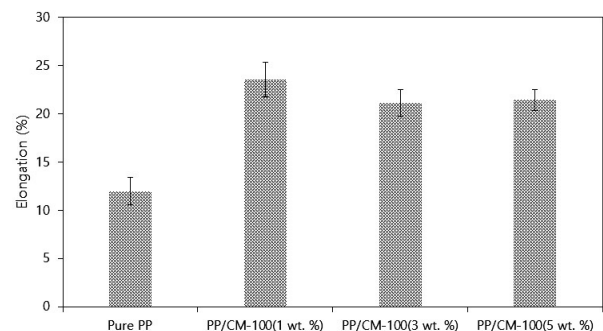


Figure 5. Elongation of PP/CNT nanocomposites films with different content of CNT(CM-100).

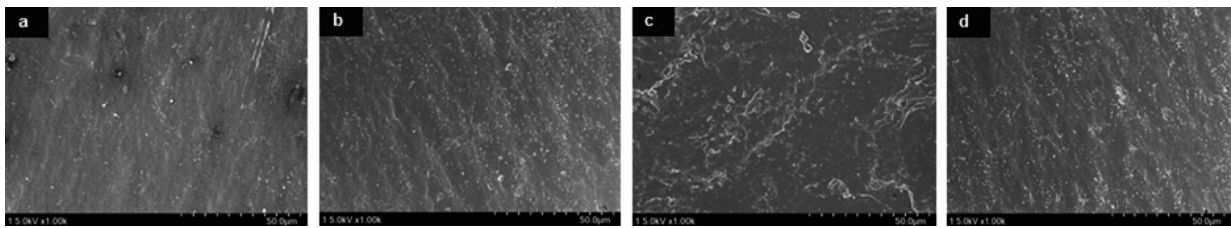


Figure 6. SEM image of PP/CNT and PP/PVA/CNT(a: CNT 1 wt.%, b: CNT 3 wt.%, c: 5 wt.%, d: PP/PVA/CNT).

리고 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름의 경우 필름표면에 CNT의 뭉침현상이 발생하지 않았으며 각 입자들이 넓게 분포되어 있는 특성을 나타내었다.

3.3 나노복합재의 열적 특성

시차 주사 열량분석기(DSC)를 이용한 thermogram 측정을 통해서 나노복합재의 열적 특성을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

30°C에서 1분간 유지 후 10°C/min으로 승온, 300°C에서 다시 3분간 유지, 급랭시킨 후 다시 승온을 반복하여 2차 승온 시의 측정값을 사용하였다.

PP/CNT와 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름을 비교 하였을 때, PVA가 복합재 필름에 첨가될 경우 열적 안정성이 증대되어 결정화도가 증가하는 특성을 보였다. 또한 권취속도가 증가할수록 결정화도는 낮아지는 결과를 나타내었다. 이는 권취속도가 증가하게 되면 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름안에 나노소재 각 입자의 함유량이 적어지기 때문에 발생하는 현상으로 보인다.

3.4 나노복합재의 물리적 특성

탄소나노소재로 강화된 PP/CNT와 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름의 물성테스트 결과를 Figures 7-12에서 나타내었다.

Figures 7-9는 나노복합재 필름의 물성 분석을 진행할 때 필름의 압출방향이 아닌 수직방향으로 시편을

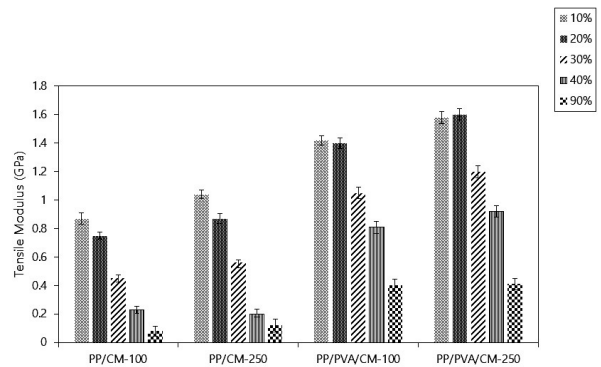


Figure 7. Changes of tensile modulus for vertically extruded nanocomposite films with take-up speed (10%, 20%, 30%, 40%, 90%).

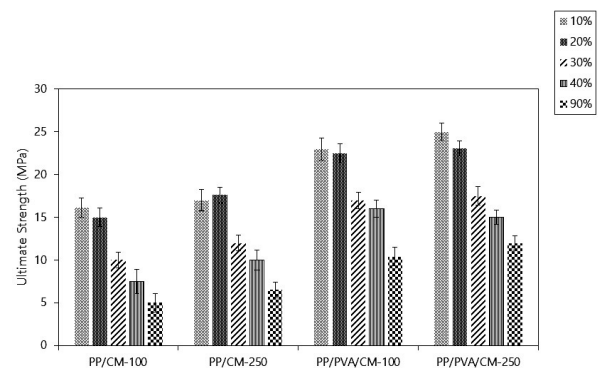


Figure 8. Changes of ultimate strength for vertically extruded nanocomposite films with take-up speed (10%, 20%, 30%, 40%, 90%).

Table 1. Crystallinity of the PP/CM-100, PP/CM-250, PP/PVA/CM-100, PP/PVA/CM-250

Take-up speed	% Crystallinity			
	PP / CM-100	PP / CM-250	PP / PVA / CM-100	PP / PVA / CM-250
10 % take-up speed	25.89	26.13	26.42	29.02
40 % take-up speed	22.43	23.54	25.01	27.30
90 % take-up speed	18.32	22.12	23.76	25.54

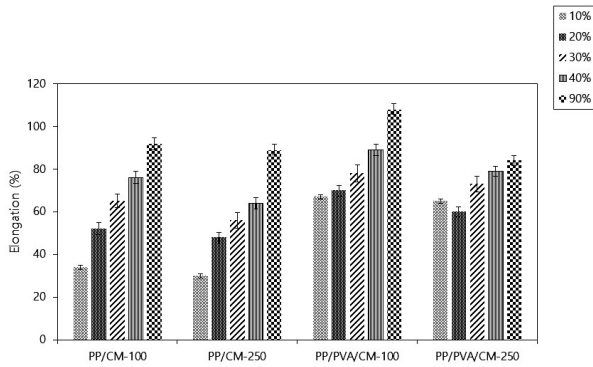


Figure 9. Changes of elongation for vertically extruded nanocomposite films with take-up speed (10%, 20%, 30%, 40%, 90%).

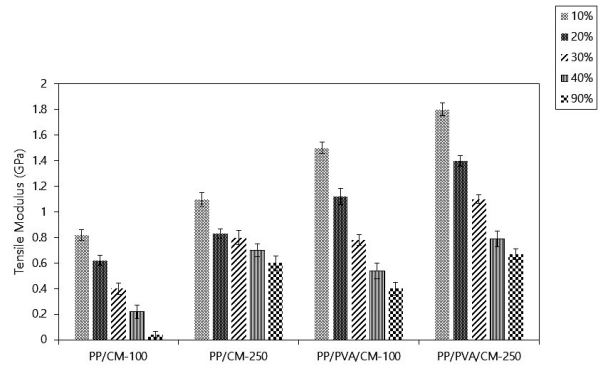


Figure 10. Changes of tensile modulus for parallel extruded nanocomposite films with take-up speed (10%, 20%, 30%, 40%, 90%).

만들어서 물성을 분석한 것이고, Figures 10-12은 필름의 압출방향으로 된 시편을 이용하여 물성을 분석한 것이다.

Pure PP/PVA, PP 필름 대비 나노소재 복합재 필름의 인장강도와 인장탄성률이 PP/PVA/CM-250 샘플에서 최대값을 가지는 것을 확인하였다. 또한 권취속도는 느릴수록 기계적 물성이 좋아지는데 이는 결정화도와 관계가 있으며 권취속도가 빠르면 그만큼 Cooling time이 짧아지기 때문에 급랭되어 고분자의 결정화에 필요한 시간이 부족하기 때문이다. 그리고 시편의 방향에 따라 물성의 차이가 나타나는데 이것으로 고분자 및 탄소나노소재의 배향이 물성에 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있다.

그 근거로는 압출방향에 평행한 방향으로 테스트한 시편이 압출에 수직인 방향으로 테스트한 시편에 비하여 인장탄성률과 인장강도가 각각 100~300MPa,

2~3MPa정도로 높기 때문이다. 그리고 CM-250으로 강화된 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름에서 물성의 최대치를 확인 할 수 있는데 이는 아주 높은 Aspect ratio를 가진 CM-250이 다른 탄소나노소재에 비해 고분자 내부에서 분산이 잘 되어 Nucleation site역할 뿐만 아니라 결정화도의 증가를 가속 시켰기 때문이다.

4. 결 론

탄소나노소재를 최적의 조건인 3 wt.%로 혼합한 PP/CNT와 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름을 제조하고 진행한 실험은 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

나노복합재 필름이 가지는 열적 특성을 분석한 결과 권취속도가 증가할수록 결정화도는 감소하는 경향을 나타내었으며, PP/PVA/CM-250 나노복합재 필름이 다른 복합재 필름에 비해 높은 결정화도를 나타내었다.

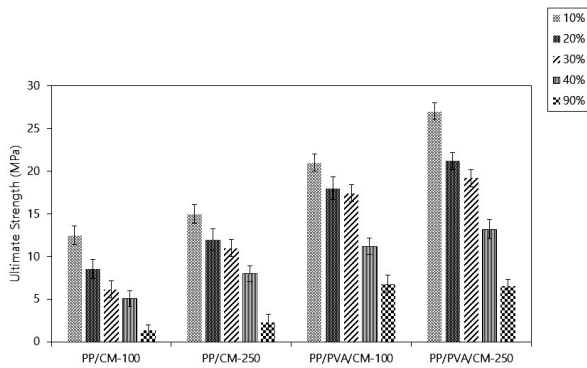


Figure 11. Changes of ultimate strength for parallel extruded nanocomposite films with take-up speed (10%, 20%, 30%, 40%, 90%).

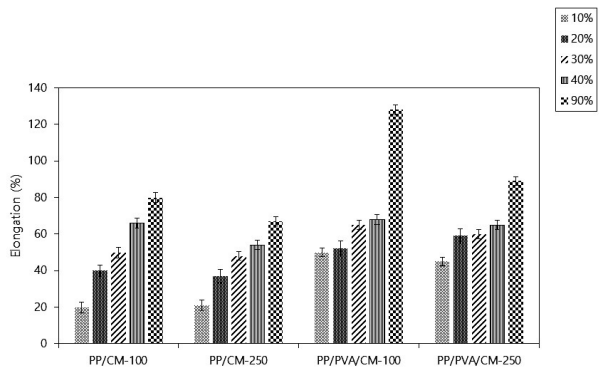


Figure 12. Changes of elongation for parallel extruded nanocomposite films with take-up speed (10%, 20%, 30%, 40%, 90%).

그리고 PVA를 혼합하지 않은 PP/CNT 복합재 필름은 PVA가 복합된 필름보다 열적 안정성이 떨어지므로, 다른 필름과 비교하면 상대적으로 가장 낮은 결정화도를 나타내었다. 기계적 특성의 경우 권취속도가 증가할수록 복합재 필름의 탄소나노소재의 배향성이 감소하게 되므로 인장강도 및 인장탄성률이 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 복합재 필름의 연신율의 경우, 권취속도의 증가로 인해 복합재 필름의 결정성이 감소하게 되므로 권취속도가 증가할수록 연신율은 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 압출성형기를 통한 복합재 필름의 제조시, 압출방향과 수직방향에 대해 특성을 비교하였다. 압출방향으로 탄소나노소재가 배향되고, 이에 따라 인장강도 및 인장탄성률 면에서 압출방향에서 조사한 값이 수직방향에서 조사한 값에 비해 높은 것으로 나타났다.

결과적으로 PP/CNT 나노복합재 필름보다 PP/PVA/CNT 나노복합재 필름이 물리적 특성 분석에서 PVA의 첨가로 인해 물리적 특성이 향상되는 경향을 보였고, 높은 결정화도를 가지고 있기 때문에 열적으로 안정된 모습을 보였다.

References

1. M. Bouslah, M. Salvia, I. Descheres, B. Berthel, and S. Benayoun, Effect of Microsphere Content on Fire Performance and Thermomechanical Properties Phenolic Resole Syntactic Foam Composites, ICCM 19th International Conference on Composite Materials, Montreal, Canada, pp.4531-4542, 2013.
2. G. Y. Gu, Z. J. Wang, D. J. Kwon, and J. M. Park, Mechanical and Electrical Property of Electron CNT/PVDF Nanofiber for Micro-Actuator, *J. of the Korean Society for Composite Materials*, **26**, 14(2013).
3. H. K. Um, H. Y. Lee, T. H. Yim, and J. H. Lee, The Effects of Pretreatment and Surfactants on CNT and Permalloy Composite Electroplating, *J. of the Microelectronics and Packaging Society*, **17**, 63(2010).
4. X. Liang, S. Wang, X. Wei, L. Ding, and Y. Zhu, Carbon Nanotube Field-Effect Transistors: Towards Entire-Carbon-Nanotube Circuits: The Fabrication of Single-Walled-Carbon-Nanotube Field-Effect Transistors with Local Multiwalled-Carbon-Nanotube Interconnects, *Advanced Materials*, **21**, 4(2009).
5. M. T. Ahamdi, Z. Johari, and R. Webb, Carbon Nanotube Band Structure Effect on Carbon Nanotube Field Effect Transistor, Aip Conference Proceedings Series, Playa del Carmen, Mexico, 1239, pp.254-259, 2010.
6. Y. H. Lee, E. K. Hwang, Y. M. Baek, and H. D. Kim, Carbon Nanotube Buckypapers as Electrocatalysts Support for Methanol Oxidation, *Carbon*, **1**, 675(2012).
7. M. Mohammad and I. W. Karen, Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **39**, 5194(2006).
8. H. G. Kim, Effect of Composition of Mixed Reactive Diluent on Thermal Stability of UV Cured Urethane Acrylate/MMT Nanocomposite, *Polymer Korea*, **40**, 9(2016).
9. B. Gong, Synthesis and Properties of a Millable Polyurethane Nanocomposite based on Castor Oil and Halloysite Nanotubes, *RSC Advances*, **6**, 12084(2016).
10. Z. Wang, P. Tammela, J. Huo, P. Zhang, M. Stromme, and L. Nyholm, Solution-processed Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocomposite Paper Electrodes for High-capacitance Flexible Supercapacitors, *J. of Materials Chemistry A*, **4**, 1714(2016).
11. E. Giannelis, Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Adv. Mater.*, **8**, 29(1996).
12. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, Studies on Thermal and Mechanical Properties of Polyimide-clay Nanocomposites, *Polymer*, **42**, 3399(2001).
13. C. J. Kleverlaan and A. J. Feilzer, Polymerization Shrinkage and Contraction Stress of Dental Resin Composites, *Dental Materials*, **21**, 1150(2005).
14. D. J. Barron, F. A. Rueggeberg, and G. S. Schuster, A Comparison of Monomer Conversion and Inorganic Filler Content in Visible Light-cured Denture Resins, *Dental Materials*, **8**, 274(1992).
15. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, Polymer Nanocomposites based on Amorphous Copolyester and Organo-inorganic Nanofillers: A Structure and Property Study, *Polymer*, **22**, 328(1999).
16. M. Alexandre and P. Dubois, Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a

- New Class of Materials, *Materials Science and Engineering R: Reports*, **28**, 1(2000).
17. C. A. Finish, "Poly(vinylalcohol), 2nd Edition", Wiley, NY, 1992.
 18. C. M. Hassan and N. A. Peppas, Cellular PVA Hydrogels Produced by Freeze/thawing, *Applied Polymer Science*, **76**, 2075(2000).
 19. G. M. Kavanagh and S. B. Ross-Murphy, Rheological Characterisation of Polymer Gels, *Progress in Polymer Science*, **23**, 533(1998).
 20. E. E. Shafee and H. F. Naguib, Water Sorption in Cross-linked Poly(vinyl alcohol) Networks, *Polymer*, **44**, 1647 (2003).
 21. S. V. Caro, C. S. P. Sung, and E. W. Merrill, Reaction of Hexamethylene Diisocyanate with Poly(vinyl alcohol) Films for Biomedical Applications, *Applied Polymer*, **20**, 3241(1976).
 22. H. Omidian, Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy; A Perspective, *Developing Drugs*, **2**, 112(2013).
 23. H. G. Tian and H. Y. Tagaya, Dynamic Mechanical Property and Photochemical Stability of Perlite/PVA and OMMT/PVA Nanocomposites, *J. of Materials Science*, **43**, 766(2007).
 24. Y. T. Saito, N. M. Junichi, Y. Zhang, T. Satoshi, U. Nozomu, and U. Keizo, Kinetics of Property Change associated with Atmospheric Humidity Changes in Alumina Powder Granules with PVA Binder, *J. of the European Ceramic Society*, **22**, 2835(2002).
 25. S. B. Yang, W. S. Choi, J. M. Hyun, J. C. Shin, J. H. Choi, and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/Pullulan/TiO₂ Nanofibers, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 195(2014).
 26. M. Lee, S. B. Bae, J. K. Park, and S. G. Lee, The Development of High Performance Nano-composites with Carbon Nanotube, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 71(2014).