

〈연구논문(학술)〉

TiO₂ sol-gel 합성에 의한 파라 아라미드 섬유의 내광성 증진 연구

박성민[†] · 권일준 · 심지현 · 이재호 · 김삼수¹ · 이문철² · 최종석³

DYETEC연구원, ¹영남대학교 융합섬유공학과, ²부산대학교 유기소재시스템공학과, ³(주)미광다이텍

Improving the Photo-stability of *p*-aramid Fiber by TiO₂ Nanosol

Sung-min Park[†], Il-jun Kwon, Ji-hyun Sim, Jae-ho Lee, Sam-soo Kim¹,
Mun-cheul Lee² and Jong-seok Choi³

Korea Dyeing & Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

¹Department of Textile Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

²Department Organic Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

³Mi Kwang Dyetech Co., LTD., Daegu, Korea

(Received: November 5, 2012 / Revised: December 12, 2012 / Accepted: December 26, 2012)

Abstract: Although para-aramid fibers poss higher mechanical properties, they show very low resistance to sunlight exposure. This paper studied on the effect of nano-sol coated TiO₂ to improve the photo-stability of *p*-aramid fibers. Titanium dioxides were prepared by sol-gel method from titanium iso-propoxide at different R ratio (H₂O/titanium iso-propoxide). All samples were characterized by XRD, TEM and UV-vis spectrometer. The mechanical properties of *p*-aramid fabrics by TiO₂ nano-sol coating before and after sunlight irradiation were measured with tensile tester. XRD pattern of titanium dioxide particles was observed by mixing phase together with rutile and anatase type. The results showed, after sunlight irradiation, the decreased mechanical properties of the fiber. Furthermore, the sunlight irradiation obviously deteriorated the surface and defected areas of the fiber severely by photo-induced chain scission and end group oxidation in air.

Keywords: TiO₂ nanosol, sol-gel method, photo-stability, *p*-aramid fiber, anti-UV ability

1. 서 론

최근 몇 년 동안 빠른 산업화로 인해 오존층은 점차적으로 얇아지고 있고, 지구 표면에 도달하는 자외선 조사량이 증가하고 있으며, 섬유 및 인체에도 자외선에 의한 악영향이 점차 증가되고 있다⁴⁾. 천연 및 합성섬유 등의 모든 섬유소재는 자외선의 광화학적 작용에 의해 변퇴, 경화, 취하, 강도저하와 같은 변화가 나타난다. 저밀도, 고강도, 고탄성률, 고내열성의 성질을 가지고 있는 아라미드 섬유소재는 폭넓은 분야에서 다양한 용도전개가 가능하며, 200~300°C 사이에서 강도가 약화되기 시작하고 -70°C까지는 물성이 변하지 않을 정도로 우수한 물리적 성질을 나타낸다¹³⁾. 하지만 태양광의 직사광선에 계속 노출될 경우 120주(약 2년 반)경과 후에

는 강도가 3분의 1로 떨어지는 단점이 있기 때문에 옥외용으로서의 용도가 제한되고 있다^{1,2)}.

자외선에 대한 직물 보호에 사용되는 소재의 종류는 유기 화합물 차단제와 무기물이 사용된다. 유기 화합물은 투과율을 감소시키기 위해서 선택적으로 자외선 흡수와 에너지 투과를 시키고, 무기물은 빛의 산란 이론에 근거하여 분산 및 굴절을 효과에 의해 직물을 보호한다. 유기화합물은 화학제의 수명, 기능성과 환경에 의한 영향이 있지만, 자외선 반사력 소재인 무기물은 무독성, 무취, 우수한 열안정성, 뛰어난 anti-UV성을 가지고 있다. UV 보호 직물의 개발에 응용되고 있는 나노소재기술은 microscopic 효과, 표면 효과, quantum-sized 효과, quantum tunnelling 효과가 있으며, 나노 크기의 무기물은 비표면적과 표면에너지를 증가시킨다. 또한 고분자 재료와의 결합을 용이하게 하며 투명도를 증가시키고, 가시광선의 반사 확산을 낮추고 직물

[†]Corresponding author: Sung-min Park (aububa@dyetec.or.kr)
Tel.: +82-53-350-3860 Fax.: +82-53-350-3869
©2013 KSDF 1229-0033/2013-06/126-133

의 형태를 보존하는 역할을 한다^{6,9)}.

기존의 연구들을 통해 밝혀낸 TiO₂ 입자의 많은 유용한 특성들을 섬유에 도입하여 유기물 분해, 미생물 살균 및 항균, 초친수성, 소광효과 등 다양한 분야에서 응용되고 있다^{14,15)}. 최근에는 이러한 TiO₂ 나노졸의 특성을 이용하여 파라 아라미드 섬유 및 고강도 섬유에 가공 처리하여 자외선에 의한 섬유의 강도저하를 개선하는 연구를 Xing¹⁾과 Liu⁸⁾ 등이 연구하였다. 하지만 기존의 연구들은 자외선에 의한 photo-Fries rearrangement 현상을 차단하기 위한 TiO₂ 입자의 결정구조에 따른 효과에 대해선 언급되어 있지 않았다. 따라서 본 연구에서는 반응 성격과 요구에 따라 구조 및 표면적 등과 같은 물리적인 성질을 자유롭게 조절할 수 있는 sol-gel법으로 TiO₂를 합성하고, 이를 파라 아라미드 직물에 적용하여 그 동안 파라 아라미드의 단점으로 지적되었던 자외선에 의해서 강도가 저하되는 현상을 극복하는데 중점을 두고 있다¹⁻⁵⁾.

2. 실험

2.1 TiO₂ 나노졸 제조

Figure 1은 TiO₂ 나노졸 제조 및 섬유에 코팅하는 공정을 도식화한 것이다. Sol-Gel 합성법을 이용한 TiO₂ 나노졸을 제조하기 위하여 Titanium(IV) isopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄(TTIP 98.0%: JUNSEI)를 전구체로 사용하였다. 합성 시에, 다른 종류의 알코올을 사용하게 되면 반응 후 얻어진 중간체에 에스테르화 교환반응(Transesterification)이 진행되어 새로운 중간체가 형성되어 반응에 변화가 생성되기 때문에 용매로는 Isopropylalcohol, CH(CH₃)₂OH(IPA, 95.8%: DUKSAN)을 사용하였다. TTIP와 IPA의 몰비를 1:10으로 하여 상온에서 500rpm의 속도로 충분히 균일하게 분산 뒤, Dropping Funnel을 이용하여 증류수에 1시간 동안 Drop시켰으며, 촉매로는 염산을 사용하였다. 증류수와 TTIP의 함량(H₂O/TTIP=R)은 각각 R=110, 100, 90, 80, 70, 60으로 정하고, 가수분해 과정을 통하여 TiO₂ 나노졸을 제조하였다.

2.2 가공 처리

본 실험에서 사용된 고강도 파라 아라미드(para-aramid) 섬유 직물은 Kevlar[®]49 (Dupont Co.) 600 denier

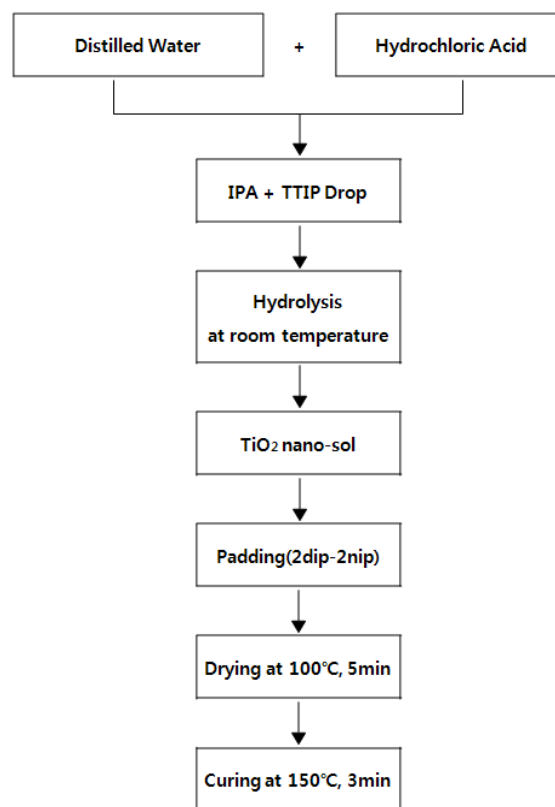


Figure 1. Preparation of *p*-aramid fibers coated by TiO₂ nanosols.

로 가연되지 않은 멀티 필라멘트사 평직물(경사 30/inch, 위사 30/inch)을 사용하였다. 제직 시 발생할 수 있는 오염물질을 제거하기 위한 정련과정으로 아세톤에 직물을 침지시킨 후, 5분간 초음파 처리를 하고, 수세하여 100°C에서 12시간 건조하여 나노 크기의 TiO₂ 나노졸의 성능발현이 용이하도록 시편을 제작하였다. 일정한 solid content를 나타내는 TiO₂ 나노졸 용액에 2 dip-2 nip 방식으로 pick-up ratio 5±2%로 조절하였다. TiO₂ 나노졸 용액 합성 시에 발생할 수 있는 중간체를 제거하기 위해 100°C에서 5분간 건조시키고, 남아있는 염산 및 잔여물을 최대한 제거하기 위하여 150°C에서 3분간 큐어링(Curing) 하였다.

2.3 기계적 물성 분석

아라미드 직물의 광에 대한 저항성을 알아보기 위해서 ASTM G 155에 명시된 Xenon arc 광원(Ci 6000, ATLAS)을 사용하였으며, 광원에 대한 실험 조건은 wavelength: 300nm~800nm, chamber temperature: 60±5°C, relative humidity: 25% 일정하게 고정하여

120시간 동안 조사하였다. 파라 아라미드 직물의 광 조사에 의한 물리적 성질변화를 알아보기 위하여 만능인장시험기(AUTOGRAPH AG-X series, SHIMADZU)를 사용하여 인장특성을 측정하였다. 섬유 표면이 매끄러운 고강도 파라 아라미드 섬유는 인장 시 그립(grip)에서 미끄러짐 현상이 발생하기 때문에 이를 방지하기 위하여 Capstan type의 지그(jig)를 사용하였다. 인장강도 실험 조건은 ISO 13934-1을 준용하였으며, nominal gage length는 20cm, cross-head speed는 20mm/min로 설정하였다. 본 실험에서 나노졸 입자 크기를 조절하는 변수인 R값에 의한 시험편 및 미처리 시험편은 10개를 선정하여 측정하였다.

2.4 나노졸 성능 및 구조분석

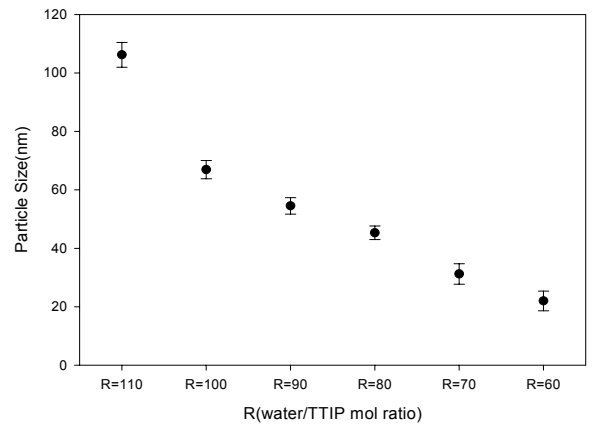
Sol-gel 합성된 TiO₂ 나노졸은 입도분포 분석기(ELS8000, OTSUKA)를 이용하여 TiO₂ 나노졸의 입자크기 및 분포를 측정하였다. UV-Vis-Nir Spectrophotometer(5000, Varian)를 이용하여 자외선 영역(10~400nm)에서의 몰비(molar ratio)에 따른 TiO₂ 나노졸의 자외선 차단 능력을 비교하였다. 아라미드 직물에 TiO₂ 나노졸을 균일하게 코팅한 직물에 대하여 Xenon arc 광으로 120시간 조사를 한 후, 섬유 표면의 원소 조성비 변화를 알아보기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(Quanterra SXM, ULVAC-PHI) 분석하였다. 증류수와 TTIP의 몰비를 각각 달리한 조건에서의 TiO₂ 나노졸의 결정 구조분석은 X-ray 회절분석기(Pro-MPD, Panalytical)에 의해 Cu-K α radiation으로 2 θ =20~80° 범위 안에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

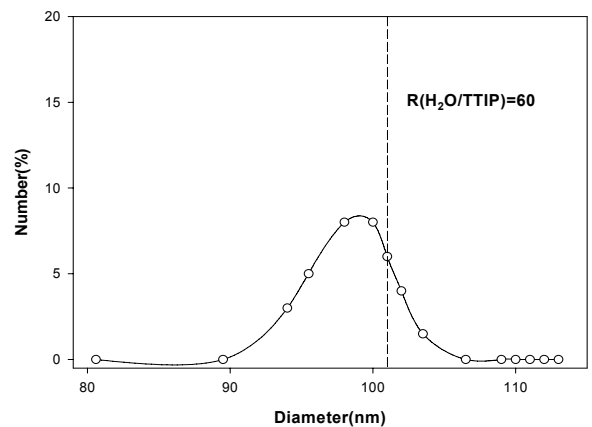
3.1 몰비(molar ratio)에 따른 입자크기 및 형상

금속 alkoxide의 가수분해와 중합반응을 통해서 제조되는 sol-gel 합성인자로는 증류수와 알콕사이드의 몰비, 사용되는 alkoxy 그룹의 특성, 용매, pH 등이 있다. 이러한 인자 중에서 pH는 산성에서는 가수분해 속도가, 염기성에서는 중합 속도가 높은 것으로 알려져 있다. 산 촉매 조건에서는 초기에 형성되는 일부의 R 그룹이 OH로 치환된 형태로 가수분해 되고 open framework의 젤이 형성되지만, 염기 촉매 조건에서는 가수분해반응이 alkoxide 전구체의 R 그룹이 OH로 치환이 진행됨에 따라 더욱 가속화되어 cross-linking된 줄이 먼저 형성되고 이들이

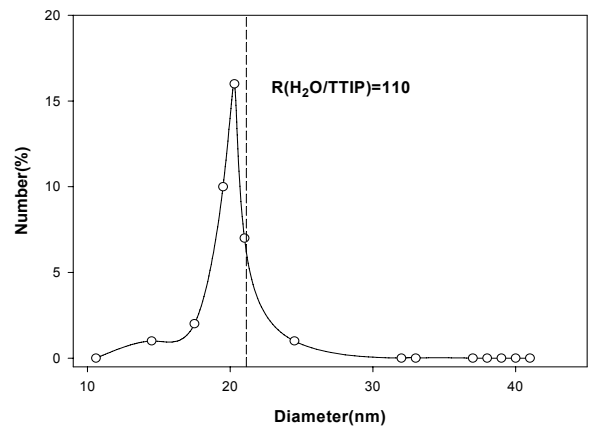
연속적으로 연결되어, 입자 간에 큰 세공이 존재하는 겔 형태가 얻어진다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 침전물 생성을 방지하고 적절한 나노졸을 생성하기 위하여 염산을 촉매로 사용하였다. Figure 2 (a)는 sol-gel 합성에 의하여 R(H₂O/TTIP)비에 따라 생성된 TiO₂ 나노졸 입자의 분포를 나타낸 것이다.



(a) Particle size



(b) Particle size distribution(R=60)



(c) Particle size distribution(R=110)

Figure 2. Particle size of TiO₂ nanosol according to the amount of added TTIP.

본 연구에서 사용된 증류수와 TTIP의 몰비 R(H₂O/TTIP)이 110일 때 평균 입자 크기는 20nm이었으며, TTIP 투입량이 많아질수록 입자의 크기는 각각 30nm, 45nm, 60nm, 70nm, 110nm로 증가하였다. 하지만, R=50으로 TTIP 투입량을 증가시키면 완전한 젤 형태로 급격하게 점도가 증가하여 본 연구에서 얻고자 한 직물에 처리가 용이한 졸 형태의 TiO₂를 생성할 수 없었다. 또한 Figure 2 (b), (c)에서 보는 바와 같이 TTIP 투입량이 많아질수록 입자크기가 넓게 분포하지만, 투입량을 감소시키면 입자크기가 좀 더 일정하게 생성되었으며, 입자 크기의 분포도가 평균 입자 크기에 비교적 많이 분포된 것을 관찰하였다. 따라서 TTIP molar ratio가 커지면서 가수분해 역시 bulky하게 이루어져 입자의 크기가 커지며, 그와 반대로 TTIP 몰비가 작아지면 가수분해가 세분화되어 입자의 크기는 작아졌다.

3.2 TiO₂ 나노졸의 자외선 차단 성능

Figure 3은 유리판 위에 약 0.1mm의 일정한 두께로 TiO₂ 나노졸을 코팅한 뒤 측정된 자외선 차단 성능을 나타낸 것이다. UV B영역(280~320nm)은 유리에 의해 차단되기 때문에 유리판(T<10% for λ<275nm)에 대한 UV차단 성능을 제외하고 그 이상의 파장 영역에서 측정하였다. 유리판이 차단하는 UV투과도 10%미만 이하의 영역인 λ=275nm에서 λ=350nm까지의 UV-A영역의 투과는 TTIP 투입량이 증가할수록 그 성능이 소량 감소하는 경향을 보였다. 이는 입자 크기가 작을수록 단위 부피당 표면적이 넓어짐으로 인하여 자외선 영역에서 빛의 산란/차단, 광흡수 효과가 좀 더 효과적으로 나타난다고 볼 수 있다¹⁰⁾. 하지만, TTIP의 함량에 의한 차이는 극명하게 나타나는 효과는 아니기 때문에 향후에 코팅 두께 및 고형물 함량(solid contents)에 의한 차단 성능에 대한 결과를 추가해야 할 것으로 생각된다^{11,12)}.

3.3 TiO₂ 나노졸의 구조분석

Figure 4는 TiO₂ 시료의 XRD 패턴을 나타내고 있다. TTIP가 110에서 60으로 TTIP의 투입량이 증가함에 따라 XRD 패턴에서 rutile 상의 생성과 결정 증가가 관찰되었다. 15~23°에서 보이는 완만한 피크는 시료에 포함된 유기물에 기인한다. 약 25°를 중심으로 한 XRD 주 피크의 값을 scherrer 방정식($D=K\lambda/\beta\cos\theta$)에 적용하여 시료들의 평균 입자 크기를 계산하였다.

R(H₂O/TTIP)값이 110일 때, 제조된 TiO₂의 주 피크들은 anatase 상(JCPDS card)과 일치하였다.

H₂O/Schererr 방정식에서 D는 평균 입자 크기이고, K는 형상 인자(0.89), λ는 입사 X선의 파장(1.5406 Å), β는 반가폭(FWHM), 그리고 θ는 최대 피크에서의 회절각이다. XRD 주 피크의 반가폭 값은 Table 1에 나타내었다. R(H₂O/TTIP)값이 110, 90과 60일 때, TiO₂의 평균 입자 크기는 정량적 분석인 입도분포도(20, 45, 110nm)와는 다르게 각각 5.5, 7.6과 10.9nm로 큰 차이를 보이지는 않았지만, 입도분포도 분석과 마찬가지로 TTIP 투입량이 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 경향이 나타났다. anatase (101)면 (25°), rutile (110)면 (27.5°) 피크의 세기와 anatase와 rutile의 상대적인 피크 세기 비를 Table 2에 나타내었다. R(H₂O/TTIP)값이 110에서 60으로 증가할수록 anatase 상에 대한 rutile 상의 비($I_{R(110)}/I_{A(101)}$)는 0.91, 2.05과 4.19로 증가하였다.

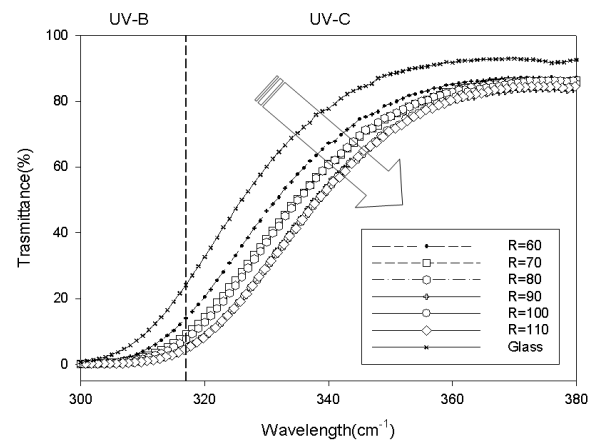


Figure 3. UV/VIS spectra of TiO₂ coating on glass substrate at different H₂O/TTIP molar ratio.

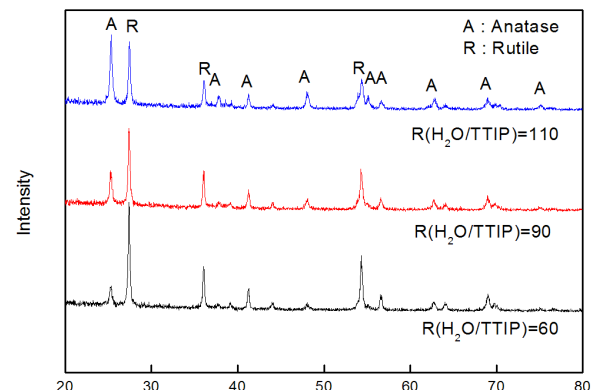


Figure 4. XRD patterns of prepared TiO₂ at different H₂O/TTIP molar ratio.

Table 1. Composition(molar ratio) of starting materials used in the experiment

Sample number	Molar ratio	Amount of chemicals in molar ratio to alkoxide			Alkoxide
	R(H ₂ O/TTIP)	H ₂ O	HCl	IPA	TTIP
1	60	18	0.1	3	0.3
2	70	18	0.1	2.57	0.257
3	80	18	0.1	2.25	0.225
4	90	18	0.1	2	0.2
5	100	18	0.1	1.8	0.18
6	110	18	0.1	1.63	0.163

Table 2. XRD peak intensities(Anatase(101), Rutile(110)) and the intensity ratios(I_{R(110)}/I_{A(101)}) of prepared TiO₂ at different H₂O/TTIP molar ratio

Sample number	Molar ratio	FWHM	Intensity (cps)		I _{R(110)} /I _{A(101)}
	R(H ₂ O/TTIP)		I _{R(110)}	I _{A(101)}	
1	60	0.128	546.3	130.3	4.19
2	90	0.183	414.2	202.5	2.05
3	110	0.256	343.7	378.2	0.91

실험결과, 광에 대한 아라미드 섬유의 내광성을 증진시키기 위한 목적으로 rutile 상의 비율이 커질수록 자외선 파장영역을 흡수하는 특성도 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

3.4 자외선 조사에 의한 섬유의 표면 특성

Figure 5는 정련과정을 한 아라미드 직물에 균일하게 제조된 TiO₂ 나노졸 코팅 전, 후의 아라미드 섬유 표면의 화학적 조성 변화 및 자외선에 의한 구성 원소의 정량적 변화를 알아보기 위해 XPS 분석을 실시하였다.

다음의 Table 3에서 확인 할 수 있듯이, 미처리 섬유의 경우에는 C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}의 조성비가 각각 86.5, 12.1, 1.3%로써, C_{1s}의 조성비가 자외선 조사 전의 조성비보다 상대적으로 낮게 나타났으며, O_{1s}의 조성비는 높게 나타났다. 이것은 자연 환경 조건하에서 자외선 조사에 의하여 아라미드 섬유의 acylamide 결합의 약해지는 것을 나타낸다.

XPS curve fitting 결과, *p*-아라미드 섬유의 C-C결합의 Binding energy(eV)는 285이며, C-N/C-O 결합의 Binding energy(eV)는 286.3을 나타낸다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 미처리 부분에 비해 TiO₂ 처리한 시료의 경우가 자외선에 의해 C-N과 C-O 결합 생성되는 부분이 감소하며, Binding energy

(eV) 287.8과 289.1에서 나타나는 -CONH와 -COO 결합 부분도 미처리 부분에 비해 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 실험 결과로 스킨(skin)과 코어(core) 구조로 이루어진 아라미드 섬유가 자외선에 의해서 섬유 표면에 활성부분이 생성되고, 이 부분에서 결합을 이루고 있는 사슬의 chain scission 운동에 의해 강도저하가 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 아라미드 섬유에 TiO₂ 처리한 직물의 경우에는 TiO₂가 가지는 band-gap energy 이상의 자외선을 받으면 valence band의 전자가 conduction band로 전이하여 전자와 정공을 생성하고 이들의 산화작용을 한다⁷⁾. 이러한 산화작용으로 인해 자유라디칼 활성 부분인 C_{1s} 피크도 자외선 조사에 의한 band-gap energy gap도 6.4에서 3.3으로 감소하였다.

3.5 아라미드 섬유의 기계적 물성 변화

Figure 6은 자외선 조사에 따른 TiO₂ 처리한 아라미드 직물의 물성 변화를 나타낸 것이다. 인장실험은 편차를 줄이기 위하여 경사방향으로만 시료를 10개씩 추출하였다. 본 실험에서 사용한 아라미드 직물에 비해 120시간동안 자외선을 조사한 아라미드 직물의 인장강도는 48%의 강도를 유지하였다.

그에 비해 R(H₂O/TTIP)값이 60, 70, 80, 90, 100과

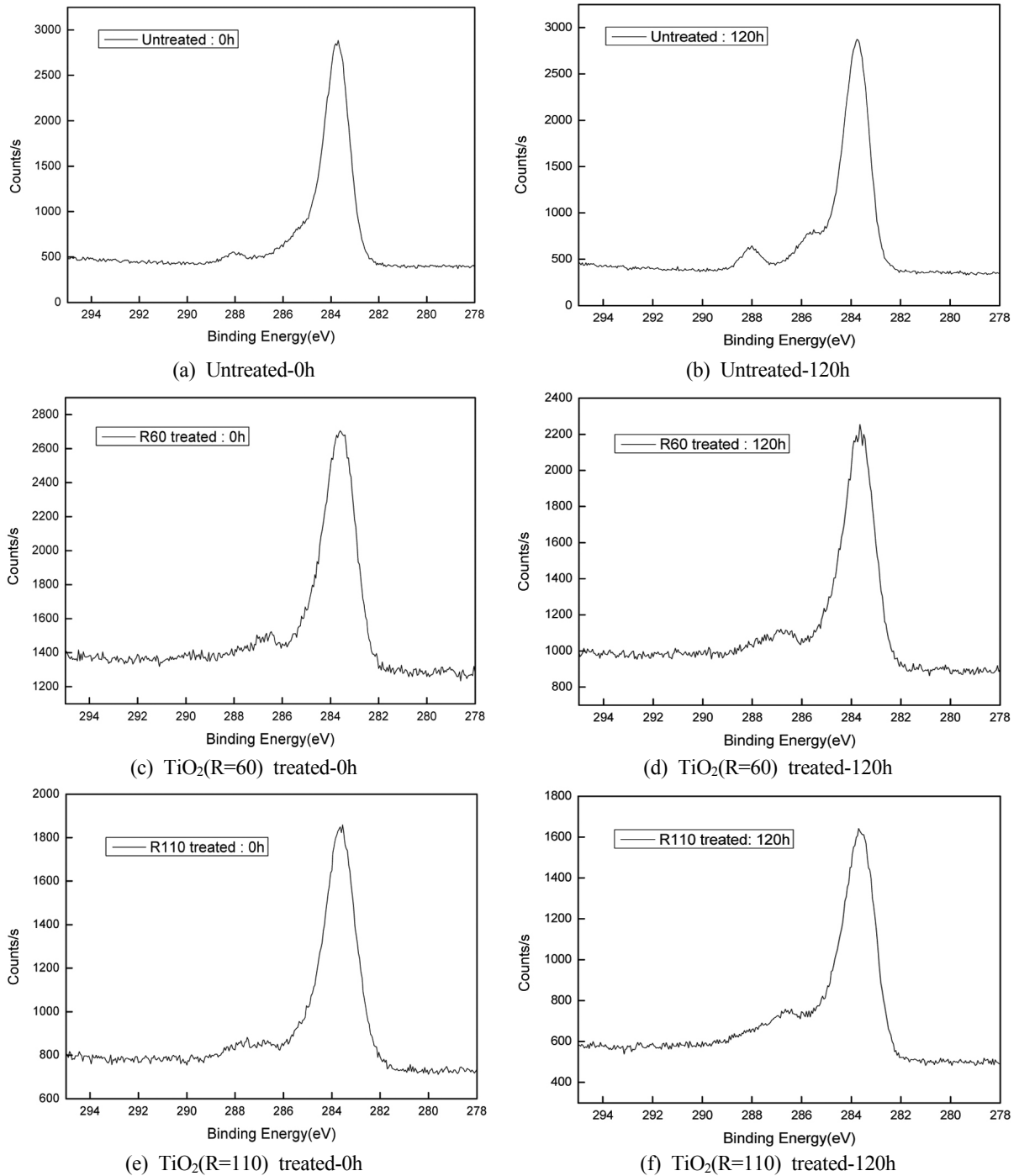


Figure 5. XPS spectra of TiO₂ nanosol treated *p*-aramid fabrics.

110으로 제조된 TiO₂ 처리한 아라미드 직물은 기준이 되는 원래의 아라미드 직물 강도의 54.4, 56.5, 57.8, 63.2, 63.1과 61.5%를 유지하고 있었다. TTIP 투입량이 증가할수록 입자의 크기는 커지고, 입자크기가 커질수록 TiO₂ 나노졸의 자외선 차단 성능의 편차에 의하여 8.7%의 강도 차이가 나타났다. 이러한 자외선 차단 성능은 입자 크기가 작아질수록

단위 부피 당 표면적이 증가하여 자외선 투과율이 감소하기 때문에 기계적 물성이 증가하는 경향이 나타났다. XRD 실험 결과에서 보여주듯이 TiO₂가 가지는 band-gap energy가 rutile 상이 anatase 상보다 높기 때문에 rutile 상이 감소하기 시작하는 R=110의 경우가 R=90보다 자외선에 의한 강도저하 정도를 감소시키는데 효과적이지 못한 것으로 나타났다.

Table 3. XPS chemical composition analysis of TiO₂ nanosol treated *p*-aramid fabric with various H₂O/TTIP molar ratio

Sample number	Surface chemical composition (at. %)				Gap (C _{1s})
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	Ti _{2p}	
Untreated : 0h	86.5	12.1	1.3	-	6.4
Untreated : 120h	80.1	18.4	1.5	-	
R=60 : 0h	55.3	35.4	4.3	5.0	3.3
R=60 : 120h	51.0	37.6	5.0	6.4	
R=110 : 0h	61.6	26.9	6.5	5.0	4.3
R=110 : 120h	58.3	27.8	7.6	5.3	

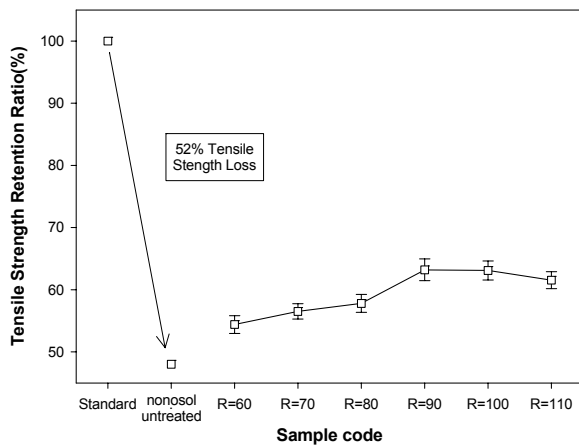


Figure 6. Tensile strength of TiO₂ nanosol treated *p*-aramid fabric with various H₂O/TTIP molar ratio.

4. 결 론

본 연구에서는 자외선에 취약한 파라 아라미드 직물에 자외선 차단성이 뛰어난 TiO₂ 나노졸을 sol-gel법으로 합성하여 이를 적용하여, 그동안 단점으로 지적되었던 자외선에 의한 강도가 저하되는 현상을 향상시키기 위해 진행하였다. 나노졸의 입도, 자외선 투과도를 통하여 TiO₂ 나노졸의 성능을 분석하였고, XRD, XPS, 인장강도 실험을 통하여 고찰하였다.

1. 몰비(molar ratio) R(H₂O/TTIP)값이 110에서 60으로 TTIP 투입량이 많아질수록 가수분해 역시 bulky하게 이루어져 생성되는 TiO₂ 나노졸의 입자크기는 증가하였다.
2. TiO₂ 나노졸의 자외선 차단 성능을 확인하기 위하여 UV/Vis 실험 결과, TTIP 투입량이 감소함에 따라 자외선 영역에서의 투과도 역시 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 입자 크기가 작을수

록 표면적이 증가하여 빛의 흡수 및 산란효과가 효과적으로 작용한 것을 알 수 있었다.

3. XRD 분석을 통하여 TTIP 투입량에 따라 생성된 TiO₂ 나노졸의 결정상의 차이를 확인하였고, band-gap energy이 서로 상이한 anatase와 rutile 상의 intensity 비를 구하여 광에 효과적인 결정상을 확인하였다.
4. 파라 아라미드 직물에 TiO₂ 나노졸 코팅한 시료에 대하여 자외선 조사 전, 후의 섬유 표면 화학적 조성 변화를 확인하였으며, TiO₂ 나노졸 처리에 의해서 섬유 표면의 자유라디칼 활성부분이 감소하는 경향이 나타났다.
5. 인장강도 실험 결과, 미처리 아라미드 직물의 경우는 52% 강도저하가 일어난 반면, TiO₂ 나노졸 처리된 아라미드 직물은 63% 정도의 강도를 유지하였다. TiO₂ 나노졸 입자가 작아질수록 섬유 표면의 활성화 정도도 감소하여 미처리에 비해 11% 정도의 강도가 상승하는 효과를 가졌으나, R=110의 경우 rutile 상의 감소로 인해 강도가 소폭 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통산자원부 슈퍼소재융합제품화학사업의 연구비 지원으로 수행되었음.

References

1. Y. Xing and X. Ding, UV Photo-Stabilization of Tetrabutyl Titanate for Aramid Fibers via Sol-Gel Surface Modification, *J. Applied Polymer Science*, **103**, 3113(2007).
2. G. A. GEORGE, The Mechanism of Photopro-

- tection of Polystyrene Film by Some Ultraviolet Absorbers, *J. Applied Polymer Science*, **18**, 117 (1974).
3. B. Mahltig, H. Haufe and H. Bottcher, Function, Functionalisation of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings, *Materials Chemistry*, **15**, 4385(2005).
 4. N. Abidi, E. Hequet, S. Tarimala, and L. L. Dai, Cotton Fabric Surface Modification for Improved UV Radiation Protection Using Sol-Gel Process, *J. Applied Polymer Science*, **104**, 1117(2007).
 5. J. J. Kim and J. D. Jang, Properties and UV-cut Effects of Cotton Fabric Treated with TiO₂/PEG, *Textile Coloration and Finishing*, **14**(4), 27(2002).
 6. P. C. Crews and B. M. Reagan, Ultraviolet Absorbers: A Treatment to Reduce Fading and Degradation of Textiles, *Clothing and Design*, **4**(16), 16(1987).
 7. Y. Zhang, Y. Huang, L. Liu, and L. Wu, Surface Modification of Aramid Fibers with γ -Ray Radiation for Improving Interfacial Bonding Strength with Epoxy Resin, *J. Applied Polymer Science*, **106**, 2251(2007).
 8. X. Liu, W. Yu and P. Xu, Improving the Photo-stability of High Performance Aramid Fibers by Sol-Gel Treatment, *Fibers and Polymers*, **9**(4), 455(2008).
 9. Y. M. Park, D. H. Cho and Y. A. Son, Effects of TiO₂ Content, Fiber Strength and Spinning Oil on Dyeing Properties of the PET Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **18**(3), 10(2006).
 10. P. Xu, X. Liu, W. Wang, and S. Chen, Improving the Antibacterial and UV-resistant Properties of Cotton by the Titanium Hydrosol Treatment, *J. Applied Polymer Science*, **102**(2), 1478 (2006).
 11. X. G. Li and M. R. Huang, Thermal Degradation of Kevlar Fiber by High-resolution Thermogravimetry, *J. Applied Polymer Science*, **71**(4), 565 (1999).
 12. L. Vayssieres, Fourier-Transform Infrared and Raman Spectroscopy of Pure and Doped TiO₂ Photocatalysis, *J. Applied Polymer Science*, **115**(1), 189 (2010).
 13. C. Y. Yue, G. X. Sui and H. C. Looi, Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Kevlar-29 Fiber, *Composite Science and Technology*, **60**(3), 421(2000).
 14. D. Papoutsis, P. Lianos, P. Yianoulis, and P. Koutsoukos, Sol-Gel Derived TiO₂ Microemulsion Gels and Coatings, *Langmuir*, **10**(6), 1684(1994).
 15. Y. Kotani, A. Matsuda, T. Kogure, M. Tatsumisago, and T. Minami, Effects of Addition of Poly(ethylene glycol) on the Formation of Anatase Nanocrystals in SiO₂-TiO₂ Gel Films with Hot Water Treatment, *Chemistry of Materials*, **13**(6), 2144(2001).