

<연구논문(학술)>

전기방사를 이용한 Poly(vinyl alcohol)/Pullulan/TiO₂ 나노부직포의 제조

양성백 · 최우석 · 현재민 · 신재천¹ · 최진현 · 염정현[†]

경북대학교 기능물질공학과, ¹포항테크노파크 바이오정보지원센터

Electrospinning Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/Pullulan/TiO₂ Nanofibers

Seong Baek Yang, Woo Seok Choi, Jae Min Hyun, Jae Cheon Shin¹,
Jin Hyun Choi and Jeong Hyun Yeum[†]

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

¹Pohang Center for Evaluation of Biomaterials, Pohang, Korea

(Received: June 30, 2014 / Revised: August 1, 2014 / Accepted: September 16, 2014)

Abstract: Poly(vinyl alcohol)(PVA)/pullulan/titanium dioxide(TiO₂) composite nanofibers were produced at different TiO₂ concentrations(1 and 3 wt.%) using the electrospinning method. The parameters of electrospinning including polymer contents, voltage and tip-to-collector distance(TCD) were optimized for fabrication process. The study showed that the best condition to make PVA/pullulan nanofiber and effect of TiO₂ nanoparticles. The PVA/pullulan/TiO₂ nanofibers were characterized by scanning electron microscope(SEM), transmission electron microscope(TEM), Thermogravimetric analysis(TGA) and X-ray diffraction(XRD).

Keywords: electrospinning, PVA, pullulan, TiO₂, nanofiber, nanocomposite

1. 서 론

나노복합재료는 한 가지 재료만으로는 얻을 수 없지만 유기재료 및 무기재료와의 간단한 혼합만으로도 다양한 특성을 나타낼 수 있다. 최근 무기입자를 함유한 고분자 매트릭스가 도입되면서 보다 효율적이고 비교적 저렴하며 우수한 성능을 지닌 고분자 복합재료를 만들 수 있게 되었다¹⁻⁵⁾.

전기방사는 전통적인 방사 방법에 비하여 비교적 간단한 공정으로 고분자 용액에 전압을 가하여 수십에서 수백나노미터 직경을 가진 부직포를 제조하는 기술로 쉽고 간편하게 나노크기의 부직포를 생산할 수 있다. 기계적 원리가 아닌 전기적 힘을 이용하는 것으로 농도, 전압, 팁과 콜렉터 사이의 거리(TCD)에 따라 부직포의 형태학적 특성이 변한다. 이렇게 제조된 나노부직포는 넓은 표면적을 가지고 있어, 기능을 부여했을 때 더욱 극대화되는

장점을 가지고 있다^{6,7)}.

Poly(vinyl alcohol)(PVA)은 친수성을 띄는 반결정성 고분자로서 열적 특성이 우수하고, 인체친화성을 가지며 비독성이며 흡습성이 매우 뛰어나다. 또한 표면활성도와 용해도가 높고, 수산기를 함유하고 있어 다른 고분자와 blend 시 혼화성이 매우 우수하다. 다양한 특성을 가진 PVA의 응용범위는 매우 넓은데 필터, 포장지, 시멘트 보강재, drug delivery system 등에 사용되고 있다^{8,9)}.

효모와 같은 균류에 의해 만들어진 pullulan은 최근 생물공학 또는 생명공학 분야에서 인체친화성 고분자로 큰 관심을 받고 있다¹⁰⁾. Pullulan은 수용성이고 다른 다당류와 비교하여 상대적으로 점도가 낮고 비독성이며 생분해성을 가지고 있다. 이러한 다양한 특성을 가지고 있어 저칼로리 음식의 재료, 젤화제, 코팅 및 포장재료, 약품 등에 사용되고 있다¹¹⁻¹⁴⁾.

이산화티타늄(TiO₂)은 빛을 에너지원으로 산화-환원 반응을 통해 각종 세균 및 오염물질을 분해시켜 주는 물질이다. 무독성 물질로서 친환경적이며, 열

[†] Corresponding author: Jeong Hyun Yeum (jhyeum@knu.ac.kr)
Tel.: +82-53-950-5739 Fax.: +82-53-950-6744

©2014 KSDF 1229-0033/2014-9/195-200

안정성이 우수하다. 또한 인체에 무해하며, 산화력이 커서 항균성이 크고, 약취제거 및 살균력이 있으며 비용이 매우 저렴하다. 선행연구 결과에 의하면 순수 PVA 나노부직포에 pullulan 고분자가 추가될수록 열적성질이 향상되며, TiO₂ 나노입자가 함유된 나노부직포의 경우 고분자의 다양한 특성에 항균성 및 화학적 안정성이 부가되어 기존에 사용되던 분야에 대한 효율을 증가시킬 수 있다^{14,19}.

본 연구진은 선행연구에서 PVA 나노부직포 제조시 소량의 pullulan이 첨가되어도 제조된 블렌드 나노부직포의 열적성질이 향상되는 것을 보고한 바 있다¹⁴. 본 연구에서는 전기방사를 위한 용액 제조시 PVA에 소량의 pullulan 및 TiO₂ 나노입자를 첨가하여 TiO₂ 나노입자가 혼입된 PVA/pullulan(9/1) 나노부직포를 제조하고, TiO₂ 나노입자의 함량에 따른 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 형태, 열적특성 및 구조적 특성에 관한 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 PVA(DC Chemical Co., Korea)는 수평균 중합도 1700, 비누화도가 99.9%인 것을 사용하였다. 또한 pullulan(Hayashibara Biochemical Laboratories Inc., Okayama, Japan)은 식용 가능한 등급(PF-20 grade)의 제품을 사용하였으며, TiO₂(평균 직경: 15-25nm, Advanced Polymer, Inc. New jersey, USA)는 미세분말 형태의 제품을 사용하였다. 용액 제조시 사용된 용매는 2번 정제된 2차 증류수를 사용하였다.

2.2 PVA/pullulan/TiO₂ blend 용액 제조

PVA/pullulan(9/1) 용액은 각각 농도(7, 9, 11wt.%)를 달리하여 제조되었는데, 2차 증류수를 용매로 하여 60°C 이상의 온도에서 PVA 및 pullulan을 약 2시간 동안 교반시켜 용액을 완성하였다. PVA/pullulan/TiO₂ 용액은 PVA/pullulan 용액에 함량을 달리한 TiO₂(1, 3wt.%) 나노입자를 상온에서 교반기를 이용하여 서서히 교반하며 첨가하였다. 교반 후 TiO₂ 나노입자의 분산을 위해 초음파 분산기(Sonic & Materials, Inc.의 VC-750 ultrasonic processor)를 이용하여 3시간 동안 분산시킨 후 TiO₂ 나노입자가 고분자 용액에 안정적으로 분산된 것을 확인하였다.

2.3 전기방사

전기방사 장치의 고전압 발생장치는 CPS-60K02VIT (CHUNGPA EMT Co., Seoul, Korea)를 사용하였으며, 이 장치는 사용된 주사기의 팁에 15kV의 전압을 공급하게 된다. 주사기에 담겨있는 용액은 syringe pump에 의해 일정한 속도(0.5 ml/min)로 주사기 바늘의 끝으로 이동하게 된다. 주사기 바늘 끝에 맺힌 용액은 전압에 의해 jet을 형성하게 되며 이 jet은 원통형의 알루미늄 호일에 감겨있는 콜렉터에 누적된다. TCD는 15cm로 고정하여 실험을 진행하였다.

2.4 특성분석

전기방사를 이용하여 제조된 나노부직포의 외부 형태 변화 및 나노부직포 내부에 함유된 TiO₂ 나노입자를 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, Hitachi, S-4800)와 Transmission Electron Microscopy(TEM, Hitachi, H-7600)를 이용하였다. 나노부직포의 열적특성을 분석하기 위해 Thermogravimetric analysis(TGA, TA instrument, Q-50)를 이용하였고, 구조분석을 위해 X-ray diffractometer(Rigaku III, Rigaku Co., Japan)를 사용하였으며, CuK α radiation에서 40kV, 30mA에서 scan range는 2 θ 3-50°에서, scan speed는 2°/min로 설정하여 분석하였다. 또한 나노부직포의 직경은 FE-SEM으로 촬영된 나노부직포의 이미지를 Adobe Photoshop 5.0 프로그램을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 표면 특성 분석

본 연구진은 선행연구에서 PVA 나노부직포 제조시 소량의 pullulan이 첨가되어도 제조된 블렌드 나노부직포의 열적성질이 향상되는 것을 보고한 바 있다. 또한, PVA/pullulan 나노부직포 제조시 최적의 전압 및 TCD 조건을 제시한 바 있다. 가장 이상적인 나노부직포 형태를 제조하기 위한 PVA/pullulan 용액의 전기방사 조건은 PVA/pullulan 블렌드 비가 9/1(w/w) 일 때 농도, 전압 및 TCD 조건은 각각 9wt.%, 15kV 및 15cm였다¹⁴. 이렇게 확립된 조건을 이용하여 TiO₂(1, 3wt.%) 나노입자의 함량에 따른 나노부직포의 형태를 알아보기 위해 FE-SEM과

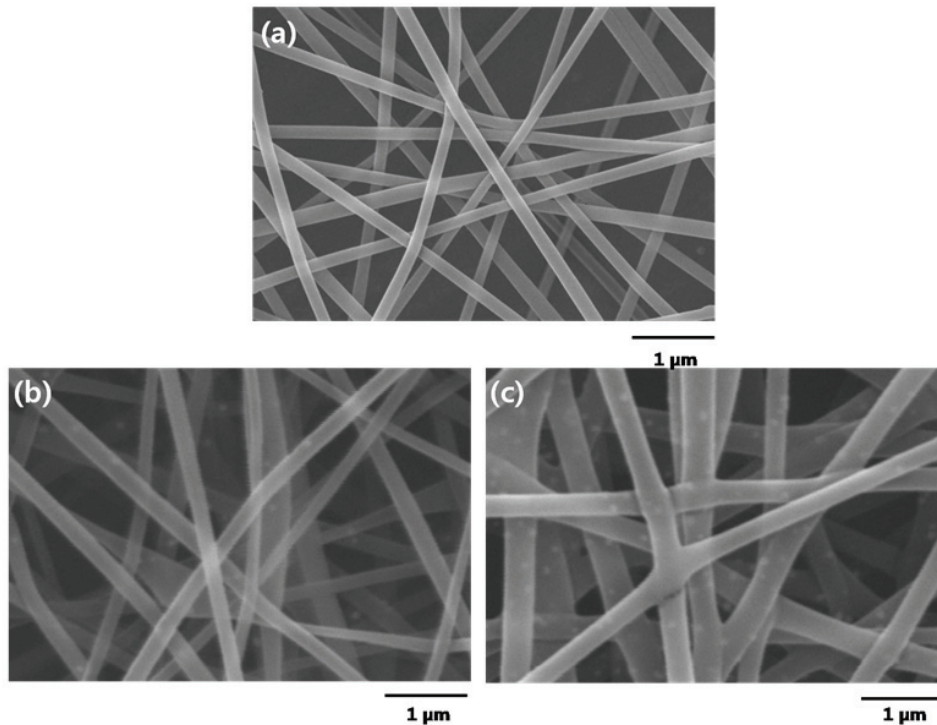


Figure 1. FE-SEM images of PVA/pullulan/TiO₂ nanofibers mats prepared by using various TiO₂ contents of (a) 0 wt.%, (b) 1 wt.% and (c) 3 wt.%(PVA/pullulan solution concentration: 9 wt.%, Voltage: 15 kV and tip-to-collector distance: 15cm).

TEM이 사용되었다.

Figure 1은 TiO₂ 나노입자의 함량에 따른 나노부직포의 외부형태 변화를 FE-SEM을 이용하여 측정 한 결과이다. TiO₂ 나노입자의 함량이 1, 3wt.%로 증가할 때마다 섬유 직경이 증가하는 것을 알 수 있다. TiO₂ 나노입자의 함량이 1wt.%의 경우 나노입자가 함유되지 않은 나노부직포에 비해 나노섬유의 직경이 약 90nm 증가하였고, 함량이 3wt.%로 증가함에 따라 직경이 약 170nm 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 2는 TiO₂ 나노입자의 함량에 따른 나노부직포의 내부형태 변화를 알아보기 위해 TEM을 이용하여 이미지화 한 것이다. 나노부직포에 검게 분포된 것이 TiO₂ 나노입자이며 함량이 증가함에 따라 나노부직포의 직경과 분포된 TiO₂ 나노입자가 증가함을 알 수 있다. 또한 나노복합재료로서의 기능을 발현하기 위해서는 함입된 TiO₂ 나노입자가 나노부직포에 고르게 분포되어 있어야 하는데, 나노입자들이 섬유표면 및 내부에 약간의 클러스터를 형성하여 분산된 것을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 천연고분자인 pullulan과 TiO₂ 나노입자가

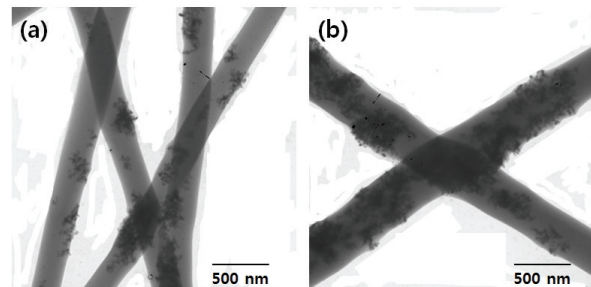


Figure 2. TEM images of PVA/pullulan/TiO₂ nanofibers mats prepared by using various TiO₂ contents of (a) 1 wt.%, (b) 3 wt.%(PVA/pullulan solution concentration: 9 wt.%, Voltage: 15 kV and tip-to-collector distance: 15cm).

PVA 나노섬유 내에서 어느정도의 클러스터를 형성한 것으로 보인다. 향후, 정확한 메커니즘을 확인하기 위해 계면활성제의 사용을 검토할 필요가 있을 것으로 보인다.

3.2 TiO₂ 함량에 따른 나노부직포의 직경변화

PVA/pullulan 농도 9wt.%일 때 TiO₂(0, 1, 3wt.%) 나노입자의 함량을 달리하여 나노부직포를 제조한 후 직경을 측정하였다. Linh 등의 연구에서는 사용

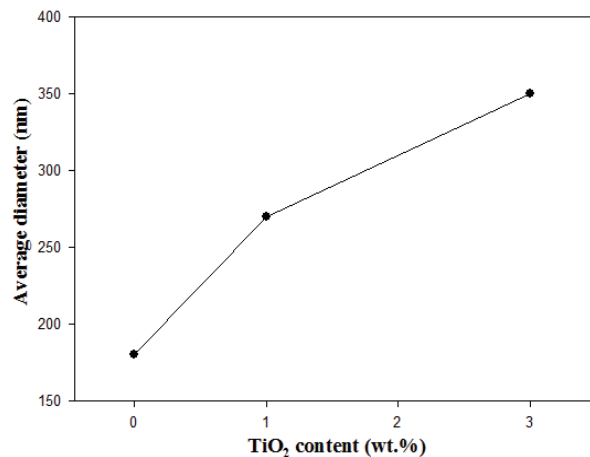


Figure 3. Average diameter of PVA/pullulan/TiO₂ nanofibers mats syntheses by using various TiO₂ contents (PVA/pullulan solution concentration: 9wt.%, Voltage: 15kV and tip-to-collector distance: 15cm).

되었던 PVA의 분자량 및 방사조건을 달리하였지만, 제조된 PVA/TiO₂ 나노부직포의 직경을 측정할 결과 TiO₂ 나노입자의 함량이 높을수록 직경이 감소하였다²⁰⁾. 하지만 본 연구에서 제조한 나노부직포 직경의 경우 pullulan의 첨가로 인해 다른 경향이 나타났으며 그 결과를 다음과 같이 나타내었다.

Figure 3은 TiO₂ 나노입자의 함량에 따른 나노부직포의 직경 변화를 나타낸 것으로, TiO₂ 나노입자의 함량이 0wt.% 일 때 평균 직경은 약 180nm 정도로 매우 가늘다. 하지만 TiO₂ 나노입자의 함량이 증가함에 따라 나노부직포의 평균 직경은 약 80-90nm 정도로 크게 증가하게 되는데 나노입자의 함량이 3wt.%일 때 나노부직포의 직경은 약 350nm로 측정되어 입자를 함유하지 않은 나노부직포의 직경보다 약 2배정도 증가하였다. 본 연구에서 사용된 천연고분자인 pullulan과 TiO₂ 나노입자를 PVA 나노섬유 제조시 첨가하였을 경우, pullulan에 의해 TiO₂ 나노입자가 다소의 클러스터를 형성함으로써 나노섬유의 직경이 증가하는 것으로 예측된다.

3.3 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 결정 구조 분석

Figure 4는 TiO₂의 함량이 0, 1, 3wt.%로 증가함에 따라 전기방사 된 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Islam 등의 연구에서 제조된 PVA/pullulan 나노부직포의 XRD 패턴을 보면 19.4°(2θ) 부근에서 나노부직포 고유피크를

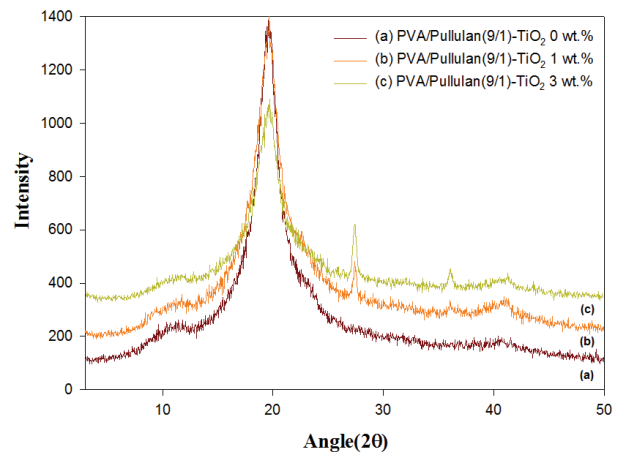


Figure 4. XRD patterns of PVA/pullulan/TiO₂ nanofibers with different TiO₂ contents of (a) 0wt.%, (b) 1wt.%, (c) 3wt.%(PVA/pullulan solution concentration: 9wt.%, Voltage: 15kV and tip-to-collector distance: 15cm).

나타내고 있다¹⁴⁾. 또한 Zhang 등의 연구에서 나타난 TiO₂ 나노입자의 XRD 패턴을 보면 25.3°, 38.6° 부근에서 나노입자 고유의 피크를 나타내고 있다²¹⁾. 본 연구에서 제조된 나노부직포의 XRD 패턴을 보면 19.5° 부근에서 볼 수 있는 넓은 피크는 PVA/pullulan 고유 피크를 나타내고, 26.4°(101), 37.1°(112) 부근에서 볼 수 있는 작은 피크는 TiO₂ 나노입자의 고유 피크를 나타내고 있다. 또한 TiO₂ 나노입자의 함량이 증가함에 따라 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있다²²⁾. 이는 PVA/pullulan 매트릭스에 TiO₂ 나노입자가 잘 혼입된 나노복합섬유가 형성되어 있음을 보여주는 것이다.

3.4 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 열적 특성 분석

Figure 5는 TiO₂ 함량(0, 1, 3wt.%)에 따른 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 열적 안정성을 분석한 것으로 질소 분위기 하에서 TGA를 이용하여 분석되었다. TiO₂ 나노입자의 함량이 0, 1, 3wt.%로 변화함에 따라 다른 열분해 온도가 나타나는 것을 알 수 있다.

150°C 미만의 온도에서 가장 아래에 있는 (a)는 TiO₂ 나노입자를 첨가하지 않은 순수 PVA/pullulan의 질량 변화를 나타낸 것으로, TiO₂ 나노입자의 함량이 증가할수록 초기 열적안정성이 향상되는 것을 알 수 있다. 반면, 약 250°C를 기점으로 TiO₂ 나노입자의 함량이 증가할수록 열분해가 촉진되어 열적안정성이 감소되는 것을 볼 수 있다.

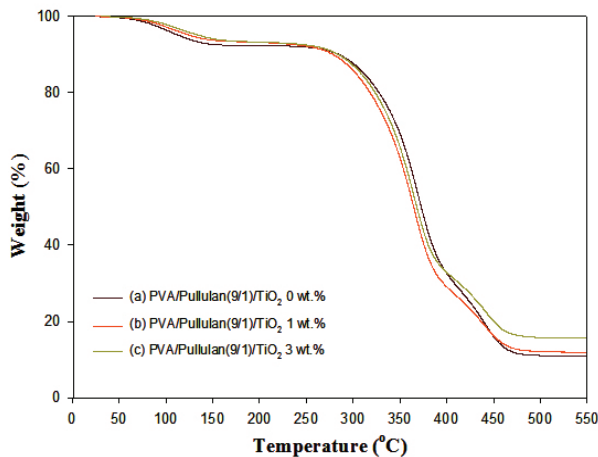


Figure 5. TGA data of PVA/pullulan/TiO₂ nanofibers with different TiO₂ contents of (a) 0wt.%, (b) 1wt.%, (c) 3wt.%(PVA/pullulan solution concentration: 9wt.%, Voltage: 15kV and tip-to-collector distance: 15cm).

따라서, 본 연구에서 제조된 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 경우, 약 250°C 이상에서는 TiO₂ 나노입자의 함량이 증가할수록 분해 속도가 증가되는 것을 알 수 있다. 자세한 메카니즘 분석을 위해서는 향후 TiO₂ 나노입자의 함량별로 제조된 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포를 이용하여 온도 구간별 중량 감소율을 측정할 필요가 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 pullulan을 소량 첨가하여 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포 제조시 TiO₂ 나노입자의 함량에 따른 나노부직포를 제조하여 FE-SEM, TEM, XRD, TGA를 이용하여 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포가 갖는 특성들에 대한 분석을 실시하였고 결과는 다음과 같다.

1. 섬유 직경이 균일한 PVA/pullulan 나노부직포 최적조건에서 TiO₂ 나노입자의 함량을 달리하여 나노부직포의 표면형태를 FE-SEM 및 TEM을 이용하여 비교하였다. TiO₂ 나노입자의 함량이 1wt.% 및 3wt.%로 증가함에 따라 나노입자가 함유되지 않은 나노부직포에 비해 나노섬유의 직경이 점증적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 함유된 TiO₂ 나노입자들이 어느 정도의 클러스터를 형성하여 분산된 것을 확인할 수 있었다. TiO₂ 나노입자의 함량을 달리한 나노부직포의 직경을 측정하였는데 각각 0wt.%, 1wt.% 및

3wt.% 일 때 평균직경은 각각 약 180nm, 270nm 및 350nm로 측정되었다.

2. TiO₂ 함량에 따른 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 열적특성을 확인하기 위해 TGA를 이용하였고, 안정적인 복합체 형태를 형성하였는지 확인하기 위해 XRD를 이용하였다. TGA 그래프를 보면 TiO₂ 나노입자의 함량이 증가함에 따라 PVA/pullulan/TiO₂ 나노부직포의 질량이 감소하고 온도가 서서히 높아지다가, 약 250°C를 기점으로 TiO₂ 나노입자의 함량이 증가할수록 열분해가 촉진되어 열적안정성이 감소되는 것을 볼 수 있다. 또한 XRD 그래프를 통해 TiO₂ 나노입자가 PVA/pullulan 고분자 매트릭스에 고르게 삽입되어 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 농림축산식품부 기술사업화 지원사업(113042-3) 및 농촌진흥청 Agenda 사업(PJ009204022014)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. W. Wu, T. He, J. Chen, X. Zhang, and Y. Chen, Study on in situ Preparation of Nano Calcium Carbonate/PMMA Composite Particles, *Mater. Lett.*, **60**(19), 2410(2006).
2. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, and H. Tateyama, Synthesis and Structure of Smectic Clay/poly(methylmethacrylate) and Clay/polystyrene Nanocomposites via in situ Intercalative Polymerization, *Polymer*, **41**(10), 3887 (2000).
3. J. Ramos, A. Millan, and F. Palacio, Production of Magnetic Nanoparticles in a Polyvinyl Pyridine Matrix, *Polymer*, **41**(24), 8461(2000).
4. Z. K. Zhu, J. Yin, F. Cao, X. Y. Shang, and Q. H. Lu, Photosensitive Polyimide/silica Hybrids, *Adv. Mater.*, **12**(14), 1055(2000).
5. M. Mukherjee, A. Datta, and D. Chakravorty, Electrical Resistivity of Nanocrystalline PbS Grown in a Polymer Matrix, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(9), 1159(1994).
6. K. Lee and S. Lee, Fabrication and Evaluation of Electrospun Nanocomposite Fibers for the

- Development of UV-protective Textile Materials, *J. Korean Soc. Clothing and Textiles*, **34**(11), 1767(2010).
7. S. C. Lee, H. Y. Kim, D. R. Lee, D. Bin, and S. J. Park, Morphological Characteristics of Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nonwoven, *J. Korean Fiber Society*, **39**(3), 316(2002).
 8. I. K. Kim and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Waterborne Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposite Nanofibers, *Polymer(Korea)*, **35**(6), 553(2011).
 9. J. H. Park, M. R. Karim, I. K. Kim, I. W. Cheong, J. W. Kim, D. G. Bae, J. W. Cho, and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite/Silver Hybrid Nanofibers for Antibacterial Applications, *Colloid Polym. Sci.*, **288**(1), 115 (2010).
 10. H. J. Jin, J. Chen, V. Karageorgiou, V. G. H. Altman, and D. L. Kaplan, Human Bone Marrow Stromal Cell Responses on Electrospun Silk Fibron Mats, *Biomaterials*, **25**(6), 1039(2004).
 11. C. J. Israilides, A. Smith, J. E. Harthill, C. Barnett, G. Bambalov, and B. Scanlon, Pullulan Content of the Ethanol Rrecipitate from Fermented Agro-industrial Wastes, *Appl. Microbiol. Biot.*, **49**(5), 613(1998).
 12. T. D. Leathers, Biotechnological Production and Applications of Pullulan, *Appl. Microbiol. Biot.*, **62**(5), 468(2003).
 13. R. Schuster, E. Wenzig, and A. Mersmann, Production of the Fungal Exopolysaccharide Pullulan by Batch-wise and Continuous Fermentation, *Appl. Microbiol. Biot.*, **39**(2), 155(1993).
 14. M. S. Islam, J. H. Yeum, and A. K. Das, Effect of Pullulan/poly(vinyl alcohol) Blend System on the Montmorillonite Structure with Property Characterization of Electrospun Pullulan/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite Nanofibers, *J. Colloid Interface Sci.*, **368**(1), 273(2012).
 15. N. T. B. Linh, K. H. Lee, and B. T. Lee, Fabrication of Photocatalytic PVA-TiO₂ Nanofibrous Hybrid Membrane using the Electrospinning Method, *J. Mater. Sci.*, **46**(17), 5615(2011).
 16. B. Y. Kadem, Study of Some Mechanical Properties of PVA/TiO₂ Composite by Ultrasonic Technique, *International J. of Science and Technology*, **1**(5), 183(2011).
 17. K. R. Bae, C. H. Ko, Y. Park, Y. Kim, J. S. Bae, J. H. Yeum, I. S. Kim, and W. J. Lee, Structure Control of Nanocrystalline TiO₂ for the Dye-sensitized Solar Cell Application, *Curr. Appl. Phys.*, **10**(3), 406(2010).
 18. R. Venckatesh, K. Balachandaran, and R. Sivaraj, Synthesis and Characterization of Nano TiO₂-SiO₂: PVA Composite - a Novel Route, *International Nano Letters*, **2**(15), 1(2012).
 19. B. C. Ji, S. S. Bae, M. M. Rabbani, and J. H. Yeum, Photocatalytic Activity of Electrospun PAN/TiO₂ Nanofibers in Dye Photodecomposition, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(2), 94(2013).
 20. N. T. B. Linh, K. H. Lee, and B. T. Lee, Fabrication of Photocatalytic PVA-TiO₂ Nano-Fibrous Hybrid Membrane using the Electrospinning Method, *J. Mater. Sci.*, **46**(17), 5615(2011).
 21. J. Y. Zhang, I. W. Boyd, B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, and J. P. Senateur, Nanocrystalline TiO₂ Films Studied by Optical, XRD and FTIR Spectroscopy, *J. Non-Crystalline Solids*, **303**(1), 134(2002).
 22. Y. H. Kim, K. B. Do, J. Y. Choi, M. M. Rabbani, S. I. Han, and J. H. Yeum, Electrospinning Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/TiO₂ Nanofibers, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(2), 118(2013).