

<연구논문(학술)>

아토마이저를 이용한 PET 직물의 TiO₂-Ag 나노입자 코팅 연구

이현우 · 홍태민 · 손한글 · 임성찬 · 신원규¹ · 이승구[†]

충남대학교 유기소재섬유시스템공학과, ¹충남대학교 기계공학과

Study on the TiO₂-Ag Nanoparticle Coated PET Fabric with an Atomizer

Hyun Woo Lee, Tae Min Hong, Han-Geul Son, Sung Chan Lim,
Weon Gyu Shin¹ and Seung Goo Lee[†]

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering,
Chungnam National University, Daejeon, Korea

¹Department of Mechanical Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

(Received: May 30, 2014 / Revised: June 16, 2014 / Accepted: June 20, 2014)

Abstract: In this study, TiO₂ and Ag powders were deposited on the PET fabric using an atomizer in order to study the characteristics of particle deposited fabric. To improve the particle deposition, the surface of the fabric was pre-treated with an electron beam and its effect was studied with the deposition of those elements on the fabric. The SEM was used to observe the morphology of the deposition fabric and through the EDS analysis, the deposition of TiO₂ and Ag was confirmed. Also, the absorbance of the particle deposited fabric was measured using the Methylene Blue to verify the photolysis nature of TiO₂. Moreover, the antibiotic nature of Ag on the surface of the PET fabric was identified through the antibiosis test.

Keywords: PET fabric, TiO₂, Ag, atomizer deposition, electron beam

1. 서 론

최근 산업구조의 고도화에 따른 화학물질 사용량의 증가와 종류의 다양화에 따라 휘발성 유기화합물(VOCs) 등 미량 오염물질 배출량이 지속적으로 증가하고 있으며, 각종 유해세균 번식에 의한 환경오염이 심각해지고 있다¹⁾. 휘발성 유기화합물(VOCs)이란 대기 중에 휘발되어 악취나 오존을 발생시키는 탄화수소화합물을 일컫는 말로, 피부나 호흡기계통에 장애를 일으키는 발암물질이다. 주로 연료의 불완전 연소, 유기용제의 사용, 페인트의 증발 등이 일어날 때 발생하며 예로 벤젠, 포름알데히드, 톨루엔 등이 이러한 휘발성 유기화합물에 포함 된다¹⁾.

이와 같은 문제를 해결하기 위해 많은 해결방안이 제시되고 있으며, 국내에서는 회수율이 75%로 높은 폐 폴리에스터를 용용시켜 제조한 리사이클

칩을 이용하여 물질재생 폴리에스터를 개발, 양산¹⁶⁾하여 이를 대기오염이나 수질오염과 같은 것을 해결하기 위한 방안으로 연구가 활발히 진행 중이다²⁾.

광촉매는 빛을 받으면 촉매반응을 일으키는 물질을 뜻하는데 빛을 에너지원으로 촉매반응을 진행시킨다³⁾. 광촉매는 TiO₂, ZnO, CdS 등 여러 종류가 있으나 가장 일반적으로 많이 사용되는 것은 TiO₂를 들 수 있다⁴⁾. 이는 TiO₂가 자체적으로 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능하며 내산성, 내알칼리성이 좋고 인체에 무해한데다가 저렴하기 때문이다⁵⁾. 또한 기존의 연구들을 통해 밝혀낸 TiO₂ 입자의 많은 유용한 특성들을 섬유에 도입하여 유기물 분해, 미생물 살균 및 항균, 초친수성, 소광효과 등 다양한 분야에서 응용되고 있다¹⁷⁾.

TiO₂는 band gap이 3.0~3.2eV이므로 파장이 짧은 자외선을 흡수한다. 자외선을 흡수한 TiO₂는 가전 자대(valence band)에 있던 전자가 여기 되어 전도대(conduction band)로 이동하게 되면서 정공을 생성한다⁶⁾. 이렇게 생성된 전자와 정공은 광촉매의

[†]Corresponding author: Seung Goo Lee (lsgoo@cnu.ac.kr)

Tel.: +82-42-821-7698 Fax.: +82-42-821-8870

©2014 KSDF 1229-0033/2014-6/99-105

모든 특징과 연결된다⁶⁾. 생성된 정공은 하이드록시기(OH-)를 하이드록시 라디칼(\cdot OH)로 만들고, 여기된 전자는 옥사이드(O₂)를 슈퍼옥사이드 이온(O₂⁻)으로 만들어 결과적으로는 유기물을 물과 이산화탄소로 분해할 수 있다^{7,8)}. 따라서 이러한 특성은 VOCs를 제거할 수 있는 효과가 있다⁹⁾.

TiO₂는 이러한 유기물의 분해기능 외에도 항균, 자정작용, 초친수성 등 많은 장점을 가지고 있기 때문에⁵⁾ 병원 제품, 가정용, 전자기기, 유리, 환경분야 등 많은 분야에서 주목 받고 있는 소재이다.

더불어 유해 세균의 번식을 억제하기 위해 항균성을 부여하는 가공도 많이 연구되고 있는데, 특히, 은(Ag) 나노 입자를 이용한 항균가공에 대한 연구도 활발히 진행 중이다. 은은 대표적으로 잘 알려진 항균 물질이다. 은은 인체에 해가 없고 독성이 없으며 균과 곰팡이의 신진대사 기능을 여러 방면에서 억제하여 약 650여종 이상의 여러 유해 세균에 대해 항균 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾.

은의 항균성 메커니즘은 아직까지 정확히 밝혀지지 않고 있지만, 많은 실험과 연구로 그 메커니즘을 몇 가지로 추정하고 있다¹⁰⁾. 은이 항균성을 낼 수 있는 이유는 은 이온(Ag⁺)의 기작과 은 나노입자(Ag)의 기작으로 간단히 설명될 수 있다. 은 이온(Ag⁺)의 경우 은이 균과 닿게 되면, 은이 미생물의 -SH기와 강한 순간적인 결합을 하여 미생물의 세포막을 파괴하고 세포의 기능을 저하시켜 살균 작용한다는 메커니즘이다⁸⁾. 또 은 이온이 미생물의 표면에 붙어 촉매작용을 하면 산소가 활성산소로 전환되는데, 이 활성산소가 미생물의 단백질이나 지질 등을 붕괴시켜 살균 작용을 한다는 메커니즘도 은의 항균성을 설명할 수 있다. 더불어 은 이온의 전기적 능력은 세균 및 박테리아의 세포막을 와해시켜 살균 작용을 하는 것으로도 잘 알려져 있다. 은 나노입자의 경우는 은 이온의 기작과는 달리 미생물에게 직접적인 영향을 미치게 되는데, 미생물의 크기보다 작은 나노사이즈의 은을 미생물이 섭취하게 되었을 때, 미생물에게 호흡기 장애, 대사 장애 등을 일으켜 살균 작용을 하는 것으로 추정하고 있다¹¹⁾.

따라서 본 연구에서는 광촉매인 TiO₂와 항균성을 띠는 Ag를 동시에 PET 섬유에 처리하면 고기능성 섬유필터 소재의 개발이 가능할 것으로 예상하였다. TiO₂-Ag 용액을 증착시키는 방법으로는 아토마

이저(atomizer)를 이용하였다. 아토마이저법은 가압노즐법, 회전노즐법 등 방법이 다양하지만 본 실험에서는 가압노즐법을 이용하였다. 또한 이렇게 증착시킨 입자는 오랜 기간 그 성능을 발휘해야 하므로 내구성이 중요하게 여겨진다. 따라서 본 연구에서는 표면증착효과를 향상시키기 위하여 직물을 먼저 전자빔으로 처리하여 PET 직물표면을 물리화학적으로 활성화시킨 후에 TiO₂와 Ag 나노입자를 아토마이저법으로 증착시켜 그 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

직물은 범용 PET(Huvis사)를 사용하였다. 증착용액에 쓰인 시약은 아나타제(anatase) 구조와 루틸(rutile) 구조가 각각 65:35로 혼합 되어있는 100nm 이하의 TiO₂(Sigma Aldrich사)를 사용하였으며, Ag(Sigma Aldrich사)는 입경 150nm 이하 크기의 것을 사용하였다. 그리고 용액에 쓰인 DI water는 HPLC 급을 사용하였다. 또한 TiO₂의 광분해효과 실험을 위하여 농도 0.05wt%의 메틸렌블루(Sigma Aldrich사) 수용액을 1ppm으로 희석하여 사용하였다.

2.1.1 증착용액 제조

증착 용액은 DI water 160ml에 부피 비를 맞추기 위해 본 연구에서 사용된 아토마이저 장치에 적합한 조건인 TiO₂ 0.04g, Ag 0.2g을 넣어 초음파 분쇄기에서 2시간 이상 분산시킨 뒤 실험을 진행하였다.

2.2 전자빔 조사

전자빔의 조사조건을 150kV, 6mA, 23kGy/s로 설정하여 고정하였고, 약 13초간 조사하여 총 300kGy가 조사되도록 유지하였다. 또한 전자빔 세기를 달리한 실험에서는 Table 1과 같이 전자빔의 조건을 150kV, 6mA, 23kGy/s로 설정해 두고 각각 4.3초, 8.7초, 13.0초, 17.4초로 조사시간을 변화시켰고, 결과적으로 각각 조사에너지가 100, 200, 300, 400kGy가 되도록 하였다.

Table 1. Conditions of E-beam irradiation time and total dose

Irradiation time(sec)	0	4.3	8.7	13.0	17.4
Total dose(kGy)	0	100	200	300	400

이러한 처리 조건은 이전의 PET 직물의 전자빔 조사연구와 유사한 조건으로 설정하였다¹⁵⁾.

2.3 증착공정

본 실험에서는 Figure 1과 같이 아토마이저를 질소와 연결하여 TiO₂와 Ag 나노입자를 함유한 용액에 0.27MPa의 압력을 가하여 디퓨전드라이어와 연결된 관으로 분무를 하였다. 분무된 용액이 필터 홀더에 고정되어있는 PET 직물에 증착되는 방법으로 진행하였다. 디퓨전드라이어는 100°C에서 8시간 동안 건조시킨 실리카겔로 채워 용액이 분무된 후 DI water가 완전히 흡수하게 하였다. 처리시간은 5, 10, 20, 30분으로 변화시켜 처리하여 증착시켰다.

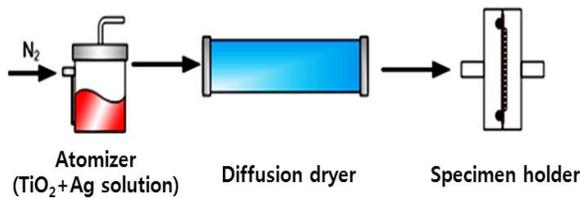


Figure 1. Schematics of the atomizer deposition process.

2.4 모폴로지(Morphology) 관찰

TiO₂와 Ag를 증착시킨 섬유 표면을 관찰하기 위해 장방출주사현미경(SEM, JSM-7000F, JEOL)을 사용하여 표면의 모습을 관찰하였다. 선명한 이미지를 얻기 위해 진공 챔버에 넣기 전 50초간 백금(Pt) 코팅 후 진행하였다.

2.5 SEM-EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석

섬유표면의 조성 변화를 알아보기 위해 EDS 분석을 진행하였다. EDS 장비는 X-ACT(INCA사)를 사용하여 분석을 진행하였다. EDS를 통해 TiO₂와 Ag의 증착 정도를 확인하였다.

2.6 자외선 및 가시선 분광분석법

TiO₂의 광촉매 기능을 확인하기 위해 메틸렌블루에 침지시킨 후 자외선을 조사한 섬유를 UV-visible spectrometer를 이용하여 흡광도 측정을 하였다. 메틸렌블루는 이온화되어 푸른빛을 띄는 염기성 염료로 물에 녹은 수용액 상태에서 푸른빛을 나타내며 환원되면 농도가 감소하는 특징이 있다^{12,13)}. 이런 특징을 이용하여 TiO₂에 자외선을 조사하면 빛에

의해 여기된 전자가 메틸렌블루를 환원시킨다. 환원된 메틸렌블루의 농도 감소를 흡광도 측정을 통해 확인할 수 있다. 메틸렌블루의 주 peak는 660nm의 파장 부근에서 나타난다¹⁴⁾.

실험은 1ppm 농도의 메틸렌블루 3ml에 섬유 25mg을 침지한 후 암실에서 주 방출파장이 254nm이고 출력이 100W인 자외선램프를 조사하여 진행하였다. 흡광도는 Agilent-8453 spectrophotometer를 사용하여 측정하는 것으로 진행하였다. 설치된 자외선램프와의 간격은 5cm이었다. 첫 번째 실험은 30분 단위의 시간별로 자외선램프를 조사하고 두 번째 실험은 같은 조건에서 시료별로 4시간씩 자외선램프를 조사했다.

2.7 항균성

TiO₂와 Ag에 의한 항균성 여부를 확인하기 위하여 ASTM E 2149:2010에 의거하여 항균성 실험을 진행하였다. 균주는 대기 중에 많이 존재하는 대표적 균류 중 하나인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538)을 사용하였다. 시료의 무게는 1g, 버퍼 용량은 50mL를 사용하였고 감소율은 식(1)과 같이 계산하였다.

$$(CFU/ml)\% = (B-A) \times 100/B \dots\dots\dots (1)$$

- A : CFU per millilitre of the treated sample after 24hrs(CFU = Colony Forming Units)
- B : CFU per millilitre directly after inoculation

3. 결과 및 고찰

3.1 전자빔 조사와 아토마이저 증착 처리에 따른 모폴로지

전자빔 조사와 아토마이저를 통해 TiO₂-Ag가 증착된 시료와 미처리 시료는 모폴로지가 다르게 나타났다.

Figure 2와 같이 전자빔과 아토마이저 처리하기 전 시료는 일반 PET 직물 형상 그대로이지만 처리된 직물은 TiO₂와 Ag 나노입자가 증착되어 색이 변한 것을 확인할 수 있다. 증착시간이 증가함에 따라 변색이 더 많이 되는 것을 알 수 있었다.

Figure 3은 전자빔 처리세기에 따른 PET직물에 TiO₂와 Ag의 증착량에 대한 영향을 알아보기 위해

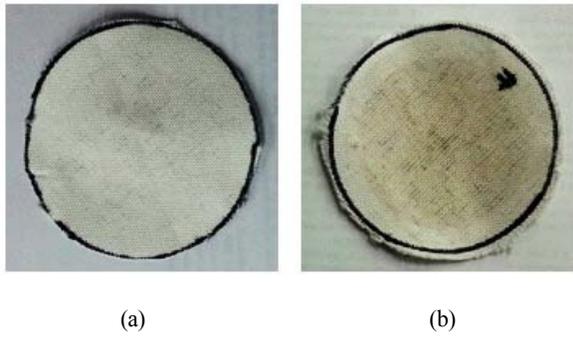


Figure 2. Photographs of atomizer treated PET fabric: (a) Untreated, (b) TiO₂-Ag deposited.

전자빔의 세기를 다르게 하여 처리한 직물의 표면 변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 전자빔의 세기

를 달리하여 처리한 후 30분간 아토마이저로 TiO₂와 Ag를 증착시킨 경우 나노입자의 증착량이 약간 증가하는 모습을 볼 수 있다.

Figure 4는 전자빔 처리시간을 변화시켜 TiO₂와 Ag를 증착시킨 후 형태 분석을 한 것이다. 아토마이저의 증착시간을 길게 할수록 섬유 표면에서 나노입자의 증착이 많아지는 것을 볼 수 있다.

3.2 전자빔 조사와 아토마이저 증착 처리에 따른 성분 분석

Table 2와 Table 3에 SEM-EDS 분석을 통하여 Ti와 Ag의 PET 직물 표면의 상대적인 증착량을 수치로 나타내었다.

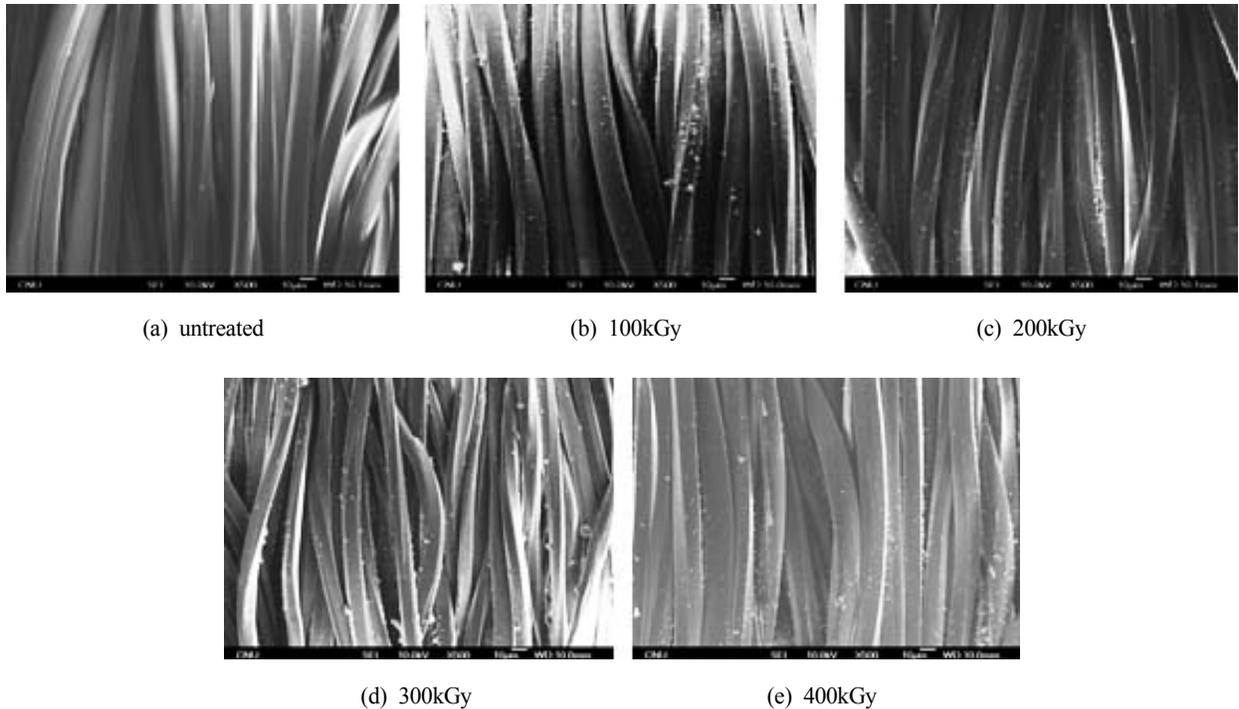


Figure 3. SEM microphotographs of the PET fabric with E-beam dose(at 30min. of atomizer deposition).

Table 2. Elemental composition of the TiO₂-Ag deposited on the PET fabric with E-beam dose(at 30min. of atomizer deposition)

	Untreated	100kGy	200kGy	300kGy	400kGy
C	59.18	56.08	55.69	55.68	54.41
O	40.82	40.4	40.13	39.96	40.1
Ti	0	3.33	3.55	3.8	3.87
Ag	0	0.19	0.63	0.56	1.62

Table 2는 전자빔 전처리의 세기에 따른 Ti와 Ag의 증착량을 나타낸 것으로서, Ti의 비율은 3.3~3.8 정도의 범위 내에 있고, Ag의 비율은 대략 0.2에서 1.6 정도의 범위인 것을 알 수 있다. 특히, 아토마이저법으로의 증착이 어려운 Ag가 전자빔 전처리에 의하여 증착된 Ag의 양이 증가한 것을 알 수 있다. 이는 전자선 전처리에 의한 섬유표면의 변화에 의하여 Ag의 고착이 증가한 것으로 사료된다.

Table 3은 전자선 전처리 후 아토마이저로 증착할 때 처리시간을 변화시킨 경우로서, 미처리시료와 증착한 시료의 비교에서 Ti와 Ag의 함량이 증가한 것을 볼 수 있다. 하지만 30분 처리된 시료에서는 Ag의 증착량이 감소한 것을 알 수 있다. 이는 과도한 아토마이저 처리에 의하여 상대적으로 고착

이 안되는 Ag 성분이 아토마이저에서 오랜 시간동안 처리되면서 직물에서 탈착된 것으로 사료된다.

3.3 증착에 따른 광촉매 특성

PET 직물의 TiO₂ 나노입자 증착에 따른 광촉매 특성 실험에 사용된 푸른빛을 나타내는 메틸렌블루는 TiO₂에 의해 환원되면 농도가 떨어지면서 점차 푸른빛을 잃고 무색·투명해지게 된다. 전자빔의 세기와 아토마이저 증착시간에 따른 흡광도를 측정하기 위하여 암실에서 254nm의 자외선을 240분씩 조사 후 흡광도를 측정하였다.

Figure 5는 전자빔 전처리의 세기를 변화시켜 처리한 PET 직물의 UV 흡광도를 측정한 결과로서, 흡광은 분명하게 일어나지만 전자빔의 세기는 경향

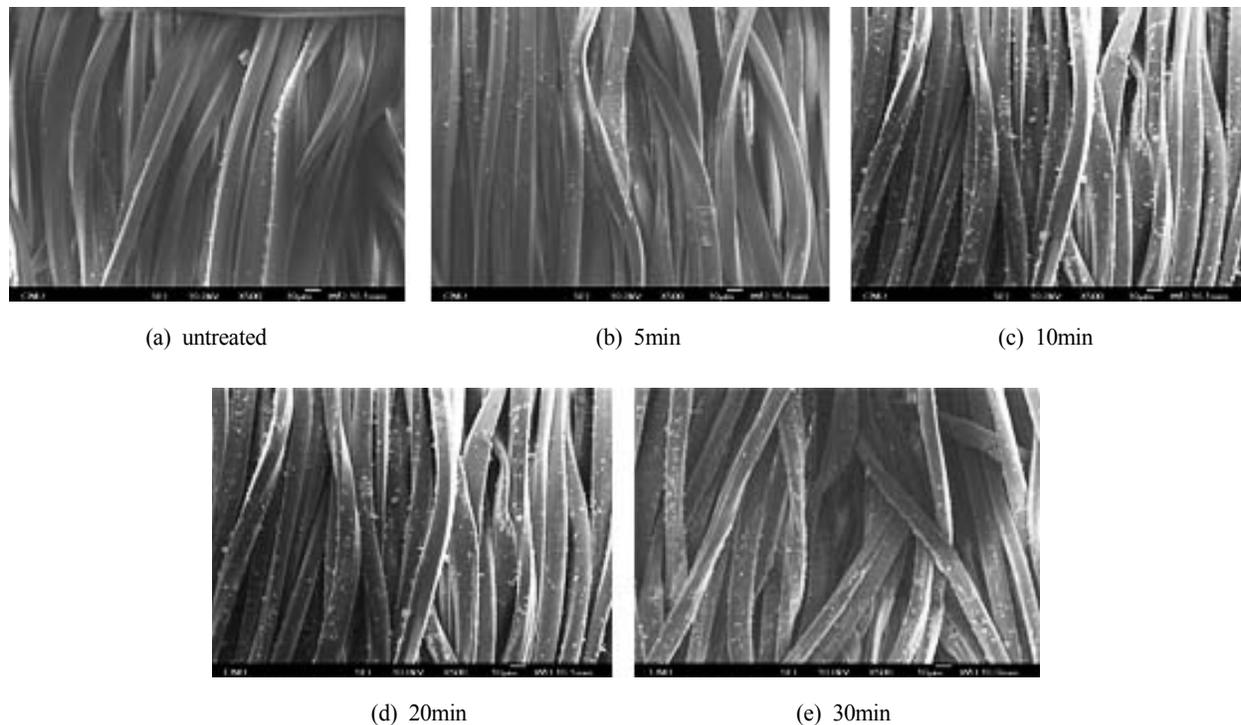


Figure 4. SEM microphotographs of the PET fabric with atomizer deposition time(at 300kGy of E-beam dose).

Table 3. Elemental composition of the deposited on the PET fabric with atomizer deposition time(at 300kGy of E-beam dose)

	Untreated	5min	10min	20min	30min
C	59.18	59.09	57.9	53.95	55.68
O	40.82	40.17	40.36	39.95	39.96
Ti	0	0.74	1.18	3.79	3.8
Ag	0	0	0.56	2.32	0.56

성 없이 나타났다.

이는 전처리의 세기에 따라 TiO₂와 Ag의 증착량이 크게 차이가 나지 않았던 것으로 사료된다. 또한 본래 660nm 정도에서 피크를 나타내는 메틸렌

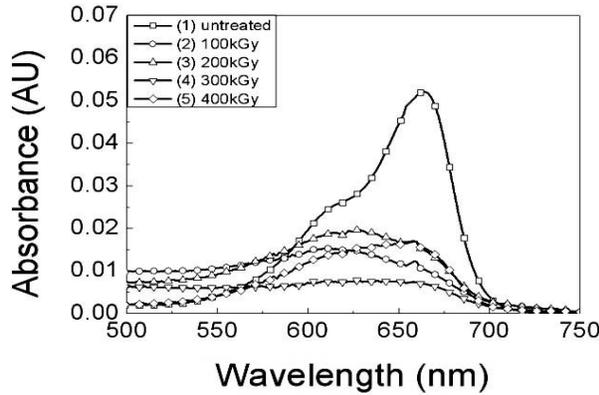


Figure 5. UV absorbance with the E-beam dose(at 30min. of atomizer deposition).

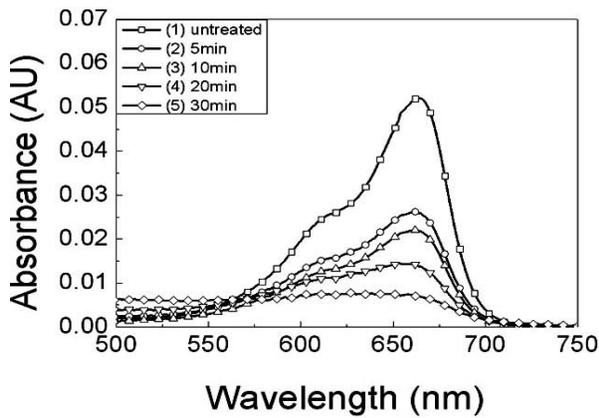


Figure 6. UV absorbance with the atomizer deposition time(at 300kGy of E-beam dose).

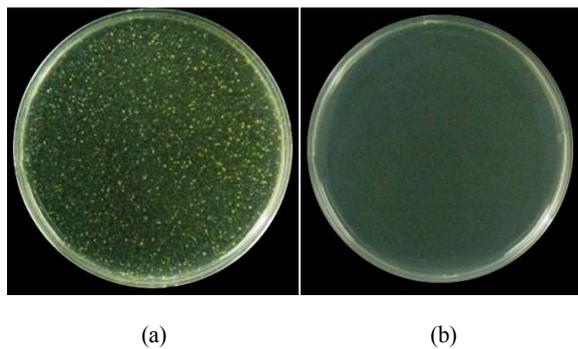


Figure 7. Photographs of the antibacterial activity test results: (a) Untreated, (b) TiO₂-Ag deposited(300kGy, 30min) PET fabric.

블루의 그래프와는 달리 각각 100kGy, 200kGy를 조사한 시료는 620nm에서 피크가 나타났다. 이는 메틸렌블루가 환원되어 푸른빛에서 무색으로 변화하는 과정에서 메틸렌블루 본연의 푸른빛에서 보랏빛을 띠는 푸른색으로 변하였기 때문이다.

Figure 6은 아토마이저 증착시간에 따른 흡광도를 나타낸 것으로서 흡광성능은 아토마이저의 증착시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있고, 이는 EDS 데이터에서 확인하였던 것처럼 TiO₂의 증착량에 따라 비례함을 알 수 있다.

3.4 증착에 따른 항균성

Figure 7은 직물의 항균성 시험결과를 나타낸 모습이다. Figure 7(a)는 황색포도상구균을 배양한 보통의 PET 직물 시편으로 균의 발육이 발생하였다. 그러나 TiO₂와 Ag 나노입자가 증착된 PET 직물의 경우 정균감소율은 99.99%으로 나타났다. 이로부터 본 연구에서 시도한 PET 직물의 Ag 나노입자 증착에 의하여 항균성을 가지게 됨을 알 수 있었다.

이러한 연구결과로부터 PET 직물에 TiO₂와 Ag 나노입자를 아토마이저법으로 증착됨을 확인할 수 있었고, 전자빔으로 전처리한 경우 더 높은 효과를 볼 수 있으며, 결과적으로 증착된 나노입자의 효과로 광촉매 특성과 항균성을 가지는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 필터소재용 PET 직물에 유해한 유기화합물(VOCs)을 제거하는 기능과 항균기능을 부여하기 위하여 먼저 PET 직물에 전자빔을 조사하고, TiO₂와 Ag 나노입자를 아토마이저법을 이용해 증착시켰다. 모폴로지 관찰을 통해 섬유 표면에 증착된 TiO₂와 Ag를 관찰하였고, EDS를 통해 증착된 함량을 수치로써도 확인한 결과, 나노입자의 증착량은 전자빔 전처리에 의하여 증가하고 아토마이저에서의 증착시간에 비례하여 증가하였다.

Ag 입자 증착의 경우 전자빔 전처리 효과가 나타났다지만, 과도한 증착시간은 Ag의 고착에 부정적인 영향을 미칠 수도 있다는 것을 알 수 있었다.

자외선 흡광도를 측정한 결과 자외선 조사시간이 길어질수록 TiO₂의 광촉매특성 발현이 증가하는 것을 확인하였고, TiO₂의 함량 또한 메틸렌블루의 환원에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

항균성 실험 결과 증착된 TiO₂와 Ag는 황색포도

상구균에 대한 항균효과를 갖는 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서 아토마이저법으로 TiO₂-Ag 나노입자를 PET 직물에 증착시켰고, 이로 인하여 광분해효과가 나타나며, 항균효과도 갖는다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 충남대학교 학술연구비(2012년)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. H. Baek, W. Y. Jung, G. D. Lee, S. S. Park, and S. S. Hong, Synthesis of Titanium Dioxides Using Low Temperature Combustion Method and Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue, *J. of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(3), 329(2009).
2. J. N. Hong, J. W. Ha, H. K. Joo, J. H. Ha, and D. K. Lee, The Study of Gas-Oxidation Reaction Using Plastic Optical Fiber(POF) Coated Photocatalyst, *Theories and Applications of Chemistry and Engineering*, **8**(2), 2697(2002).
3. K. Nakata and A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications, *J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**(3), 169(2012).
4. S. Senthilkumar and K. Porkodi, Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated Sol-Gel Derived Nanocrystalline TiO₂ Suspensions, *J. of Colloid and Interface Science*, **288**, 184(2005).
5. L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, and S. Sakka, Effects of Solvent on Properties of Sol-Gel-Derived TiO₂ Coating Films, *Thin Solid Films*, **219**, 18(1992).
6. E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, and M. Gratzel, Sustained Water Cleavage by Visible Light, *J. of American Chemical Society*, **103**, 6324(1981).
7. Y. V. Kolenko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, and C. C. Justin, Photocatalytic Properties of Titania Powders Prepared by Hydrothermal Method, *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 51(2004).
8. W. Choi, Studies on TiO₂ Photocatalytic Reactions, *J. of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **14**(8), 1011(2003).
9. S. I. Kim and I. H. Lee, Research on NO₂ Removal in Atmosphere Using Solar Reactive Photocatalyst, *J. of Future Fusion Technology*, **1**(1), 69(2009).
10. I. S. Hwang, J. Y. Cho, J. H. Hwang, B. M. Hwang, H. M. Choi, J. Y. Lee, and D. G. Lee, Antimicrobial Effects and Mechanism(s) of Silver Nanoparticle, *Korean J. of Microbiology and Biotechnology*, **39**(1), 1(2011).
11. J. Y. Kim, T. Y. Kim, and J. Y. Yoon, Antimicrobial Activity and Mechanism of Silver, *J. of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(3), 251(2009).
12. H. K. Chang, H. D. Jang, D. S. Kil, K. Cho, and J. H. Park, Flame Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *Geosystem Engineering*, **44**(6), 541(2007).
13. Y. Galagan and W. F. Su, Reversible Photoreduction of Methylene Blue in Acrylate Media Containing Benzyl Dimethyl Ketal, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **195**, 378(2008).
14. S. R. Lim, T. N. Phan, and E. W. Shin, Effect of Heat Treatment Temperatures on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Mesoporous Titania, *Applied Chemistry for Engineering*, **22**(1), 61(2011).
15. S. Y. Lee, J. J. Yoo, T. M. Hong, and S. G. Lee, Effect of Electron Beam Irradiation on the Physical Property of Chemical-Recycled Polyester Fabric, Proceedings of The International Textile Conference, Daegu, p.103, 2013.
16. S. Y. Lee, J. S. Won, J. J. Yoo, W. G. Hahm, and S. G. Lee, Physical Properties of Recycled Polyester Yarns According to Recycling Methods, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(1), 91(2012).
17. S. M. Park, I. J. Kwon, J. H. Sim, J. H. Lee, S. S. Kim, M. C. Lee, and J. S. Choi, Improving the Photo-stability of P-aramid Fiber by TiO₂ Nanosol, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(2), 126(2013).