

폴리프로필렌/대나무 섬유 복합체의 냄새 및 물성에 대한 금속 산화물의 영향

한석환 · 박근민 · 김연철[†]

공주대학교 고분자공학전공

(2020년 2월 7일 접수, 2020년 3월 2일 수정, 2020년 3월 11일 채택)

Effect of Metal Oxides on the Odor and Physical Properties of Polypropylene/Bamboo Fiber Composite

Seok Hwan Han, Keun Min Park, and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University,
1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

(Received February 7, 2020; Revised March 2, 2020; Accepted March 11, 2020)

초록: 폴리프로필렌(polypropylene, PP)/대나무 섬유(bamboo fiber, BF) 복합체의 제조 시 발생하는 냄새 개선을 위해 금속 산화물 촉매의 일종인 구리 산화물과 망간 산화물을 PP/BF 복합체에 이축압출기를 이용하여 용융혼합 방법으로 혼합 적용하였다. 관능적 평가를 통해 PP/BF 복합체에 구리와 망간 산화물을 단독 또는 혼합 적용되었을 때 냄새 수준을 측정하였고, GC-MS와 전자 코(electronic nose, Heracles II)를 통해 휘발성 유기화합물에 대한 성분 분석을 실시하였다. 특히 대나무 섬유 복합체의 주요 냄새 성분으로 알려진 furfural과 주요 유기화합물에 대해 주요성분분석(PCA)을 실시하였다. 또한 금속산화물의 적용이 PP/BF 복합체의 인장, 굴곡, 충격 특성 등의 기계적 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

Abstract: Copper oxide and manganese oxide, which are a kind of metal oxide catalyst, are melt-mixed using a twin screw extruder in a PP/BF composite to reduce the odor generated during the production of polypropylene (PP)/bamboo fiber (BF) composites. Olfactometry evaluation was performed to determine the odor level when copper and manganese oxide were applied to PP/BF composites alone or in combination. Component analysis was performed by GC-MS and electronic nose. In particular, the principal component analysis (PCA) was conducted for furfural and major organic compounds, which are known as major odor components of bamboo fiber composites. In addition, the effect of the application of metal oxides on the mechanical properties such as tensile, flexural, and impact properties of PP/BF composites was investigated.

Keywords: polypropylene, bamboo fiber, furfural, metal oxide catalyst, odor.

서 론

최근 지구온난화 등 환경문제로 환경 규제 관련 협약을 통해 국가별 총 탄소 배출량을 제한하는 등 규제가 강화되었기 때문에 자동차 산업에서도 친환경인 소재에 대한 관심이 고조되고 있으며, 경량화 측면에서 비중이 낮은 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 소재에 대한 적용이 증가하는 추세이다. 그러나 PP는 석유화학 소재로 친환경 측면에서 불리한 점을 가지기 때문에 대나무, 케나프, 황마, 왕겨, 아마, 대마 등 천연섬유를 PP에 혼합 사용하는 추세이며, 천연 섬유 강화 플라스틱(natural fiber reinforced plastics, NFRP)에 관한 연구

개발이 활발히 진행되고 있다.¹⁻³

천연 섬유(natural fiber, NF) 중 대나무 섬유(bamboo fiber, BF)는 다른 천연 섬유에 비해서 낮은 밀도와 높은 탄성률을 갖고, 넓은 라멜라 층과 좁은 라멜라 층이 교대로 나타나는 특징으로 인해 기계적 물성이 우수하다. 성장 속도도 6~8개월로 빠르며 아시아 전역에서 생산되어 자원이 풍부하고, 가격이 저렴하다는 장점이 있다.^{4,5} 하지만, BF 복합체 제조 및 사출성형 시 높은 가공온도로 인해 BF의 구성 성분 중 상대적으로 낮은 분해온도를 가지는 리그닌 등의 열분해, 탄화가 발생하여 제품 외관 불량과 함께 냄새가 발생하는 문제가 발생하여 내장용 등에는 적용에 한계가 있다.

천연 섬유 복합체를 자동차 내·외장재에 적용 시 저분자량 물질(low molecular weight chemicals, LMW), 휘발성 유기물(volatile organic compounds, VOCs) 등에 의해 냄새가 발생

[†]To whom correspondence should be addressed.
younkim@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-1094-7460
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

한다. 보통 냄새를 유발하는 물질의 종류는 알데하이드류(포름 알데하이드, 아세트 알데하이드, 프로피온 알데하이드 등), 지방산류(포름산, 아세트산, 프로피온산 등), 질소화합물(암모니아, 아민 등), 탄화수소류(톨루엔, 스타이렌, 자일렌 등), 황화합물(황화수소, 메틸머캅탄 등)로 알려져 있으며,⁶ 이 중 알데하이드계 VOC는 반응성 VOC 중 가장 많은 성분으로 화장품, 접착제, 건축 자재, 세제, 소독제, 합판, 카펫, 담배 연기 및 직물과 같은 많은 산업 제품군에서 방출된다.⁷ 낮은 수준의 노출에도 인후두 자극, 호흡 곤란, 눈 자극 및 흉부 압박감을 유발할 수 있고, 높은 수준의 알데하이드에 노출되면 급성 중독의 위험이 증가하고 장기적인 노출은 만성 질환 등 인체 건강에 악영향을 미칠 수 있다.^{8,9} 특히, furfural($C_5H_4O_2$)은 농산물 또는 농업 폐기물의 가공 시 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 열분해에 의해 발생하는 특이한 냄새를 가지는 물질로 천연 섬유 복합체 냄새의 주원인으로 확인되고 있다.¹⁰⁻¹² 따라서 PP/BF 복합체 제조 시 발생하는 VOC 물질의 저감 및 냄새 개선이 주목적인 본 연구에서도 furfural 등이 고찰하고자 하는 주요물질 중 하나이다.

본 연구실 등에서는^{10,11,13} 다공성 무기물에 의한 물리적인 흡착법과 피톤치드에 의한 냄새 제거, 금속 산화물 촉매의 산화작용에 의한 냄새 제거 등을 적용한 연구를 수행해왔고 이 중 금속 산화물의 적용이 냄새 제거에 가장 적합하다는 결과를 얻었다.¹³ 일반적으로 사용되는 금속 산화물 촉매로는 구리 산화물, 망간 산화물, 산화 철, 산화 니켈, 산화 크롬 및 코발트 산화물 등이 있고, 이 중 망간계 촉매는 산화 효율이 높고 독성이 낮기 때문에 수요가 많으며 n -헥산, 아세톤, 벤젠, 에탄올, 톨루엔, 프로판, 질소 산화물 등의 산화에 효과적인 것으로 알려져 있다. 구리계 촉매는 일산화탄소, 메탄, 메탄올, 에탄올 및 아세트 알데하이드 등의 산화에 효과가 있으며, 이들은 상대적으로 고가의 금속 촉매를 대체할 수 있어 가격 측면에서 장점이 있다.¹⁴ 기존 연구에 따르면 VOC 산화에서 속도 결정 단계는 금속 산화물로부터의 산소 제거 속도, 즉 금속 산화물의 환원성이 중요하다. 금속 산화물을 혼합하여 사용하면 제 2 양이온이 첨가됨으로써 금속 산화물의 환원성이 개선될 수 있다.¹⁴⁻¹⁸ 따라서 혼합 금속 산화물을 사용하면 다양한 VOC들에 대한 제거 효과와 금속 산화물의 환원성이 증가하는 장점이 있기 때문에 연구에서는 PP/BF 복합체에 금속(망간, 구리) 산화물을 혼합 사용할 때와 단독 사용할 경우의 비교 시 냄새 개선 효과와 냄새 측면에서 최적의 금속비율 등에 대해 고찰하였고, 냄새에 영향을 주는 성분 분석을 위해 전자코(E-nose)를 이용하여 주성분분석(principal component analysis, PCA)을 실시하였고, 금속 산화물 적용에 따른 기계적 특성 변화도 함께 고려하였다.

금속 산화물에 의한 VOC 물질 제거 반응은 Mars-Van Krevelen(MVK) 메커니즘으로 해석하고 있으며 이를 Figure 1에 나타내었다. VOC는 금속 산화물에 흡착하여 표면 산소

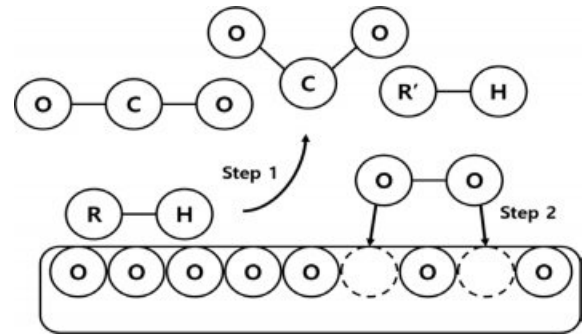


Figure 1. Mars-Van Krevelen (MVK) mechanism.

에 의해 CO_2 , H_2O , $VOC(R'H)$ 를 생산하고(산화), 산소 결손(oxygen vacancies)을 남긴다. 금속표면은 재산화될 때 산소 결손이 제거되고 이러한 단계들이 반복되면 유기물이 제거되어 냄새가 감소할 것으로 예측하였다.¹⁹

실 험

실험재료. PP는 대한 유화 공업(주)의 CB5290(melt index (MI)=100 g/10 min, 비중=0.91)과 SK 종합 화학의 BX3800 (MI=30 g/10 min, 비중=0.9)을 1:1 무게비율로 혼합하여 사용하였다. 대나무 섬유(BF)는 (주)한양 소재에서 200 μm 길이의 파우더 형태 제품을 제공받아 사용하였다. 금속산화물은 DAEJUNG사의 Manganese(IV) oxide(Mn_3O_4)와 DAEJUNG사의 Copper(I) oxide 95%(CP)를 추가 정제 없이 사용하였다.

복합체 및 시편 제조. PP/BF 복합체 제조 시 이축 압출기(바우테크, BA-11, L/D=36)를 이용하여 제조하였다. 스크류 속도를 100 rpm으로 고정하고, 압출기 온도는 210/210/210/210/205/200 $^{\circ}C$ 로 하였다. PP/BF 복합체의 배합비는 BF를 20 wt%로 고정하였고, 금속 산화물을 단독으로 사용한 경우 구리 산화물과 망간 산화물의 함량을 0, 1, 3, 5 phr로 변경하였다. 금속 산화물을 혼합하여 사용한 경우 총 함량은 5 phr로 고정하고 함량에 변화를 주어 복합체를 제조하였다. 복합체명은 PP/BF/C(a)_M(b)로 명명하였다. 이때 (a)는 적용한 구리 산화물의 함량, (b)는 망간 산화물의 함량을 나타낸 것이며, 복합체별 명명과 조성비를 Table 1에 요약하였다.

측정. 냄새 수준 평가는 국내 자동차 산업에서 사용되고 있는 관능적 방법(olfactometry)을 참고하여 20 mL 바이알에 시료를 담아 80 $^{\circ}C$ 오븐에서 2시간 가열, 실온에서 1시간 방치 후의 냄새를 측정하였다. 10명의 패널리스트가 냄새 정도를 국내 자동차 산업에서 사용하는 주어진 기준(6등급: 호흡 곤란을 느끼는 건디기 어려운 강렬한 냄새, 5등급: 아주 강한 냄새, 4등급: 쉽게 감지할 수 있는 냄새, 3등급: 냄새가 약하게 감지되며, 무슨 냄새인지 알 수 있음, 2등급: 무슨 냄새인지 알 수 없으나 냄새를 느낌, 1등급: 냄새 없음)에 따라 측정하여 평균값을 사용하였다. VOC 및 냄새 물질 분석에는

Table 1. Composition of the PP, BF and Metal Oxides

	PP (wt%)	BF (wt%)	CuO (phr)	Mn ₃ O ₄ (phr)
PP/BF			-	-
PP/BF/C1_M0			1	-
PP/BF/C3_M0			3	-
PP/BF/C5_M0			5	-
PP/BF/C0_M1	80	20	-	1
PP/BF/C0_M3			-	3
PP/BF/C0_M5			-	5
PP/BF/C1.5_M3.5			1.5	3.5
PP/BF/C2.5_M2.5			2.5	2.5
PP/BF/C3.5_M1.5			3.5	1.5

SH-Rtx-WAX(Shimadzu) 칼럼이 장착된 가스 크로마토그래피 질량분석기(PerkinElmer, CLARUS600)를 사용하였고, head space(HS)-GC-MS 방법으로 시료 0.5 g을 20 mL HS 바이알에서 200 °C의 온도로 30분 동안 훈증한 후 35 °C의 초기 측정 온도에서 5분간 유지시킨 다음 8 °C/min의 승온 속도로 250 °C까지 올린 후 30분간 유지시켰으며, 분할 방식(split)을 통해 시료를 주입하여 측정하였다. 냄새의 객관적인 비교를 위하여 MXT-5, MXT-1701 칼럼이 장착된 E-nose(alpha-mos사, HERACLES-II-E-NOSE)를 사용해 샘플 사이의 냄새를 비교하였다. 기계적 물성 측정에는 만능시험기(UTM, Qmesys, QM100T)를 이용하였다. 인장시험의 경우 두께가 1 mm인 시편을 5 mm/min의 속도로 변형을 가하고, 굴곡시험의 경우 두께가 2 mm인 시편을 1 mm/min의 속도로 변형을 주었다. 충격강도의 경우 두께가 2 mm인 시편에 노치를 준 후 IZOD impact tester(대영, C&T)를 이용하였다. 기계적 물성 측정은 시료마다 5회 측정된 평균값을 사용한다.

결과 및 토론

GC-MS를 통해 PP/BF 복합체에서 발생하는 유기화합물 분석결과를 화합물의 피크 크기 순(피크 크기가 큰 화합물이 1

Table 2. VOCs Material Detected by GC-MS

NO	Name	NO	Name	NO	Name	NO	Name
1	Acetic acid	8	Cyclopropyl carbinol	15	2,6-Diacetylpyridine	22	1-Hydroxy-2-butanone
2	Heneicosane	9	Formic acid	16	n-Hexadecanoic acid	23	Acetaldehyde
3	Benzofuran, 2,3-dihydro-	10	Benzaldehyde, 4-hydroxy-	17	Phenol	24	Undecane, 5-methyl-
4	Nonadecane	11	Propanoic acid	18	Vanillin	25	Acetone
5	Methyl Alcohol	12	2-Propanone, 1-hydroxy-	19	Dotriacontane	26	2(5H)-Furanone
6	2-Furanmethanol	13	Ethyl-1-propenyl ether	20	Ethanone, 1,1'-(1,4-phenylene)bis-	27	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
7	3-Pyridinol	14	Formaldehyde	21	Furfural		

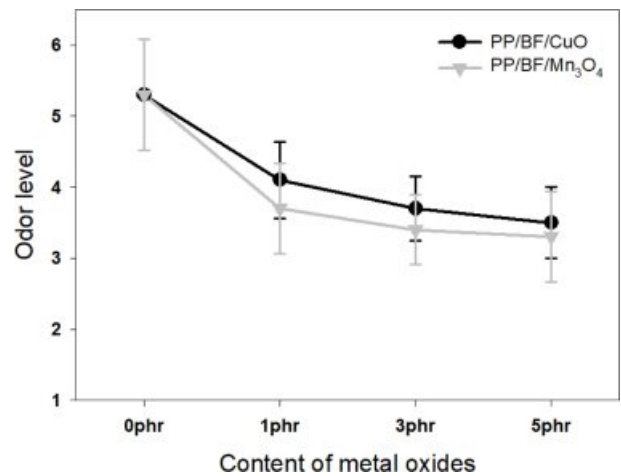


Figure 2. Odor level of PP/BF composites as a function of metal oxide content.

번)으로 Table 2에 나타내었으며, 이 중 furfural 그리고 furfuryl alcohol(2-Furanmethanol, C₅H₆O₂)은 천연 섬유의 주요 성분인 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 열분해 산물로 알려져 있으며, 땅콩류의 냄새를 발생시켜 천연섬유 냄새의 주요 요인으로 보고되었다.^{10,11} 따라서 본 실험에서는 PP/BF 복합체에 구리와 망간 산화물이 혼합 적용될 때 이들 두 물질의 변화를 고찰하고자 하였다.

Figure 2는 구리, 망간 산화물 함량 변화에 따른 PP/BF 복합체의 관능적 시험 결과를 나타낸 것이다. 순수 PP/BF 복합체의 경우 5등급의 냄새 수준을 나타내는 반면, 단독으로 사용한 구리 산화물 또는 망간 산화물 함량이 증가할수록 냄새 등급이 감소함을 확인할 수 있었고, 특히 금속산화물의 함량이 5 phr일 때 자동차 업계에서 요구하는 수준(3등급)에 근접함을 알 수 있었다. 이는 furfural과 furfuryl alcohol(2-furanmethanol, C₅H₆O₂)과 같은 냄새 유발 물질들이 앞에서 언급한 MVK 메커니즘에 따라 금속산화물과의 산화 반응을 통해 CO₂, H₂O 또는 상대적으로 저분자 화합물로 변하는 과정을 반복하여 냄새가 감소된 것으로 예측된다.¹⁹ 전체적으로 망간 산화물의 냄새 저감효과가 구리 산화물과 비교할 때 상

대적으로 크게 나타났다.

구리와 망간 금속산화물을 혼합하여 사용한 복합체의 관능적 평가 결과를 Figure 3에 나타내었으며, 단독 사용 시보다 혼합 사용할 경우 냄새 저감에 효과적인 결과를 보여주었다. Figure 2의 관능적 평가결과에서 망간 산화물과 구리 산화물이 동일한 비율로 혼합된 PP/BF 복합체의 냄새 저감 효과가 가장 크게 나타남을 확인할 수 있다. 그러나 이들 관능적 평가 결과는 금속 산화물이 적용된 복합체 사이 차이가 적고, 평가자에 의한 주관적 평가 요소가 반영된다. 따라서 객관성 있는 평가를 위하여 전자코를 이용한 주요 성분 분석을 추가적으로 수행하였고, 전자코를 통한 PCA 결과를 Figure 4와 5에 나타내었다.

Table 2에 나타난 VOCs 물질을 바탕으로 PCA 분석을 진행하였고 Figure 4는 모든 VOC 물질에 대해서 Figure 5는 PP/BF 복합체의 냄새 원인물질로 알려진 furfural에 대해서 PCA 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 4의 모든 VOC에 대해서 PCA 분석 결과를 보면, 제 1 주성분(x-축)의 기여율은 89.598%이고 제 2 주성분(y-축)의 기여율은 6.81%이다. Furfural에 대한 PCA 분석결과인 Figure 5를 살펴보면, 제 1 주성분의 기여율은 97.599%이고 제 2 주성분의 기여율은 1.611%이다. Figure 4와 5의 주성분 분석결과 값을 근거로 할 때 제 2 주성분(y-축)보다는 제 1 주성분(x-축)의 값 변화가 유기화합물의 변화를 예측하는데 더 효율적이라는 것을 의미한다. 따라서 본 주성분분석에 의한 유기화합물의 함량 변화 분석에는 제 1 주성분(x-축)의 변화를 이용하였다. 본 실험에서 기준 샘플로 시료가 없는 바이알(Figure 4와 5의 (a))과 금속 산화물이 첨가되지 않은 PP/BF 복합체(Figure 4와 5의 (b))의 측정 결과를 이용하였으며, PP/BF 복합체 내의 유기화합물 성분 변화 정도는 제 1 주성분(x-축) 값이 시료가 없는 바이알에 근접할수록 성분 감소가 큰 것으로 해석하였다.

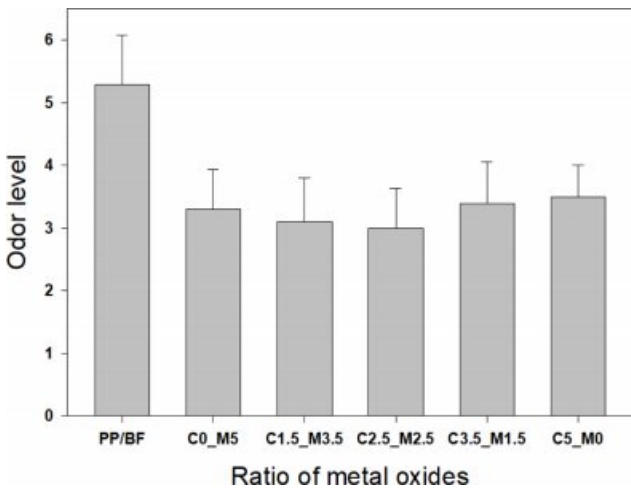


Figure 3. Odor level of PP/BF composites as a function of mixing ratio of metal oxides.

Figure 4의 모든 유기화합물이 포함된 PCA 분석결과를 살펴보면 제 1 주성분을 기준으로 구리와 망간 산화물이 동일한 함량으로 첨가된 복합체의 결과가 빈 바이알 쪽에 가장 가까이 있는 것을 확인할 수 있어 유기화합물 제거에 가장 효율적인 것으로 유추할 수 있고, 이는 앞에서 언급한 관능적 평가결과와 일치하는 것이다. 또한 Figure 5의 PP/BF 복합체 성분 중 주요 냄새 물질인 furfural에 관한 주성분 분석 결과에서도 구리와 망간 산화물이 동일한 함량으로 첨가된 복합체의 결과가 빈 바이알 쪽에 가장 가까이 있는 것을 확인할 수 있었다.

망간 산화물과 구리 산화물이 단독으로 사용된 PP/BF 복합체(Figure 4와 5의 (c)와 (g))의 PCA 분석결과를 보면 모든 유기화합물과 furfural 결과 모두에서 망간 산화물의 처리 효과가 우수한 결과를 나타내었다. 망간 산화물이 PP/BF의 유기화합물 처리 측면에서 유리하지만 망간이 구리보다 상대적으로 고가이기 때문에 경제성 측면에서 혼합적용이 고려될 수 있고, 구리와 망간 산화물이 동일한 함량으로 첨가된 PP/

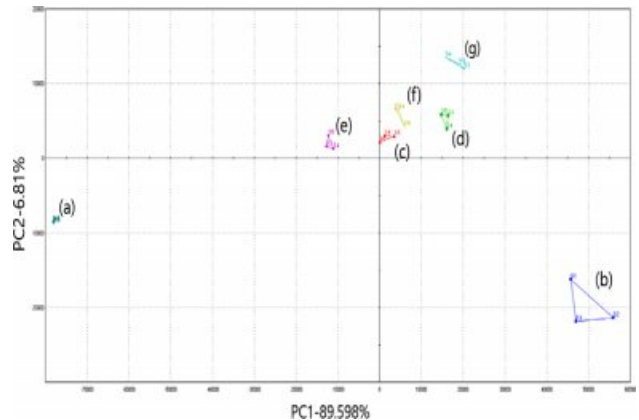


Figure 4. PCA plot of all VOCs materials: (a) empty vial; (b) PP/BF; (c) C0_M5; (d) C1.5_M3.5; (e) C2.5_M2.5; (f) C3.5_M1.5; (g) C5_M0.

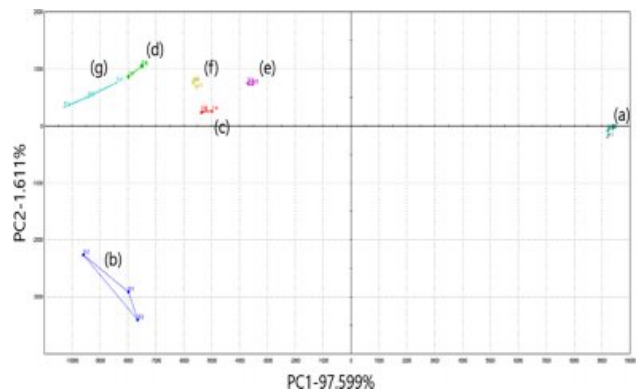


Figure 5. PCA plot of furfural: (a) empty vial; (b) PP/BF; (c) C0_M5; (d) C1.5_M3.5; (e) C2.5_M2.5; (f) C3.5_M1.5; (g) C5_M0.

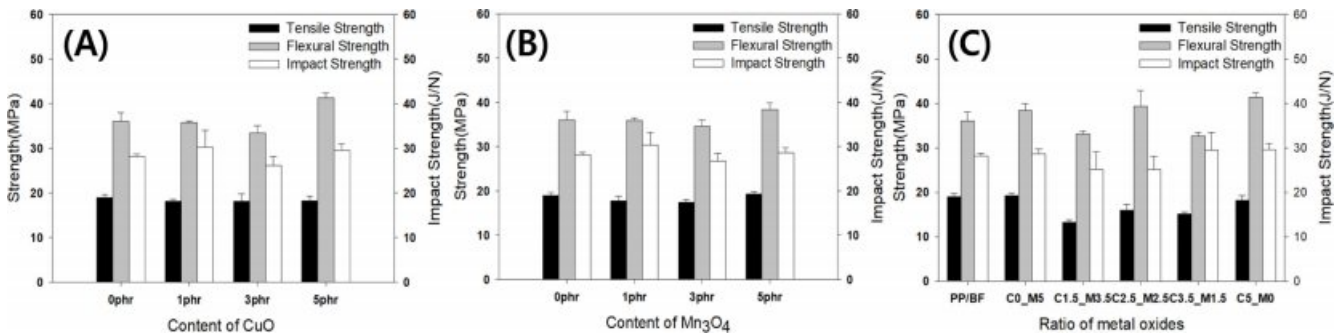


Figure 6. Mechanical properties of PP/BF composites with (A) CuO; (B) Mn₃O₄; (C) mixed types.

BF 복합체의 냄새 저감 효과가 망간 산화물 단독 적용 시보다 유리하게 나타난 본 연구결과는 원가절감 측면에서 산업체 등에 기초적인 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

다음으로 금속 산화물의 첨가에 따른 PP/BF 복합체의 기계적 물성을 고찰하였다. PP/BF 복합체가 자동차 내장재에 적용될 때 고려되는 물성으로 인장강도, 굴곡강도 및 충격특성 등이 있으며, Figure 6(A)과 6(B)에 구리와 망간 산화물이 단독 적용된 PP/BF 복합체의 기계적 물성을 나타내었다. 구리와 망간 산화물의 함량이 증가함에 따라 기계적 물성에 일부 증감을 나타내고는 있으나 변화 폭이 미미하여 자동차 내장재의 적용에는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

금속 산화물이 혼합 적용된 PP/BF 복합체의 기계적 물성을 Figure 6(C)에 나타내었다. 금속 산화물이 혼합 적용된 복합체의 물성이 단독으로 적용된 복합체 대비 인장강도와 충격강도에서 전체적으로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 구리와 망간 산화물이 2.5 phr로 동일하게 혼합된 복합체의 경우 감소 폭이 비교적 미미하였고, 자동차 내장재로의 적용에는 큰 문제가 없는 수준으로 파악되었다.

결론

본 연구에서는 PP/BF 복합체 제조 시 BF의 분해에 의해 발생할 수 있는 냄새 문제 해결 방안으로 금속 산화물의 혼합적용을 고찰하였다. GC-MS 분석결과를 통해 27 종류의 VOC 및 저분자 화합물을 확인하였고, 특히 BF 적용 시 냄새 유발 물질로 추측되는 furfural의 검출을 확인하였다. 관능적 평가를 통하여 구리와 망간 산화물이 혼합 적용될 때 냄새 개선 효과가 나타남을 확인하였고, furfural과 주요 VOC 화합물에 대한 PCA 분석 결과를 통해 구리와 망간 산화물이 동일한 함량으로 혼합될 때 최적의 냄새 저감 효과를 나타내는 것을 확인하였다. 구리와 망간 산화물이 동일한 함량으로 첨가된 PP/BF 복합체의 냄새 저감 효과가 망간 산화물 단독 적용 시보다 유리하게 나타난 본 연구결과는 상대적으로 고가인 망간 사용량을 줄여 원가를 절감할 수 있는 측면에서 산업체 등에 기초적인 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

다. PP/BF 복합체가 자동차 내장재로 고려될 때 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도 등이 고려되어야 하며, 금속 산화물이 적용된 PP/BF의 기계적 물성 측정결과 물성의 변화폭이 크지 않아 자동차 내장재 적용에 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. C. Wang and S. Ying, *Fiber. Polym.*, **15**, 117 (2014).
2. W. Pan, X. Ding, H. Gu, and G. Hu, *Am. J. Mater. Res.*, **2**, 35 (2015).
3. J. A. Mendez, F. Vilaseca, M. A. Pelach, J. P. Lopez, L. Barbera, X. Turon, J. Girones, and P. Mutje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3588 (2007).
4. J. H. Shim, D. H. Cho, and J. S. Yoon, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 299 (2008).
5. D. Liu, J. Song, D. P. Anderson, P. R. Chang, and Y. Hua, *Cellulose*, **19**, 1449 (2012).
6. N. G. Mun and T. H. Son, Korea Patent 1020120092337 (2012).
7. J. W. Li, K. L. Pan, S. J. Yu, S. Y. Yan, and M. B. Chang, *J. Environ. Sci.*, **26**, 2546 (2014).
8. D. M. Main and T. J. Hogan, *J. Occup. Med.*, **25**, 896 (1983).
9. M. E. Andersen, H. J. Clewell, E. Bermudez, G. A. Willson, and R. S. Thomas, *Toxicol. Sci.*, **105**, 368 (2008).
10. H. S. Kim and H. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3247 (2008).
11. H. S. Kim, S. M. Kim, H. J. Kim, and H. G. Kim, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1255 (2006).
12. B. H. Lee, D. S. Jeong, C. W. Kim, S. H. Park, and Y. C. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 168 (2018).
13. D. S. Jeong, S. H. Han, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **43**, 459 (2019).
14. M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossaina, *Atmos. Environ.*, **140**, 117 (2016).
15. M. R. Morales, B. P. Barbero, and L. E. Cadús, *Appl. Catal. B: Environ.*, **67**, 229 (2006).
16. K. Qian, Z. Qian, Q. Hua, Z. Jiang, and W. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, **273**, 357 (2013).
17. S. S. T. Bastos, J. J. M. Órfão, M. M. A. Freitas, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B: Environ.*, **93**, 30 (2009).
18. S. M. Saqer, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **103**, 275 (2011).
19. Z. Zhang, Z. Jiang, and W. Shangguan, *Catal. Today*, **264**, 270 (2016).