

가소화된 Poly(vinyl chloride)/TiO₂ 복합재료의 물성에 TiO₂ 나노입자가 미치는 영향

오세정 · 김익수* · 김성훈†

한양대학교 유기나노공학과, *신슈대학교 섬유공학부
(2016년 9월 13일 접수, 2016년 10월 27일 수정, 2016년 11월 6일 채택)

Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Properties of Plasticized Poly(vinyl chloride)/TiO₂ Composites

Se Jung Oh, Ick Soo Kim*, and Seung Hun Kim†

Department of Organic and Nano Engineering, Hanyang University, 17 Haendang-dong, Sungdong-gu, Seoul 04763, Korea

*Institute for Fiber Engineering, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, Ueda, Nagano, Japan

(Received September 13, 2016; Revised October 27, 2016; Accepted November 6, 2016)

초록: TiO₂ 나노입자가 가소화된 poly(vinyl chloride) (PVC)의 기계적, 열적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 가소화된 PVC는 시간이 지남에 따라 가소제가 용출되면서 기계적 물성의 저하를 야기한다. 이러한 기계적 물성의 저하를 개선하기 위해서 PVC의 물성 및 가소제의 용출 억제제를 증진시키고자 PVC/TiO₂ 복합재료를 제조하였다. 가소제는 di(octyl phthalate), di(octyl terephthalate)와 di(octyl maleate)를 사용하여 PVC/TiO₂ 복합재료를 이축압출기를 이용하여 제조하였다. 복합재료의 기계적 특성, 열적 특성을 분석하였으며, 가소제의 용출성과 이행성은 XPS, ASTM 방법을 사용하여 측정하였다.

Abstract: The effects of TiO₂ nanoparticles on the properties of plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) were studied. Plasticized PVC causes a deterioration of mechanical properties and plasticizer migration over time. To solve this problem, PVC/TiO₂ composites were fabricated for improving its properties and preventing plasticizer migration. PVC/TiO₂ composite samples using di(octyl phthalate), di(octyl terephthalate) and di(octyl maleate) were prepared by twin-screw extruder. Mechanical and thermal properties of composites were analyzed. Migration and exudation behavior of the plasticizer was measured using the ASTM method and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Keywords: poly(vinyl chloride), plasticizer, TiO₂ nanoparticle, thermal stability, migration.

서론

Poly(vinyl chloride) (PVC)는 범용적으로 사용되는 고분자로서 가격이 저렴하며 내화학성, 기계적 강도 및 가공성이 우수하여 자동차, 완구, 의료용 도구, 인테리어 등 여러 산업분야에 사용되고 있다. 하지만, wrap이나 의료용 도구 등에 쓰이는 연질 PVC는 유연한 성질을 확보해주기 위해 가소제를 많이 사용하는데, 주로 phthalate계 가소제가 많이 사용된다.¹⁻³

PVC에 가장 많이 사용되는 가소제는 di(octyl phthalate) (DOP)이다. DOP는 상용성, 가공성, 물성 등이 우수하지만, 암유발, 생식기능 저하 및 내분비계에 정상적인 기능을 방해하여 인체에 악영향을 미치는 내분비계 교란물질로 지정되어 많은 국가에서 법적으로 규제되고 있다. 이러한 DOP의 잠재

적 위험성은 PVC 제품의 사용에 있어 큰 문제라 할 수 있다. 가소화된 PVC 제품은 용도에 따라 최대 40 wt%까지의 DOP를 포함하고 있다.^{4,6} 그러나 가소제 분자는 PVC 사슬과 화학적 결합이 아닌 물리적 결합을 하기 때문에 사용 중에 가소제의 용출(exudation)을 야기할 수 있다. 또한 가소제의 용출은 PVC의 물성을 저하시키게 된다.

이러한 DOP의 용출을 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 1) DOP의 표면개질을 통해 가소제의 용출을 억제하는 방법, 2) DOP의 대체제로 유사한 가소제를 사용하는 방법, 3) 고분자 가소제나 올리고머를 사용하는 방법 등이 있다.⁷

최근 연구에서 가소제의 용출을 억제하기 위해서 PVC에 CaCO₃, SiO₂, TiO₂ 등의 나노충전제(nanofiller)를 첨가하는 방법이 보고되었다. 무기입자들(inorganic particles)은 충전제(filler)로서 오랫동안 플라스틱에 사용되어왔다. 특히, 나노입자의 높은 표면적은 입자들에 독특한 성능을 부여하여 다양한 분야에서 사용되고 있다.⁸⁻¹¹ 무기나노입자들은 매우 넓은

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimsc@hanyang.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

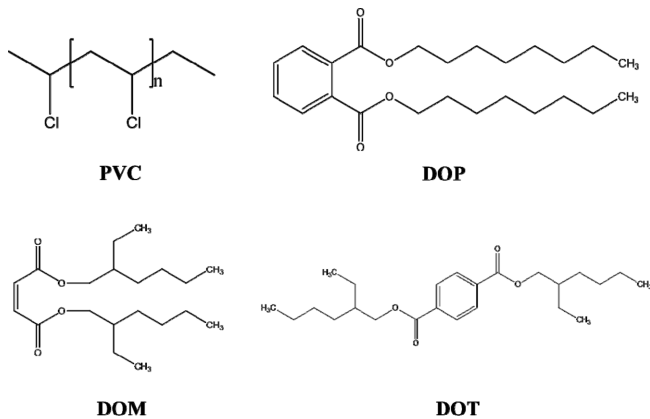


Figure 1. Chemical structure of poly(vinyl chloride) and plasticizers.

비표면적을 가지면서, 불안정하며 높은 활성을 띠는 많은 수의 불포화된 표면 원자들이 있다.¹² 가소제는 주로 극성 분자이므로 나노입자의 불포화 결합을 가지는 표면 원자들과 쉽게 결합한다.⁹ TiO₂는 독성이 없어 환경과 인체에 무해하며, 매장량이 풍부해 가격이 저렴하여 가장 널리 쓰이는 나노충전제 중 하나이다.

본 연구에서는 PVC 가소제 중 우수한 효과를 나타내는 것으로 알려진 phthalate계 가소제인 DOP와 di(octyl terephthalate)(DOT) 그리고 non-phthalate계 가소제인 di(octyl maleate)(DOM)를 사용하여 가소제의 종류를 변화시키면서 PVC를 제조하였다. 또한 PVC의 물성을 향상시키기 위하여 나노충전제로 TiO₂ 나노입자를 첨가하였다(Figure 1).

실 험

재료. 본 연구에서 사용한 poly(vinyl chloride) (PVC)는 한화케미칼㈜에서 구입하였다. 가소제인 di(octyl phthalate) (DOP), di(octyl maleate) (DOM), di(octyl terephthalate) (DOT)와 TiO₂ nanoparticle, 그리고 열안정제로서 사용된 zinc stearate와 calcium stearate는 Sigma Aldrich사에서 구매하였다.

Plasticized PVC(P-PVC) 제조. PVC powder(100 phr), 가소제(60 phr), zinc stearate(3 phr), calcium stearate(2 phr)를 배합한 후 mechanical mixer를 이용하여 20분 동안 섞어 plastisol을 만든다. Plastisol을 이중 압출기(twin-screw extruder)를 사용하여 140 °C에서 melt compounding을 통해 펠렛 형태로 만든 후, 이 펠렛을 hot-press를 이용하여 170 °C에서 8분 동안 압축 성형(compression molding)하여 PVC 필름을 제조하였다.

PVC Nanocomposite 제조. 가소제(60 phr), zinc stearate(3 phr), calcium stearate(2 phr), TiO₂ nanoparticle(0.5, 1, 2 phr)을 배합한 후 60°C에서 1시간 동안 sonication시킨다. Sonication 후, PVC powder(100 phr)을 넣은 후 mechanical mixer를 이용하여 20분 동안 섞어 plastisol을 만든다. 이 후 과정은 연질 PVC의 제조 방법과 동일하다. Table 1에는 제조한 PVC 필름들의 조성을 나타내었다.

물리적 성질 평가. 만능재료시험기(UTM, Instron 5966)를 사용하여 인장강도 및 연신율을 측정하였으며, 시편의 길이는 2.5 cm, 인장속도는 20 mm/min으로 고정하였고, 각 시편들은 10번 측정 후 평균값을 취하였다.

열적 성질 평가. PVC의 열적 특성을 분석하기 위해 열중량 분석기(TGA, thermogravimetric analyzer)를 사용하여 측정하였으며 온도 범위는 40에서 600 °C까지 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 분석하였다.

형태학적 특성. 형태학적 분석은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 TiO₂ 나노입자와 제조한 복합재료 필름의 단면을 관찰하였다.

이행성 평가. 가소제의 이행성(migration)을 평가하기 위해서 ASTM D 1203-94에 따라 실시하였다. 필름을 가로 10 mm, 세로 10 mm로 자른 뒤, 활성탄 위에 올려 70 °C 오븐에 4일간 넣어두었다. 필름의 무게를 쟀 다음, 24시간, 48시간, 72시간, 96시간 경과 후 필름의 무게 변화를 측정하였다.

용출특성 평가. 가소제의 용출(exudation)을 평가하기 위해서 시험방법으로 ASTM D 2199-82를 실시하였다. 필름을 가로 20 mm, 세로 20 mm로 잘라서 가소제를 첨가하지 않은 PVC 쉬트 사이에 넣은 후, 0.110 MPa의 압력을 주어 60 °C

Table 1. Composition of Premixed PVC Plastisol

	P1	P2	P3	P4	M1	M2	M3	M4	T1	T2	T3	T4
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Zn stearate	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ca stearate	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DOP	60	60	60	60								
DOM					60	60	60	60				
DOT									60	60	60	60
TiO ₂		0.5	1	2		0.5	1	2		0.5	1	2

오븐에 3일간 넣어두었다. 필름의 무게를 잰 다음, 24시간, 48시간, 72시간 경과 후 필름의 무게 변화를 측정하였다.

PVC 필름 표면 화학조성 분석. 가소제의 용출과 이행성 평가 후의 각 샘플에 대하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG ESCALAB 220i) 분석을 진행하여 PVC 필름 표면의 화학적 조성의 변화를 분석함으로써 가소제의 용출, 이행성 거동을 고찰하고자 하였다.

결과 및 토론

기계적 특성. Figure 3에는 TiO_2 를 첨가하지 않은 순수 PVC와 TiO_2 0.5, 1.0 및 2.0 phr 첨가하여 제작된 복합체에 대한 인장 특성을 나타내었다. 먼저 가소제에 따른 인장강도는 $\text{DOT} > \text{DOP} > \text{DOM}$ 순으로 나타났다. Figure 2(a)를 보면 가소제의 구조는 고분자 사슬과 결합을 쉽게 하기 위한 극성부와 고분자 사슬간의 거리를 넓혀주며 고분자 사슬과 작용하지 않는 비극성부로 되어있다. Figure 2(b)의 PVC의 가소화 메커니즘을 보면 가소제를 첨가하기 전 PVC는 강한 인력에 의해 결합된 상태로 PVC의 분자간 거리가 매우 짧다. PVC에 열을 가하면 분자의 운동에너지가 분자간 인력보다 커지면서 분자 사이에 거리가 멀어지고, 첨가된 가소제가 PVC의 분자사이에 들어간다. 가소제의 극성부와 PVC의 염소원자와의 정전기적 인력에 의해 결합 후, 가소제의 비극성부인 alkyl chain 부분에 의해 PVC의 분자 간격이 멀어지며, 냉각 후에도 가소제는 그 위치에 남아서 PVC 사슬의 근접을 막음으로써 PVC가 유연성을 가지게 된다. 앞서 Figure 1에 나타난 가소제의 분자구조를 보면 DOP와 DOT는 aromatic acid

ester지만 DOM은 aliphatic acid ester이므로 극성이 상대적으로 낮아 PVC와의 혼화성이 낮은 것으로 생각된다.¹⁴ 그러므로 DOM의 경우 극성부와 PVC와의 정전기적 인력이 약하여 다른 두 가소제보다 쉽게 가소제가 이탈될 것으로 여겨진다. 또한 DOT는 평면 공간 배열(planar spatial arrangement)을 갖기 때문에 PVC 사슬과의 결합력이 가장 좋게 나타나는 것으로 볼 수 있다.¹⁵ 또한 순수 PVC에 비해 TiO_2 를 첨가하였을 때 인장강도가 DOP와 DOT의 경우는 TiO_2 함량에 관계없이 거의 동일한 값을 보였으며, DOM은 TiO_2 함량이 증가함에 따라 18.0에서 19.0 MPa로 인장강도가 다소 증가하였다. 이것으로 보아 TiO_2 나노입자가 DOM을 사용한 PVC

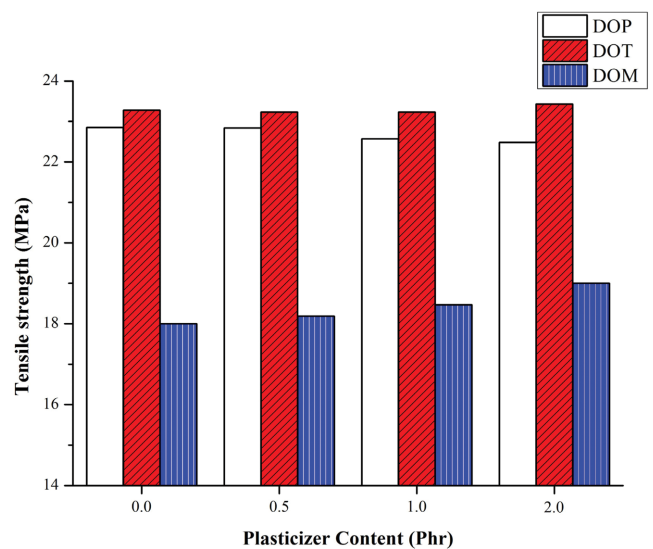


Figure 3. Tensile strength of PVC/ TiO_2 nanocomposite with different TiO_2 content.

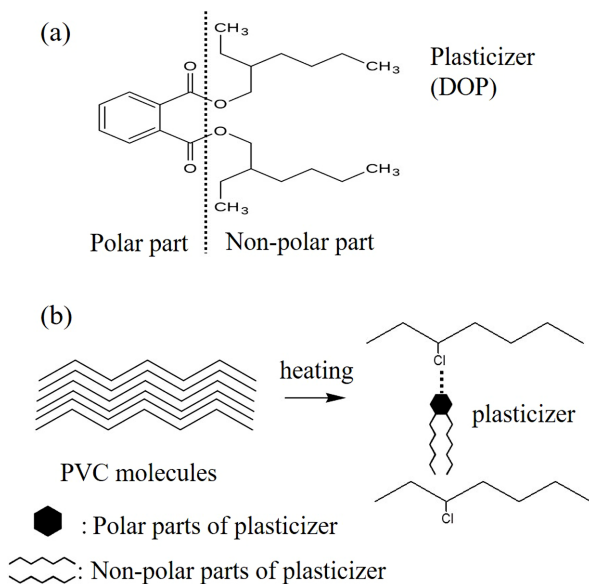


Figure 2. (a) Structural schematic of plasticizer; (b) PVC plasticization mechanism.

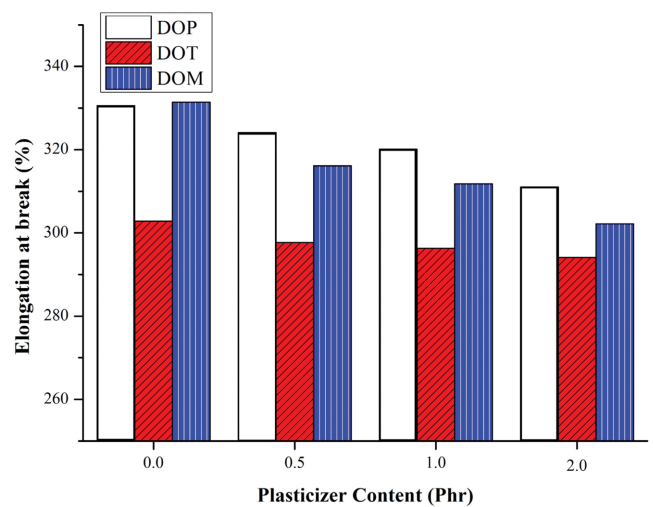


Figure 4. Elongation at break of PVC/ TiO_2 nanocomposite with different TiO_2 content.

매트릭스 내에서 분산이 잘되어 보강제 역할을 한 것으로 사려된다. Figure 4는 제작된 복합체에 대한 파괴점 신장률(elongation at break)을 나타내었다. 파괴점 신장률을 보면 TiO₂ 함량이 증가함에 따라 DOP는 330.6에서 311.0%, DOT는 302.8에서 294.1%, DOM은 331.4에서 302.2%로 점점 파

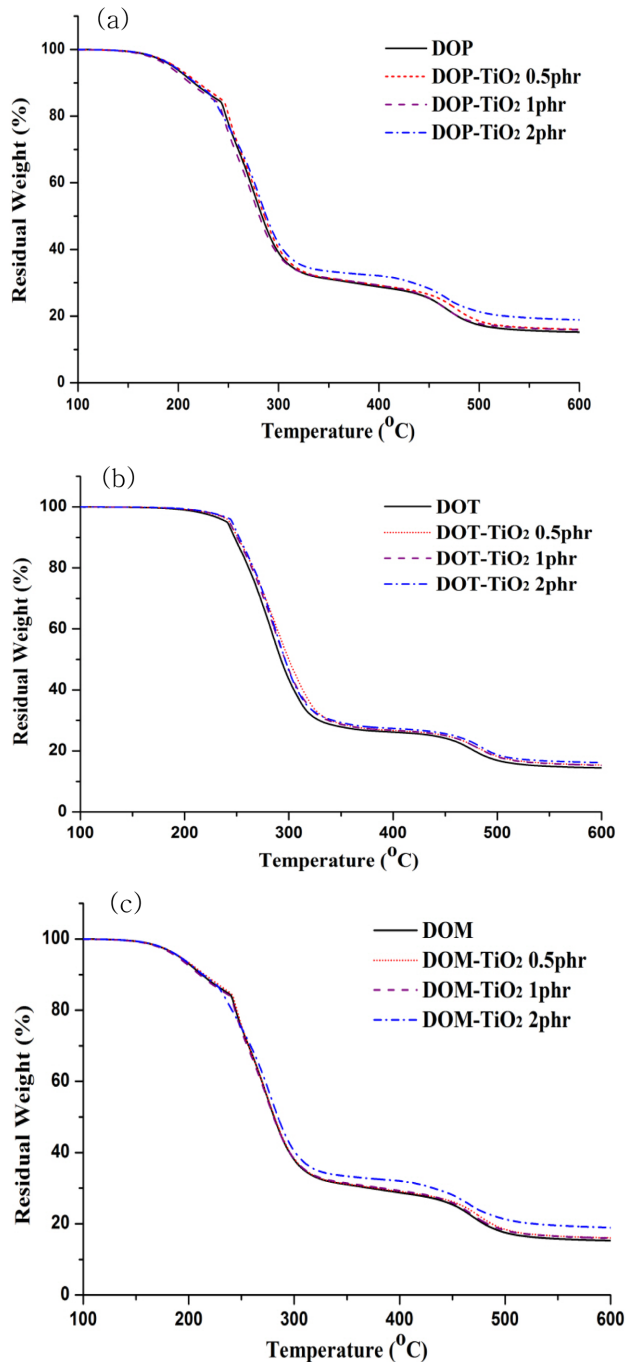


Figure 5. TGA curves of PVC/TiO₂ nanocomposites with different TiO₂ contents: (a) DOP plasticized PVC; (b) DOT plasticized PVC; (c) DOM plasticized PVC.

괴점 신장률이 감소된 것을 볼 수 있는데, 모두 2 phr을 첨가하였을 때 가장 큰 감소를 보였다. 이는 TiO₂ 나노입자가 PVC 매트릭스 내에서 사슬의 움직임을 제한하기 때문에 나타나는 것으로 보인다.¹⁶

열적 특성. Figure 5에는 각기 다른 가소제를 함유한 PVC/TiO₂ 복합재료의 TiO₂ 함량에 따른 열분해 경향을 TGA를 이용하여 얻은 결과이다. 그림을 보면 PVC의 열분해는 2번 일어난다. PVC의 1차 열분해는 약 200-350 °C에서 관측되며, PVC의 dehydrochlorination에 의해 염소와 수소원자가 끊어지면서 HCl이 되어 이탈하고 C=C 이중결합을 형성한다.^{17,18} PVC의 2차 열분해는 약 400-500 °C에서 나타나며, 첫 단계에서 생성된 polyene의 cracking에 의한 무게 감량이 나타나는 것이다.¹⁹

Figure 5(a), (b), (c)를 보면 TiO₂의 함량이 0.5, 1, 2 phr로 증가함에 따라 무게 감량이 적게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, DOM에서 가장 큰 변화폭을 나타내었다. TGA 그래프를 보면 1차 열분해 시 질량감소량의 변화와 2차 열분해 시 질량감소량의 변화가 거의 일치하는 것으로 보아, 1차 열분해 과정에서 TiO₂ 나노입자가 dehydrochlorination을 억제하여 polyene의 생성을 줄인 것으로 볼 수 있다. 이것은 TiO₂ 나노입자의 표면 원자들은 불포화 상태이며 활성이기 때문에 Cl 원자를 흡수하여 분해 지연 효과를 나타냈기 때문이다.^{12,20} Figure 6은 180 °C에서 PVC/TiO₂ 복합재료의 등온 TGA에 의하여 얻은 곡선이다. 곡선을 보면 TiO₂를 첨가하지 않은 PVC에 비해 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 무게 감량이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 결과적으로 TiO₂ 나노입자의 첨가가 PVC의 열 안정성을 향상시킨다고 판단된다.

형태학적 특성. 실험에 사용된 TiO₂ 나노입자와 제작된 PVC/TiO₂ 복합재료의 형태학적 특성을 분석하기 위해 주사

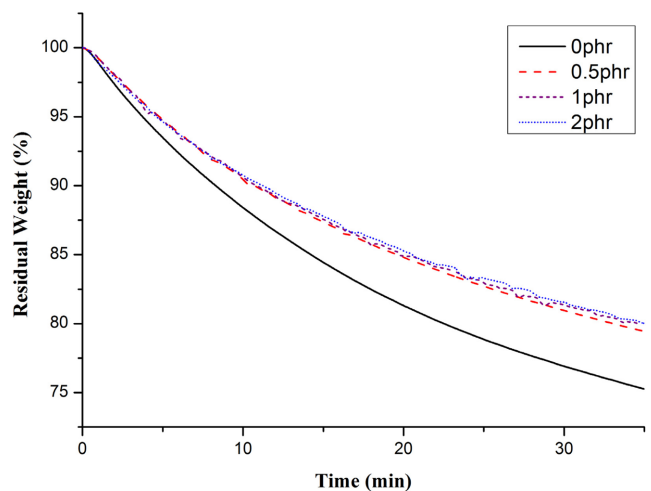


Figure 6. Isothermal TGA curves of PVC/TiO₂ nanocomposites with different TiO₂ contents.

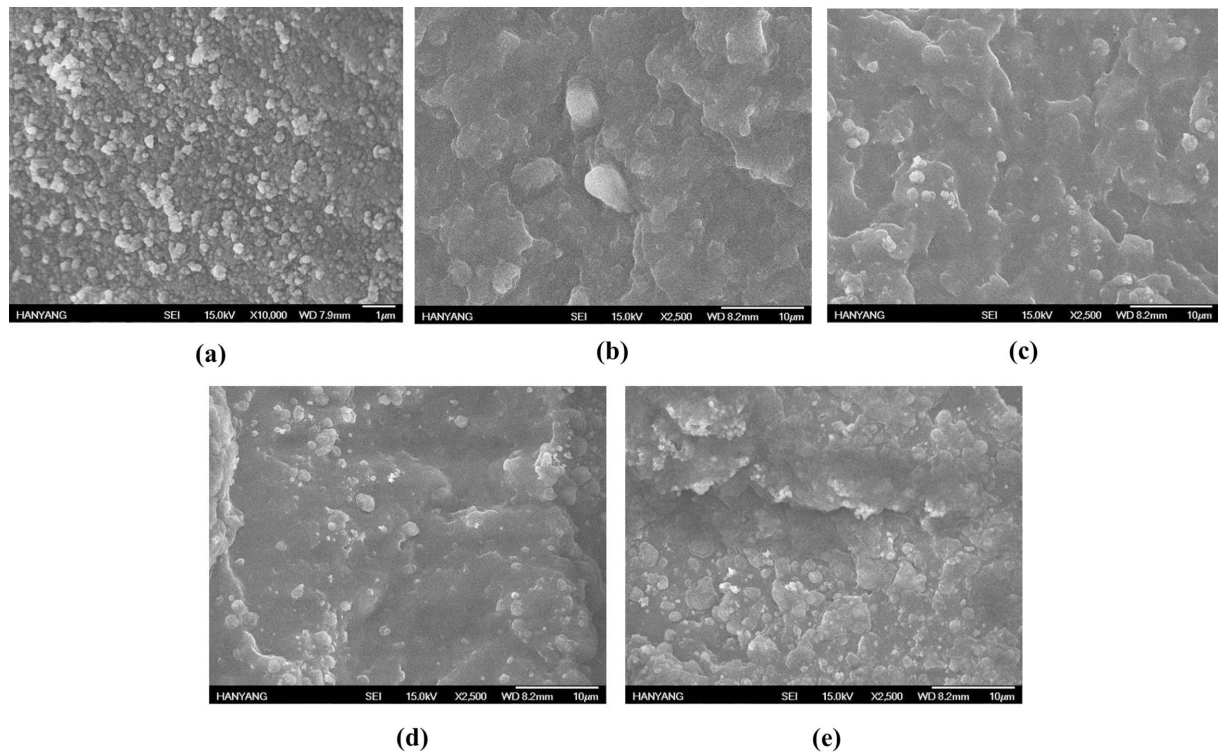


Figure 7. SEM images of (a) TiO_2 nanoparticles and PVC/ TiO_2 nanocomposites; (b) without TiO_2 ; (c-e) with TiO_2 nanoparticles with 0.5, 1.0, 2.0 phr.

전자현미경을 사용하여 관찰하였다. Figure 7(a)는 TiO_2 나노입자를 탄소테이프 위에 분산시킨 것으로 나노입자의 크기가 약 20-60 nm의 분포를 가지는 것을 확인할 수 있었다. Figure 7(b)-(e)는 각각의 다른 비율로 TiO_2 가 첨가된 PVC/ TiO_2 복합재료의 단면을 보여주는 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 (e)에서는 TiO_2 나노입자들이 응집된 부분이 보이지만, (c)-(e) 모두 PVC 매트릭스 내에 TiO_2 입자들이 비교적 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.

이행성과 용출특성. 이행성 평가(migration test)에서는 가소제 분자가 표면을 따라서 활성탄으로 이행되는 양을 측정하는 것이다. 가소제의 이행은 두 가지 현상으로 나타나는데, 1) 가소제 분자와 PVC 사슬은 화학적 결합이 기계적 결합을 이루기 때문에 약한 van der Waals interaction이 PVC 매트릭스 내에서 가소제의 이행을 야기할 수 있다. 2) 외부 환경과 PVC 매트릭스 사이의 농도 차에 의한 이행 현상이 나타난다고 볼 수 있다.²¹ 이 현상들이 PVC 매트릭스와 활성탄 사이의 가소제 분자 흡착 정도를 결정짓는다. Figure 8은 이행성 평가로 가소제의 종류에 따른 PVC의 무게 감소와 TiO_2 를 첨가하였을 때 복합체의 무게 감소 그래프를 나타내었다. Figure 8(a)를 보면, TiO_2 를 첨가하지 않은 PVC의 경우, DOM이 30.2%로 가장 큰 가소제의 이행을 보였으며 DOP와 DOT는 11.0%, 11.7%의 질량 감소로 거의 비슷한 경향을 나타내

었다. Figure 8(b)에서 알 수 있듯이 TiO_2 를 1 phr 첨가하였을 경우, DOP와 DOT는 8.1%, 9%의 질량 감소를 보였으며, DOM은 21.7%의 질량 감소를 보였다. 이 결과로 보아 TiO_2 나노입자의 첨가가 PVC 매트릭스 내에서 가소제의 이행을 억제한다고 볼 수 있다.

Figure 9는 가소제의 용출량 평가(exudation test)로 제작한 복합체에서 인접한 고분자로의 시간에 따른 용출을 나타낸 것이다. 결과를 보면 이행성 평가와 비슷한 경향성을 보였다. Figure 9(a)를 보면, 가소제에 따른 무게의 감소는 DOM은 6.78%, DOP는 2.31%, DOT는 1.6%로 DOM>DOP>DOT 순으로 이행성 평가와는 다르게 DOT의 용출이 DOP보다 적게 나타났다. Figure 9(b)는 TiO_2 를 1 phr 첨가한 후의 무게 변화로 DOM은 5.6%, DOP는 1.85%, DOT는 1.44%의 감소를 보였다. 이와 같이 TiO_2 나노입자의 첨가가 가소제의 용출량 감소에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

Table 2에는 XPS 분석을 통해 이행성 평가 후 가소제의 종류와 TiO_2 첨가에 따른 PVC/ TiO_2 복합재료 표면의 탄소원자와 산소원자의 농도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 가소제 분자는 ester group($\text{O}=\text{C}-\text{O}$)을 가지고 있으므로, PVC 복합체 표면에서 산소원자의 농도 비교를 통해 PVC 복합체에서 이탈한 가소제의 양을 비교할 수 있다. Table 2를 보면 TiO_2 를 첨가하지 않은 PVC에 비해 TiO_2 를 1 phr 첨가함에 따라 표

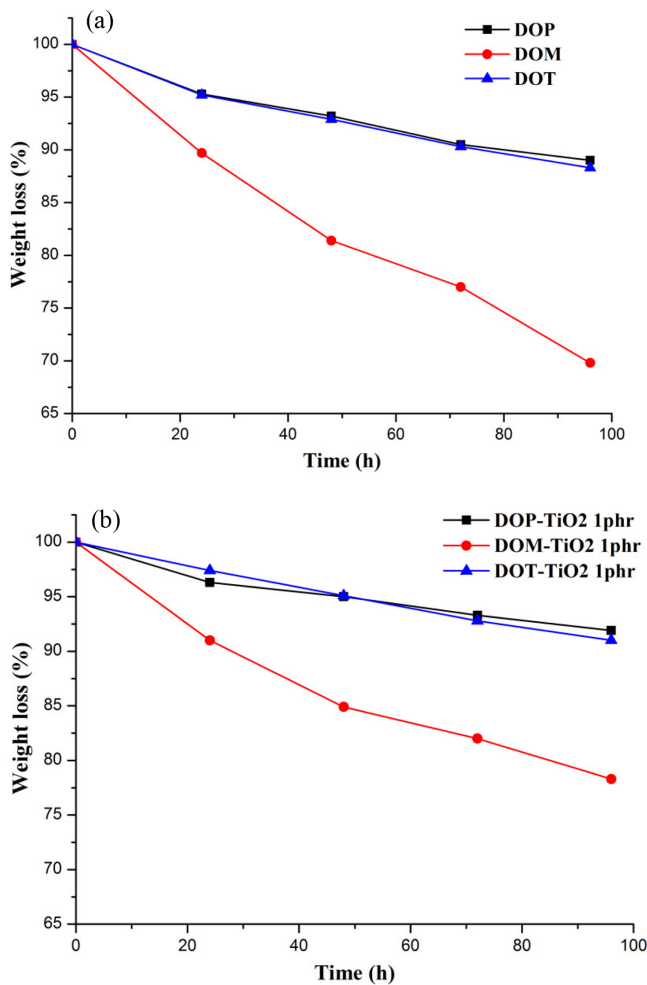


Figure 8. Weight loss (plasticizer migration) of PVC/TiO₂ nanocomposite with different plasticizers.

면에서의 산소원자 농도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 가소제의 이행이 가장 많이 일어난 DOM에서 산소원자의 atomic% 변화가 가장 큰 것을 보아 산소원자 농도의 변화와 가소제의 이행의 정도가 상관관계가 있다고 볼 수 있다. 결과적으로 TiO₂의 첨가가 PVC 복합체 표면에서 가소제의 이

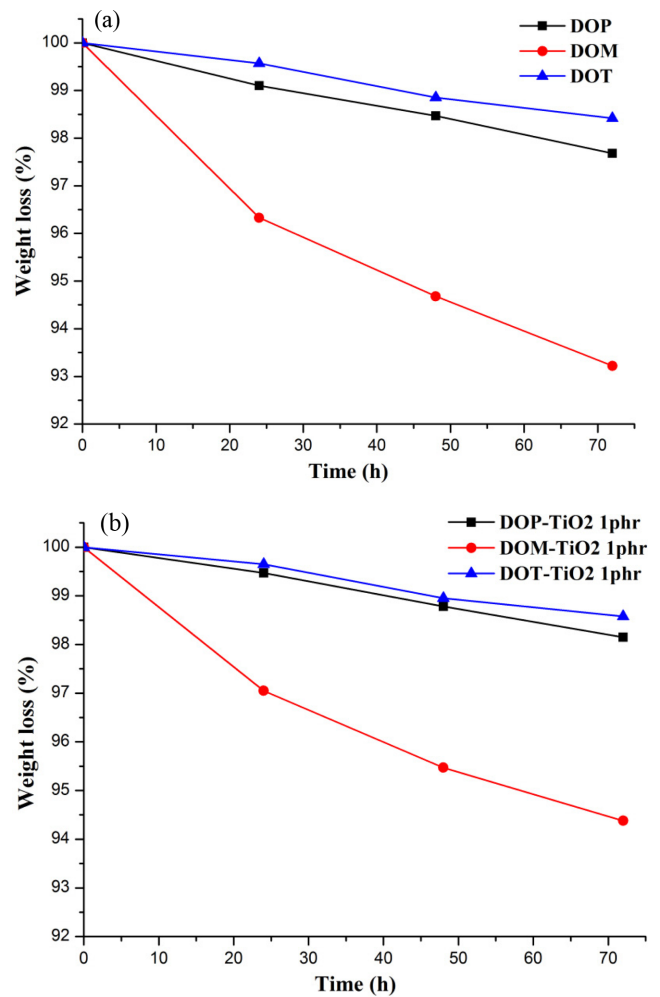


Figure 9. Weight loss (plasticizer exudation) of PVC/TiO₂ nanocomposite with different plasticizers.

행을 억제하는 것을 알 수 있다.

Table 3에는 가소제의 용출량 평가 후 PVC/TiO₂ 복합재료를 XPS 분석을 진행하여 복합체 표면의 탄소원자와 산소원자의 농도를 측정하여 나타낸 것이다. 이행성 평가와 마찬가지로 TiO₂를 첨가하였을 경우, 산소원자의 농도가 증가하였

Table 2. XPS Analysis on the Chemical Components of PVC/TiO₂ Nanocomposites with Different Plasticizers after Migration

Atomic conc. (%)	DOP	DOP-TiO ₂ 1 phr	DOT	DOT-TiO ₂ 1 phr	DOM	DOM-TiO ₂ 1 phr
C 1s	82.9	83.0	85.7	84.8	80.7	83.5
O 1s	12.7	13.3	11.0	11.7	11.3	13.9

Table 3. XPS Analysis on the Chemical Components of PVC/TiO₂ Nanocomposites with Different Plasticizers after Exudation

Atomic conc. (%)	DOP	DOP-TiO ₂ 1 phr	DOT	DOT-TiO ₂ 1 phr	DOM	DOM-TiO ₂ 1 phr
C 1s	82.3	82.7	83.1	83.3	82.7	81.7
O 1s	12.5	13.0	14.0	14.3	13.3	14.3

으며 이는 TiO_2 의 첨가가 PVC 복합체 표면에서 가소제의 용출을 억제함을 알 수 있었다.

결과를 종합해보면 TiO_2 나노입자가 가소제의 용출 및 이행을 저감시킨 것을 확인할 수 있었다. TiO_2 나노입자는 매우 작은 크기와 높은 표면적을 가지기 때문에 PVC 매트릭스 내에 잘 분산되어 가소제 분자와 분자간 상호작용을 잘 이뤄 용출과 이행을 막아준다고 볼 수 있다. 그러므로 P-PVC 제품 내에 TiO_2 나노입자의 첨가는 PVC 제품 내의 가소제 용출을 억제하여 물성의 저하를 막아주기 때문에, 제품의 수명을 연장하는데 도움이 될 것으로 기대된다.

결 론

본 연구에서는 가소제의 종류를 변화시키면서, TiO_2 나노입자의 함량에 따른 P-PVC를 제조하여 PVC 복합체의 물성 변화를 비교하였다.

PVC 복합체의 기계적 물성을 조사한 결과, TiO_2 함량이 증가함에 따라 DOM에서 인장강도의 증가를 보였으며, DOP와 DOT에서는 거의 변화가 나타나지 않았다. 또한 TiO_2 함량이 증가할수록 DOM, DOP, DOT 모두 파괴점 신장률의 감소를 보였다. TiO_2 분자가 PVC 매트릭스 내에 잘 분산되어 PVC 사슬의 움직임을 제한하기 때문이다.

TGA를 측정한 결과, TiO_2 함량 증가에 따른 PVC 복합체의 열안정성 향상을 확인할 수 있었다. 이는 TiO_2 가 PVC의 1차 열분해 시에 HCl의 생성을 억제하기 때문이다.

가소제의 용출과 이행성 평가와 XPS 분석을 보면, TiO_2 의 첨가가 PVC 내에서 가소제의 이행과 용출을 감소시키는 경향을 보였으며, 이는 TiO_2 나노입자와 가소제 분자와의 상호작용을 통해 가소제의 용출을 억제한 것을 알 수 있었다.

결과적으로 TiO_2 나노입자의 첨가가 PVC 복합체의 인장강도와 열안정성의 향상, 가소제의 용출억제를 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 미래창조과학부의 지원에 의하여 이루어진 것임(과제고유번호: NRF-2015M3C8A6A06014792).

참 고 문 헌

1. X. Zhang, Y. Li, J. M. Hankett, and Z. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 4472 (2015).
2. N. Lardjand, N. Belhaneche-Bensemra, and V. Massardier, *J. Polym. Res.*, **20**, 209 (2013).
3. J. H. Kim, S. H. Kim, H. K. Choi, and C. H. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **15**, 72 (2002).
4. J. H. Hankett, W. R. Collin, and Z. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 16336 (2013).
5. H. F. Cheng, M. Kumar, and J. G. Lin, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 55 (2008).
6. J. H. Kim, S. H. Kim, C. H. Lee, J. W. Nah, and A. Hahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 345 (2003).
7. M. O. Boussoum and N. Belhaneche-Bensemra, *J. GEP*, **2**, 49 (2012).
8. D. H. Lee, S. M. Jo, and B. G. Min, *Text. Sci. Eng.*, **51**, 193 (2014).
9. S. H. Park and S. H. Kim, *Fash. Text.*, **1**, 1 (2014).
10. C. W. M. Yeun, C. W. Kan, and Y. W. Wong, *Fiber. Polym.*, **10**, 606 (2009).
11. J. G. Lee, S. H. Kim, H. C. Kang, and S. H. Park, *Macromol. Res.*, **21**, 349 (2013).
12. B. Yang, Y. Bai, and Y. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 2178 (2010).
13. P. H. Daniels, *J. Vinyl. Addit. Techn.*, **15**, 219 (2009).
14. P. Persico, V. Ambrogi, D. Acierno, and C. Carfagna, *J. Vinyl. Addit. Techn.*, **15**, 139 (2009).
15. A. P. Tuzum Demir and S. Ulutan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 1948 (2013).
16. P. N. Nikam and S. M. Pawde, *Int. J. ChemTech Res.*, **6**, 1757 (2014).
17. J. Xu, Q. Liang, X. Xian, K. Li, and J. Liu, *Polym. Korea*, **39**, 1 (2014).
18. K. S. Maeng, *Polym. Korea*, **10**, 485 (1986).
19. B. L. Shah and V. V. Shertukde, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3278 (2003).
20. Y. X. Zhang, Y. H. Song, and Q. Zheng, *Chinese J. Polym. Sci.*, **31**, 325 (2013).
21. G. Abed, H. Morteza, R. Fatemeh, and R. Z. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42559 (2015).