



## Removal Effect of Odor Gases Generated in Foaming Process of Shoes Insole with Addition of Self Actuated Photocatalyst Prepared by Sol-gel Method

Sei Young Choi<sup>†</sup>

Department of Applied Chemistry, Cheongju University, 298 Daeseongro, Cheongwon-gu, Cheongju 360-764, Korea

(Received May 6, 2015, 1st Revised May 19, 2nd Revised May 27, 2015, Accepted May 26, 2015)

**Abstract:** A self actuated photocatalyst Weltouch<sup>®</sup> used to the remove the odor gases generated in the foaming process of shoes insole was prepared by sol-gel method and studied its property. Specially, with mixing Weltouch<sup>®</sup> in the foaming process of shoes insole, the physical functionality such as specific gravity, hardness, elongation, compression set was studied. The physical functionality of shoes insole was no variation by added Weltouch<sup>®</sup>. The odor gases generated in the foaming process of shoes insole was detected to be reduced to 60~80% by self actuated photocatalyst Weltouch<sup>®</sup> even in the dark conditions, which was observed for both anatase and rutile phase.

**Keywords:** self actuated photocatalyst, shoes insole, foam process, deodorization

### Introduction

목재, 가죽, 섬유 등은 대부분 고분자물질의 다공질로 이루어 졌으며, 인공적으로 만들어진 최초의 발포체는 Hans Pfluemer에 의한 천연고무라텍스폼이었다. 이후 천연고무뿐만 아니라 합성고무라텍스 등이 발포체 원료로 사용되었으며<sup>1</sup> 제 2차 세계대전을 거치면서 EVA, PU, PE, PP, PVC 등 탄성이 있는 각종 플라스틱 발포체가 등장하였고, 최근에는 다양한 원료고무를 이용하는 발포기술도 크게 발전되고 있다.<sup>2</sup>

발포기술이 가지고 있는 단열성능, 비열연성 등으로 인해 각종 발포제품이 여러분야에서 사용되고 있지만 발포과정에서 화학발포제가 분해되는 과정에서 생성되는 CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 등의 저분자량의 악취를 갖는 화합물이 생성되어 문제가 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 연구가 진행되고 있으며 그중에 하나인 광촉매를 응용한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다.<sup>3,4</sup>

광촉매는 1972년 Nature지에 소개된 Honda-Fujishima effect<sup>5</sup>의 연구를 시작으로 본격적으로 학계에 관심을 받게 되었으며, 소취, 항균, 각종 유기물질을 분해하는 장점을 가지고 있어 여러 방면으로 연구가 진행되고 있다.

이러한 장점에도 불구하고 광촉매는 400 nm 이하의 파장을 갖는 자외선이 조사되어야만 활성을 나타내는 단점을 갖고 있어 많은 연구자들이 바나듐, 크롬, 철과 같은 전이금속을 이산화티타늄에 도핑하여 자외선뿐만 아니라 가시광영역에서

도 활성을 나타내는 가시광촉매 제조기술을 연구를 수행하고 있다. 또한 산소의 2p궤도보다 높은 에너지를 갖고 있는 2중 이상의 전이금속을 도핑시켜 전이금속이 가전대보다 위의 준위에 들어가 가전자대 상단의 레벨이 상승되도록 하고, 이산화티타늄으로부터 밴드갭에너지를 극복하여 전자가 생성되는 과정의 깎스자유에너지변화( $\Delta G$ ) 값을 음수( $\Delta G < 0$ )가 되게 함으로써 빛의 유무와 관계없이 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 광촉매 작용을 하도록 하는 연구와 함께 상품화도 이루어지고 있다.<sup>6-14</sup>

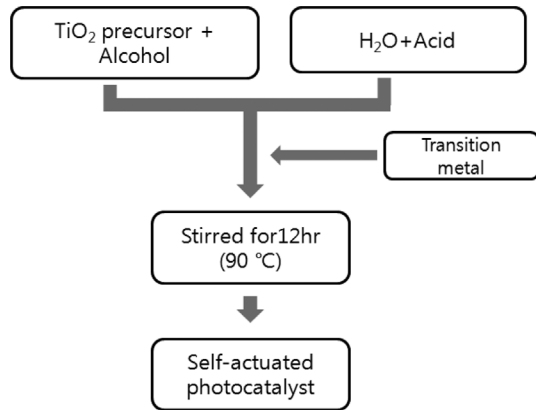
본 연구에서는 sol-gel법에 의해 제조된 빛의 유무와 관계없이 광촉매 작용을 하도록 하는 자기구동형광촉매를 신발 insole의 발포공정에 적용하고 비중, 경도, 신장율, 영구압축율 음율과 같은 물성 특성을 알아보았으며, 신발 insole 발포공정에서 발생하는 악취를 제거하고 신발제품 및 발포공정 등의 활용 가능성을 살펴보고자 한다.

### Experimental

#### 1. 재료 및 시약

본 연구에서 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 제거하기 위해 Figure 1과 같이 sol-gel법으로 제조하여 판매되고 있는 Weltouch<sup>®</sup>(Nexchem사)를 그대로 사용하였다. EVA (ethylene vinyl acetate copolymer)는 vinyl acetate 함량이 21%인 ELVAX-462(Dupont사)를 사용하였고 가교제는 유기과산화물인 순도 99%의 DCP(dicumyl peroxide, Acros)를

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: sychoi@chongju.ac.kr



**Figure 1.** Schematic diagram for the preparation of self actuated photocatalyst.

사용하였다. 또한 발포제 ADCA(azodicarbonamide)는 금양(주)의 Cellcom-JTR을 사용하였다.

## 2. 자기구동형광촉매 Weltouch®의 특성분석

### 2.1. 탈취성능

본 연구에서 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 저감시킬 목적으로 사용되는 Weltouch®가 빛의 유무와 관계 없이 작용하는지를 확인하기 위하여 빛이 있는 조건과 빛을 차단한 조건에서 탈취성능으로 비교하였다. 시험은 가스텍검지관법으로 하였으며 대상가스는 포름알데히드, 암모니아, 트리메틸아민으로 하여 Gastec사의 포름알데히드 검지관(No. 91L), 암모니아 검지관(No. 3L), 트리메틸아민 검지관(No. 180)으로 측정하였다. 시험편은 가스의 간섭을 받지 않는 A4 용지 크기의 Polypropylene film에 Weltouch®를 코팅하여 건조시킨 다음 테들러백에 넣고 각각의 대상가스와 신선한 공기를 주입, 밀봉한 후 형광등조사 및 100 cm<sup>3</sup> 스테인리스스틸 챔버의 암조건에서 2시간 방치시킨 다음 대상가스 검지관으로 측정하였다.

### 2.2. SEM 분석

본 연구에서 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 저감시킬 목적으로 사용되는 Weltouch®의 입자형상을 SEM(scanning electron microscope, JSM-6200, JEOL)을 이용하여 분석하였고, 전 세계적으로 널리 사용되고 있는 광촉매인 Degussa P-25와 비교·분석하였다.

### 2.3. X-ray diffraction 분석

본 연구에서 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 저감시킬 목적으로 사용되는 Weltouch®의 결정구조를 XRD(X-ray diffraction)로 확인하였으며, XRD는 D8 Discover with GADDS(Bruker, Germany)로 하였고, 분석조건은 Table 1과

**Table 1.** Operation Condition for XRD Analysis

Scan menu	Range
X-ray source	Cu K $\alpha$
Voltage	40 kV
Start angle	20°
End angle	80°
Scan speed	35.4°/sec

**Table 2.** Formulation of the Shoes Insole with Weltouch®

(Unit : phr)

Recipe No.	1	2	3	4
EVA	100	100	100	100
CaCO <sub>3</sub>	10	10	10	10
Weltouch®	-	0.5	1	2
ZnO	3	3	3	3
St/A	1	1	1	1
DCP	0.9	0.9	0.9	0.9
Azodicarbonamide	4	4	4	4

같다.

## 3. 신발 insole 제조

신발 insole 발포체를 제조하기 위한 배합비는 Table 2에 나타내었다. 시험편 제조는 EVA와 첨가제를 6" openroll mill에서 EVA, CaCO<sub>3</sub>, ZnO, St/A, 가교제, 발포제를 80~100°C 조건으로 15분간 혼련시키고 2~3 mm의 두께의 sheet로 성형한 다음, 상온에서 24시간 혼합물을 안정화시켰다. 이때 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 저감시킬 목적으로 사용되는 자기구동형광촉매 Weltouch®는 각 함량별로 계량하여 CaCO<sub>3</sub>에 sprayer로 고르게 분사하여 mix한 다음 kneader에 그대로 투입하였다.

안정화된 시험편은 60 mm×100 mm의 크기로 잘라 170°C로 예열된 mold에 투입하여 150 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 10분간 가압한 후, 순간적으로 압력을 해제한 다음 형성된 발포체를 상온에서 서서히 냉각시켜 발포체를 안정화시켰다.

## 4. 자기구동형광촉매가 적용된 신발 insole의 물리적 특성

### 4.1. 비중(specific gravity)

비중(specific gravity)은 ASTM D 1622<sup>15</sup>에 따라 10 mm×10 mm×10 mm 크기의 시험편을 제작한 다음 상대습도 50%, 온도 24°C로 24시간 유지시켜 측정하였다.

### 4.2. 경도(hardness)

경도는(hardness)는 C-type durometer(Asker사)를 이용하여

skin-on 상태에서 ASTM D 2240<sup>16</sup>의 방법으로 측정하였다.

#### 4.3. 신장율(Elongation)

신장율은 KS M 6518<sup>17</sup>에 따라 UTM(Universal testing machine, Instron 4485, U.S.A.)을 이용하여 500 mm/min의 속도로 시험편이 절단될때의 눈금 사이를 측정하였고, 식 (1)으로 계산하였다.

$$\text{Elongation} = [(L_1 - L_0)/L_0] \times 100 \quad (1)$$

여기서  $L_0$ 은 눈금거리(mm)이며,  $L_1$ 은 절단될 때의 눈금사이의 길이(mm)이다.

#### 4.4. 영구압축줄임율(Compression set)

영구압축줄임율은 ASTM D 395<sup>18</sup>의 방법으로 지름 28.68 mm, 두께 12.5 mm인 직원주형의 시험편을 제작한다음 압축판사이에 스페이서를 끼워 넣고 시험편의 두께가 50%가 되도록 압축한 다음 고정시켰다. 이것을 50°C 오븐에서 6시간 가압한 후 압력을 제거한 다음 상온에서 30분간 회복시켜 두께를 측정하였으며, 식 (2)로 계산하였다.

$$\text{Compression set}(\%) = [(t_0 - t_f)/(t_0 - t_s)] \times 100 \quad (2)$$

여기서  $t_0$ 는 시험편의 초기 두께이며,  $t_f$ 는 실험 후의 냉각된 시험편 두께,  $t_s$ 는 시험 장치 중의 spacer bar의 두께이다.

### 5. 자기구동형광촉매가 적용된 신발 insole의 악취 저감특성

#### 5.1. 시료 채취<sup>19</sup>

시험조건은 국내 H사의 기술표준 MS-300-55 「부품의 VOC 시험방법」에 준거하여 시험을 진행하였으며 샘플백에 주입하는 가스는 불활성 가스인 질소 대신 청정한 일반공기를 사용하여 비교하였다. 여기서 질소 대신 일반공기를 사용한 이유는 자기구동형광촉매 Weltouch<sup>®</sup>는 빛이 없는 조건에서도 광촉매 작용으로 전자( $e^-$ )-정공( $h^+$ )쌍을 형성하고 공기중의 산소와 수분과 반응하여 superoxide anion과 hydroxy radical을 생성한다. 이렇게 생성된 superoxide anion과 hydroxy radical은 악취물질을 분해하여 무해한 이산화탄소( $CO_2$ )와 물( $H_2O$ )로 바꾸어주는 반응을 하기 때문이다.<sup>20</sup>

시료의 채취는 다음과 같이 실시하였다. 각각의 샘플백 내부에 질소를 가득 넣고 손으로 눌러 새는 곳이 없는지 확인한 후에 다시 bag내부의 질소를 완전히 빼내는 과정을 3회 반복 실시한 다음, 샘플백에 각각의 시험편을 4 cm×9 cm의 크기로 표면적이 36 cm<sup>2</sup>이 되도록 절단하여 각각의 샘플백에 넣고 청정한 공기를 2/3 정도 주입한 후 마개를 막는다. 그리고 65°C의 오븐에서 2시간 동안 가열한 후 꺼내어 상온(23±2°C)에서 30분간 방치하여 샘플백 내부온도를 상온까지 식힌 후에 다시 청정한 공기를 완전히 충전시킨 다음 시료를 채취하

**Table 3.** Analytical Operating Conditions for TDS and GC/MSD<sup>19</sup>

	Item	Condition
TDS	Desorp. temp.	280°C, 15 min
	Desorp. flow	50 ml/min
	Cold trap	-30°C → 40°C/s → 280°C (5 min)
	Transfer line temp.	220°C
GC/MSD	Column	HP5-MS(0.32 mm × 60 m, 1 μm)
	Column flow	1.0 ml/min
	Oven temp.	
	Initial temp.	35°C(5 min)
	Temp. program	0.5°C/min(60°C, 5 min) → 1°C/min(100°C) → 10°C/min(280°C)
	Final temp.	280°C(20 min)
	Split rate	20:1
	MS interface temp.	280°C
	Ionization	EI, 70 eV
	Ionization source	230°C
Mass range	m/z 29~550	

였다.

여기에서 시료의 채취는 샘플백에 DNPH 카트리지를 연결하여 유속 0.5 l/min으로 1.5 l의 시료를 채취한 후, 바로 TENAX-TA가 충전된 흡착관을 연결하여 유속 0.1 l/min으로 1 l를 채취하였다.

#### 5.2. 시료 분석

시료분석은 채취한 흡착관을 열탈착하고, 다시 저온농축관에서 재농축한 후 2단 열탈착할 수 있는 TDS(thermal desorption system, Gerstel, Germany)을 이용하여 열탈착하였으며, GC/MSD(HP-6890, Agilent 5973, Agilent, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 분석대상물질은 formamide, ammonia, 2-phenyl-2-propanol, benzene, toluene으로 하였으며, TD-GC/MSD의 열탈착 조건 및 분석조건을 Table 3에 나타냈다.

## Results and Discussion

### 1. 자기구동형광촉매 Weltouch<sup>®</sup>의 특성

#### 1.1. 탈취성능

신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 저감시킬 목적으로 사용되는 자기구동형광촉매 Weltouch<sup>®</sup>가 빛의 유무와 관계없이 작용하는지를 확인하기 위하여 가스검지관법으로 탈취성능을 시험하고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타낸 바와 같이 빛이 있는 조건에서 2시간 후 포름알데히드, 암모니아 및 트리메틸아민의 저감효과는 매우 우수한 것으로 나타났으며, 또한 빛이 없는 암조건에서도 86% 이상의 우수한 저감효과를 나타냈다. 이 결과로 볼 때, Weltouch<sup>®</sup>는 빛의 유무와 관계없이 광촉매작용을 한다는 것을 확인할 수 있으며, 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 충분히

**Table 4.** Deodorization Comparison of Weltouch® under Dark and Light Condition (Unit : ppm)

Condition	HCHO		Ammonia		Trimethylamine	
	Light	Dark	Light	Dark	Light	Dark
Start conc.	80	80	78	78	60	60
Conc. after 2 hrs	0	11.2	0	0	0	2.4
Degradation (%)	100%	86%	100%	100%	100%	96%

히 분해하여 제거할 수 있는 것으로 생각된다.

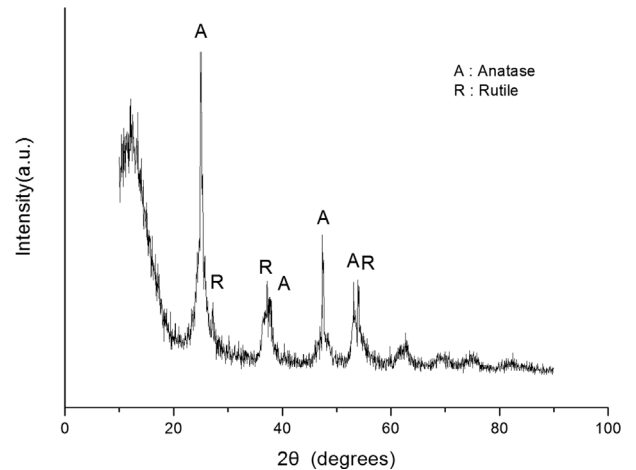
**1.2. SEM 분석**

전세계적으로 광촉매의 기준물질로 폭넓게 사용되고 있는 Degussa P-25와 본 연구에서 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 저감시킬 목적으로 사용되는 자기구동형광촉매 Weltouch®에 대하여 SEM을 이용하여 비교·분석한 결과를 Figure 2에 나타냈다. Figure 2에 나타낸 바와 같이 Dugussa P-25는 20~30 nm의 크기의 구형 입자인 반면에 본 연구에서 제조한 자기구동형광촉매는 입자의 형상이 아닌 초박막 형태로 확인되었다. 이것은 자기구동형광촉매가 colloid가 아닌 용액상으로 이루어져 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 광촉매 활성은 비표면적과 밀접한 연관성을 가지고 있어 입자의 형상이 초박막형태인 자기구동형광촉매는 P-25보다 광촉매 활성이 우수할 것으로 사료된다.

**1.3. X-ray diffraction 분석**

신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 저감시킬 목적으로 사용되는 자기구동형광촉매 Weltouch®의 결정구조를 알아보기 위해서 X-ray diffraction 분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타냈다.

일반적인 TiO<sub>2</sub>계 광촉매의 아나타제상 기준 피크는 2θ=25.302 (101), 38.608 (112), 48.091 (200), 48.103 (200)이며 루타일상은 2θ=27.461 (110), 36.116 (101), 39.311 (200)으로 알려져 있다.<sup>21</sup> 본 연구에서 사용된 Weltouch®는 Figure 3에서 보는 바와 같이 2θ=25.28 (101), 38.24 (112), 47.64 (200)의 아



**Figure 3.** X-ray diffraction patterns of Weltouch®.

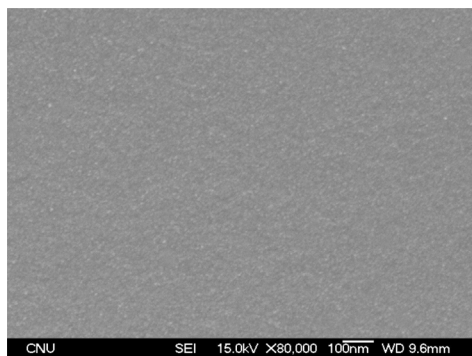
나타제상과 2θ=27.48 (110), 37.54 (101), 41.1(200)의 루타일상이 복합되어 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>계 광촉매는 아나타제상이 광촉매 활성이 우수하고 루타일상은 열적 안정성이 우수하다. 본 연구에 사용된 Weltouch®는 아나타제상이 존재함을 확인하였으며, 이를 통하여 광활성이 우수한 것으로 판단된다.

**2. 자기구동형광촉매가 적용된 신발 insole의 물리적 특성**

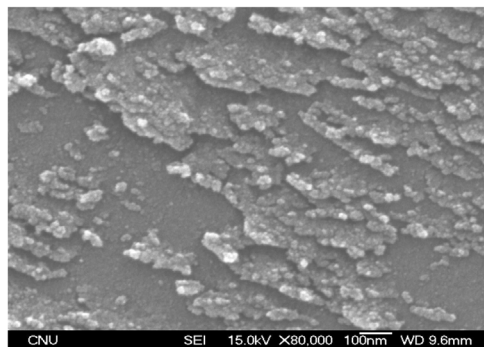
본 연구에서 자기구동형광촉매 Weltouch®가 적용된 신발 insole에 대한 물리적특성을 확인하기 위하여 비중(specific

**Table 5.** Properties (such as specific gravity, hardness, elongation, compression set) of Shoes Insole Prepared with Weltouch®

Recipe No.	1	2	3	4
Specific gravity	0.170	0.169	0.169	0.170
Hardness	50±1	50±1	50±1	50±1
Elongation (%)	171	171	172	171
Compression set (%)	63	64	64	64



(a) Weltouch®



(b) P-25

**Figure 2.** SEM image of photocatalyst; (a) Weltouch® and (b) Degussa P-25.



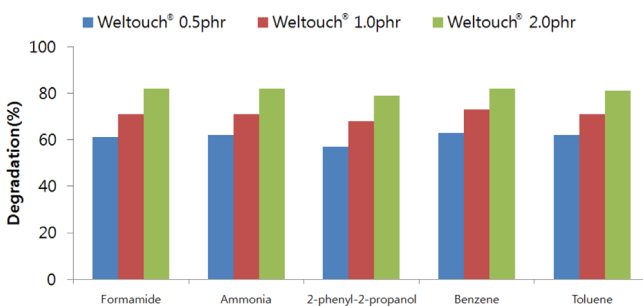
**Table 6.** The Efficiencies of Odor Reduction Analysis of Shoes Insole in Accordance with Weltouch® Ratio

Recipe No.	Formamide		Ammonia		2-phenyl-2-propanol		Benzene		Toluene	
	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Degradation	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Degradation	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Degradation	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Degradation	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Degradation
1	246	-	298	-	406	-	97	-	2737	-
2	95	61%	111	62%	172	57%	35	63%	1013	62%
3	77	71%	86	71%	127	68%	26	73%	783	71%
4	51	82%	53	82%	78	79%	17	82%	498	81%

gravity), 경도(hardness), 신장율(elongation) 및 영구압축줄음율(compression set)을 측정하고, Table 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸 바와 같이 비중, 경도, 신장율, 영구압축줄음율 모두 물성변화는 미비한 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 볼 때 Weltouch®가 신발 insole의 발포공정에 혼입하여 제조될 때 신발 insole의 물성변화에 대한 영향이 없다는 것을 확인할 수 있었다. Weltouch®가 신발 insole의 발포공정뿐만 아니라 기타 발포공정에서도 물성의 변화없이 사용이 가능할 것으로 생각된다.

### 3. 자기구동형광촉매가 적용된 신발 insole의 악취 저감특성

빛이 없는 조건에서도 광촉매 작용을 하는 자기구동형광촉매 Weltouch®를 변량으로 하여 제조한 신발 insole에 대하여 발포공정에서 발생하는 악취의 저감특성을 GC/MS로 분석하고 그 값을 Table 6과 Figure 4에 나타내었다. Table 6과 Figure 4에 나타낸 바와 같이 Weltouch®를 혼입하여 제조한 신발 insole은 발포공정에서 발생하는 악취물질인 formamide, ammonia, 2-phenyl-2-propanol, benzene, toluene 모두 저감되는 것으로 나타났다. Weltouch®의 함량비에 따라 formamide는 각각 61%, 68%, 79% 저감되었고, ammonia는 각각 62%, 71%, 82%, 2-phenyl-2-propanol은 각각 57%, 68%, 79%, benzene은 각각 63%, 73%, 82%, toluene은 62%, 71%, 81%의 저감효과를 나타냈으며, Weltouch®의 혼입량을 증가시킬수록 악취물질의 저감효과는 증가하는 것으로 나타났다.

**Figure 4.** The efficiencies of odor degradation of shoes insole in accordance with Weltouch® ratio.

이 결과로 볼 때, 신발 insole의 발포공정중에 Weltouch®를 혼입하여 제조하면 악취물질을 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 신발 insole 발포공정에서 발생하는 악취물질을 해결할 수 있을 뿐만 아니라 발포공정이 요구되는 제품에 적용하면 발포공정에 발생하는 악취를 제거할 수 있다고 생각된다.

## Conclusion

Sol-gel법에 의해 제조된 자기구동형광촉매 Weltouch®의 특성을 확인하고, 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 제거하기 위해 Weltouch®를 신발 insole의 발포공정에 혼입하여 제조한다음 비중, 경도, 신장율, 영구압축줄음율의 물리적 특성을 알아보았다. 또한 GC/MS로 악취물질을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취를 제거하기 위해 사용된 Weltouch®의 탈취성능을 가스텍검지관법으로 알아본 결과, 빛이 없는 조건에서도 광촉매작용을 하는 것으로 나타났다. 또한 입자형상을 SEM으로 알아본 결과, 박막의 판상으로 나타났으며, XRD로 분석한 결과, 아나타제상과 루타일상의 결정구조가 관찰되었다.
2. 신발 insole 발포공정에 혼입된 Weltouch®는 신발 insole의 비중, 경도, 신장율, 영구압축줄음율에 대한 물성의 변화를 주지 않는 것으로 확인되었다.
3. 신발 insole의 발포공정에서 발생하는 악취물질은 자기구동형광촉매 Weltouch®의 혼입에 따른 저감효과를 나타냈으며, 혼입량이 증가하면 저감효과도 증가하는 것으로 확인되었다.
4. 이상의 결과로서, 빛이 없는 조건에서 작용하는 자기구동형광촉매 Weltouch®를 신발 insole의 발포공정에 혼입하여 제조하면 악취물질을 제거할 수 있다는 것을 확인하였으며, 신발 insole뿐만 아니라 발포공정이 요구되는 제품에 적용이 기대된다.

## Acknowledgement

이 논문은 2014-2015년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

## References

1. J. Y. Heo, J. T. Kim, J. S. Yoon, and J. S. Yoo, "Foaming characteristics of ethylene vinyl acetate/styrene vinyl isoprene triblock copolymer blend", *Elast. Compos.*, **35**, v106 (2000).
2. J. T. Kim, W. J. Son, W. H. Kim, and B. H. Ahn, "Foaming characteristics and physical properties of ethylene vinyl acetate copolymer foams", *Elastomers*, **36**, 52 (2001).
3. D. K. Park, S. W. Cha, and Y. D. Hwang, "Application of a microcellular foaming process of mixed materials of LDPE, EVA and Foaming agent and estimation of influence of each factor", *대한기계학회 2001년도 추계학술대회논문집 A*, pp. 853.
4. T. K. Kim, "광촉매 기술의 응용제품 및 광촉매 시장 현황", *Air Cleaning Technology*, **18**, 2 (2005).
5. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**, 37 (1972).
6. W. Y. Choi, "Studies on TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactions", *J. Korean Ind., Eng. Chem.*, **14**, 1011 (2003).
7. Y. C. Park, "Photocatalyst coating can be applied to the automobile interior", *Textile Sci. Eng.*, **13**, 180 (2009).
8. S. Martin, C. L. Morrison, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13695 (1994).
9. L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, and M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6710 (1988).
10. B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 1788 (2014).
11. J. E. McMurry and R. C. Fay, *Chemistry 5th edition*, Pearson, Prentice Hall, 2008.
12. J. K. Kim, "Preparation and Characterization of Transition Metal-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts by Sol-Gel Process", Inha Univ., 2004.
13. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, and M. Anpo, *J. Mol. Catal. A*, **216**, 35 (2004).
14. S. Y. Choi, "Antifungal properties of self-actuated photocatalyst coated PU foam", *Elast. Compos.*, **49**, 341 (2014).
15. ASTM D 1622, "Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics", 2008.
16. ASTM D 2240, "Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness", 2010.
17. KS M 6518, "Physical testing methods for vulcanized rubber", 2011.
18. ASTM D 395, "Standard Test Methods for Rubber Property-Compression Set", 2003.
19. Engineering Standard MS 300-55, "부품의 VOC 시험방법", 2010 Ed., *Hyundai.Kia Motor* (2010).
20. S. Y. Choi and S. G. Yang, "A Study on the Reduction of VOCs Generated from Vehicle Interior Parts and Materials Using Visible-light Responsive Photocatalyst", *Elast. Compos.*, **48**, 209 (2013).
21. D. J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh, and E. J. Kim, "Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating", *Mater. Lett.*, **57**, 355 (2002).