



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

UV 광화학적 개질을 통한
내구성 및 항바이러스 항균 성능이
향상된 폴리프로필렌 부직포

UV photochemical modification of polypropylene
non-woven for enhanced durability and antiviral
and antibacterial properties

2025년 2월

세종대학교 대학원
나노신소재공학과
오 세 빈

UV 광화학적 개질을 통한
내구성 및 항바이러스 항균 성능이
향상된 폴리프로필렌 부직포

UV photochemical modification of polypropylene
non-woven for enhanced durability and antiviral
and antibacterial properties

지도교수 홍 성 철


이 논문을 나노신소재공학 석사학위논문으로
제출함


2025년 2월


세종대학교 대학원
나노신소재공학과
오 세 빈

오세빈의 석사학위논문을 인준함

2025년 2월

심사위원장 _____ 김용석 

심사위원 _____ 이원목 

심사위원 _____ 홍성철 

국문초록

폴리프로필렌 부직포 (PNW)는 높은 생체적합성, 열 안정성 및 경제성으로 위생 제품, 의료용품, 개인 보호 장비 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 코로나19 팬데믹 기간 동안 PNW는 일선 의료진과 공공 안전을 보호하는 중요한 역할을 하며 필수 소재로 인식되었다. 그러나 박테리아 및 바이러스 오염에 대한 민감도와 고유의 소수성 표면으로 인한 기능성 부족은 그 사용과 적용분야의 한계뿐만 아니라 일회용 플라스틱 폐기물 등의 환경 문제를 야기하였다.

이러한 PNW의 문제 해결을 위하여 여러 기능화 방식이 도입되었지만, 대부분 무기물 기반의 고에너지, 고비용, 복잡한 화학 공정에 의존하면서도 화합물의 단순 부착, 용출/휘발 메커니즘에 의해 내구성이 떨어진다.

이에 대한 지속가능한 해결 전략으로, UV 광 조사와 항바이러스/항균 성능을 지니는 유기 화합물들을 통한 세 가지 공유결합형 표면 개질 방법을 제시한다. 먼저, 4가 암모늄 고분자와 아지도포메이트 (AF) 기능성 커플링제의 광분해성 C-H 삽입 전략을 통하여 친수성화 및 항바이러스 항균 기능성 PNW 표면 개질을 달성하였다. 다음으로, AF 라디칼 개시제를 이용하여 합성된 4가 암모늄 고분자의 광분해성 C-H 삽입 전략을 통하여 항바이러스 표면 개질을 달성하였다. 마지막으로, 4가 암모늄 올리고머와 UV 광 조사를 통한 라디칼 생성반응을 이용한 표면 공유결합화를 통해 PNW의 고내구성 무독성 항바이러스 항균 표면 개질을 달성하였다. UV 광 반응 후 화합물들은 PNW에 공유 결합되어 수 회 세척된 후에도 내구성있는 코팅 성능을 보였으며, 향상된 또는 새로운 성능을 발휘하였다.

이 연구는 실온의 가벼운 반응 조건 하 실용적이며 비용효율적인 개질 전략으로 PNW의 기능을 향상시켜 공중 보건 문제를 해결하고 환경 영향을 완화하기 위한 유망한 전략을 제공한다.

주요어 : 폴리프로필렌 부직포, 4가 암모늄, C-H 삽입반응, UV 광반응, 코팅내구성, 항바이러스

목차

제1장 서론	1
제2장 본론	7
2.1 실험방법	
2.1.1 시약	7
2.1.2 Tri(ethylene-glycol)-di-azidoformate (GDAF)	9
2.1.3 GDAF와 poly[(2-ethylidimethylammonioethylmethacrylate ethyl sulfate)-co-(1-vinylpyrrolidone)]을 이용한 PNW의 표면 개질 (PQ-G-PNW)	11
2.1.4 Azo radical initiator with azidoformate end groups (AFIN)	13
2.1.5 AFIN과 [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride를 이용한 고분자 (AF-PAETC)의 합성과 이를 이용한 PNW의 표면 개질 (PAF)	16
2.1.6 [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride 올리고머 (OAETC)의 합성과 이를 이용한 PNW의 표면 개질 (PAB)	17
2.2 특성 분석	
2.2.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	20
2.2.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)	20
2.2.3 Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)	20
2.2.4 Differential scanning calorimetry (DSC)	21
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	21
2.2.6 Gel permeable chromatography (GPC)	22
2.2.7 X-ray diffraction (XRD)	22
2.2.8 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)	23

2.2.9	기계적 인장 강도 특성	23
2.2.10	Water contact angle (WCA)	24
2.2.11	Water absorption capacity (WAC)	24
2.2.12	Grafting efficiency (GE)	25
2.2.13	말단 기능화도 분석	25
2.2.14	항바이러스/항균 활성 분석	26
2.2.14	세포독성도 분석	27
2.3 결과 및 고찰		
2.3.1	GDAF의 구조적 특성	30
2.3.2	GDAF의 광분해적 특성	32
2.3.3	PQ-G-PNW의 grafting efficiency (GE)	38
2.3.4	PQ-G-PNW의 열적 특성	42
2.3.5	PQ-G-PNW의 XRD 분석	45
2.3.6	PQ-G-PNW의 표면 형태학적 특성	48
2.3.7	PQ-G-PNW의 기계적 물성 특성	52
2.3.8	PQ-G-PNW의 wettability 특성	54
2.3.9	PQ-G-PNW의 항바이러스/항균 활성 분석	58
2.3.10	AFIN의 구조적 특성	61
2.3.11	AF-PAETC의 구조적 특성	63
2.3.12	PAF의 표면 특성 및 항바이러스 활성 분석	65
2.3.13	OAETC의 구조적 특성	68
2.3.14	PAB의 물성 분석	70
2.3.15	PAB의 항바이러스 활성 분석	77
2.3.16	PAB의 항균 활성 및 세포독성도 분석	80
제3장 결 론		83
제4장 참고문헌		85
Abstract		99

표 목차

표 1.	다양한 기능성 화합물을 이용한 PNW 기능화의 예	5
표 2.	PQ-G-PNW 제조를 위한 코팅 정보 및 그에 대한 grafting 결과	12
표 3.	PAF와 PAB 제조를 위한 코팅 정보	18
표 4.	다양한 양의 GDAF에 따른 AF 그룹의 광분해 반응 거동의 세부사항	37
표 5.	PNW와 PQ-G-PNW의 열적 특성	44
표 6.	XRD 분석으로 얻은 PP의 결정 특성	47
표 7.	EDX를 통해 분석된 PNW와 PQ-G-PNW의 원소 조성	51
표 8.	PNW와 PQ-G-PNW의 WCA 및 WAC 세부 결과	57
표 9.	다양한 PQ-G-PNW의 항바이러스 활성 세부사항	60
표 10.	XPS에 의한 PAB15의 결합 에너지 및 원자의 농도 분석 결과	76
표 11.	본 연구에서 도출된 개질 부직포에 대한 항바이러스 활성 종합	82

그림 목차

그림 1.	AF의 광분해로 형성된 니트렌의 C-H 결합과의 반응 모식도(a)와 UV 라디칼 반응을 통한 표면 개질 모식도(b) 6
그림 2	GDAF의 합성 10
그림 3.	AFIN과 AF-PAETC의 합성 15
그림 4.	UV 조사와 다양한 화합물을 통한 PNW의 개질 모식도 19
그림 5.	GE값을 산출하기 위하여 FT-IR을 사용하여 구한 PQ와 PNW의 검량 곡선 28
그림 6.	AF 말단 기능화도 평가를 위한 검량곡선 29
그림 7.	GDAF의 FT-IR(a), ¹ H-NMR(b), FT-ICR MS(c), DSC(d) ¹³ C-NMR 분석결과 31
그림 8.	다양한 UV 조사 시간동안의 GP2의 FT-IR 스펙트럼(a)과 다양한 양의 GDAF 및 UV 조사 시간을 가진 azide 그룹의 광분해 전환율(b) 34
그림 9.	다양한 양의 GDAF에 따른 AF 그룹의 0차(a), 1차(b) 및 2차(c) 반응 거동 35
그림 10.	고정된 UV 조사 시간에서 GDAF 농도의 함수로서 G-PNW의 AF 광분해 거동 36
그림 11.	PQ-G-PNW의 GE: PNW에서 PQ의 양이 각 0.21 mg(a), 2.1 mg(b), 16.8 mg(c)인 경우의 다양한 GDAF 사용량과 세척 주기 수에 따른 거동 40
그림 12.	2.10 mg의 PQ가 사용된 PQ-G-PNW와 미처리 PNW의 1500 ~ 1900 cm ⁻¹ 에서 확대된 FT-IR 스펙트럼 41
그림 13.	PNW, PQ-G-PNW의 두 번째 가열(a) 및 두 번째 냉각(b) 곡선 43

그림 14.	PNW와 PQ-G-PNW의 XRD 스펙트럼	46
그림 15.	PNW(a), QGP3(b), QGP6(c), QGP9(d), QGP10(e)의 표면 형태 이미지	49
그림 16.	EDX 분석을 통한 원소 O의 mapping 이미지: PNW(a), QGP3(b), QGP6(c), QGP9(d), QGP10(e)	50
그림 17.	파손값에서의 인장강도: 다양한 UV 조사 시간에 따른 PNW(a), 다양한 양의 PQ와 GDAF가 사용된 PQ-G-PNW(b)	53
그림 18.	PQ-G-PNW의 WCA 측정결과	55
그림 19.	PQ-G-PNW의 WAC 측정결과	56
그림 20.	PQ-G-PNW를 포함한 다양한 샘플의 항바이러스 활성: log(a), 백분율(b)의 reduction term	59
그림 21.	AFIN의 FT-IR(a), ¹ H-NMR(b), FT-ICR MS(c), DSC(d), ¹³ C-NMR(e) 분석 결과	62
그림 22.	AF-PAETC의 FT-IR(a), ¹ H-NMR(b) 분석 결과	64
그림 23.	다양한 PAF의 3 회 세척 후 FT-IR 스펙트럼	66
그림 24.	PNW-M과 PAF05, PAF20의 항바이러스 활성	67
그림 25.	OAETC의 GPC(a)와 DSC(b) 분석	69
그림 26.	PNW및 PAB15의 가열(a) 및 냉각(b) 주기의 DSC 곡선	72
그림 27.	다양한 PAB의 FT-IR 스펙트럼	73
그림 28.	PAB15의 XPS 스펙트럼: C 1s(a), O 1s(b), 0 ~ 1400 eV 에서의 full survey scan (c), N 1s (d), Cl 2p (e)	74
그림 29.	PAB15의 500(a), 1000(b) 배율에서의 표면형태 이미지와 C(c)와 O(d)의 원소 mapping 결과 이미지, EDX 분석 결 과(e)	75

- 그림 30.** 10^8 PFU/ml의 MS2 바이러스에 대한 항바이러스 활성: OAETC의 양과 세척 주기가 다른 PAB(a), 세척 조건이 다른 PAB10w10(b), 보관 2 개월 후 PAB10w10(c) 79
- 그림 31.** PAB10w10의 2 개월 보관 전후 항균 성능(a), 세포 독성 시험 결과(b) 및 형광 현미경 이미지(c) 81

제 1장 서 론

폴리프로필렌 (PP) 부직포 (PNW)는 생체/열 안정성, 낮은 밀도, 효율적인 비용으로 인해 배터리, 섬유, 위생 제품, 의료용품을 포함하여 특히 개인보호장비 (PPE) 분야에 널리 사용되고 있다 [1-4]. 코로나 팬데믹 (COVID-19)기간 동안 PNW는 PPE의 핵심 구성 요소로서 공공 안전에 기여하고 일선 의료 종사자를 바이러스 오염으로서 보호하는 데 핵심 역할을 수행하였다 [5-7].

PPE의 주요 우려 사항은 PP의 고유한 소수성 특성과 함께 항바이러스, 항균 및 수분 흡수 특성이 내재되어 있지 않다는 것이다 [8,9]. 바이러스 입자는 PPE의 외부 표면에 달라붙어 축적되고 최대 7일 이상 생존할 수 있으며, 이는 접촉을 통한 바이러스의 점염의 위험을 높이는 결과를 초래할 수 있다 [10-12]. 또한, 2차 감염의 위험으로 인해 재활용을 어렵게 하고 일회용 플라스틱 문제 (SUP)를 유발한다 [6-8].

이 문제를 해결하기 위하여 PNW의 특성을 손상시키지 않으면서 표면 특성을 제어하고 최적화하기 위한 여러 가지 표면 개질 방법들이 추진되고 있다(표 1). 하지만, 이러한 공정은 일반적으로 기능 화합물을 적용하는 데 적합한 반응을 유도하기 위한 가혹한 활성화 조건과 복잡한 화학 공정이 요구된다 [13-15]. 특히 널리 사용되는 금속 기반 기능화 공정은 종종 활성 성분의 높은 비용과 잠재적인 독성/불순물의 위험이 잇따른다 [16-21]. 따라서 온화한 가공 조건에서 표면에 기능성 성분을 공유 부착하여 코팅 내구성과 표면 특성을 향상시키고자 하며, 이를 통해 해결책을 제공하고자 한다. [22-28].

이러한 점을 기반으로 PNW의 공유결합형 개질 전략으로 azido-formate (AF) 화합물의 광분해 반응을 통한 실용적이고 비용 효율적이며

촉매를 사용하지 않는 C—H 결합 삽입 반응을 제안한다. 1864년 Peter Griess의 최초의 유기 페닐 아자이드의 합성과 1890년 Theodor Curtius의 아실 아자이드 발견 이래로 다양한 분야에서의 유기 아자이드 활용에 대한 관심이 높아지고 있다 [29,30]. 유기 아자이드의 열분해 혹은 광분해과정 중 재배열이 일어나는 대표적인 non-rigid azide 종인 아실 아자이드와 달리 AF, sulfonyl azide와 같은 rigid zide 종은 재배열이 일어나지 않으며 니트렌으로 알려진 에너지가 풍부하고 전자 결핍 반응성을 가진 아밀라디칼을 생성할 수 있다. 니트렌은 안정적인 C—H 결합으로의 삽입가능성을 가져 공유결합된 C—N 결합을 생성하면서 기능화의 기회를 제공한다(그림 1) [31-36]. AF 종은 아자이드 모이어티의 열 분해 온도가 특히 낮기 때문에 활성화 에너지가 낮은 가장 강력한 니트렌 전구체로 간주된다 [33,37-41].

1962년 Walter Lewowski가 AF의 광분해에 대해 처음 논의한 이래로 AF의 광분해는 지속적으로 연구되어 왔지만, 실용적인 적용은 아직 가공되지 않은 미지의 영역으로 분류된다. 본 연구에서는 AF 기능성 화합물인 tri(ethylene glycol) di(azidoformate) (GDAF)와 azo radical initiator with azidoformate end groups (AF-IN)을 합성한 다음 PNW의 표면 개질에 실질적으로 활용하고자 하였다. 또한 GDAF의 UV (254 nm) 광 조사를 통해 점진적인 분해 거동과 동역학적 특성을 관찰하여 AF의 광분해 반응을 분명히 관찰하였다. AF의 광분해를 통한 PP 고분자 사슬에 안정적인 공유결합을 형성한 개질 전략은 AF의 광분해 반응의 응용성의 발전과 함께 내구성 있고 효과적인 표면 개질 기술 전략의 진보를 의미한다.

PNW의 공유결합형 개질 전략의 또 다른 방법으로, 간단한 UV 조사를 이용한 공유부착이 시도되었다. PNW 표면에 UV 광 조사할 때 PP 사슬의 부분 산화가 발생하며 tertiary C—H 결합의 절단에 의해 peroxy 라디칼이 생성된 후 이어 alkoxy 라디칼로 산화되며 화합물을 공유접합시킬

수 있는 매개점이 야기된다 [42]. 따라서 UV 조사만으로 라디칼 생성을 통한 공유결합형 PNW 개질이 가능하기에 간단하고 효과적인 표면 개질 전략으로 이용하고자 하였다(그림1).

4가 암모늄 화합물 (PQAC)은 중심 질소 원자에 결합된 네 개의 유기 그룹과 음전하를 띤 할로겐화물 또는 기타 유기 음이온의 구조적 특징을 지닌 분자구조가 특징이다 [43]. 이러한 화합물의 양친매성 특성은 다양한 분자와 상호작용할 수 있도록 하며, 접촉 시 광범위한 종의 바이러스와 박테리아를 제거할 수 있는 능력을 가진 항바이러스 및 항균제로 그 성능이 입증되었다 [43-52]. 분자량이 높은 PQAC는 저분자 화합물에 비하여 내구성 있고 효과적인 항균 활성, 최소화된 독성, 향상된 화학적 안정성, 비휘발성 및 더욱 넓은 적용 분야의 이점을 제공할 수 있다 [53-55]. 또한 PQAC는 내구성 있는 항바이러스 활성, 항균 활성, 생체 적합성, 비독성, 생분해성 및 수용성으로 최근 몇 년 동안 광범위한 연구 분야에서 관심을 받고 있다 [53,56,57].

본 연구에서는 PQAC와 PVP가 결합되어 있는 상용 공중합체(폴리쿼터늄-11, PQ)를 개질제로 일부 사용하였으며, 그 안정성은 화장품, 안구 분야에서 사용되며 널리 입증되었다. PQ에 대해 어떠한 안구/피부 자극, 광독성 또는 광알레르기성도 보고된 바 없었다 [58]. PVP는 단백질과의 구조적 유사성으로 인해 생리학적으로 허용되는 고분자로 무독성, 생체적합성, 생분해성을 나타내며, 독성화합물과 결합할 시 독성을 최소화시킬 수 있기에 고려되었다 [59-61]. 또다른 PQAC로써 사용된 [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride는 단량체에서 기능성 물질의 내구성 향상과 공유결합의 가능성을 증가시키기 위하여 올리고머 또는 고분자로 단독 합성되었다. AF 기능이 있는 경우 AF 기능기의 활용도를 높이기 위하여 고분자로써, 기능이 없는 경우 넓은 비표면적을 코팅하고자 낮은 점도를

유지할 수 있는 올리고머로써 합성되었다.

SUP 문제에 대응하여 온건한 조건 하 공유적으로 연결된 PQAC는 PNW에 특징적인 항바이러스, 항균, 친수성을 부여하는 동시에 용리 및 휘발에 강한 코팅 내구성을 나타낼 것을 제안한다.

목적	기능화 물질	기능화 방법	출처
항바이러스 /항균 활성화	구리, 아연	아르곤 분위기에서 마그네트론 스퍼터링 공정에 의한 구리/아연 코팅	[62]
항바이러스 /항균 활성화	아연	고전압 플라즈마 처리를 통한 PNW의 사전 활성화 및 폴리우레탄 접착제 용액을 이용한 아연 코팅	[63]
항바이러스 /항균 활성화	은	염화 주석용액과 질산은 용액을 이용한 PNW의 사전 활성화 처리 및 은 용액의 암모니아 착물에 의한 metallization	[64]
항바이러스 활성	구리	산소 이온 빔 처리에 의한 PNW의 사전 활성화 및 마그네트론 스퍼터링 공정을 통한 구리 코팅	[65]
항바이러스 활성	올리고당	가교제 및 촉매를 통한 올리고당의 표면 그래프팅 (120~130 °C, 2 ~ 30 분)	[66]
항바이러스 활성	염화나트륨	공기의 흐름에 따른 액상-입자 전환 전략을 통한 염화나트륨의 직접 표면 증착	[67]
항바이러스 활성	4가 암모늄 고분자	UV 조사 (365 nm, 1 ~ 20 분)에 의한 4-vinylpyridine의 graft-polymerization 및 benzyl bromide를 이용한 benzylation (90, 30 분 ~ 5 시간, 질소 분위기)	[68]
항균 활성화 및 친수성화	N-Isopropyl acrylamide, acrylic acid, 콜라겐, 키토산	benzoyl peroxide를 이용한 N-isopropyl acrylamide과 acrylic acid의 grafting (80, 90 분, 질소 분위기) 및 콜라겐/키토산 혼합물의 가교제를 이용한 multi-layering 공정 (4 °C, 18 시간)	[69]
친수성화	친수성 계면활성제	kiss-roll 방법에 의한 PNW의 친수성 계면활성제 처리 및 PE 필름을 이용한 hot melt 접착 라미네이팅 공정	[70]
친수성화	셀룰로오스	hydroperoxide에 의한 PNW의 사전 처리 및 셀룰로오스와 커플링제를 이용한 열경화 (110 °C, 30 분)	[74]
생체접합성 및 방오성	Zwitterionic polymer	산소 플라즈마 처리를 통한 PNW의 사전 활성화 및 UV 조사 하에서 Zwitterionic polymer의 graft polymerization (50 분)	[72]

표 1. 다양한 기능성 화합물을 이용한 PNW 기능화의 예.

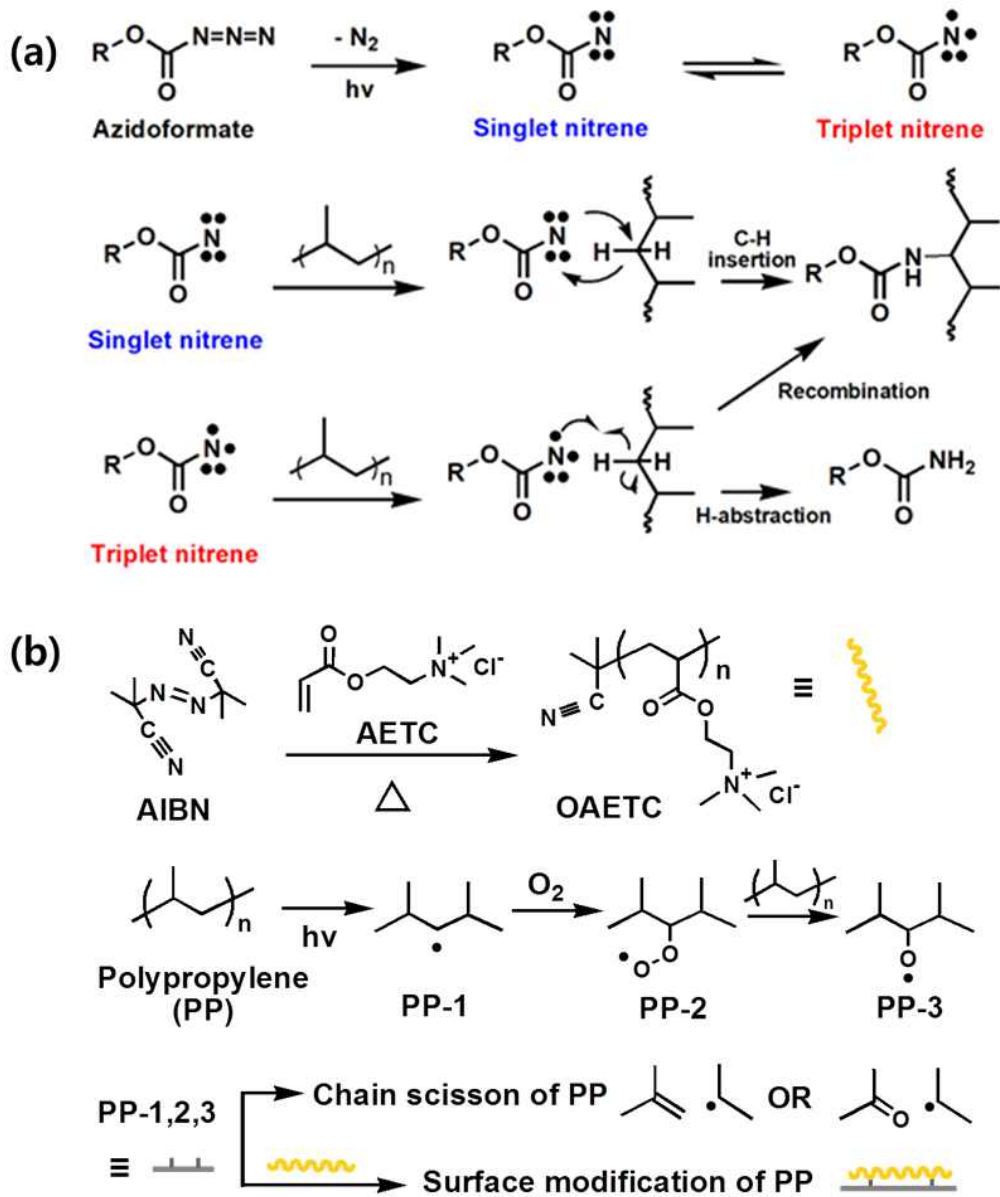


그림 1. AF의 광분해로 형성된 니트렌의 C-H 결합과의 반응 모식도(a)와 UV 라디칼 반응을 통한 표면 개질 모식도(b).

제2장 본 론

2.1 실험 방법

2.1.1 시약

주요 개질 대상으로 솔루에타 (Soluetta Co., Ltd., Korea)에서 제공받은 PNW (MB 필터, 유량 95 L/min의 파라핀 오일에 대한 필터효율 99.6%, 압력손실 11.7 mmH₂O)와 신정 글러브 (Shin Jung Glove Co., Ltd., Korea)에서 수입한 상업용 일회용 마스크의 PNW-M층을 사용하였다. 상업적으로 구매 가능한 4가 암모늄 화합물 poly[(2-ethyl dimethylammonioethyl methacrylate ethyl sulfate)-co-(1-vinylpyrrolidone)] (PQ, $M_w < 10^6$ g/mol)와 [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (AETC, 80 wt% in water)는 (Sigma-Aldrich, USA)로부터 구매하여 사용하였다. AFIN 합성을 위한 화합물로 2,2'-(Diazene-1,2-diyl)bis(5-hydroxy-2-methylpentanenitrile) (96 %, Angene, China), magnesium sulfate (MgSO₄, 98 %, Samchun, Korea), N,N-diisopropylethylamine (99 %, Daejung, Korea), silica gel (pore size 0.2-0.5 mm, 40 angstrom, Fisher scientific, UK), sodium azide (99 %, TCI, Japan), sodium chloride (NaCl, 99.5 %, Samchun, Korea), triphosgene (99 %, acros organics, Belgium)를 구매하였으며, triphosgene은 dichloromethane (DCM, TCI, Japan)에 녹여 영하의 질소 분위기 하 보관하여 사용하였다. GDAF를 합성하기 위해 MgSO₄ (98 %, Samchun, Korea), sodium azide (99 %, TCI, Japan), tri(ethylene glycol) bis(chloroformate) (96 %, Sigma-Aldrich, USA)를 구매하여 사용하였다. 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, 98 %, Samchun,

Korea), calcium chloride (CaCl₂, Sigma-Aldrich, USA), D-(+)-glucosen (Sigma-Aldrich, USA), hydrochloric acid (HCl, 37 %, Duksan, Korea), polyethylene glycol sorbitan monolaurate (TWEEN®-20, Samchun, Korea), potassium bromide (KBr, 99.0 %, Alfa Aesar, USA), sodium hydroxide (NaOH, 98 %, Samchun, Korea)는 지정된 구매처로부터 구매하여 사용하였다. Acetone (99.5 %, Samchun, Korea), acetone (99.8 %, SupraSolv, Germany), chloroform-d (CDCl₃, 99.8 %, Sigma-Aldrich, USA), DCM (99.5 %, Samchun, Korea), DCM (99.5 %, TCI, Japan), deuterium oxide (D₂O, 99.9 %, Sigma-Aldrich, USA), dimethyl sulf-oxide-D6 (DMSO-d₆, 99.8 %, Eurisotop, France), diethyl ether (99.5 %, Samchun, Korea), 1,4-dioxane (99.5 %, Daejung, Korea), ethanol (EtOH, 94.5 %, Samchun, Korea), ethyl acetate (99.5 %, Samchun, Korea), hex-ane (95 %, Samchun, Korea), methanol (MeOH, 99.5 %, Samchun, Korea), phosphate buffer saline (PBS, pH 7.4, Sigma-Aldrich, USA)등의 용매는 지정된 구매처로부터 구매하여 사용되었다. *Emesvirus zinderi* (MS2) coliphage 배양을 위한 한천 배지, 트립톤 및 효모 추출물을 포함한 미생물학적 시약은 Becton Dickinson (Franklin Lakes, USA)에서 구매하였다. 모든 용액은 증류수 (> 18.2 MΩ cm, Milli-Q Integral Water Purification System, Millipore)를 사용하여 준비하고 4°C에서 보관하였으며, 모든 유리 제품은 사용 전에 121 °C에서 15 분간 고압 처리하여 멸균하였다.

2.1.2 Tri(ethylene-glycol)-di-azidoformate (GDAF)

아자이드 화합물을 다룰 때에는 안전에 특히 주의가 필요하다 [29,30,41]. Sodium azide (5 g , $7.69 \times 10^{-2}\text{ mol}$)를 100 ml 의 증류수에 녹여 아자이드 수용액 상태로 준비하였다. Tri(ethylene glycol) bis(chloroformate) (10 g , $3.64 \times 10^{-2}\text{ mol}$)를 acetone 100 ml 에 녹이고 아자이드 수용액을 첨가하였다. 반응 용액을 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 계속 교반하였다. 반응 후 evaporator를 이용하여 acetone을 실온의 300 hPa 분위기 하에 증발시켰다. 생성된 혼합물을 DCM으로 추출한 다음 증류수로 세척하였다. 걸러낸 유기층을 MgSO_4 로 탈수하고 evaporator를 사용하여 실온의 진공분위기 하에서 DCM을 증발시켰다. 얻은 노란색 기름 상태의 GDAF를 수득하였다(수득율: 90.2%). 퓨리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR 그림 7), ν (cm^{-1}): 2950 , C-H stretching; 2170 , N_3 stretching; 1730 , C-O stretching; 1240 , O-C-O stretching. 양성자 핵자기공명분광기 ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , 500 MHz , 그림 7), δ (ppm): 3.71 (s, 4H), 3.80 (m, 4H), 4.40 (m, 4H). 탄소-13 핵자기공명분광기 ($^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 , 500 MHz , 그림 7), δ (ppm): 158 , 70.7 , 68.7 , 67.5 . 퓨리에 변환 이온 사이클로트론 공명 질량 분석기(FT-ICR MS, m/z , 그림 7): 동위원소 나트륨 유도 분자 이온 피크 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 311.07105 ; found, 311.07102 .

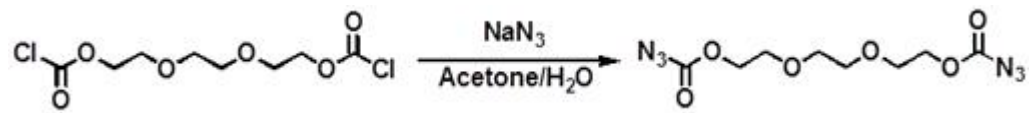


그림 2. GDAF의 합성.

2.1.3 GDAF와 poly[(2-ethylidimethylammonioethylmethacrylate ethyl sulfate)-co-(1-vinylpyrrolidone)]을 이용한 PNW의 표면 개질 (PQ-G-PNW)

PQ-G-PNW는 그림 4에 따라 간단히 pad-dry-cure 방식을 이용하여 제조되었다. 먼저 PNW는 시편의 활용 용도 (수분 흡수율 테스트의 용도일 경우 $7.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$, 항바이러스/항균 테스트의 용도일 경우 $2 \times 2 \text{ cm}^2$)에 충족하도록 제단되었다. PQ는 물을 제거하기 위하여 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에서 6 시간동안 건조시킨 후 GDAF와 함께 EtOH에 용해하여 스탁 용액으로 제조하였다. 이후 스프레이 코팅법을 이용해 혼합물을 제단된 PNW 위 코팅한 후 건조시켰다. 건조 후 UV 반응기 (Rayonet Chamber Reactor, 254 nm, 16 RPR-2537A lamps, $12800 \text{ } \mu\text{-watts/cm}^2$ at the center of the chamber, The Southern New England Ultraviolet Co., Branford, CT, USA)를 이용하여 UV 광 조사 반응을 수행하였으며, UV 광 조사에 따라 발생하는 열을 방출시키기 위하여 반응기 내부에 장착된 냉각 팬을 함께 작동시켰다. 각 조성물의 안정적이고 효율적인 광분해 반응을 위한 최적의 반응 시간은 예비 실험에 의해 미리 결정되어 적용되었다. 반응이 끝난 PNW를 EtOH를 용매로 70 mL vial에서 3 분간 흔들어 주어 세척을 진행하였으며, 이를 3 번 반복하였다. 미반응 물질들을 제거한 PNW 복합체는 6 시간 이상 건조되어 제조되었다. 결합의 내구성 평가를 위해 GDAF의 사용 없이 단순 물리적으로 부착된 PQ를 가진 PNW복합체도 동일한 방법으로 제조되었다. 샘플에 대한 정보는 표 2에 자세히 나타내었다.

명명	샘플명	PQ mg	GDAF		UV 조사 시간 분	Grafting efficiency ^c (GE) %	Grafted PQ + GDAF (mg)	
			μg	wt% ^b			Calc. ^d	Obser. ^e
G- PNW	GP1	-	225	100	10	N.A. ^f	-	-
	GP2	-	2250	100	60	N.A. ^f	-	-
	GP3	-	11250	100	240	N.A. ^f	-	-
PQ /PNW	QP1	0.21	-	-	10	0	0	0
	QP2	2.10	-	-	60	0	0	0.07
	QP3	10.5	-	-	240	18.09 ± 4.62	1.90	2.14
QGP	QGP1	0.21	0.02	0.01	10	17.82 ± 9.42	0.04	0.02
	QGP2	2.10	0.23	0.01	10	6.85 ± 1.95	0.14	0.17
	QGP3	10.5	2.25	0.01	10	13.12 ± 4.08	1.38	1.56
	QGP4	0.21	2.25	1.06	10	46.81 ± 11.30	0.10	0.10
	QGP5	2.10	22.5	1.06	10	46.80 ± 5.11	0.99	1.05
	QGP6	10.5	112	1.06	10	31.75 ± 4.43	3.37	3.18
	QGP7	0.21	225	51.7	10	85.36 ± 12.30	0.37	0.29
	QGP8	2.10	2250	51.7	60	100.00 ± 1.47	4.35	3.42
	QGP9	10.5	11250	51.7	240	68.07 ± 5.29	14.81	12.7
	QGP10 ^g	2.56	8241	76.3	240	63.01 ± 2.29	6.81	8.32

표 2. PQ-G-PNW 제조를 위한 코팅 정보 및 그에 대한 grafting 결과.

^a PNW (2 × 2 cm², 16.8 mg)이 사용되었음.

^b [GDAF / (PQ + GDAF)] × 100, 중량 측정을 통해 결정되었음.

^c Grafting efficiency (GE) 3 회 반복 세척 후 FT-IR 분석을 통하여 결정되었음.

^d Grafted PQ + GDAF 의 양은 FT-IR을 이용한 GE value의 평균값을 통하여 계산되었음.

^e Grafted PQ + GDAF 의 양은 중량 측정 방법을 통하여 결정되었음.

^f Not applicable.

^g PNW-M (2 × 2 cm², 10.0 mg)이 사용되었음.

2.1.4 Azo radical initiator with azidoformate end groups (AFIN)

Triphosgene (7.12 g, 2.40×10^{-2} mol)은 영하의 질소분위기에서 DCM 20 mL에 용해되었다. DCM 25 mL에 용해한 2,21-(Diazene-1,2-diyl)bis(5-hydroxy-2-methylpentanenitrile) (6.06 g, 2.40×10^{-2} mol)을 triphosgene 용액에 첨가하고, 0 °C에서 20 분 동안 교반하였다. N,N-diisopropylethylamine (6.20 g, 4.80×10^{-2} mol)을 반응 혼합물에 45 분 동안 천천히 적가하고 추가로 10 시간 동안 교반하였다. 생성된 반응 혼합물은 얼음물로 반응 종료시켰으며, DCM 250 ml 로 희석한 다음 찬 물 250 ml 와 brine 5 ml 수용액으로 세척하였다. MgSO₄로 탈수하고 용매를 실온의 200 hPa에서 evaporator를 이용하여 증발시킨 후 반응 생성물 [crude intermediate product (initiator with chloroformate end groups, CFIN)]을 hexane/ethyl acetate (2:10)의 용리액을 사용한 column chromatography을 이용하여 정제하였다. CFIN (5.28 g, 1.40×10^{-2} mol)을 acetone 65 ml에 녹인 후 sodium azide 수용액 (2.79 g, 4.29×10^{-2} mol in 증류수 30 ml)를 첨가하였다. 반응 혼합물은 TLC를 이용해 모니터링하며 0 °C에서 2 시간동안 교반되었다. Evaporator를 사용하여 상온의 200 hPa에서 acetone을 증발시킨 후 diethyl ether로 추출하고, 증류수 250 ml와 brine 15 ml의 수용액으로 세척하였다. 생성물을 MgSO₄로 탈수하고 용매를 evaporator를 사용하여 실온의 진공에서 증발시켜 최종적으로 불투명한 백색의 AFIN을 수득하였다 (수득율: 78.0 %). FT-IR (그림 21), ν (cm⁻¹): 2950, aliphatic C—H; 2170, N=N=N; 1730, C=O; 1240, C—O. ¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz, 그림 21), δ (ppm): 4.2 (m, 4H), 2.2 (m, 4H), 1.8 (m, 2H), 1.7 (s, 3H), 1.7 (s, 3H), 1.6 (m, 2H). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 500

MHz, 그림 21), δ (ppm): 157, 119, 72, 68, 34, 24, 23. FT-ICR MS (m/z, 그림 21): calculated for $[M + Na]^+$, 413.14047; found, 413.14023.

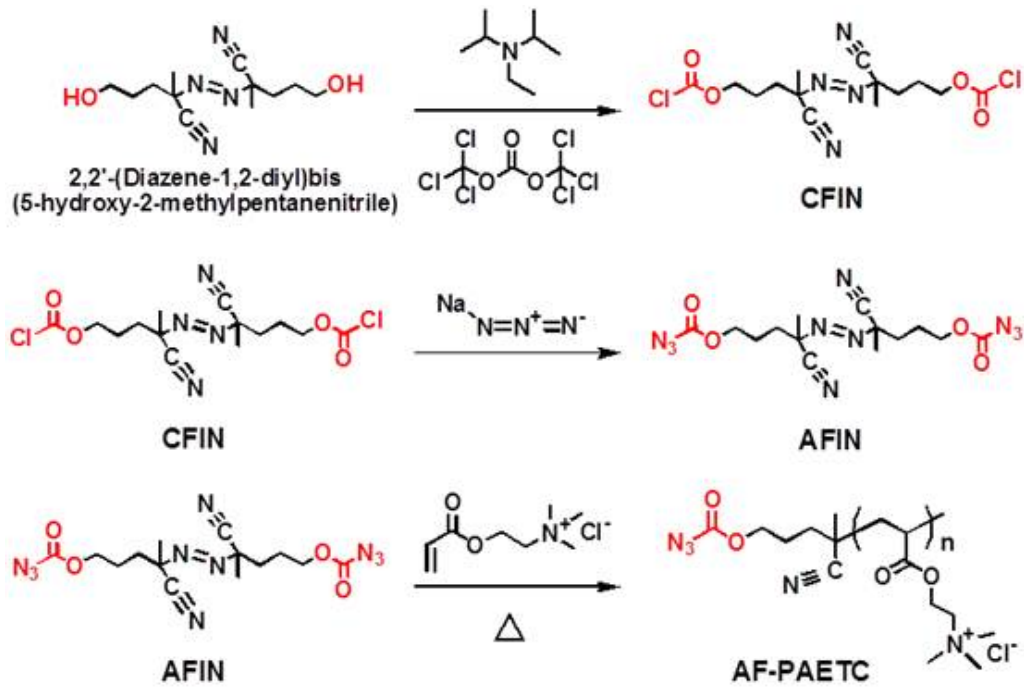


그림 3. AFIN과 AF-PAETC의 합성.

2.1.5 AF-IN과 [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride를 이용한 고분자 (AF-PAETC)의 합성과 이를 이용한 PNW의 표면 개질 (PAF)

AFIN (0.097 g, 2.49×10^{-4} mol)을 1,4-dioxane 7.5 ml에 녹이고 sonicator를 이용하여 30 분간 초음파 처리하여 가용화를 위한 유기용액으로 제조하였다. 단량체 AETC (5 g, 2.58×10^{-2} mol)를 증류수 7.5 ml에 용해시킨 뒤 AFIN 용액과 함께 100 ml 둥근바닥 플라스크로 옮겨 15 분간 질소버블링 반응하였다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하 70 °C에서 교반하여 개시를 시작하고, 24 시간 후 생성된 혼합물을 acetone 50 ml를 사용하여 침전시켰다. 이후 EtOH 50 ml와 diethyl ether 50 ml의 혼합액을 이용하여 반응생성물을 세척하는 과정을 3 회 반복하였다. 생성물을 diethyl ether 50 ml로 추출하고, 50 °C의 진공에서 6 시간동안 건조시켜 최종적으로 AF 말단 기능화된 4가 암모늄 고분자를 고체형태 (AF-PAETC, 3.67 g, 수득율: 73.4 %, $M_n = 11,300$ g/mol, $M_w = 11,700$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$)로 수득하였다.

$2 \times 2\text{cm}^2$ 크기로 재단된 PNW 표면에 drop coating 법을 사용하여 AF-PAETC를 코팅하였다. AF-PAETC는 MeOH에 15.2 wt%로 용해되어 스탁 용액으로 제조되었으며, 표 3에 따라 코팅되었다. 코팅된 샘플을 건조시킨 후, UV 반응기를 사용하여 UV (254 nm)에서 4 시간 반응시켰다. 이후, 미반응 AF-PAETC를 정제하기 위해 증류수로 3 분간 3 회 반복세척한 뒤 MeOH로 20 초 간 세척하였다. 이후 50 °C에서 6 시간 동안 진공 건조하여 샘플 제조를 완료하였다

2.1.6 [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride 올리고머 (OAETC)의 합성과 이를 이용한 PNW의 표 면개질 (PAB)

AIBN (0.330 g, 2.0×10^{-3} mol)을 1,4-dioxane 7.5 ml에 녹이고 sonicator를 이용하여 30 분간 초음파 처리하여 가용화를 위한 유기용액으로 제조하였다. 단량체 AETC (10 g, 5.16×10^{-2} mol)를 증류수 25 ml에 용해시킨 뒤 AIBN 용액과 함께 100 ml 둥근바닥 플라스크로 옮겨 15 분간 질소버블링 반응하였다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하 65 °C에서 교반하여 반응을 개시하고, 12 시간 후 생성된 혼합물을 acetone 50 ml를 사용하여 침전시켰다. 이후 반응생성물을 EtOH 50 ml와 diethyl ether 50 ml의 혼합액을 이용하여 세척하는 과정을 3 회 반복하였다. 생성물을 diethyl ether 50 ml로 추출하고, 50 °C의 진공에서 6 시간동안 건조시켜 최종적으로 염소 할로겐 음이온을 함유한 4가 암모늄 올리고머 (OAETC, 7.53 g, 수득율: 75.30 %, $M_n = 1,160$ g/mol, $M_w = 1,170$ g /mol, $M_w/M_n = 1.01$)을 수득하였다.

$2 \times 2\text{cm}^2$ 크기로 재단된 PNW 표면에 drop coating 법을 사용하여 OAETC를 코팅하였다. OAETC는 MeOH에 15.2 wt%로 용해되어 스톱 용액으로 제조되었으며, 표 3에 따라 코팅되었다. 코팅된 샘플은 건조시킨 후, UV 반응기를 사용하여 UV (254 nm)에서 4 시간 반응시켰다. 이후, 미반응 OAETC를 정제하기 위해 증류수로 3 분간 3 회 반복세척한 뒤 MeOH로 20 초 간 세척하였다. 이후 50 °C에서 6 시간 동안 진공 건조하여 샘플 제조를 완료하였다. 예외적으로 최종 샘플명에 w10를 포함한 경우, 증류수의 세척과정을 10 회 반복하였다.

명명	샘플명	사용된 스톡 용액의 양 (ml)	AF-PAETC 또는 OAETC의 양 (g)
PAF ^a	PAF01	0.06	0.01
	PAF05	0.34	0.05
	PAF10	0.69	0.10
	PAF15	1.04	0.15
	PAF20	1.39	0.20
PAB ^b	PAB01	0.06	0.01
	PAB05	0.34	0.05
	PAB10	0.69	0.10
	PAB15	1.04	0.15

표 3. PAF와 PAB 제조를 위한 코팅 정보.

^a PNW-M ($2 \times 2 \text{ cm}^2$, 10.0 mg)이 사용되었음.

^b PNW ($2 \times 2 \text{ cm}^2$, 16.8 mg)이 사용되었음.

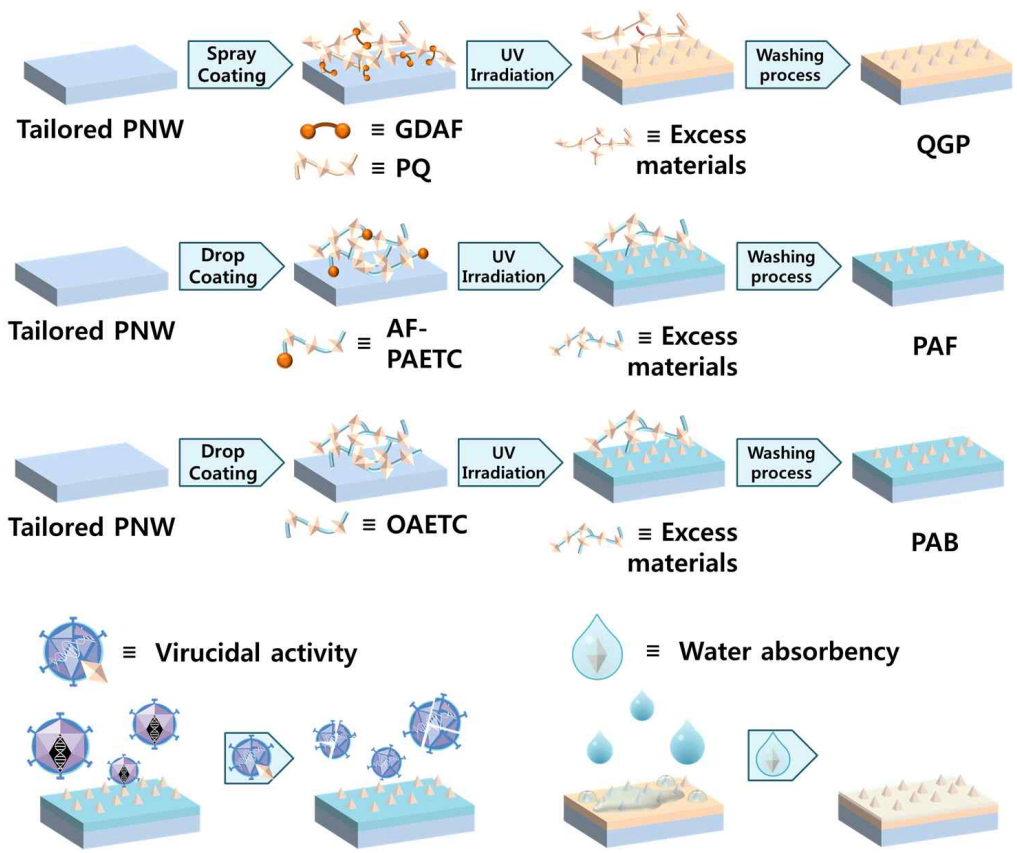


그림 4. UV 조사와 다양한 화합물을 통한 PNW의 개질 모식도.

2.2 특성 분석

2.2.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

합성된 화합물 및 고분자 샘플의 구조 검증은 Nicolet Magna-IR 380 spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하여 수행되었다. FT-IR 스펙트럼은 4 cm^{-1} 의 resolution, $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 의 파장범위로 기록되었다.

2.2.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)

합성된 화합물의 구조는 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 분석을 통해 검증되었다. 각 스펙트럼은 500 MHz Bruker AvanceIII HD500 (Bruker Daltonics, Germany)를 사용하여 composite pulse decoupling mode에서 측정되었다.

2.2.3 Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)

동위원소질량 분석은 Solarix 2XR (Bruker Daltonics, Germany)을 이용하여 $150 \sim 1200\text{ m/z}$ 의 범위에서 electrospray ionization positive mode (ESI positive mode)와 15.0 V의 이온 전달 전압 하에 측정되었다.

2.2.4 Differential scanning calorimetry (DSC)

화합물에 대한 DSC 분석은 DSC4000 (PerkinElmer, USA)을 사용하여 질소 분위기에서 1 °C/min의 가열 속도로 30 ~ 210 °C 범위에서 수행되었다. PQ-G-PNW 샘플에 대한 DSC 분석은 질소분위기에서 10 °C/min의 가열 속도로 210 °C까지 가열하여 열 이력을 완화한 다음 동일한 속도로 -50 °C까지 냉각하였다. 동일한 가열과 냉각 과정을 한 차례 더 반복하였으며 두 번째 과정에서 용융 온도(T_m)와 용융 결정화 온도(T_c)를 결정하였다. 용해열(heat fusion)에 의한 결정화도 (X_c^{DSC})는 두 번째 용융 과정을 이용하여 측정되었다. 용융 시작의 첫 시점부터 결정성의 흔적이 남은 부분까지 임의의 선형 기준선을 그리고 그 흡열 면적의 용합 엔탈피 ($\Delta H_{f(T_m)}$)를 도출한 뒤 다음 방정식을 사용하여 X_c^{DSC} 의 값을 정의하였다 [73,74]. $\Delta H_{f(T_m^*)}$ 는 평형 녹는점에서 측정된 완전한 결정질 상태의 PP 고분자의 용합 엔탈피로 207 J/g로 계산되었다 [73,74].

$$X_c^{DSC}(\%) = \frac{\Delta H_{f(T_m)}}{\Delta H_{f(T_m^*)}} \times 100$$

2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS 분석은 monochromated Al K α (1486.6 eV)를 이용한 PHI 5000 Versa Probe III (ULVAC PHL, Japan) 장비를 이용하여 수행되었다.

2.2.6 Gel permeable chromatography (GPC)

합성된 올리고머와 고분자의 분자량을 얻기 위하여 4개의 ultrahydrogel column과 refractive index detector가 탑재된 Alliance e2695 (Waters, USA)를 사용하여 GPC 분석을 수행하였다. 0.8 mL/min의 유속의 0.02N Sodium nitrate 용액 (Sigma-Aldrich, USA)을 용리액으로 사용하였으며, 분자량이 $10^6 \sim 2.63 \times 10^4$ 인 Polyethylene glycol standards (Shodex, Japan)을 calibration에 사용하였다.

2.2.7 X-ray diffraction (XRD)

샘플의 결정 거동을 관찰하기 위하여 XRD 분석은 D8 Advance (Bruker Daltonics, Germany)을 이용하여 Cu K α X-ray generator와 함께 reflection 방법으로 수행되었다. XRD pattern은 $\lambda = 0.15418$ nm의 방사선 파장 하에서 40 mA의 필라멘트 전류, 1.6 kV의 전압, $10 \sim 60^\circ$ 의 2θ 범위에서 0.1° step의 단위로 기록되었다. 결정질의 폭 (D_{hkl})은 회절 피크의 반치전폭 (FWHM, β) 값과 Scherrer 방정식을 이용하여 계산되었다 [75]. K는 단위가 없는 상수, 0.9 이며 λ 은 0.15418 nm의 방사선 파장이며 θ 는 브래그 각도에 해당한다 [75].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

XRD pattern으로 얻은 결정화도는 전체 면적 ($A_{crystalline} + A_{amorphous}$) 대비 결정 피크 면적 ($A_{crystalline}$)의 비율로 계산되었다 [76].

$$X_C^{XRD}(\%) = \frac{A_{crystalline}}{A_{crystalline} + A_{amorphous}} \times 100$$

2.2.8 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

고분자 샘플의 표면 형태학적 변화를 관찰하기 위하여 SU8010 (Hitachi, Japan)을 이용하여 전계 방출 주사 전자 현미경 분석을 수행하였다. FE-SEM에 장착된 에너지 분산형 X선 분광기 (EDX, Horiba Co Ltd, Japan)도 표면적의 조성과 원소 분포를 조사하는 데 사용되었다.

2.2.9 기계적 인장 강도 특성

고분자 샘플의 인장 강도 특성은 ASTM D5035-06 표준에 따른 절단 스트립 테스트 절차에 따라 범용 테스트 기계 (UTM, AGS-5kNX, Shimadzu, Japan)로 조사되었다. 테스트는 75 mm의 gauge length 및 300 mm/min의 crosshead rate로 실온에서 수행되었다. 평균 인장 강도 값과 함께 표준편차를 나타내기 위하여 각 샘플에 대해 최소 세 번의 측정을 반복하였다.

2.2.10 Water contact angle (WCA)

고분자 샘플 표면의 성질 변화를 WCA 분석을 통하여 관찰하였다. 고분자 샘플의 표면에 20 °C의 증류수를 떨어뜨려 형성된 WCA를 contact angle goniometer (Theta, Attension, Biolin, Finland)를 사용하여 측정하였다.

2.2.11 Water absorption capacity (WAC)

고분자 샘플의 친수성 성질은 ASTM D1117-80의 지침에 따라 WAC 테스트를 이용하여 평가되었다 [77]. 고분자 샘플은 7.5 X 7.5 cm²의 표본 치수에 따라 준비된 뒤, 건조된 상태의 무게를 측정하였다. 건조된 샘플을 500 mL 비커 속 5 cm 깊이의 20 °C 증류수에 10 분간 침지 한 후, 젖은 샘플을 꺼내어 10 초간 공중에서 배수하였다. 침지 후의 샘플의 무게를 측정 한 뒤, 아래의 방정식에 따라 WAC값을 중량적으로 평가하였다 [77,78,79] W_a는 침지 후 샘플의 무게, W_b는 침지 전 샘플의 무게에 해당 하며 같은 실험을 3 번 반복하여 평균과 표준편차 값을 산출하였다.

$$WAC(\%) = \frac{W_a - W_b}{W_b} \times 100$$

2.2.12 Grafting efficiency (GE)

샘플의 GE 값은 FT-IR 검량곡선 제작을 통하여 결정되었다. 다양한 양의 PQ를 PNW에 단독 코팅시켜 참조 샘플로써 제작한 뒤 FT-IR 측정을 수행하였다. 각 참조 샘플의 FT-IR 스펙트럼 내 1660 cm^{-1} 의 C=O-N stretching 피크를 PQ의 참조 피크로 선택하고 2720 cm^{-1} 의 C-H stretching 피크를 PNW의 참조 피크로 선택하여 PQ 피크의 강도를 정규화하였다. 검량곡선(그림 5, $R^2 > 0.99$)은 선형의 직선 형태로 나타났으며, GE 값은 다음 방정식에 따라 계산되었다 [35,36].

$$\text{Grafting efficiency (\%)} = \frac{\text{Amount of PQ grafted onto PNW (mole)}}{\text{Original amount of PQ onto PNW (mole)}} \times 100$$

2.2.13 말단 기능화도 분석

합성된 고분자의 AF 말단 기능화도는 FT-IR 검량곡선 제작과 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통하여 결정되었다. 다양한 AFIN과 AETC의 물리적 비율이 다른 4개의 혼합물을 참조 샘플로 준비하여 FT-IR 검량 곡선을 얻었다. AF 그룹에 해당하는 N=N=N stretching (2110 cm^{-1})의 흡광 강도를 반복 단위를 나타내는 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ bending (950 cm^{-1})의 흡광 강도로 정규화하여 각 혼합물의 흡수 값을 산출하고 이를 이용하여 선형의 검량 곡선(그림 6, $R^2 > 0.99$)을 생성하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 을 이용한 말단의 기능화도는 아래 방정식에 따라 계산되었다. 해당 식 내 $\text{H}_{\text{N}(\text{CH}_3)_3}$ 은 4차 암모늄 그룹의 수소 수인 "9"를, $\text{I}_{\text{N}(\text{CH}_3)_3}$ 은

해당 피크의 적분값 (결과적으로 "397.7")을 의미한다. 또한 H_{AF} 는 AF-말단 작용기 내 $-CH_2$ 알킬 그룹의 수소 수인 "2"를, I_{AF} 는 해당 피크의 적분값 (결과적으로 "2.0")을 의미한다. M_n 은 AF-PAETC의 수평균 분자량 (11,800 g/mol)을 나타내며, M_{AETC} 는 단량체의 분자량 (즉, 반복 단위의 분자량, 193.7 g/mol)을 의미하므로, "58.3"을 나타낸다. 분모의 숫자 "2"는 AF-PAETC 사슬의 AF 양말단 기능화의 영향을 완화하기 위하여 포함되었다.

$$Chain - end\ functionality(\%) = \left[\frac{H_{N(CH_3)_3} \times M_n / M_{AETC}}{2 \times H_{AF} \times I_{N(CH_3)_3} / I_{AF}} \right] \times 100 (\%)$$

2.2.14 항바이러스/항균 활성 분석

항바이러스 테스트를 위해 MS2 대장균 파지 (ATCC 15597-B1)를 숙주인 대장균 C3000 (ATCC 15597)과 함께 사용하였다. 숙주 대장균은 트립톤 (10 g/L), NaCl (8 g/L), 효모 추출물 (1 g/L), 포도당 (1 g/L), $CaCl_2$ (2 mM), 티아민 (0.01 g/L)이 포함된 트립톤 배지에서 배양하였다. MS2는 숙주 대장균 현탁액에 접종하여 37 °C에서 18 시간 동안 배양하였다. 대장균과 MS2의 혼합물을 3000 × g에서 15 분간 원심분리하였다. MS2 입자는 상층액을 0.22 μm 폴리테트라플루오로에틸렌 주사기 필터로 여과하여 수집하였다. MS2 저장액 (10^{11} PFU/mL; PFU = plaque forming units)은 사용 전까지 4 °C에서 보관하였다. 시료의 항바이러스 활성은 바이러스 현탁액 (10^8 PFU/mL) 0.1 mL를 2 × 2 cm² 크기의 PNW 표면에 적가하여 평가하였다. 37 °C에서 24 시간 동안 배양한 후, 시료를 2.4 mL의

phosphate buffer saline (PBS, pH 7.4)에 넣고 시료에 부착된 바이러스 입자를 분리하기 위해 강하게 진탕하였다. 1 mL의 분액을 채취하여 0.22 µm 폴리테트라플루오로에틸렌 주사기 필터로 여과한 후, 반응을 중지시키기 위해 PBS로 연속 희석하였다. MS2의 수는 상층과 하층에 각각 0.5 %와 1.5 % 한천을 사용한 플라크 분석법으로 측정하였다 [80]. MS2 분석에는 3 개의 평판을 사용하였다. 배양 전 (N0)과 24 시간 배양 후 (N)의 바이러스 수 비교는 log reduction, $\log(N/N_0)$ 로 나타내었다. 이 값은 배양 후 비활성화된 바이러스의 백분율로 변환되었다.

QGP10의 그램 양성 세균에 대한 항균 성능을 조사하였다. PAB10w10의 그램 양성 세균과 그램 음성 세균에 대한 항균 성능을 조사하였다. 시편은 정사각형 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 형태로 시험하였다. 그램 음성 대장균 (E.coli; 10^6 CFU/mL) 그램 양성 황색포도상구균 (S. aureus; 10^7 CFU/mL 또는 10^8 CFU/mL) 용액을 각 시편과 밀접 접촉하도록 로딩하였다. 이후 시편과 반응한 세균 용액을 LB와 soy broth 배지에 도말하여 배양하였으며, PBS로 희석하였다. 최종 용액을 한천 평판에 도말하여 24 시간 동안 배양하였다. 마지막으로 콜로니를 계수하고 대조군과 비교한 배양 억제 효과의 차이를 항균 활성값으로 산출하였다 [81].

2.2.15 세포독성도 분석

PAB10w10의 세포독성은 ISO-10933-5 지침에 따라 평가되었다. 세포 독성을 측정하기 위해 MTT 분석 방법을 사용하였으며, 생성되는 formazan의 양 (생존 가능한 세포 수에 비례)은 분광 광도계를 사용하여 540 nm에서의 흡광도 값으로 결정하였다. HaCaT 세포는 24-well 세포 배양 접시에 well당 20,000 개 세포의 밀도로 접종되었다.

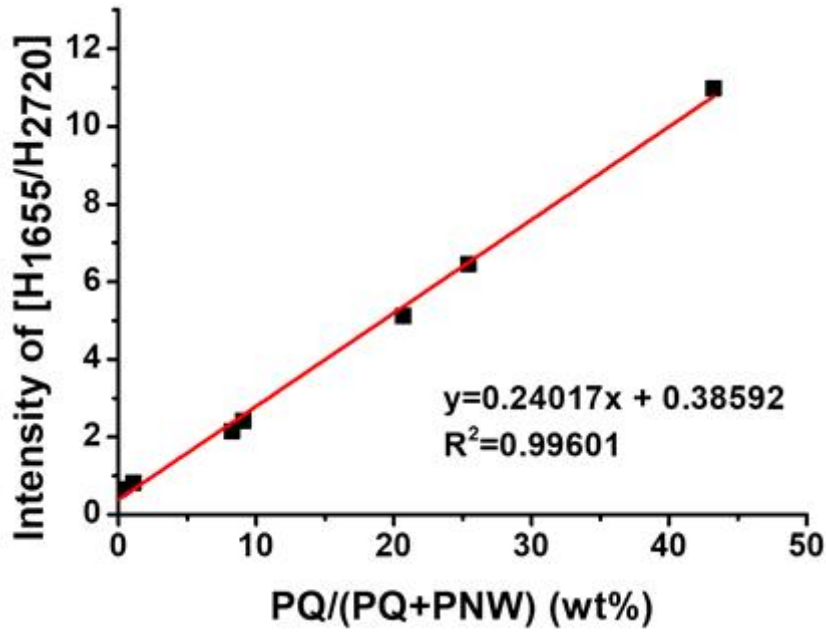


그림 5. GE값을 산출하기 위하여 FT-IR을 사용하여 구한 PQ와 PNW의 검량 곡선.

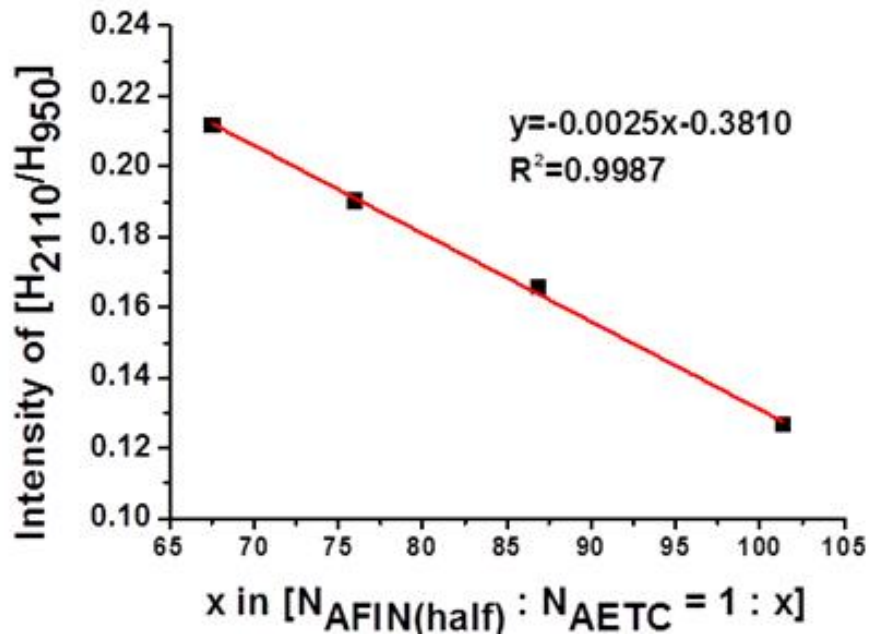


그림 6. AF 말단 기능화도 평가를 위한 검량곡선.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 GDAF의 구조적 특성

합성된 GDAF의 화학 구조는 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-ICR MS, DSC 분석을 통해 검증되었다. 그림 7a에 도시된 바와 같이, AF의 고유한 진동에 해당하는 N=N=N stretching과 C=O stretching이 각각 2170 cm^{-1} 과 1730 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 그 밖에도, aliphatic CH_2 stretching, CH_2 bending, C - N stretching, C - O stretching에 해당하는 peak가 각각 2950 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} 에서 관찰되었다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 CH_2 의 양성자에 해당하는 4H/4H/4H의 신호가 3.71 ppm, 3.80 ppm, 4.40 ppm에서 관찰되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼(그림 7e)의 158 ppm, 70.7 ppm, 68.7 ppm, 67.5 ppm의 신호는 GDAF의 탄소 구조와 일치하였다. FT-ICR MS(그림 7c)을 통한 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 피크에 의해 결정된 GDAF의 분자량 값은 이론적 분자량 값인 311.07102 g/mol 과 일치하였다. 그림 7d에 표시된 DSC 그래프와 같이 GDAF의 N3 π 결합의 열적 특성은 $110 \sim 150^\circ\text{C}$ 에서 반응성 니트렌 그룹 및 질소의 방출과 함께 나타난 가파른 발열 피크로 뚜렷하게 관찰되었다.

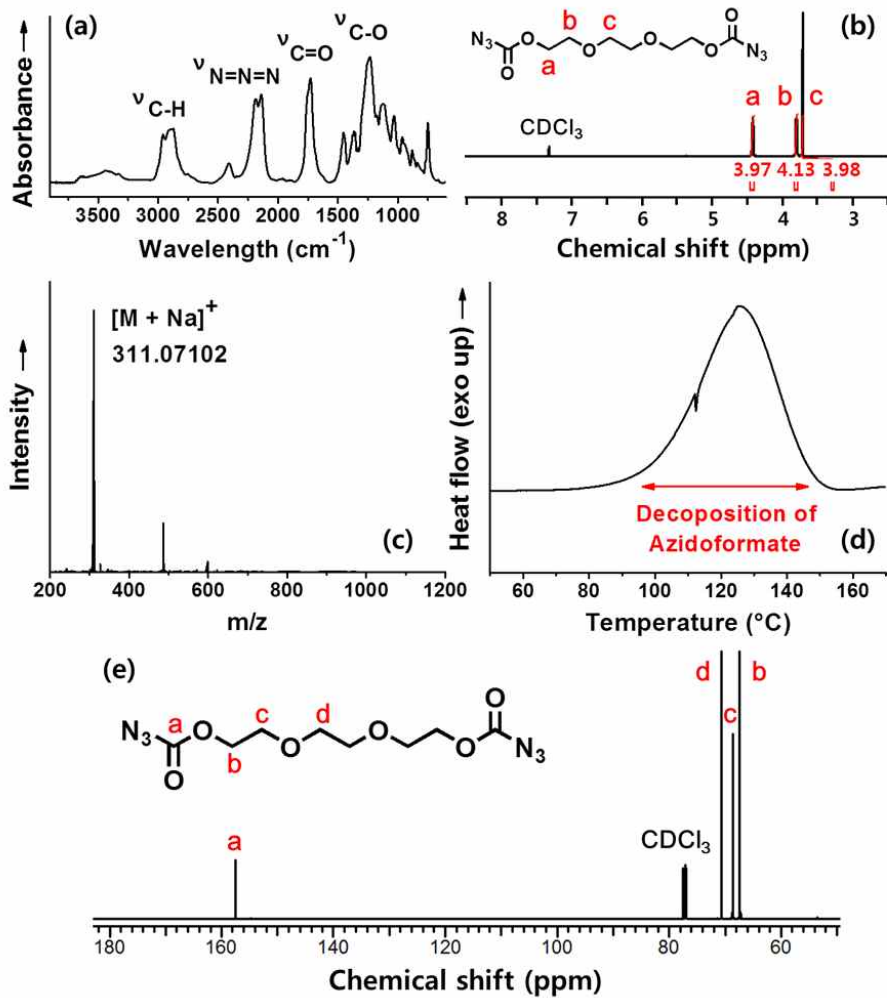


그림 7. GDAF의 FT-IR(a), $^1\text{H-NMR}$ (b), FT-ICR MS(c), DSC(d), $^{13}\text{C-NMR}$ (e) 분석결과.

2.3.2 GDAF의 광분해 특성

대부분의 유기 아자이드의 열분해 온도는 180 °C 로 보고되었으며, AF 그룹의 상대적으로 민감한 열 분해 거동은 반응성 니트렌의 강력한 전구체로 간주된다 [30]. 이러한 에너지가 풍부한 AF 그룹은 주어진 환경 내에서 최대한 주의 깊게 처리되어야 하며 온건한 반응 조건과 적절한 안전 조치가 강조되어야 한다. 또한 β -사슬 절단 반응으로 알려진 고분자 사슬의 열 분해 반응은 폴리프로필렌의 경우에 60 °C 이상에서 대수적으로 증가하여 고분자의 분자량과 기계적 물성 저하를 야기시킨다 [82,83]. 따라서 본 연구에서는 상대적으로 온화한 공정인 UV 광반응을 통한 AF 그룹의 광 분해를 도입하였다 [84,85]. AF의 광분해 거동을 조사하기 위하여 표 2에 따라 세 가지 양의 GDAF를 PNW에 다양한 조성으로 코팅하였다. 이후 각 샘플을 UV 반응기로 반응 시키며 각 샘플에 대해 시간에 따른 FT-IR 분광 분석을 수행하였다. 그림 8a에 나타난 바와 같이 N=N=N stretching 피크의 지속적인 감소와 함께 N-H stretching 피크의 지속적인 증가가 동시에 관찰되었다. 이러한 관찰은 AF그룹이 광분해가 일어남에 따라 PP 폴리머 사슬의 C-H 결합으로 삽입되었을 가능성이 있는 반응성 니트렌을 생성했음을 나타내었다. 아자이드 광분해에 의한 니트렌 전환율은 N=N=N stretching 피크의 감소된 거동에 의하여 결정되었다. UV 반응 시간이 증가함에 따라 AF의 광분해 반응이 일어났으며, 이에 따라 AF 농도가 감소하는 동시에 전환 반응 속도 또한 감소하는 거동을 관찰하였다. 샘플 내 GDAF의 증가된 농도에 따라 AF의 90 %이상의 전환을 충족하도록 UV 조사 반응 시간을 각각 10 분, 60 분, 240 분으로 결정하였다. 이후 PNW 위 PQ를 이용한 개질 실험에서 충분한 AF 광분해를 보장하기 위한 UV 조사 시간은 해당 실험 결과를 바탕으로 결정되었다.

그림 9과 표 4에서 각 샘플에 대한 AF 광분해의 동역학적 특성에 대해 분석하였다. 0차 반응 방정식 (결정계수, $R^2 \approx 0.90$) 및 2차 반응 방정식 ($R^2 \approx 0.85$)과 구별되는 1차 반응 방정식 ($R^2 \approx 0.98$)의 높은 결정 계수 값을 확인하였다. 그림 10에서 서로 다른 샘플을 이용하여 고정된 반응 시간에서의 AF 농도에 대한 반응속도를 나타내었다. 1차 반응의 특징과 같게 더 높은 AF 농도에서 반응 속도는 일관되게 증가하였다. 결과적으로 AF 광분해를 통한 동역학 법칙은 앞선 문헌들과 일치하도록 1차 반응의 형태로 확인되었다 [33].

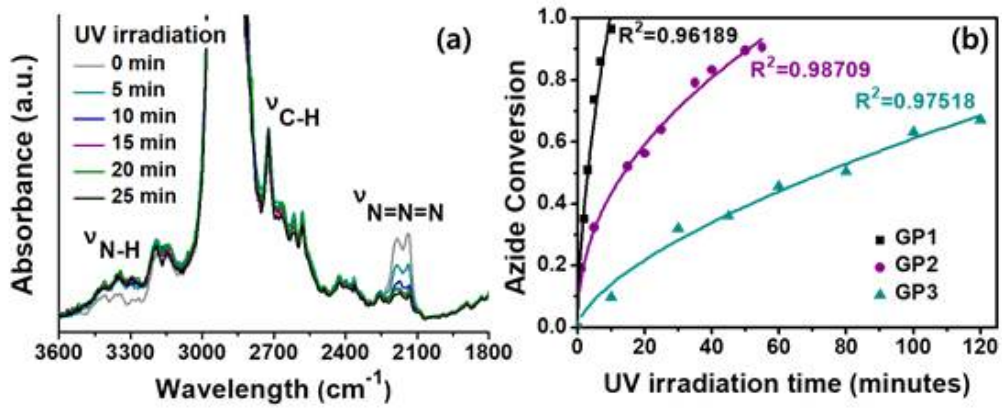


그림 8. 다양한 UV 조사 시간동안의 GP2의 FT-IR 스펙트럼(a)과 다양한 양의 GDAF 및 UV 조사 시간을 가진 azide 그룹의 광분해 전환율(b).

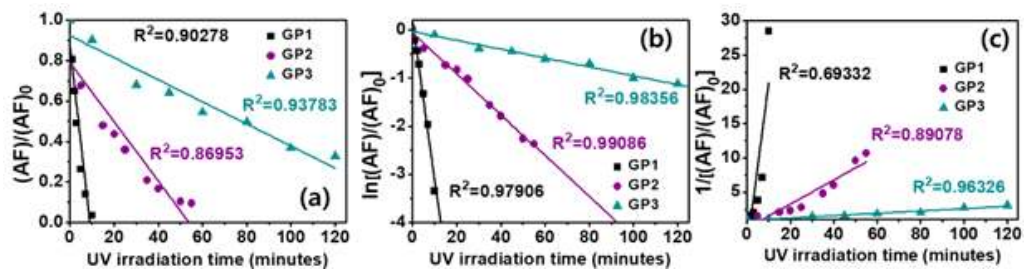


그림 9. 다양한 양의 GDAF에 따른 AF 그룹의 0차(a), 1차(b) 및 2차(c) 반응 거동.

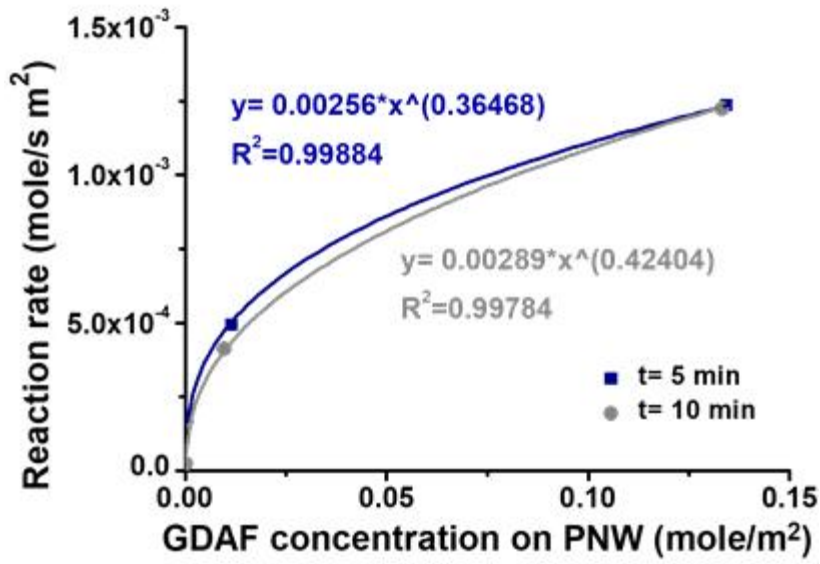


그림 10. 고정된 UV 조사 시간에서 GDAF 농도의 함수로서 G-PNW의 AF 광분해 거동.

샘플명	반응차수	반응식	결정계수(R^2)	
				평균
GP1	0	$y = -0.09626x + 0.86875$	0.90278	≈ 0.9034
GP2		$y = -0.01467x + 0.79112$	0.86953	
GP3		$y = -0.00546x + 0.92335$	0.93783	
GP1	1	$y = -0.33035x + 0.17772$	0.97906	≈ 0.9845
GP2		$y = -0.04279x - 0.05354$	0.99086	
GP3		$y = -0.00920x - 0.03298$	0.98356	
GP1	2	$y = +2.41238x - 3.18660$	0.69332	≈ 0.8491
GP2		$y = +0.17618x - 0.27398$	0.89078	
GP3		$y = +0.01686x + 0.90751$	0.96326	

표 4. 다양한 양의 GDAF에 따른 AF 그룹의 광분해 반응 거동의 세부사항.

2.3.3 PQ-G-PNW의 grafting efficiency (GE)

세척 주기 수, GDAF 및 PQ의 다양한 사용량 등의 매개변수에 따른 PQ-g-PNW에서의 GE 거동을 조사하였다. FT-IR을 통한 검량곡선(그림 5)을 사용하여 반복적인 세척 과정 후 PNW에 남아있는 PQ의 양을 GE 값으로 정량화하였다(그림 11). 세척 주기 수 (최대 4주기)에 관계없이 GE 값이 거의 동일하게 유지되었음을 보여주며, 이는 GDAF에 의한 PQ의 PNW에 대한 안정적이고 내구성있는 공유결합화 코팅을 시사하였다. GDAF를 포함하지 않은 QP1과 QP2는 단일 세척 후에도 거의 모든 PQ가 떨어져나갔으며, GDAF를 통한 PQ와 PNW 간의 지속적인 공유 결합을 간접적으로 뒷받침하였다. 또한, 이러한 결과를 통해 세척 절차 역시도 PNW 표면에 부착되지 않은 PQ를 신속하게 제거하는데 충분히 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다. PQ의 양을 10.5 mg까지 증가시키고 UV 조사 시간 또한 240 분으로 연장하였을 때, GDAF가 없는 QP3도 약 18 %의 낮지만 검출 가능한 GE 값을 나타내었다(그림 11c). 이는 장시간의 UV 조사로 인한 라디칼 종의 생성으로, PQ와 PNW 사이에 일부 라디칼 커플링 반응과 공유 결합이 형성되었기 때문으로 추정된다 [82]. PP의 tertiary C-H 결합과 PQ의 PVP 내의 아미드 그룹의 α -위치에서 UV 반응에 따른 peroxy 라디칼이 생성될 수 있는 것으로 보고되었다. Peroxy 라디칼은 2 차 또는 3 차 탄소 원자 위치의 alkoxy 라디칼을 형성하여 PNW에 결합된 PQ를 유도할 수 있다 [82,83]. 그러나 PQ (0.21 mg)와 UV 조사 시간 (10분) 조건에서, 단순 GDAF의 도입만으로 QGP1에서 유사한 GE를 보였으며(그림 11a), GDAF의 양이 증가함에 따라 GE 값이 현저히 증가하는 것이 관찰되었다 (예: QGP1의 17.82 % 대비 QGP4의 46.81 % 대비 QGP7의 85.36 %, 표 2, 그림 11 참조). 이 GE 값은 4회의 세척 후에도 안정적으로 유지되었다. 이

러한 결과는 C-H 결합 삽입 반응을 통해 PQ와 PNW 사이의 안정적인 공유 결합 형성에 있어 GDAF의 역할을 명확히 보여주었다. PQ의 양을 증가시켰을 때도 (2.10 mg), QGP 시료들은 여전히 안정적인 GE 값을 나타냈다 (QGP2의 6.85 %와 QGP5의 46.80 %, 표 2와 그림 11b 참조). 더 많은 양의 GDAF (2250 μ g)와 60분으로 연장된 UV 조사 시간 조건에서(표 2과 그림 11b의 QGP8), 거의 100 %에 달하는 매우 높은 GE 값이 관찰되었는데, 이는 PQ를 PNW에 공유 결합시키는 GDAF의 강력한 C-H 삽입 반응을 보여준다. 그림 11은 PQ-G-PNW 시료에서 PQ와 GDAF의 특성 피크를 명확히 보여주며, 이는 PNW에 PQ와 GDAF가 공유 결합되어 있음을 다시 한 번 확인해준다. 그림 11c는 또한 과량의 PQ (10.5 mg)에서도 충분히 높은 GE 값을 나타냈으나, 240 분의 UV 조사에도 불구하고 이 값들은 유사한 조건의 다른 시료들보다 약간 낮았다(예: QGP9의 GE 약 68 %). 이는 GDAF가 PNW의 과도한 표면 공간을 차지하게 되어 PQ 분자의 접목이 어려웠던 것으로 추측되었다.

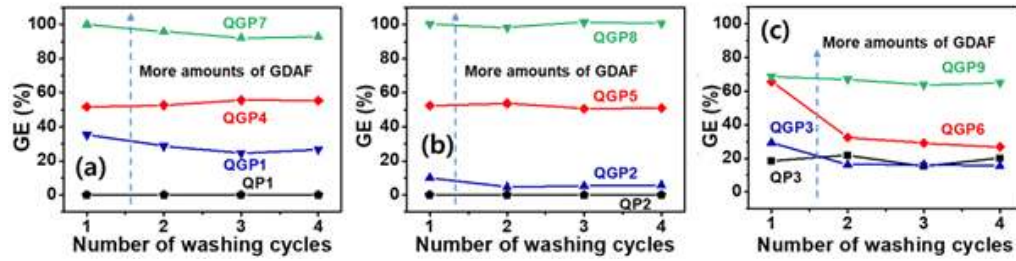


그림 11. PQ-G-PNW의 GE: PNW에서 PQ의 양이 각 0.21 mg(a), 2.1 mg(b), 16.8 mg(c)인 경우의 다양한 GDAF 사용량과 세척 주기 수에 따른 거동.

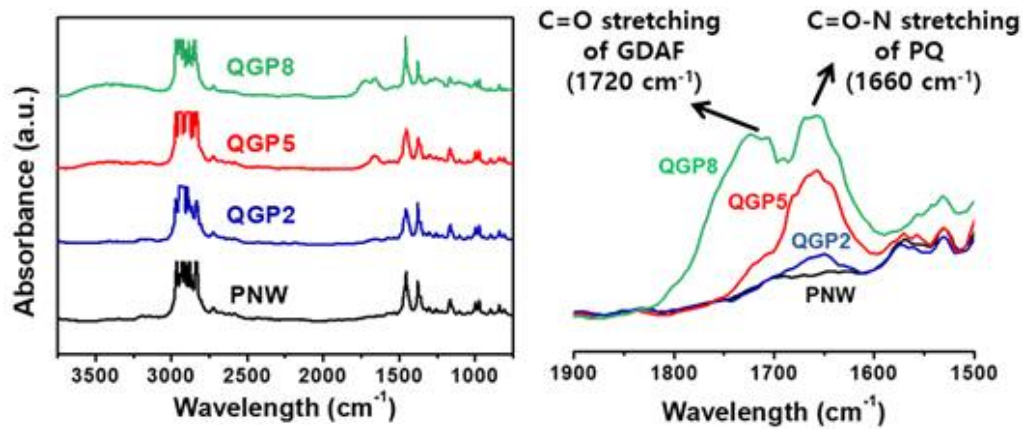


그림 12. 2.10 mg의 PQ가 사용된 PQ-G-PNW와 미처리 PNW의 1500 ~ 1900 cm^{-1} 에서 확대된 FT-IR 스펙트럼.

2.3.4 PQ-G-PNW의 열적 특성

열적 특성은 PNW와 PQ-G-PNW의 QGP3, QGP6, QGP9를 사용하여 DSC로 분석되었다. 각 샘플의 두 번째 가열 및 냉각 곡선을 그림 13과 표 5에 나타내었다. PNW의 열 용융 거동은 하나의 흡열 피크 (T_m) 이후 반결정으로 재결정화되어 하나의 발열 (T_{mc}) 피크로 나타나는 α -monoclinic 결정의 형태로 나타났다 [74,87,88]. PQ-G-PNW는 명백한 T_{mc} 의 상승을 보였으며, 이는 GDAF의 함량이 증가할수록 더 두드러져 용융-결정화 과정에서 핵생성이 가속화되었음을 나타내었다(그림 13b와 표 5). PP의 주쇄에 공유 결합된 PQ가 외래 이질성으로 작용하여 이중 핵생성 자리 역할을 하였다 [38,39,89,90]. 또한, PQ-G-PNW에서 PQ 함량이 증가함에 따라 결정화도가 감소하는 것이 관찰되었는데(표 5), 이는 입체장애물로 고분자 사슬의 이동성이 제한됨에 따라 PP 사슬이 결정으로 배열되는 것이 방해받았기 때문으로 추정되었다 [38,39,89].

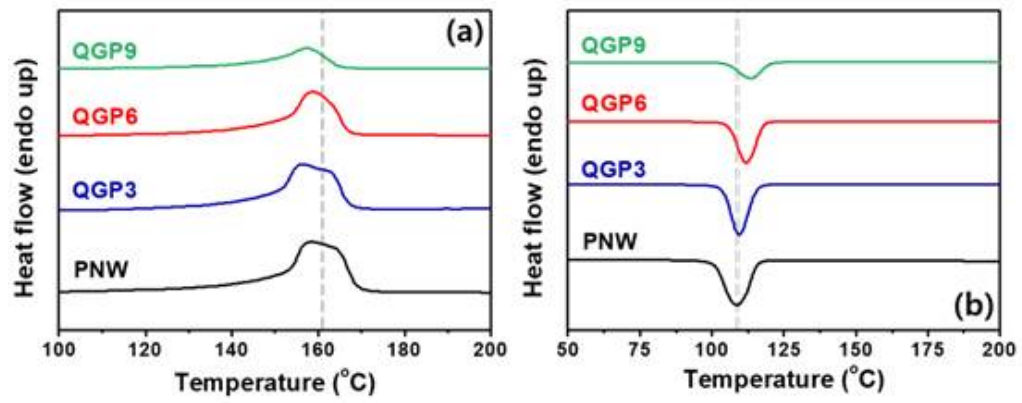


그림 13. PNW, PQ-G-PNW의 두 번째 가열(a) 및 두 번째 냉각(b) 곡선.

샘플	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c^{DSC} (%)	T_{mc} (°C)
PNW	157.17	99.30	47.97	109.19
QGP3	156.36	90.22	43.59	107.54
QGP6	158.87	78.25	37.80	111.86
QGP9	158.46	47.39	22.89	113.36

표 5. PNW와 PQ-G-PNW의 열적 특성.

2.3.5 PQ-G-PNW의 XRD 분석

PQ-G-PNW의 결정 거동은 PNW, QGP3, QGP6, QGP9 샘플을 사용하여, XRD 분석을 통해 조사되었다. 그림 14에 각 샘플의 XRD 패턴과 Miller 지수를 나타내었다. 각 샘플에서 PP의 고유한 α -monoclinic 결정 피크는 2θ 값 14.1° , 16.9° , 18.6° , 21.7° , 25.5° 및 28.3° 에서 관찰되었으며, 이는 각각 (110), (040), (130), (131), (111) 및 (060) 면에 해당하였다 [74,87]. PNW에 비하여 PQ-G-PNW는 더 약하고 넓은 회절 강도를 보였으며, 이는 공유결합된 PQ의 양이 증가됨에 따라 결정화도가 감소했음을 나타낸다 [35,89].

FWHM 값, 결정상의 폭, 결정질 및 비결정질 상의 면적, 계산된 결정화도를 포함한 결정 특성은 표 6에 나타내었다. PQ-G-PNW의 D_{hkl} 값은 전반적으로 PNW보다 낮았는데, 이는 공유결합된 PQ가 추가적인 핵생성 자리를 생성하여 결정상의 크기가 감소했음을 보여준다. 또한, DSC 결과와 일치하게, X_c^{XRD} 값은 공유결합된 PQ의 양이 증가함에 따라 결정화도가 감소하는 거동을 보여주었다.

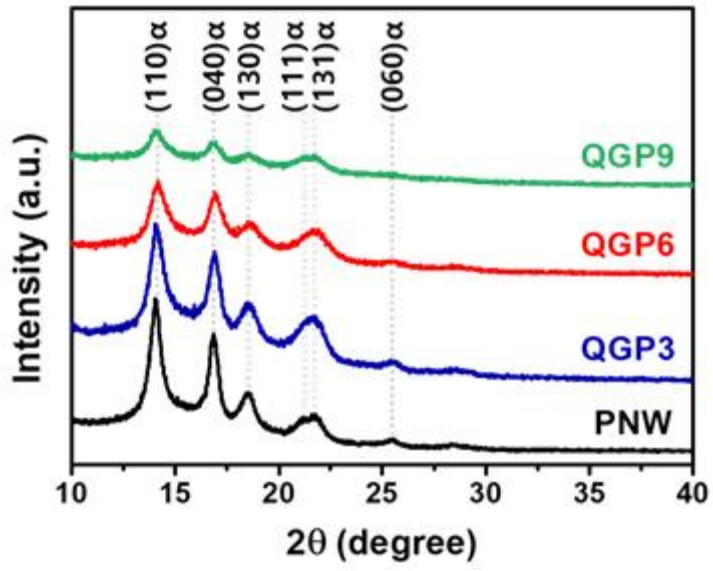


그림 14. PNW와 PQ-G-PNW의 XRD 스펙트럼.

샘플	FWHM ^a (°)		D _{hkl} ^b (nm)		A _{crystalline} ^c	A _{amorphous} ^d	X _c ^{XRD} ^e (%)
	(110)	(040)	(110)	(040)			
PNW	0.56137	0.46863	14.270	17.151	3717.2	3360.3	52.522
QGP3	0.69506	0.52599	11.525	15.282	4160.3	4205.5	49.730
QGP6	0.73571	0.62084	10.890	12.947	2567.3	3370.2	43.239
QGP9	0.71144	0.58059	11.260	13.845	1229.7	1297.9	48.651

표 6. XRD 분석으로 얻은 PP의 결정 특성.

^a Full width at half-maximum.

^b 회절면의 결정립 크기.

^c 결정질 피크의 면적.

^d 비결정질 피크의 면적.

^e XRD로부터 결정된 결정화도.

2.3.6 PQ-G-PNW의 표면 형태학적 특성

PQ-G-PNW의 표면 형태학적 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM 분석을 수행하였다. FE-SEM에 장착된 EDX도 표면적의 조성과 원소 분포를 조사하는 데 사용되었다. QGP3에서는 PQ와 GDAF 혼합물이 PNW 섬유에 성글게 코팅되어 있었다(그림 15b). QGP9의 경우, 광범위한 그래프팅으로 인해 PNW의 기공이 거의 완전히 막혔고, 반복적인 세척 절차 후에도 이 상태가 유지되었다(그림 15d). QGP6과 QGP10의 형태학적 이미지에서는 코팅된 PNW 섬유와 잔존하는 기공이 모두 관찰되었다(그림 15c, 15e). EDX를 통한 조성 분석에서는 산소 원소의 비교적 균일한 공간 분포가 확인되었으며(그림 16, 표 7), 이는 PQ와 같은 산소 함유 성분의 증가 순서(QGP3 < QGP6 < QGP9)와 잘 부합하는 결과였다.

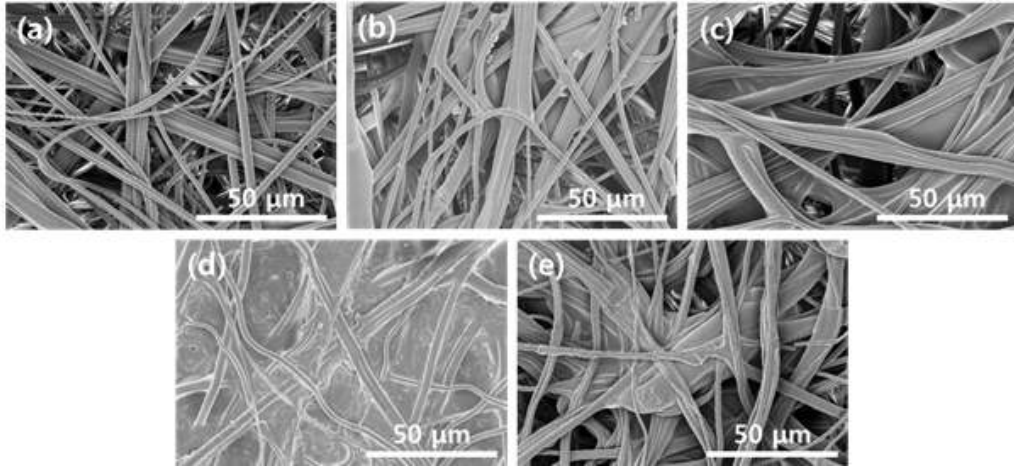


그림 15. PNW(a), QGP3(b), QGP6(c), QGP9(d), QGP10(e)의 표면형태 이미지.

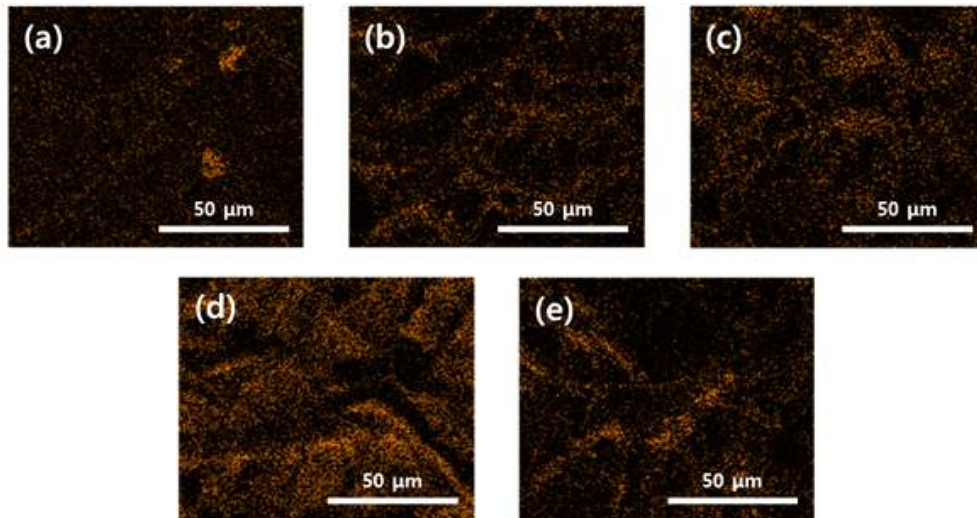


그림 16. EDX 분석을 통한 원소 O의 mapping 이미지: PNW(a), QGP3(b), QGP6(c), QGP9(d), QGP10(e).

샘플명	C (wt%)	O (wt%)
PNW	98.33 ± 0.80	1.67 ± 0.80
QGP3	95.66 ± 2.13	4.33 ± 2.13
QGP6	94.27 ± 1.32	5.70 ± 1.30
QGP9	78.38 ± 2.39	21.49 ± 2.35
QGP10	92.41 ± 0.78	7.56 ± 0.76

표 7. EDX를 통해 분석된 PNW와 PQ-G-PNW의 원소 조성.

2.3.7 PQ-G-PNW의 기계적 물성 특성

PNW의 UV조사로 인한 물성 저하에 대한 여러 문헌들이 보고되었다. 그림 17a에서는 ASTM-D5035-06 표준 시험방법을 이용하여 다양한 UV 조사 시간 간격에서의 PNW의 세부 기계적 인장 강도를 조사하였다. 그림 17은 PNW이 상당히 낮은 기계적 인장 강도에서 파손이 시작됨을 나타내며 이는 PNW의 무작위 구조에 따른 낮은 밀도에서 기인한 특성에서 유도된 결과이다 [91]. PNW의 파손값에서의 인장 강도는 UV 조사 시간에 따라 점진적으로 감소되는 거동을 보였으며 조사 4 시간째에 파손값 1.67 MPa의 인장 강도에 달하였다. 이는 변형 전 PNW의 인장강도 3.14 MPa의 약 53 %에 해당한다. UV 조사가 더 길어질 시 PNW의 파괴정도가 급격히 커져 (5 시간째 변형 전 PNW의 인장 강도의 약 28 %, 0.88 MPa) UV 조사 기간은 PNW의 물성을 보호하기 위해 최대 4 시간으로 규정하였다. PNW를 고에너지 UV로 지속적으로 처리할 때 PP 고분자 사슬의 부분 산화가 발생하여 C-H 결합의 동종 분해 절단에 의해 라디칼을 생성할 수 있다. 생성된 활성 라디칼은 주변 폴리머 사슬과 반응하여 더 많은 화학 결합을 파괴하고 광분해 생성물로 과산화수소 및 카르보닐 종을 생성할 수 있다. PP 사슬의 분해와 PN 표면에 산화물이 축적되면 섬유 간 결합이 약화되고 기계적 특성이 저하되며 전반적인 구조적 결합이 일어난다 [82,91].

흥미롭게도 QGP3과 QGP6은 10 분의 UV 조사 후에도 미처리 PNW보다 약간 높은 인장 강도 값을 나타냈다(그림 17b). 이러한 인장 강도 증가는 FE-SEM 이미지(그림 15b, 15c)에서 확인된 바와 같이 PNW 섬유 표면에 코팅된 PQ와 GDAF 화합물 때문인 것으로 보인다. 결합된 PQ와 GDAF의 보강 효과 덕분에 QGP9의 인장 강도는 4시간의 UV 조사 후에도 처리되지 않은 PNW와 거의 동일한 수준을 유지했다(그림 17b와 표 2).

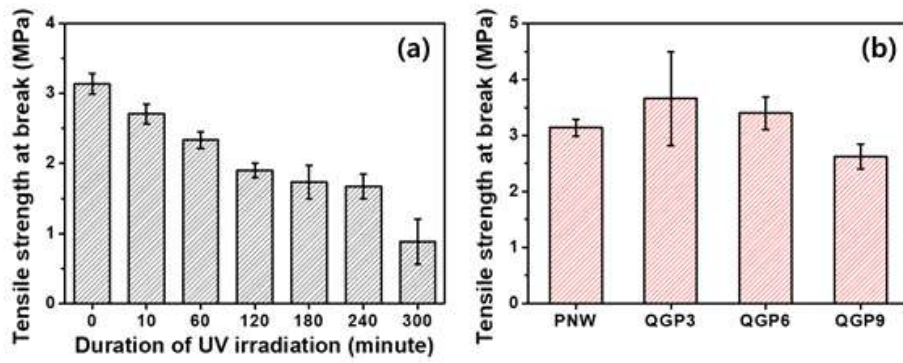


그림 17. 파손값에서의 인장 강도: 다양한 UV 조사 시간에 따른 PNW(a), 다양한 양의 PQ와 GDAF가 사용된 PQ-G-PNW(b).

2.3.8 PQ-G-PNW의 wettability 특성

PNW의 고유한 소수성 표면은 친수성 PQ로의 개질을 통하여 변형되어 WCA 및 WAC 측정을 통해 평가되었다(그림 18, 그림 19, 표 8). WCA 값은 증류수 물방울을 증착시킨 즉시 결정되어 그림 18에 나타내었다. 그림 19에는 물에 침지된 PNW와 PQ-G-PNW (QGP3, QGP6, QGP9)를 사용하여 중량법으로 WAC 값을 측정하여 나타내었다. 주목할 점은 PNW와 달리, PQ-G-PNW가 PQ와 GDAF 도입으로 인해 크게 향상된 친수성을 나타냈다는 것이다.

특히 QGP6은 0 °의 낮은 WCA 측정각과 835 %의 뛰어난 흡수 능력을 보여 PQ와 GDAF 화합물의 적절한 도입으로 높은 친수성 표면 개질이 이루어졌음을 확인하였다. PQ와 GDAF의 총 함량이 더 높은 QGP9(표 2)에도 불구하고, FE-SEM 이미지(그림 15d)에서 관찰된 바와 같이 결합된 PQ와 GDAF로 인한 기공과 표면 거칠기 감소로 인해 QGP6보다 낮은 WCA 및 WAC 값을 나타냈다 [78,79]. 한편 상용 PNW-M을 기반으로 한 QGP10은 QGP3 (WCA = 100 °, WAC = 201 %)과 유사한 WCA 값 (112 °)과 WAC 값 (237 %)을 보였다.

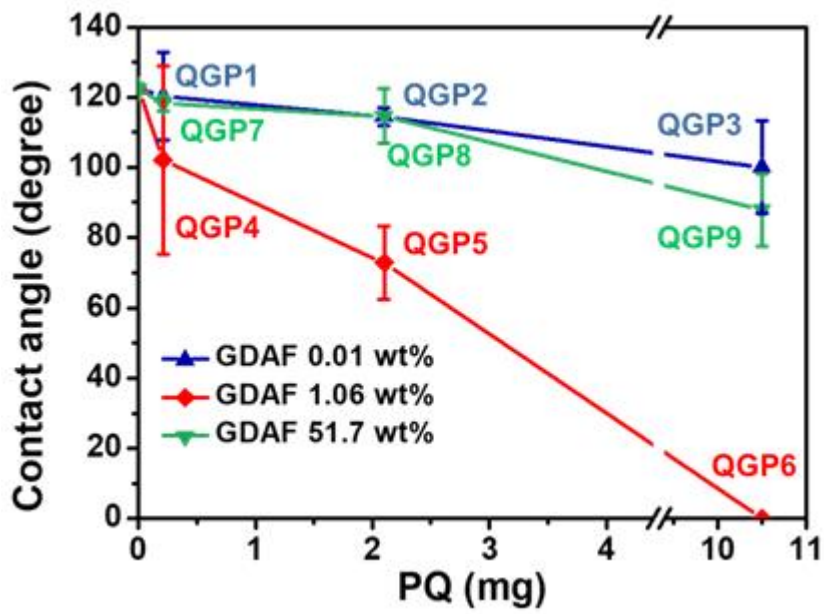


그림 18. PQ-G-PNW의 WCA 측정 결과.

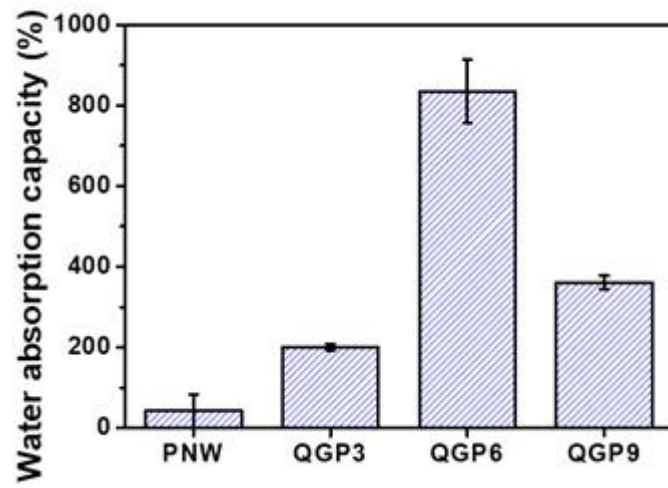


그림 19. PQ-G-PNW의 WAC 측정 결과.

샘플		WCA (degree)	WAC (%)
PNW		122.42 ± 1.3811	42.840 ± 40.794
PQ-G-PNW	QGP3	100.09 ± 13.216	201.01 ± 8.4403
	QGP6	0	835.01 ± 78.664
	QGP9	87.874 ± 10.371	361.51 ± 16.499
	QGP10	112.15 ± 6.0090	237.37 ± 42.343

표 8. PNW와 PQ-G-PNW의 WCA 및 WAC 세부 결과.

2.3.9 PQ-G-PNW의 항바이러스/항균 특성

항바이러스 활성에 대한 평가는 필름 부착 방법을 통해 MS2 콜리파지를 모델 바이러스로 사용하여 수행되었다. 대조군으로는 미처리 PNW와 PNW 4시간의 UV 조사 후 세 번의 세척 주기를 거친 PNW (control)의 항바이러스 성능도 평가하였다. 그림 20에 나타난 바와 같이 PNW, control, QP3는 항바이러스 활성이 최소화된 반면 GP3는 약간의 개선 효과를 보였다. 특히 QGP6는 높은 항바이러스 활성을 보였으며, 이는 본 연구에서 활성 항바이러스 성분인 PQ에 기인한 94.41 %의 바이러스성 성능을 달성한 것으로 나타났다. 참고로 PQ의 고유한 항바이러스 특성도 별도의 실험을 통해 확인되었으며, PQ에 의한 MS2 콜리파지의 99 % 비활성화를 보여주었다. PNW-M으로 개질된 QGP10도 98.97 %의 바이러스 비활성화로 우수한 바이러스 성능을 나타내었다. 또한 QGP10은 황색포도상구균에 대한 항균 활성을 보여 99.20 % 억제 효과를 달성하였다. 이 연구는 GDAF와 PQ의 실온 광분해 C-H 결합 삽입 반응을 통해 항바이러스 및 항균 특성을 가진 변형된 PNW의 제조를 입증하였다. 또한 본 PNW의 원래 기계적 특성을 효과적으로 유지하며 위생 제품, 의료용품 및 PPE에 대한 잠재적 응용을 시사한다.

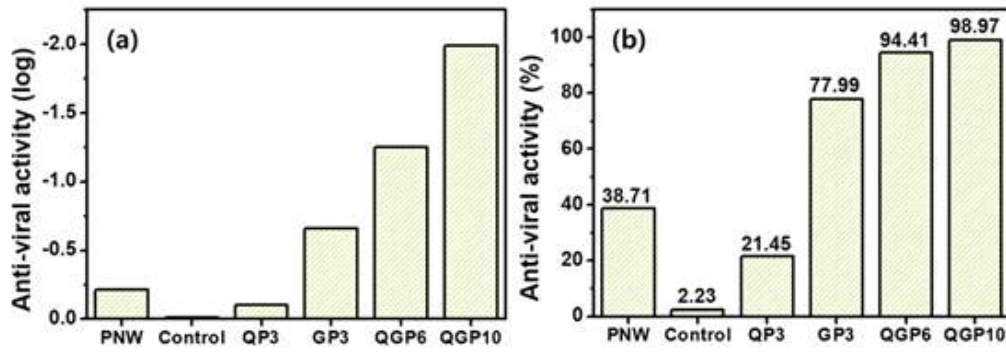


그림 20. PQ-G-PNW를 포함한 다양한 샘플의 항바이러스 활성: log(a), 백분율(b)의 reduction term.

Sample	Log reduction	Percent reduction (%)
PNW	-0.21261	38.70968
Control	-0.00979	2.228412
GP3	-0.65747	77.99443
QP10	-0.10485	21.44847
QGP6	-1.25248	94.40860
QGP10	-1.98842	98.97297

표 9. PQ-G-PNW를 포함한 다양한 샘플들의 항바이러스 활성 세부사항.

2.3.10 AFIN의 구조적 특성

AFIN의 합성은 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-ICR MS, DSC 분석을 통해 확인되었다. FT-IR 스펙트럼(그림 21a)에서 특징적인 AF 진동인 N=N=N 및 C=O stretching 이 각각 2170 cm^{-1} 와 1730 cm^{-1} 에서 나타났다. 2950 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} 에서의 진동은 각각 지방족 CH_2 stretching, CH_2 bending, C-N stretching, C-O stretching으로 확인되었다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(그림 21b)은 AFIN의 화학 구조를 보여주었으며, 4.2 ppm, 2.2 ppm, 1.8 ppm, 1.6 ppm에서의 신호는 각각 4H/4H/2H/2H에 해당하는 CH_2 수소에 할당되었다. 추가적으로 1.7 ppm에서 두 개의 뚜렷한 신호가 관찰되었으며, 이는 3H/3H에 해당하는 CH_3 proton에 해당하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼(그림 21e)에서 157 ppm, 119 ppm, 72 ppm, 68 ppm, 34 ppm, 24 ppm, 23 ppm에서의 신호는 AFIN의 탄소 구조에 알맞게 부합하였다. FT-ICR MS(그림 21c)의 electrospray ionization mode에서 관찰된 AFIN의 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 피크는 이론적 분자량 값 413.14023 g/mol 으로 AFIN의 이론적 분자량에 알맞게 부합하였다.

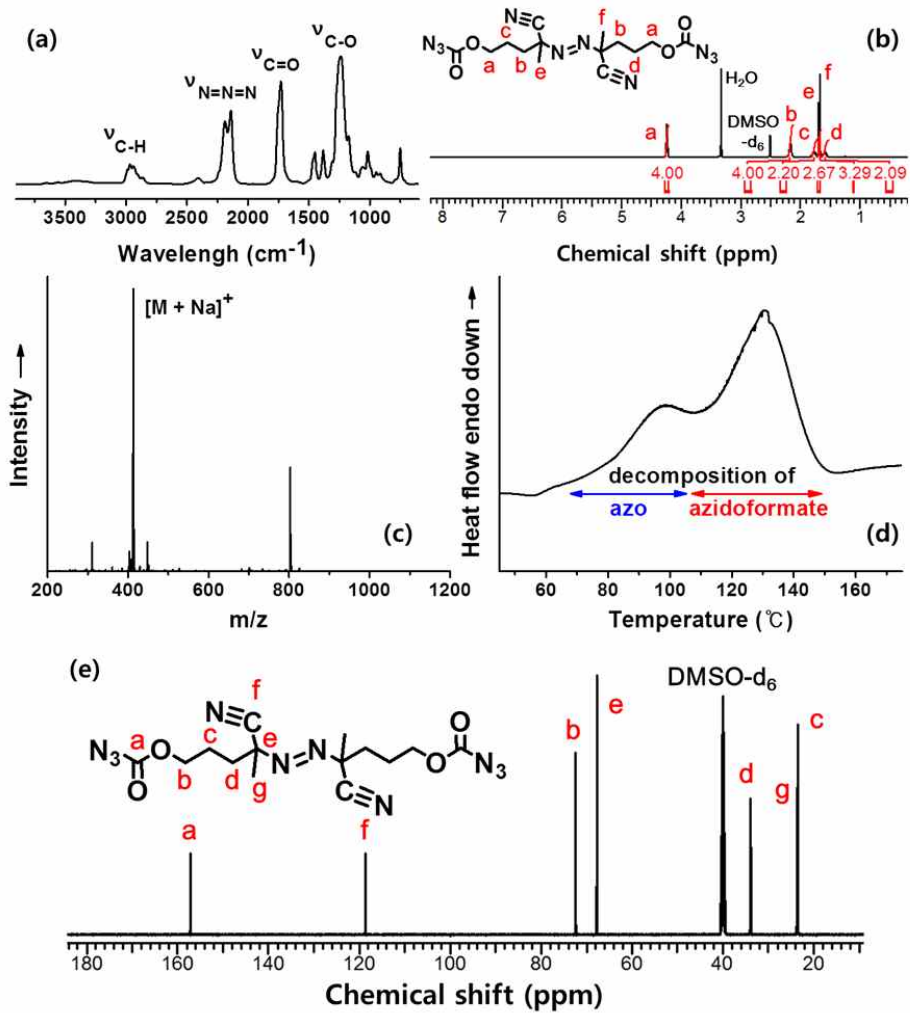


그림 21. AFIN의 FT-IR(a), $^1\text{H-NMR}$ (b), FT-ICR MS(c), DSC(d), $^{13}\text{C-NMR}$ (e) 분석 결과.

2.3.11 AF-PAETC의 구조적 특성

AETC는 AF 기능기의 활용도와 물질의 내구성을 고려하여 높은 분자량을 갖도록 고분자로 합성되었다. AF-PAETC의 분자량은 PEG 표준을 사용한 GPC로 분석되었으며, 수평균분자량 M_n 11,800 g/mol, 중량평균분자량 M_w 12,200 g/mol, 다분산지수 PDI 1.03을 나타냈다. 이러한 고분자 사슬은 바이러스 입자와의 강한 상호작용과 함께 PNW에 대한 PAETC의 공유결합 가능성을 증가시켜, 내구성 있는 항바이러스 성능으로 이어질 수 있다. AFIN으로부터 합성된 AF-PAETC의 구조적 특성은 FT-IR, ^1H NMR을 통해 확인되었다. 그림 22a에 나타낸 바와 같이, AFIN의 특징적인 진동은 각각 $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 신축 및 $\text{C}=\text{O}$ 신축에 해당하는 2110 cm^{-1} 와 1730 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 추가적으로 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ stretching, $\text{C}-\text{H}$ stretching, CH_2 bending, $\text{C}-\text{O}$ stretching, $\text{C}-\text{N}$ stretching, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ bending의 진동이 각각 3400 cm^{-1} , 2970 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 950 cm^{-1} 에서 확인되었다. ^1H -NMR 스펙트럼은 AF 말단 기능화된 AF-PAETC의 화학 구조와 일치하였으며, 1.5~2.1 ppm ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 2.2 ppm ($-\text{CH}_2$), 2.5 ppm (CH), 3.2 ppm ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 3.7 ppm ($-\text{CH}_2$), 4.5 ppm ($-\text{CH}_2$)의 신호에 해당하였다. FT-IR 분석을 통하여 제작한 검량곡선(그림 6)을 통하여 계산된 AF-PAETC의 말단 기능화도는 $63.1 \pm 0.22\%$ 였다. AF 말단 기능화도는 ^1H -NMR 분석을 통해 교차 검증되었으며, 결과적으로 66.02 %로 FT-IR을 이용한 분석 결과와 유사한 일치성을 보였다. AF-PAETC의 말단기능화도는 FT-IR과 ^1H -NMR 분석의 평균값인 64.60 %로 결정되었다. 이 결과는 합성 조건에서 AF 그룹이 보존되었음을 보여주며, 35.4 %는 AF 말단 기능기가 없는 것으로, AETC의 자발적 열 개시에 따른 Mayo 또는 Flory 메커니즘에 따라 발생한 것으로 추측되었다.

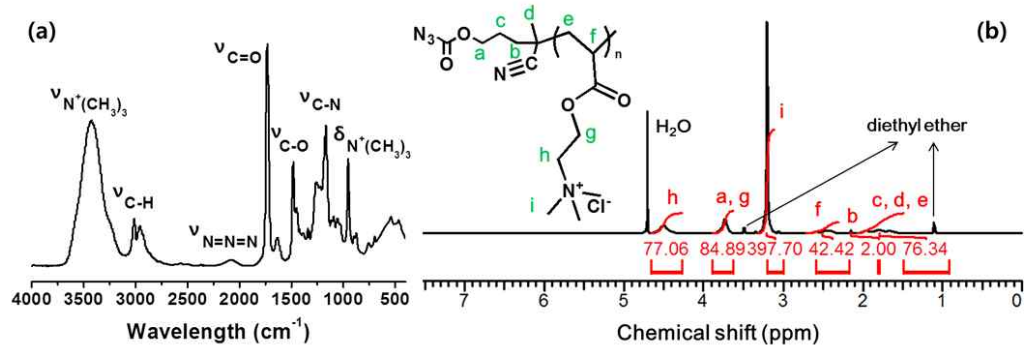


그림 22. AF-PAETC의 FT-IR(a), ¹H-NMR(b) 분석 결과.

2.3.12 PAF의 표면 물성 및 항바이러스 활성 분석

PAF의 C-H insertion 반응에 따른 표면 변화는 FT-IR 분석을 이용하여 확인하였다(그림 23). 1730 cm^{-1} 에서 명확하게 관찰된 AF-PAETC의 카보닐 (-C=O)의 특성 피크는 다중 세척 후에도 명확하게 나타났으며, 사용된 AF-PAETC의 양이 증가함에 따라 더 증가된 세기 거동을 나타내었다. 이는 AF기의 PNW 표면으로의 공유결합 형성이 일어났음을 뒷받침하였다. 또한, $3200 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 의 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ stretching 또는 AF의 분해 후 생겨났을 우레탄 본드 내 N-H stretching 역시 AF-PAETC와 PNW의 공유결합을 시사하였다.

PAF의 항바이러스 활성에 대해 조사하였다. PNW-M의 경우 항바이러스 활성이 13.38 %인 반면, PAF20의 경우 99.47 %, PAF05의 경우 99.18 %로 높은 바이러스 불활성화 활성을 나타내었다. UV 조사 하에서 PNW 상에 AF 기능기의 광분해가 일어나 PAETC의 표면 접목이 이루어짐에 따라 항바이러스 활성이 향상된 것으로 추측되었다. 바이러스 입자는 PQAC와 같은 살바이러스성 물질과 접촉할 시 지질 막이 파괴되고, 바이러스 외피가 손상됨에 따라 RNA가 유출되어 불활성화된다고 [18, 95].

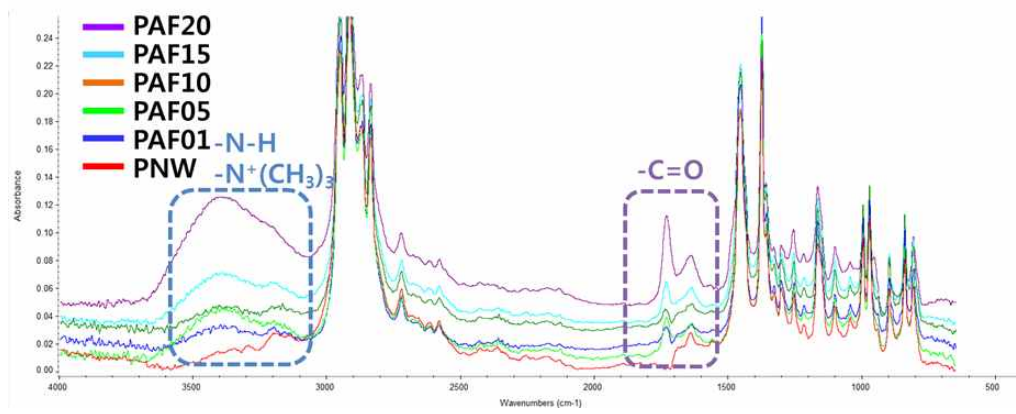


그림 23. 다양한 PAF의 3 회 세척 후 FT-IR 스펙트럼.

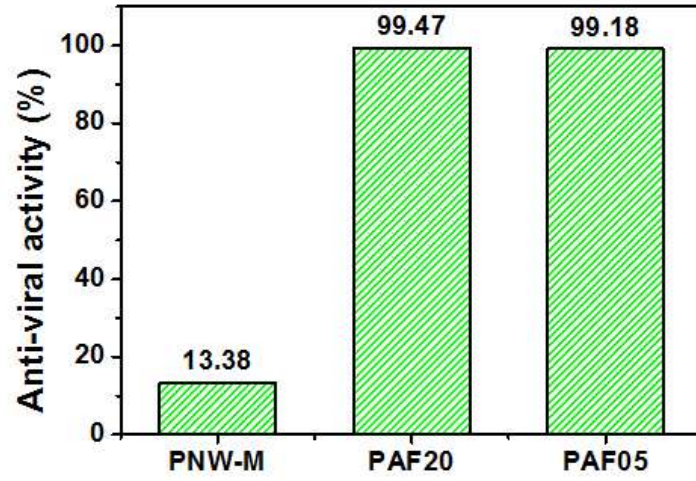


그림 24. PNW-M과 PAF05, PAF20의 항바이러스 활성.

2.3.13 OAETC의 구조적 특성

OAETC는 아조형 라디칼 개시제인 AIBN을 사용하여 65 °C에서 제조되었다. OAETC는 단량체의 이점인 비표면적에 효율적으로 코팅가능한 낮은 점도를 유지하며 내구성 향상을 위한 높은 분자량을 갖도록 올리고머로 합성되었다. OAETC의 분자량은 PEG 표준을 사용한 GPC로 분석되었으며, 수평균분자량 M_n 1,160 g/mol, 중량평균분자량 M_w 1,170 g/mol, 다분산지수 PDI 1.01을 나타냈다(그림 25a). 이러한 올리고머 사슬은 바이러스 입자와의 강한 상호작용과 함께 PNW에 대한 OAETC의 공유결합 가능성을 증가시켜, 향상되고 내구성 있는 항바이러스 성능으로 이어질 수 있다. 또한, OAETC의 열적 특성은 1 °C/min의 가열 속도로 DSC를 사용하여 조사되었다. 195.1 °C에서 뚜렷한 용융점이 나타났으며, ΔH 값은 5.88 J/g이었다(그림 25b).

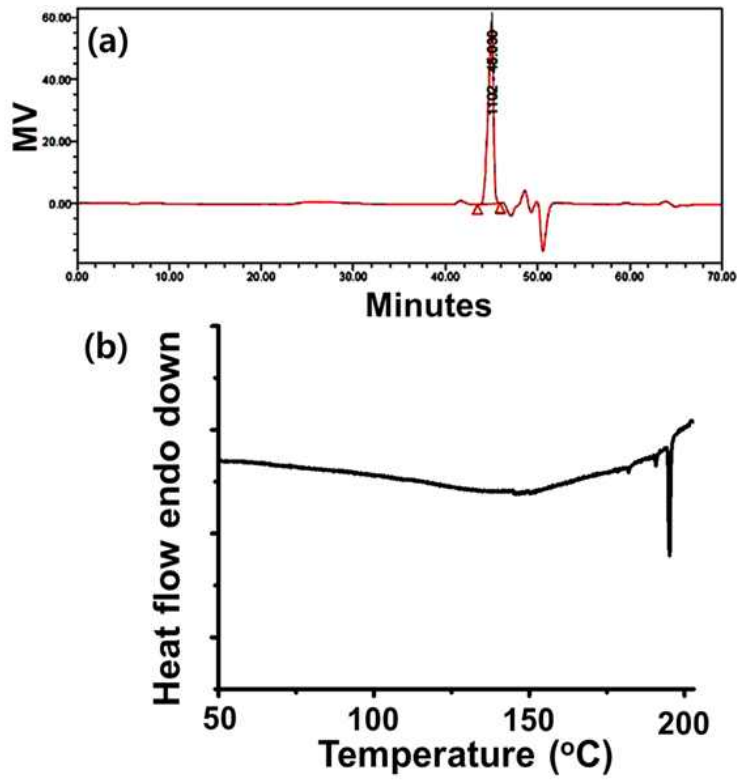


그림 25. OAETC의 GPC(a)와 DSC(b) 분석.

2.3.14 PAB의 물성 분석

코팅 공정을 용이하게 하기 위해 OAETC 스톡 용액 (0.143 g in MeOH 1 mL)을 제조한 뒤, 표 3에 명시된 대로 다양한 양의 스톡 용액을 drop coating법으로 PNW에 적용하였다(그림 4). 이후 UV 조사와 다양한 세척 과정을 진행하였다. UV 조사 동안 PNW의 부분 산화가 발생할 수 있으며, 이는 과산화물과 카보닐 종을 생성하고 라디칼을 발생시켜 고분자 사슬 절단과 PNW의 광분해를 촉진할 수 있다 [82,91]. 이로 인해 PNW의 UV 조사를 최대 4 시간으로 제한하게 되었다(그림 17a).

그러나 DSC 곡선(그림 26)에서 보듯이, 4 시간의 UV 조사 후 PNW와 PAB15의 열적 특성에는 특별한 차이가 관찰되지 않았으며, 이는 폴리프로필렌 벌크 결정 구조에 중대한 손상이 없음을 나타낸다. 흥미롭게도, FT-IR 분석(그림 27)에서 PAB의 경우 매우 작지만 1731 cm^{-1} 에서 카보닐 (-C=O)의 특성 피크가 관찰되었으며, 이는 부분적으로 PNW 상의 OAETC의 존재를 시사한다. 더욱 명확하게 여러 차례 세척 과정 후에도 PNW에 OAETC가 존재함을 XPS 분석을 통해 확인할 수 있었다. 그림 28에 PAB15의 full survey scan 결과와 함께 C1s, O1s, N1s, Cl2p 스펙트럼을 포함한 특정 범위 스캔 결과를 나타내었다. N 1s 스펙트럼의 피크는 398.9 eV에서 특징적인 N-H와 C-N 피크, 그리고 401.8 eV에서 4차 암모늄(N^+) 피크를 보여주었다. O와 N의 원자 농도는 PNW 상에 OAETC가 존재함을 나타낸다(표 10). 이 스펙트럼은 OAETC가 여러 차례 세척 후에도 지속적으로 남아있음을 명확히 보여주며, 이는 새롭게 생성된 공유결합때문인 것으로 추정되었다 [93, 94]. 아마도 UV 조사가 PNW와 OAETC에 라디칼 종을 생성시켰고, 이후 성분들 간의 라디칼 재결합으로 인해 OAETC가 PNW에 공유 결합된 것으로 추측되었다 [42]. 이러한 분석 결과들은 EDX

분석 결과와 함께, FE-SEM 관찰 결과와도 일치하였다. 그림 29에서 EDX 관찰에서 여러 차례 세척 후에도 PNW 상에 특히 O와 같은 이종 원소가 존재함이 확인되어, PNW 상의 OAETC 존재를 뒷받침하였다. EDX 분석은 PNW 상에 1.96 %의 O가 존재함을 보여주었는데, 이는 XPS의 원자 농도 데이터 (4.20 %의 O, 표 10)와 대략적으로 일치하였다. 또한, 물 접촉각 측정 결과 PNW, PAB01, PAB10, PAB15에 대해 각각 124.52 °, 124.20 °, 120.84 °, 119.21 °의 접촉각 데이터를 얻었으며, 이는 PNW 상의 OAETC 양이 증가함에 따라 물 젖음성과 표면 친수성이 향상되었음을 나타내었다.

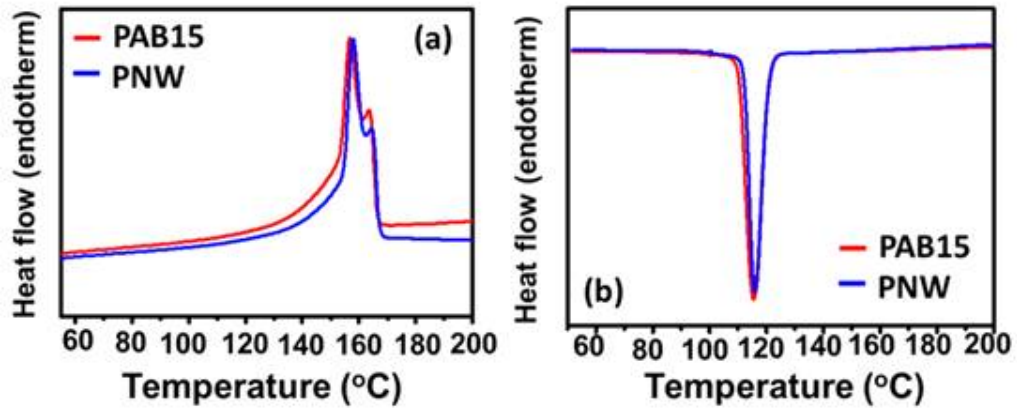


그림 26. PNW 및 PAB15의 가열(a) 및 냉각(b) 주기의 DSC 곡선.

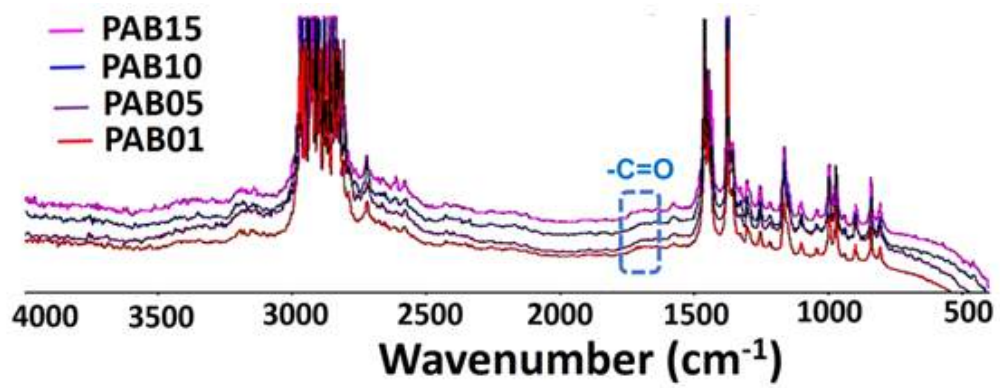


그림 27. 다양한 PAB의 FT-IR 스펙트럼.

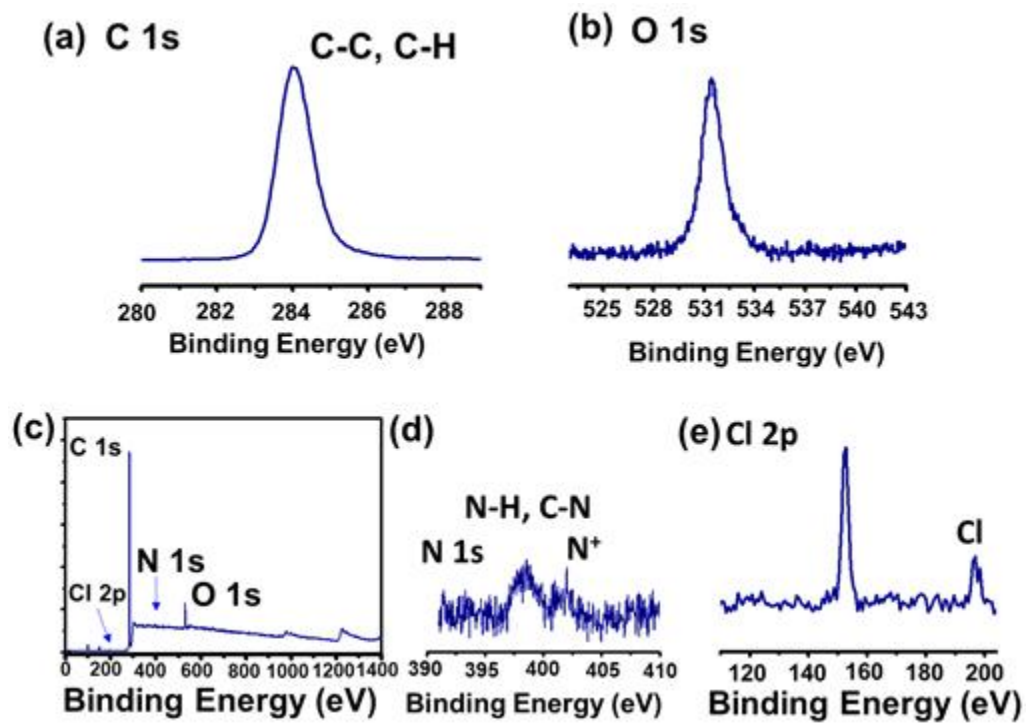


그림 28. PAB15의 XPS 스펙트럼: C 1s(a), O 1s(b), 0 ~ 1400 eV에서의 full survey scan (c), N 1s (d), Cl 2p (e).

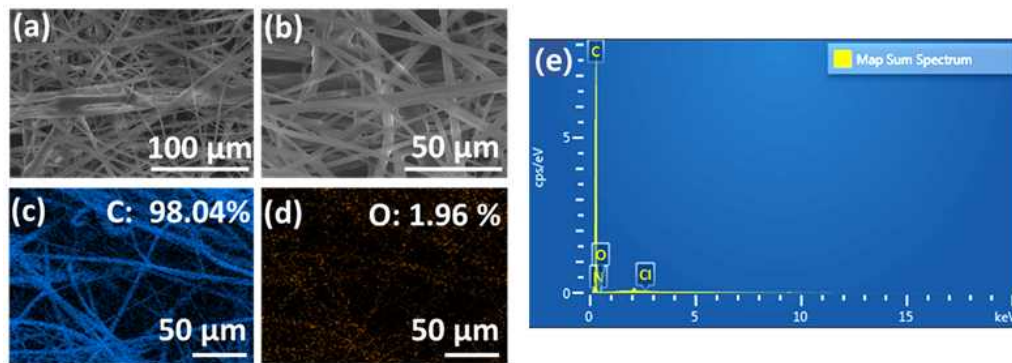


그림 29. PAB15의 500(a), 1000(b) 배율에서의 표면형태 이미지와 C(c)와 O(d)의 원소 mapping 결과 이미지, EDX 분석 결과(e).

Elements	Binding Energy (eV)	Atomic concentration (%)
C	284.10	95.17
O	531.43	4.20
N	398.55, 401.94	0.63
Cl	196.8	-

표 10. XPS에 의한 PAB15의 결합 에너지 및 원자의 농도 분석 결과.

2.3.15 PAB의 항바이러스 활성 분석

PAB의 항바이러스 활성에 대해 조사하였다. PNW 대조군 (PAB 시료와 동일한 UV 조사 및 세척 주기를 거친 PNW)의 경우 항바이러스 활성이 55.37 %, log 감소값이 -0.350인 반면, 모든 PAB 시료들은 감염성 바이러스 입자의 log 감소값이 최소 -4.000 이상, 약 99.99 %의 매우 높은 바이러스 불활성화 활성을 나타내었다(그림 30a 참조; PAB01: 99.53 %, log 감소 -2.327; PAB05: 99.96 %, log 감소 -3.407; PAB15: 99.99 %, log 감소 -3.977). UV 조사 하에서 PNW 상에 OAETC가 공유 결합되면서 PNW 표면의 조성이 변화되어 항바이러스 활성이 크게 향상된 것으로 보인다. 바이러스 입자가 OAETC 표면과 접촉하면 소수성 및 정전기적 상호작용을 통해 부착된다. 그 후 4가 암모늄 이온이 지질 분자의 소수성 꼬리와 상호작용하여 지질 막을 파괴함으로써 바이러스 외피를 파괴시키고 바이러스 RNA를 유출시켜 바이러스를 불활성화시킨다 [18, 95].

PAB 시료에 대한 더 가혹한 세척 주기 (PAB10w10, 증류수로 10 회 3 분씩 세척 후 MeOH로 20 초간 세척)에서도 99.99 % (log 감소 -4.000) 수준의 우수한 바이러스 불활성화 활성이 관찰되었다(그림 30). 이 결과는 OAETC가 PNW에 안정적으로 부착되어 있음을 강력히 시사하며, 내구성 있는 항바이러스 활성과 반복 사용 가능성을 나타낸다. 항바이러스 활성의 내구성은 pH, 조성, 온도 등이 다른 물로 세척하는 추가 실험을 통해 더 자세히 조사되었다(그림 30b). 구체적으로 PAB10을 산성 (pH 1, PAB10-acid-w10) 및 염기성 (pH 11, PAB10-base-w10)의 물로 10 회 세척하였다. PAB10-acid-w10은 log 감소 -2.734로 99.82 %의 항바이러스 활성을 보였는데, 이는 OAETC에 포함된 4가 암모늄 그룹이 산성 환경에서도 유지되어 효과적인 활성을 발휘했기 때문이다. 반면,

PAB10-base-w10은 71.92 % (log 감소 -0.552)의 감소된 활성을 나타냈는데, 이는 4가 암모늄의 상대 음이온인 Cl^- 가 OH^- 로 치환되는 음이온 교환 반응과 OAETC의 에스터 그룹 가수분해로 인한 4가 암모늄 그룹의 손실 때문으로 추정되었다. 또한 세탁 조건을 모사하기 위해 PAB10을 80 °C의 증류수 (PAB10-80°C-w10) 또는 계면활성제 (PAB10-sur-w10, Tween-20의 계면활성제) 용액으로 10 회 세척하였다. PAB10-80°C-w10은 98.64 % (log 감소 -1.867)의 상당히 높은 항바이러스 활성을, PAB10-sur-w10은 검출 한계를 넘는 99.99 % (log 감소 -4.000)의 탁월한 활성을 보였다. 이러한 결과는 PAB의 재사용 가능성을 명확히 시사한다. 또한 PAB10w10의 2 개월 보관 후 평가(그림 30c)에서도 99.99 % (log 감소 -4.000)의 변함없는 높은 바이러스 불활성화 활성이 확인되어, PAB10w10의 탁월한 장기 내구성을 입증하였다.

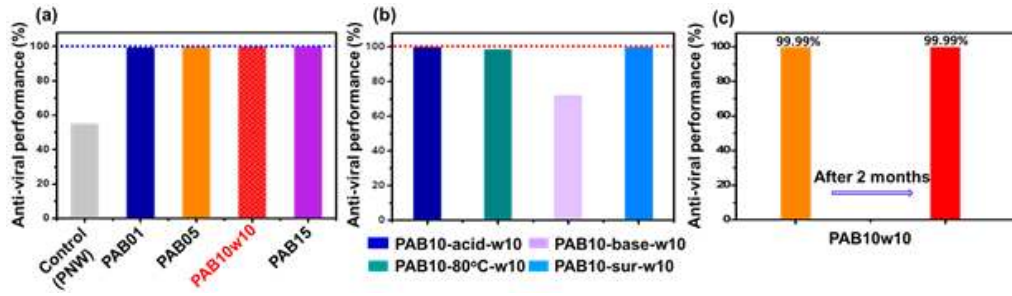


그림 30. 10^8 PFU/ml의 MS2 바이러스에 대한 항바이러스 활성:
 OAETC의 양과 세척 주기가 다른 PAB(a), 세척 조건이 다른
 PAB10w10(b), 보관 2 개월 후 PAB10w10(c).

2.3.16 PAB의 항균 활성 및 세포독성도 분석

PAB10w10의 그람 음성균과 그람 양성균에 대한 항균 성능도 조사되었다. *E. coli*에 대해 약 92.40 % (log 감소 -1.119), *S. aureus*에 대해 92.93 % (log 감소 -1.151)의 불활성화를 달성하였다(그림 31a). *E. coli*와 같은 그람 음성균은 lipopolysaccharide로 인해 음전하를 띠는 세포 표면을 가지고 있다. PAB10w10은 OAETC의 4급 암모늄 그룹으로 인해 양전하를 띠므로, 이 정전기적 상호작용이 그람 음성균 세포막을 파괴하여 항균 활성을 발휘한다. 그람 양성균인 *S. aureus*의 경우, 두꺼운 펩티도글리칸 층이 OAETC와 상호작용하여 세포벽을 교란 및 투과화시켜 세포 사멸을 유발하는 것으로 보인다. 2 개월 보관 후에도 10^7 CFU/mL 및 10^8 CFU/mL의 *S. aureus*에 대해 각각 97.97 %와 99.21 %의 불활성화 활성이 유지되었다(그림 31a). 이처럼 PAB의 합리적인 항균 활성과 탁월한 장기 내구성이 입증되었다. PAB의 실적용 가능성을 평가하기 위해 PAB10w10의 세포 독성이 측정되었다. PNW 대조군은 4.71 %의 세포 독성을 보인 반면, PAB10w10은 9.43 %의 최소 세포 독성을 나타내며 90.57 %의 HaCaT 세포가 생존하였다(그림 31b). 그림 31c의 형광 현미경 이미지에서도 PNW와 PAB10w10 모두 우수한 세포 생존율을 확인할 수 있었다.

종합하면, OAETC를 이용한 간단한 UV 조사 공정으로 개발된 이 항바이러스성 PNW는 일회용 플라스틱과 관련된 환경 문제를 해결하면서 공공 안전을 향상시킬 수 있는 유망한 전략이다. 이 접근 방식은 건강 보호와 환경 보전에 기여하는 지속 가능하고 효과적인 개인 보호 장비를 만들 수 있는 실현 가능한 경로를 제시한다.

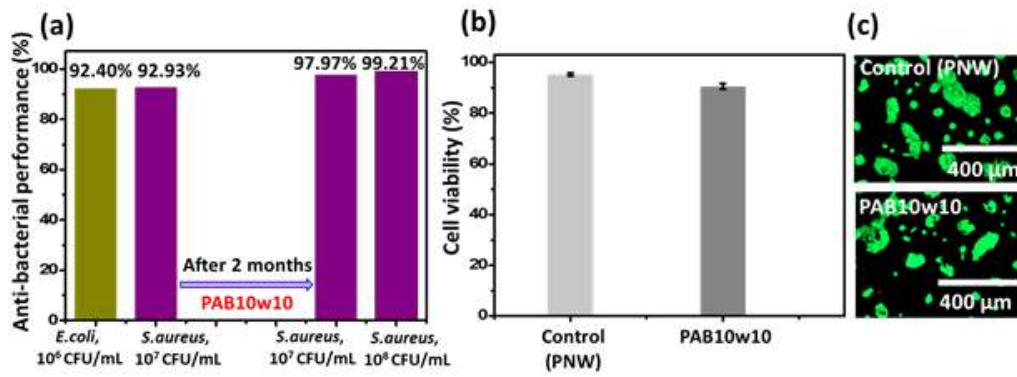


그림 31. PAB10w10의 2 개월 보관 전후 항균 성능 (a), 세포 독성 시험 결과 (b) 및 형광 현미경 이미지 (c).

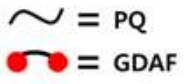

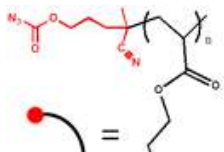
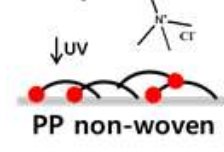
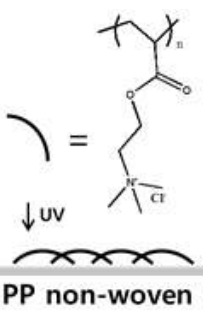
샘플	모식도	항바이러스 활성	
		log	백분율 (%)
PNW	-	-0.213	38.71
PNW-M		-0.062	13.38
QGP6 ^a		-1.252	94.41
QGP10 ^b		-1.988	98.97
PAF05 ^b		-2.087	99.18
PAF20 ^b		-2.276	99.47
PAB01 ^a		-2.327	99.53
PAB05 ^a		-3.407	99.96
PAB10w10 ^a		-4.000	99.99
PAB15 ^a		-3.977	99.99
PAB10-acid-w10 ^a		-2.734	99.82
PAB10-base-w10 ^a		-0.552	71.92
PAB10-80°C-w10 ^a		-1.867	98.64
PAB10-sur-w10 ^a		-4.000	99.99
PAB10w10 ^a		-4.000	99.99
(after 2 months)		-4.000	99.99

표 11. 본 연구에서 도출된 개질 부직포에 대한 항바이러스 활성 종합.

^a PNW (2 × 2 cm², 16.8 mg)이 사용되었음.
^b PNW-M (2 × 2 cm², 10.0 mg)이 사용되었음.

제3장 결 론

최근 몇 년간 환경 문제로 대두되고 있는 일회용 플라스틱 폐기물 문제 (SUP)에 대응하여 항바이러스, 항균 및 다중 사용 능력을 부여하기 위한 PNW의 개질이 수행되었다. PNW의 내구성 있고 비용 효율적이며 독성이 없는 무촉매 개질을 달성하기 위하여 항바이러스, 항균, 친수성, 무독성, 생체적합성 및 생분해성 특징을 가지는 4가 암모늄 화합물을 개질 물질로 사용하여 C-H 결합 삽입 전략을 도모하였다. AF 기능을 갖는 커플링제인 GDAF가 성공적으로 합성되었으며, 자외선 조사 하에서 광분해에 의한 아자이드 변환 능력이 조사되었다. $N_3 \pi$ 결합의 점진적인 광분해 거동과 AF 광분해 1차 동역학 특성을 관찰하였다. PQ-G-PNW의 GE, 열 특성, 결정 거동, 표면 형태, 기계적 특성, 습윤성, 항바이러스 활성 및 항균 활성을 포함한 다양한 매개변수가 조사되었다. PNW의 열 활성화 방법과 관련된 열화가 방지됨에 따라 기계적 특성이 보존되었다. 특히, 변형된 PQ-G-PNW는 향상된 친수성, 향상된 수분 흡수, 상당한 항바이러스 및 항균 활성을 보였으며, QGP6는 94.41 %의 바이러스 성능을 달성하고 QGP10은 98.97 %의 바이러스 비활성화 및 99.20 %의 항균 효능을 나타내었다. 다음으로, AF기능기를 포함한 AFIN 개시제를 통하여 AF-PAETC를 합성하였다. 이를 이용하여 개질된 PAF 또한 표면에 공유결합된 AF-PAETC의 뚜렷한 존재를 확인하였으며, PAF05는 99.18 %, PAF20은 99.47 %로 높은 항바이러스 효능을 나타내었다. 마지막으로, 간단한 UV 조사를 활용하여 AIBN 개시 자유 라디칼 중합을 통해 합성한 OAETC 올리고머를 PNW에 성공적으로 도입하였다. PAB는 뛰어난 항바이러스 활성을 보여주었으며, 다수의 세척 주기 후에도 거의 100 %의 성능을 유지하였다. 항바

이러스 활성의 내구성은 다양한 pH 수준, 온도 및 계면활성제를 포함하는 테스트를 통해 추가로 검증되었으며, 이는 반복 사용 및 확장된 응용의 가능성을 뒷받침하였다. 또한, 그람 음성 및 그람 양성 박테리아 모두에 대해 효과적인 항균 특성 및 항균내구성을 나타내어 광범위한 항균 잠재력을 입증하였다. 특히, HaCaT 세포에서 관찰된 최소한의 세포독성은 개질된 섬유가 생체적합성을 가지고 있음을 보여주었으며, 이는 안전성이 최우선인 의료 및 위생 제품에 적용하기에 적합함을 시사하였다.

온건한 UV 공정 하 내구성이 뛰어난 항바이러스/항균 기능화 부직포의 제조를 통해 위생 제품, 의료용품, PPE를 포함한 다양한 응용 분야에 적용될 수 있는 잠재력을 제시하였다. 향후 연구에서는 공정의 추가 최적화와 산업용 응용 분야의 확장을 모색하여 공중 보건 안전을 강화하고 SUP를 줄이는 데 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

제4장 참고문헌

- [1] Z. Xin, S. Yan, J. Ding, Z. Yang, B. Du, S. Du, Surface modification of polypropylene nonwoven fabrics via covalent immobilization of nonionic sugar-based surfactants, *Appl. Surf. Sci.* 300 (2014) 8-15.
- [2] Q.T.H. Shubhra, A. Alam, M.A. Quaiyyum, Mechanical properties of polypropylene composites: a review, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 26 (2011) 362-391.
- [3] S.S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources* 164 (2007) 351-364.
- [4] N.F. Himma, S. Anisah, N. Prasetya, I.G. Wenten, Advances in preparation, modification, and application of polypropylene membrane, *J. Polym. Eng.* 36 (2016) 329-362.
- [5] V.C.-C. Cheng, S.-C. Wong, V.W.-M. Chuang, S.Y.-C. So, J.H.-K. Chen, S. Sridhar, K.K.-W. To, J.F.-W. Chan, I.F.-N. Hung, P.-L. Ho, K.-Y. Yuen, The role of community-wide wearing of face mask for control of coronavirus disease 2019 (COVID-19) epidemic due to SARS-CoV-2, *J. Infect.* 81 (2020) 107-114.
- [6] J.C. Prata, A.L.P. Silva, T.R. Walker, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, COVID-19 pandemic repercussions on the use and management of plastics, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 7760-7765.
- [7] N. Parashar, S. Hait, Plastics in the time of COVID-19 pandemic: protector or polluter?, *Sci. Total Environ.* 759 (2021) 144274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144274>.

- [8] N.U. Benson, D.E. Bassey, T. Palanisami, COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint, *Heliyon* 7 (2021) e06343.
- [9] C.-H. Zhang, F.-l. Yang, W.-J. Wang, B. Chen, Preparation and characterization of hydrophilic modification of polypropylene non-woven fabric by dip-coating PVA (polyvinyl alcohol), *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 276-286.
- [10] N.v. Doremalen, T. Bushmaker, D.H. Morris, M.G. Holbrook, A. Gamble, B.N. Williamson, A. Tamin, J.L. Harcourt, N.J. Thornburg, S.I. Gerber, J.O. Lloyd-Smith, E.d. Wit, V.J. Munster, Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1, *N. Engl. J. Med.* 382 (2020) 1564-1567.
- [11] A.W.H. Chin, J.T.S. Chu, M.R.A. Perera, K.P.Y. Hui, H.-L. Yen, M.C.W. Chan, M. Peiris, L.L.M. Poon, Stability of SARS-CoV-2 in different environmental conditions, *Lancet Microbe* 1 (2020) e10.
- [12] A.A. Chughtai, S. Stelzer-Braid, W. Rawlinson, G. Pontivivo, Q. Wang, Y. Pan, D. Zhang, Y. Zhang, L. Li, C.R. MacIntyre, Contamination by respiratory viruses on outer surface of medical masks used by hospital healthcare workers, *BMC Infect. Dis.* 19 (2019) 491.
- [13] C. Ma, A. Nikiforov, N. De Geyter, X. Dai, R. Morent, K.K. Ostrikov, Future antiviral polymers by plasma processing, *Prog. Polym. Sci.* 118 (2021) 101410. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101410>.
- [14] B. Song, E. Zhang, X. Han, H. Zhu, Y. Shi, Z. Cao, Engineering and application perspectives on designing an antimicrobial surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 21330-21341.

- [15] S.M. Imani, L. Ladouceur, T. Marshall, R. Maclachlan, L. Soleymani, T.F. Didar, Antimicrobial nanomaterials and coatings: Current mechanisms and future perspectives to control the spread of viruses including SARS-CoV-2, *ACS Nano* 14 (2020) 12341–12369.
- [16] G. Deshmukh, ZnO coated nonwoven polypropylene fabric with antibacterial and antiviral function for medical applications, in: *International Conference on Emerging Trends in Engineering and Medical Sciences (ICETEMS)*, 2022, pp. 395–400.
- [17] A.L. Schio, A.F. Michels, G. Fongaro, C.A. Figueroa, Trends in the antiviral chemical activity of material surfaces associated with the SARS-CoV-2 outbreak, *Front. Chem. Eng.* 3 (2021) 636075.
- [18] I.C.P. Rodrigues, K.N. Campo, C.W. Arns, L.P. Gabriel, T.J. Webster, É.S.N. Lopes, From bulk to nanoparticles: an overview of antiviral materials, its mechanisms, and applications, *Part. Part. Syst. Charact.* 38 (2021) 2100044.
- [19] E. Zhang, X. Zhao, J. Hu, R. Wang, S. Fu, G. Qin, Antibacterial metals and alloys for potential biomedical implants, *Bioact. Mater.* 6 (2021) 2569–2612.
- [20] A. Halder, S. Das, D. Ojha, D. Chattopadhyay, A. Mukherjee, Highly monodispersed gold nanoparticles synthesis and inhibition of herpes simplex virus infections, *Mater. Sci. Eng. C* 89 (2018) 413–421.
- [21] A.S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor, N. Etkin, Antimicrobial resistance challenged with metal-based antimicrobial macromolecules, *Biomaterials* 118 (2017) 27–50.

- [22] W. Sun, W. Liu, Z. Wu, H. Chen, Chemical surface modification of polymeric biomaterials for biomedical applications, *Macromol. Rapid Commun.* 41 (2020) e1900430.
- [23] Z. Xin, S. Du, C. Zhao, H. Chen, M. Sun, S. Yan, S. Luan, J. Yin, Antibacterial performance of polypropylene nonwoven fabric wound dressing surfaces containing passive and active components, *Appl. Surf. Sci.* 365 (2016) 99–107.
- [24] R.M. Arnold, D.L. Patton, V.V. Popik, J. Locklin, A dynamic duo: pairing click chemistry and postpolymerization modification to design complex surfaces, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 2999–3008.
- [25] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic - inorganic nanocomposites—A review, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1232–1261. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>.
- [26] B. Zdyrko, I. Luzinov, Polymer brushes by the "grafting to" method, *Macromol. Rapid Commun.* 32 (2011) 859–869.
- [27] C.J. Galvin, J. Genzer, Applications of surface-grafted macromolecules derived from post-polymerization modification reactions, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 871–906.
- [28] K. Schuh, O. Prucker, J. Ruhe, Surface attached polymer networks through thermally induced cross-linking of sulfonyl azide group containing polymers, *Macromolecules* 41 (2008) 9284–9289.
- [29] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 44 (2005) 5188–5240.

- [30] T.M.V.D.P.e. Melo, Organic azides, S. Bräse, K. Banert eds., John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, United Kingdom, 2010.
- [31] J.B. Williamson, S.E. Lewis, R.R. Johnson Iii, I.M. Manning, F.A. Leibfarth, C-H functionalization of commodity polymers, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 58 (2019) 8654-8668.
- [32] D.S. Breslow, M.F. Sloan, N.R. Newburg, W.B. Renfrow, Thermal reactions of sulfonyl azides, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2273-2279.
- [33] D.S. Breslow, T.J. Prosser, A.F. Marcantonio, C.A. Genge, Thermal reactions of azidoformates, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2384-2390.
- [34] G. L'Abbe, Decomposition and addition reactions of organic azides, *Chem. Rev.* 69 (1969) 345-363.
- [35] J.Y. Ko, R.M. Appa, S. Oh, N. Son, S.C. Hong, Post-polymerization modification of polypropylene with different functional groups utilizing non-catalytic C-H insertion of sulfonyl azide, *Polym. Test.* 136 (2024) 108488.
- [36] D.W. Jung, C.W. Ahn, H.J. Kim, R.V. Ghorpade, S.C. Hong, Facile, scalable, and universal modification strategy of polyolefin utilizing noncatalytic C-H insertion capability of azide: sulfonyl azide end-functionalized polystyrene to modify polyethylene, *Eur. Polym. J.* 161 (2021) 110863.
- [37] D.W. Jung, S.C. Hong, Combinations of dual-function azide-containing crosslinkers with C-H insertion capabilities for polymeric elastomers with improved adhesion properties, *Eur. Polym. J.* 162 (2022) 110906.

- [38] S.Y. Kim, M.C. Kim, H.Y. Song, K. Hyun, S.C. Hong, Preparation of polypropylene with strain hardening characteristics via the noncatalytic C-H insertion of azidoformate, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 420–428.
- [39] S.Y. Kim, M.C. Kim, H.Y. Song, K. Hyun, S.C. Hong, Preparation and characteristics of polypropylene with long chain branches utilizing the C-H insertion capability of azidoformate, *Polym. Test.* 116 (2022) 107792.
- [40] A.J. Zielińska, J.W.M. Noordermeer, A.G. Talma, M. van Duin, Di-azides cross-linked, iPP/EPDM-based thermoplastic vulcanizates, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 2311–2320.
- [41] M. Schock, S. Bräse, Reactive & efficient: organic azides as cross-linkers in material sciences, *Molecules* 25 (2020) 1009.
- [42] E. Yousif, R. Haddad, Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene, *SpringerPlus* 2 (2013) 1–32.
- [43] J. Fedorowicz, J. Saczewski, Advances in the synthesis of biologically active quaternary ammonium compounds, *Int. J. Mol. Sci.* 25 (2024) 4649.
- [44] A. Teotia, I. Laurén, S. Borandeh, J. Seppälä, Quaternized chitosan derivatives as viable antiviral agents: Structure - activity correlations and mechanisms of action, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 18707–18719.
- [45] V.E. Kataev, I.Y. Strobykina, L.Y. Zakharova, Quaternary ammonium derivatives of natural terpenoids. Synthesis and properties, *Russ. Chem. Bull.* 63 (2014) 1884–1900.

- [46] C.L. Schrank, K.P.C. Minbiole, W.M. Wuest, Are quaternary ammonium compounds, the workhorse disinfectants, effective against severe acute respiratory syndrome-coronavirus-2?, *ACS Infect. Dis.* 6 (2020) 1553-1557.
- [47] J.C. Tiller, C.J. Liao, K. Lewis, A.M. Klibanov, Designing surfaces that kill bacteria on contact, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 98 (2001) 5981-5985.
- [48] R.D. Fletcher, J.E. Hirschfield, M. Forbes, A common mode of antiviral action for ammonium ions and various amines, *Nature* 207 (1965) 664-665.
- [49] G. McDonnell, A.D. Russell, Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance, *Clin. Microbiol. Rev.* 12 (1999) 147-179.
- [50] A.R. Mahoney, M.M. Safaee, W.M. Wuest, A.L. Furst, The silent pandemic: Emergent antibiotic resistances following the global response to SARS-CoV-2, *iScience* 24 (2021) 102304.
- [51] I. Guerrero-Arguero, S.R. Khan, B.M. Henry, A. Garcia-Vilanova, K. Chiem, C. Ye, S. Shrestha, D. Knight, M. Cristner, S. Hill, Mitigation of SARS-CoV-2 by using transition metal nanozeolites and quaternary ammonium compounds as antiviral agents in suspensions and soft fabric materials, *Int. J. Nanomed.* (2023) 2307-2324.
- [52] S. Ghosh, R. Mukherjee, D. Basak, J. Haldar, One-step curable, covalently immobilized coating for clinically relevant surfaces that can kill bacteria, fungi, and influenza virus, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 27853-27865.

- [53] X. Fu, Y. Zhang, X. Jia, Y. Wang, T. Chen, Research progress on typical quaternary ammonium salt polymers, *Molecules* 27 (2022) 1267.
- [54] Y. Xue, H. Xiao, Y. Zhang, Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 3626–3655.
- [55] W.A. Arnold, A. Blum, J. Branyan, T.A. Bruton, C.C. Carignan, G. Cortopassi, S. Datta, J. DeWitt, A.-C. Doherty, R.U. Halden, H. Harari, E.M. Hartmann, T.C. Hrubec, S. Iyer, C.F. Kwiatkowski, J. LaPier, D. Li, L. Li, J.G. Muñiz Ortiz, A. Salamova, T. Schettler, R.P. Seguin, A. Soehl, R. Sutton, L. Xu, G. Zheng, Quaternary ammonium compounds: a chemical class of emerging concern, *Environ. Sci. Technol.* 57 (2023) 7645–7665.
- [56] Z.-A. Deng, Z. Zhao, C. Shen, Z. Cai, D. Wu, B. Zhu, K. Chen, Preparation of amphiphilic polyquaternium nanofiber films with antibacterial activity via environmentally friendly microfluidic-blow-spinning for green food packaging applications, *Food Chem.* 444 (2024) 138632.
- [57] Y. Li, H. Zhao, T. Li, D. Shang, L. Wu, N. Guan, S. Wu, Quaternary ammonium salts functionalized cotton fibers with highly effective and durable antibacterial performances for daily healthcare textile applications, *Ind. Crop. Prod.* 202 (2023) 117100.
- [58] R.L. Elder, Final report on the safety assessment of polyquaternium-11, *J. Am. Coll. Toxicol.* 2 (1983) 161–178.

- [59] F. Hassouna, S. Therias, G. Mailhot, J.-L. Gardette, Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution, *Polym. Degrad. Stabil.* 94 (2009) 2257-2266.
- [60] S.O. Rogero, S.M. Malmonge, A.B. Lugão, T.I. Ikeda, L. Miyamaru, Á.S. Cruz, Biocompatibility study of polymeric biomaterials, *Artif. Organs* 27 (2003) 424-427.
- [61] O.Z. Higa, S.O. Rogero, L.D.B. Machado, M.B. Mathor, A.B. Lugão, Biocompatibility study for PVP wound dressing obtained in different conditions, *Radiat. Phys. Chem.* 55 (1999) 705-707.
- [62] S. Zhang, H. Dong, R. He, N. Wang, Q. Zhao, L. Yang, Z. Qu, L. Sun, S. Chen, J. Ma, J. Li, Hydro electroactive Cu/Zn coated cotton fiber nonwovens for antibacterial and antiviral applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 207 (2022) 100-109.
- [63] G. Deshmukh, ZnO coated nonwoven polypropylene fabric with antibacterial and antiviral function for medical applications, in: *International Conference on Emerging Trends in Engineering and Medical Sciences (ICETEMS)*, 2022, pp. 395-400.
- [64] A.Z. Medvedev, B.B. Bokhonov, O.S. Kiselev, A.V. Ukhina, D.V. Dudina, A.Y. Alekseev, L.S. Adamenko, M.V. Solomatina, A.M. Shestopalov, Silver nanoparticle-modified melt-blown polypropylene: antibacterial and antifungal properties and antiviral activity against SARS-CoV-2, *Mater. Lett.* 346 (2023) 134557.
- [65] S. Jung, J.-Y. Yang, E.-Y. Byeon, D.-G. Kim, D.-G. Lee, S. Ryoo, S. Lee, C.-W. Shin, H.W. Jang, H.J. Kim, S. Lee, Copper-coated polypropylene filter face mask with SARS-CoV-2 antiviral ability,

Polymers 13 (2021) 1367.

[66] M. Maton, S. Gabut, C. Neut, P. Odou, C. Sacareau, A. Pinon, M. Vialette, G. Gerber, B. Martel, N. Blanchemain, Antiviral functionalization of a polypropylene nonwoven textile structure as a self-decontaminating layer for respiratory masks, *Biomater. Sci.* 11 (2023) 3502–3511.

[67] D.H. Park, J. Choi, A. Piri, J. Hwang, J.H. Byeon, Nano-dry-salt deposition on electret nonwoven confers anticoronaviral effect while retaining aerosol filtration performance, *Environ. Sci.-Nano* 8 (2021) 2780–2791.

[68] R. Hirao, H. Takeuchi, J. Kawada, N. Ishida, Polypropylene-rendered antiviral by three-dimensionally surface-grafted poly(N-benzyl-4-vinylpyridinium bromide), *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 10590–10600.

[69] C.-C. Wang, C.-H. Su, C.-C. Chen, Water absorbing and antibacterial properties of N-isopropyl acrylamide grafted and collagen/chitosan immobilized polypropylene nonwoven fabric and its application on wound healing enhancement, *J. Biomed. Mater. Res. A* 84A (2008) 1006–1017.

[70] Z. Wang, H. Yang, N. Pan, W. Li, Y. Xie, Z. Liu, Y. Fang, Effect of polyethylene film lamination on the water absorbency of hydrophilic-finished polypropylene non-woven fabric, *Fiber. Polym.* 20 (2019) 1404–1410.

[71] V.G. Gorade, B.U. Chaudhary, R.D. Kale, Moisture management of polypropylene non-woven fabric using microcrystalline cellulose through surface modification, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 6 (2021) 100151.

- [72] J. Zhao, Q. Shi, S. Luan, L. Song, H. Yang, H. Shi, J. Jin, X. Li, J. Yin, P. Stagnaro, Improved biocompatibility and antifouling property of polypropylene non-woven fabric membrane by surface grafting zwitterionic polymer, *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 5-12.
- [73] C. Longo, M. Savaris, M. Zeni, R.N. Brandalise, A.M.C. Grisa, Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment, *Mater. Res.* 14 (2011) 442-448.
- [74] F.J. Lanyi, N. Wenzke, J. Kaschta, D.W. Schubert, On the determination of the enthalpy of fusion of α -crystalline isotactic polypropylene using differential scanning calorimetry, x-ray diffraction, and fourier-transform infrared spectroscopy: an old story revisited, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1900796.
- [75] K. Uetani, T. Okada, H.T. Oyama, Crystallite size effect on thermal conductive properties of nonwoven nanocellulose sheets, *Biomacromolecules* 16 (2015) 2220-2227.
- [76] F.J. Lanyi, N. Wenzke, J. Kaschta, D.W. Schubert, A method to reveal bulk and surface crystallinity of polypropylene by FTIR spectroscopy - Suitable for fibers and nonwovens, *Polym. Test.* 71 (2018) 49-55.
- [77] B. Das, A. Das, V. Kothari, R. Fanguiero, M.D. Araujo, Moisture flow through blended fabrics - effect of hydrophilicity, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 4 (2009) 20-28.
- [78] P. Chauhan, A. Kumar, B. Bhushan, Self-cleaning, stain-resistant

and anti-bacterial superhydrophobic cotton fabric prepared by simple immersion technique, *J. Colloid Interface Sci.* 535 (2019) 66–74.

[79] M. Husein, R.-J. Zhao, H.-D. Zhu, C. Xu, S. Yang, A.E.-F. Abomohra, P. Kaba, Q.-Z. Yang, Assessing the performance of modified waste cotton cloth (MWCC) installed in a biological contact reactor as a biofilm carrier used for domestic wastewater treatment, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1391.

[80] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, W.C. Lipps, E.B. Braun-Howland, T.E. Baxter eds., 24th ed., APHA Press, Washington DC, 2023.

[81] T. Xu, M. Xin, M. Li, H. Huang, S. Zhou, J. Liu, Synthesis, characterization, and antibacterial activity of N,O-quaternary ammonium chitosan, *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 2445–2450.

[82] M. Rätzsch, M. Arnold, E. Borsig, H. Bucka, N. Reichelt, Radical reactions on polypropylene in the solid state, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1195–1282.

[83] F. Hassouna, S. Therias, G. Mailhot, J.-L. Gardette, Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution, *Polym. Degrad. Stab.* 94(12) (2009) 2257–2266.

- [84] H. Hinsken, S. Moss, J.-R. Pauquet, H. Zweifel, Degradation of polyolefins during melt processing, *Polym. Degrad. Stabil.* 34 (1991) 279-293.
- [85] N. Torimoto, T. Shingaki, T. Nagai, Photolysis of ethyl azidoformate in ethers and in alcohols, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1517-1521.
- [86] R.E. Wilde, T.K.K. Srinivasan, W. Lwowski, An infrared spectroscopic study of the photolytic decomposition of methyl azidoformate, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 860-863.
- [87] M.F.S. Lima, M.A.Z. Vasconcellos, D. Samios, Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by x ray diffraction and differential scanning calorimetry methods, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 40 (2002) 896-903.
- [88] M.A. Gomez, H. Tanaka, A.E. Tonelli, High-resolution solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance study of isotactic polypropylene polymorphs, *Polymer* 28 (1987) 2227-2232.
- [89] S. Gupta, X. Yuan, T.C.M. Chung, S. Kumar, M. Cakmak, R.A. Weiss, Effect of hydroxyl-functionalization on the structure and properties of polypropylene, *Macromolecules* 46 (2013) 5455-5463.
- [90] J.I. Velasco, J.A. de Saja, A.B. Martínez, Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 125-132.
- [91] P. Gijsman, G. Meijers, G. Vitarelli, Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate, *Polym. Degrad. Stabil.* 65 (1999) 433-441.

- [92] R. Baumhardt-Neto, M.-A.D. Paoli, Mechanical degradation of polypropylene: Effect of UV irradiation, *Polym. Degrad. Stabil.* 40 (1993) 59-64.
- [93] H. Wang, M. Chen, C. Jin, B. Niu, S. Jiang, X. Li, S. Jiang, Antibacterial [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride functionalized reduced graphene oxide/poly (ethylene-co-vinyl alcohol) multilayer barrier film for food packaging, *J. Agric. Food Chem.* 66 (2018) 732-739.
- [94] H. Kim, B.S. Lee, Y. Lee, J.K. Lee, I.S. Choi, Solid-phase extraction of nerve agent degradation products using poly [(2-(methacryloyloxy) ethyl) trimethylammonium chloride] thin films, *Talanta* 197 (2019) 500-508.
- [95] B.B. Hsu, S.Y. Wong, P.T. Hammond, J. Chen, A.M. Klibanov, Mechanism of inactivation of influenza viruses by immobilized hydrophobic polycations, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 61-66.

Abstract

UV photochemical modification of polypropylene non-woven for enhanced durability and antiviral and antibacterial properties

Oh Sevin

Department of Nanotechnology and

Advanced Materials Engineering

The Graduate School

Sejong University

Polypropylene nonwoven fabric (PNW) is widely utilized in hygiene products, medical supplies, and personal protective equipment due to its high biocompatibility, thermal stability, and cost-effectiveness. Particularly during the COVID-19 pandemic, PNW was recognized as an essential material, playing a crucial role in protecting frontline healthcare workers and public safety. However, its susceptibility to bacterial and viral contamination and lack of functionality due to its inherently hydrophobic surface have not only limited its use and applications but also contributed to single-use plastics (SUP) waste issues.

To solve these contradictions, several approaches of functionalization of PNW have been introduced, but most approaches dependent on high energy

input or high-cost metal or complicated chemical processes or simple attachment process while still producing poor durability. Specifically, metal-based functionalization is costly and raises potential concerns about toxicity/impurities.

Herein, this study suggests durable, practical, cost-effective and metal-free functional surface modification strategies as sustainable solutions, utilizing antiviral/antibacterial organic compounds and UV irradiation. The strategies of C-H insertion to PNW utilizing azidoformate (AF) functional group and radical coupling reaction through simple UV irradiation have been attempted.

First, hydrophilic antiviral and antibacterial functional PNW surface modification was achieved through the photolytic C-H insertion strategy of quaternary ammonium polymers and AF functional coupling agents. Second, antiviral surface modification was accomplished through the photolytic C-H insertion strategy of AF-functionalized quaternary ammonium polymers synthesized using AF radical initiators. Lastly, highly durable non-toxic antiviral and antibacterial surface modification of PNW was achieved through surface covalent bonding using quaternary ammonium oligomers and radical generation reactions via UV irradiation. After UV photoreaction, the compounds were covalently bonded to PNW, demonstrating durable coating performance even after multiple washing cycles, exhibiting enhanced or novel functionalities.

This research provides a promising strategy for addressing public health concerns and mitigating environmental impacts by improving PNW functionality through practical and cost-effective modification strategies under mild reaction conditions at room temperature.

Keywords : Polypropylene non-woven fabric, quaternary ammonium compound, photolytic C-H insertion, UV photo-reaction, coating durability, antiviral activity