

## 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유에 화학개질 및 기능화

김인회<sup>†</sup> · 김성희

성균관대학교 응용화학부 텍스타일시스템공학전공  
(2002년 2월 2일 접수, 2002년 3월 21일 채택)

### Chemical Modification and Functionalisation of Poly(ethylene terephthalate) Fiber

In Hoi Kim<sup>†</sup> and Sung Hee Kim

College of Applied Chemistry, Department of Textile System Engineering, SungKyunKwan University,  
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

<sup>†</sup>e-mail: ihkim316@yurim.skku.ac.kr

(Received February 2, 2002; accepted March 21, 2002)

**요약** : 단파장 자외선을 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 섬유 표면의 화학적 성질을 개질하였다. 자외선 조사에 의하여 PET 섬유의 화학결합이 절단되어 섬유표면에 COOH기가 생성되고 자외선 조사시간에 비례하여 COOH기가 증가함을 FT-IR과 XPS 분석에 의하여 확인하였으며 XPS측정을 통하여 PET 섬유 표면에 생성된 COOH기가 12개월후에도 변화가 없음을 알 수 있었다. 또한 자외선 조사 PET 섬유에 기능성을 부여하기 위하여 사용한 친수성의 양이온성 천연화합물이, 자외선 조사 PET 섬유에 용이하게 흡착되는 현상으로부터 자외선 조사에 의하여 PET 섬유표면에 음이온성을 나타내는 COOH기가 존재함을 흡착실험을 통하여 확인하였다. 항균성 및 소취성을 측정할 결과 자외선 조사시간이 30분 이상인 경우에 99% 이상의 항균성과 75% 이상의 소취성을 나타내는 기능성 PET 섬유의 제조가 가능하였다.

**ABSTRACT** : Poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers were modified by deep UV irradiation which was produced by a low pressure mercury lamp. FT-IR and XPS analyses were used to elucidate the surface chemical composition of PET fibers treated with UV. Relative O<sub>1s</sub> intensity increased considerably and it was found that oxygen was incorporated in the form of COO on the fiber surface. FT-IR and XPS analyses proved the existence of carboxylic groups on the surfaces and the adsorption test of cationic compound further supported these results. The concentration of carboxylic acid group on the surface increased remarkably with increasing irradiation time. XPS analysis and adsorption experiments proved that the surface structure of the UV-irradiated PET fibers were stable for 12 months. Antibacterial property and the deodorization rate of UV-irradiated PET fibers adsorbed with the berberine compound were investigated. Reduction rates of bacteria increased by about 21 to 99% compared to unradiated PET fiber. Deodorization rates of 23% for unradiated PET fiber increased to about 75% for 30 min irradiated samples.

**Keywords** : PET fiber, UV irradiation, XPS, antibacterial property, deodorization.

서 론

폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 섬유는 폴리에스테르계 섬유중에서 가장 널리 사용되고 있는 섬유로서 PET 섬유는 원료가 저렴하고 우수한 강력 및 열고정성, 내열성, 내화학성을 갖고 있기 때문에 산업용분야에서 광범위한 소재 전개가 가능하며 최근의 섬유제조기술의 첨단화에 따라 기술적 측면에서는 물론 경제적 측면에서도 중요한 위치를 점하고 있다. 하지만 소수성을 나타내고 있기 때문에 제전성 및 흡습성의 불량, 친수성 화합물과의 친화성 부족 등의 문제점을 갖고 있으며 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 물리적 또는 화학적 방법으로 PET섬유를 개질하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다.<sup>1-7</sup> 그중에서 섬유표면을 개질하여 부가가치를 높이고자 하는 기술은 영원한 테마이며 현재까지 여러 가지 다양한 방법들이 사용되어 왔지만 대부분 열과 화학약품을 이용한 습식방법으로서<sup>8-12</sup> 수질오염 등의 환경적인 문제점을 내포하고 있어 건식처리에 의한 환경친화적인 섬유 표면 개질 연구가 요구되고 있다. 건식처리에 의한 고분자재료의 표면 개질에 대한 초기 연구에서는 낮은 압력하에서 glow 방전을 이용한 방법이<sup>13-15</sup> 많이 연구되었으나 낮은 생산성 및 고가의 장치비용 때문에 크게 두각을 나타내지 못하였으며 최근에 상압상태에서 아르곤 및 헬륨 가스를 이용하여 처리하는 저온플라즈마 방법을<sup>5,16</sup> 사용하여 섬유의 표면을 개질한 연구가 보고되고 있다.

자외선은 가시광선보다 단파장측에 존재하는 전자파로서 이중 UV-C 영역의 자외선은 높은 에너지를 갖고 있어 화학결합의 분리작용에 의한 고분자 재료 표면의 개질 가능성은 오래전부터 알려져 왔지만 플라즈마처리 및 코로나방전처리 기술에 비하여 에너지가 약하며 표면개질에 많은 시간이 소요되는 단점 때문에 실용화되지 못하였다. 최근 단파장 자외선광원의 진보와 설비가 간편하고 비용이 저렴하며 자외선 처리에 의하여 유해물질이 배출되지 않는 장점에 고분자 재료의 표면개질 기술의 하나로서 자외선을 이용하는 방법이 새롭게 부각되기 시작하였으며 자외선 조사에 의하여 견섬유 및 양모섬유의 표면 특성의 변화를 조사한 연구,<sup>17-19</sup> 엔지니어링 플라스틱 표면의 각소재에 대한 접착성의 변화를 조사한 연구

등이<sup>20-22</sup> 보고되고 있다. 플라즈마처리에 의한 PET 섬유의 표면특성의 변화에 대한 연구와 자외선 조사에 의한 견섬유 및 양모섬유의 표면특성의 변화에 대한 연구의 결과로부터 자외선에 의하여 PET 섬유 표면의 화학적인 변화의 가능성을 예측할 수 있다. 근래, 과학기술이 발달하고 생산력이 비약적으로 증가하여 섬유제품이 풍부해졌고, 또한 현대인은 기능성을 중시한 건강지향적 제품을 선호하여 일상 생활 환경에서 청결성, 쾌적성을 추구하게 되었다. 이러한 관점에서 환경친화적이며 인체친화적인 천연화합물에 대한 관심이 높아지고 있으며 일반적으로 천연화합물들은 항균성 및 소취성 등의 기능성을 보유하고 있는 화합물이 많이 있다. 이러한 기능성을 갖고 있는 천연화합물들은 대부분 친수성을 띄고 있기 때문에 소수성을 나타내는 PET 섬유에 응용이 불가능하다. 따라서 자외선 조사에 의하여 PET 섬유 표면의 친수화가 가능하다면 기능성을 갖고 있는 천연화합물의 응용이 가능하리라 생각된다.

본 연구에서는 단파장의 자외선을 PET 섬유에 조사하여 자외선 조사시간에 따른 표면특성의 변화를 FT-IR과 XPS를 이용한 분석 및 친수성 화합물의 흡착 실험을 통하여 조사하였다. 자외선에 의하여 개질된 PET 섬유의 안정성을 XPS 분석을 통하여 조사하였으며 기능성 천연화합물을 흡착시킨 후 항균성 및 소취성을 측정하여 친수성 화합물의 흡착에 의한 자외선 개질 PET 섬유의 기능성 부여 여부를 연구하였다.

실 험

**시약 및 재료.** KS K 0905에 준한 표준 PET 섬유를 중성세제로 정련, 탈호 후 100 ℃에서 증류수로 5시간 수세하고 40 ℃로 조정된 오븐에서 건조하여 사용하였다. 기능성 천연 화합물인 berberine을 얻기 위한 원재료로서 시중에서 구입한 황벽을 70-80 mesh로 분쇄하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 시약중 petroleum ether와 benzene은 황벽처리제로 ethanol, methanol, acetone은 berberine 추출용매로 사용하였으며, sodium bicarbonate와 acetic acid는 흡착실험에서 pH조질 시약으로 사용하였다. 시약 모두는 1급 시약을 정제 하지 않고 사용하였다.

**자외선 조사.** 자외선 조사장치는 고전력 저압력 수

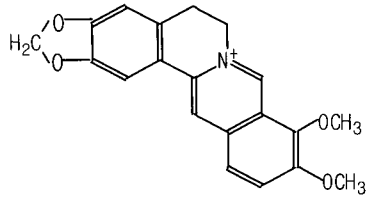


Figure 1. Structure of berberine.

은 lamp (SUH-40UH, (주)SEN 특수광원,일본)를 사용하여 에너지 효율이 높은 184.9 nm와 253.7 nm의 파장에서 생성된 자외선을 이용하였으며 외부의 빛을 완전히 차단할 수 있고 광원으로부터 시료의 거리를 조절할 수 있도록 자체 제작하여 사용하였다. 이 실험 장치를 이용하여 일정한 조사거리에서 조사시간을 변화시키면서 PET 섬유표면에 자외선을 조사하였으며 자외선 처리 시료는 상온의 진공 desiccator에 보관하였다.

**Berberine의 추출.** 70-80 mesh로 분쇄한 황벽 100 g을 24시간 ether에 침지시킨 후 건조하여 유기용매(ethanol, methanol, acetic acid, acetone)를 0.5 L씩 가해 3회 반복 가열, 환류하여 얻은 전체 추출액을 감압 농축한 후 진공 펌프로 건조시켜 분말을 제조하였다. 이것을 다시 ether와 benzene으로 불순물을 제거한 후 진공펌프에서 건조하여 분말을 완성하였다. Figure 1에 berberine의 화학구조를 나타내었다.

**Berberine의 흡착.** 자외선에 의하여 개질된 표면 특성 변화를 조사하고 기능성을 부여하기 위하여 분말화한 berberine을 이용하였으며 3% (o.w.f.)농도, 액비 1:80, 처리온도 100 °C, 처리시간 100분의 조건 하에서 자외선 조사시간 및 조사거리를 변화시킨 개질 PET 섬유에 흡착시켰다. 흡착 후 acetone을 이용하여 탈착시키고 미리 작성한 검량선을 이용하여 흡착량을 산출하였다.

**FT-IR 분석.** 자외선 조사에 의한 PET 섬유 표면의 화학구조 변화를 알아보기 위하여 FT-IR (Spectrum 2000 FT-IR Spectrometer, Perkin Elmer, U.S.A)을 사용하여 ATR법으로 측정하였다. 자외선 조사시간을 10, 20, 30분으로 변화시켜 가며 시료를 작성하여 자외선 조사시간에 따른 PET 섬유의 표면 화학변화를 미처리 시료와 비교 조사하였다. 또한 분말화

한 berberine의 구조를 확인하기 위하여 KBr법으로 측정 하였다.

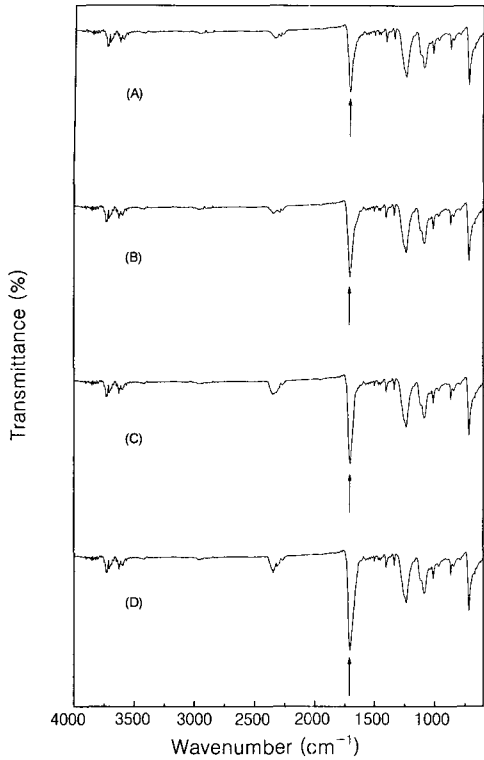
**XPS 분석.** 자외선 조사에 의한 PET 섬유 표면의 미세한 화학구조의 변화를 알아보기 위하여 XPS(ESCA LAD MK II, V.G. Scientific LTD, England)를 사용하였으며 자외선을 10, 20, 30분 조사시킨 PET 섬유를  $10^{-9}$  torr의 고진공 상태에서 빔입사각을  $50^\circ$  로 측정하였다. 또한 자외선을 30분 조사시킨 PET 섬유 시료를 대기중에서 12개월 방치한 후 XPS 측정을 통하여 개질 PET 섬유의 안정성을 조사하였다.

**항균성 측정.** AATCC 100에 준해 Bioassay test법을 이용하였다. 공시균으로 staphylococcus aureus를 사용하였으며 자외선 조사시간에 따른 균감소율의 변화를 조사하여 berberine흡착 PET 섬유의 항균성을 측정하였다.

**소취성 측정.** 암모니아수를 이용하여 검지관법으로 자외선 조사시간에 따른 berberine 흡착 PET 섬유의 소취성을 측정하였다. 시료는 10 cm×10 cm로 하여 30, 60, 90, 120분으로 나누어 소취율을 측정하였고 기능성의 내구력을 평가하기 위하여 5, 10, 15회 수세 처리한 후 소취성을 평가하였다.

### 결과 및 고찰

**자외선개질 PET 섬유의 FT-IR 분석.** 자외선 조사에 의한 PET 섬유 표면 변화를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 행하였다. FT-IR 분석법중 표면분석법인 ATR법을 이용하여 자외선 조사시간에 따른 PET 섬유 표면변화를 측정하기 위하여 미처리 시료 및 자외선 조사거리를 1.5 cm로 고정하고 10, 20, 30분간 자외선을 조사한 시료의 FT-IR 분석결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서와 같이 자외선이 미처리된 시료인 (A)의 경우에 OH 말단에 기인하는  $3700\text{ cm}^{-1}$ 부근의 약한 흡수 피크와 PET 섬유의 주 결합인 에스테르결합(COO)에 기인하는  $1720\text{ cm}^{-1}$  부근의 강한 흡수 피크 및 방향족에 기인하는  $700\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 강한 흡수 피크가 나타남을 알 수 있다. 자외선을 조사한 시료인 (B), (C) 및 (D)의 경우에  $3700\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 피크 및  $700\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ 부근의 흡수 피크의 흡수강도는 거의 변화가 없으며  $1720\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 피크의 흡수강도



**Figure 2.** FT-IR spectra of UV-irradiated PET measured by FTIR-ATR (ZnSe) : (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 20 min, and (D) 30 min.

가 자외선 조사시간에 비례하여 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 자외선 조사에 의하여 분해반응이 일어나지만 새로운 OH 말단기는 생성되지 않으며 방향족 구조도 거의 영향을 받지않음을 의미한다.

PET섬유의 표면 화학구조를 변화시키는 화학처리 방법인 알칼리 가수분해에 의하여 일반적으로 COOH기와 OH기가 생성되기 때문에 3700 cm<sup>-1</sup> 부근의 OH 말단기에 기인하는 흡수 피크의 흡수강도가 변화가 없는 결과로부터 자외선에 의한 분해반응은 알칼리 가수분해 반응과는<sup>1-3</sup> 상이한 반응기구에 의하여 일어남을 예상할 수 있다. 본 실험에서 이용한 자외선은 PET 섬유를 구성하고 있는 C-O (351.5 kJ/mol)와 C-H (413.4 kJ/mol)결합 등을 절단할 수 있는 253.7 nm (472 kJ/mol)와 184.9 nm (647 kJ/mol)의 고에너지이며 C=O기에 기인하는 1720 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 피크의 흡수강도가 자외선 조사시간에 비례하여 증가

하는 결과로부터 자외선에 의한 분해반응은 Day 등에<sup>23,24</sup> 의하여 제시된 광분해 반응기구에서와 같이 자외선에 의하여 PET 섬유 주사슬 중의 -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-결합이 절단되어 -COOH기와 -COOCH=CH<sub>2</sub>기가 말단에 생성되거나 C-H 결합이 절단되어 수소원자가 이탈되어진 탄소에 공기중의 산소분자가 치환되어지고 라디칼을 형성하여 새로운 COOH기를 생성하는 기구 등에 의하여 진행되리라 생각된다. 또한 자외선 조사시간에 비례하여 흡수강도가 증가하는 현상은 조사시간을 길게 할수록 절단되는 -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 및 C-H 결합의 수가 많아져서 COOH기의 수가 증가하기 때문이라고 생각된다. 결과적으로 자외선 조사에 의하여 PET 섬유 표면에 새로운 친수성 이온성기인 COOH기가 생성됨을 FT-IR을 통하여 확인할 수 있었다.

자외선개질 PET 섬유의 XPS 분석. 자외선 조사에 의한 PET 섬유 표면의 정확한 화학 변화를 알아보기 위하여 미처리 시료 및 자외선 조사거리를 1.5 cm로 고정하고 자외선 조사시간을 10, 20, 30분 변화시켜 자외선을 조사한 시료를 10<sup>-9</sup> torr의 고진공 상태에서 XPS 측정된 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3은 0-1400 eV의 전에너지 영역에서 고유한 광전자선을 갖는 원자들의 피크를 조사한 것으로 C, H, O 원자로 구성되어 있는 PET 섬유는 XPS에 의해 1s, 2s, 2p 전자중에서 광전자 피크의 상대강도가 큰 1s 전자가 주로 측정되며 285 eV에서 C<sub>1s</sub>에 상응하는 피크와 532 eV에서 O<sub>1s</sub>에 상응하는 피크가 검출됨을 알 수 있다. 또한 미처리 시료(A) 및 자외선 처리시료(B, C, D)모두 동일하게 C<sub>1s</sub>와 O<sub>1s</sub> 피크만 검출되어 자외선 조사에 의하여 C, H, O 이외의 다른 원소를 포함하는 화합물이 생성되지 않음을 알 수 있다. 자외선 조사시간에 따른 C<sub>1s</sub>와 O<sub>1s</sub> 피크의 변화를 알아보기 위하여 상대강도를 조사한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 같이 PET 섬유 표면의 탄소농도가 산소농도에 비하여 높음을 알 수 있으며 자외선을 조사한 시료는 미처리 시료의 경우에 비하여 자외선 조사시간에 비례해서 O<sub>1s</sub>의 상대강도가 증가하여 30분 자외선을 조사한 경우 O<sub>1s</sub>의 강도가 약 7% 증가함을 알 수 있다. 이것은 자외선 조사에 의하여 PET 섬유 표면에 산소를 함유하는 관능기가 증가함을 의미하며

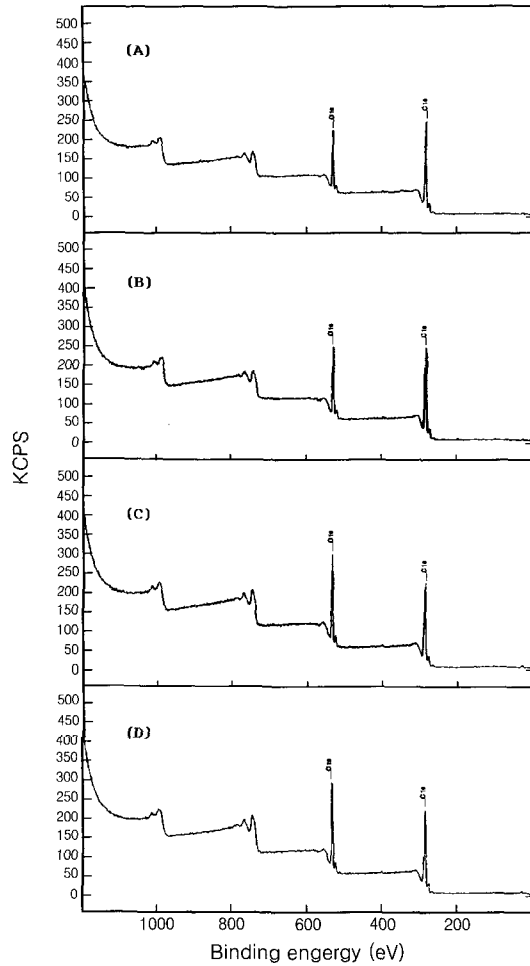


Figure 3. XPS spectra of UV-irradiated PET : (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 20 min, and (D) 30 min.

Table 1. Relative Intensities of C<sub>1s</sub> and O<sub>1s</sub> in wide Scanning XPS Analysis of UV-Irradiated PET Fibers

chemical composition	UV irradiation time (min)			
	0	10	20	30
O <sub>1s</sub>	23.76	24.29	30.06	31.49
C <sub>1s</sub>	74.41	73.71	67.85	67.16

FT-IR 결과에서와 같이 COOH기의 생성을 예상할 수 있다.

XPS 분석에 의하여 원자의 화학결합 상태에 따라 변하는 결합에너지값 다시말하면 화학 shift를 이용

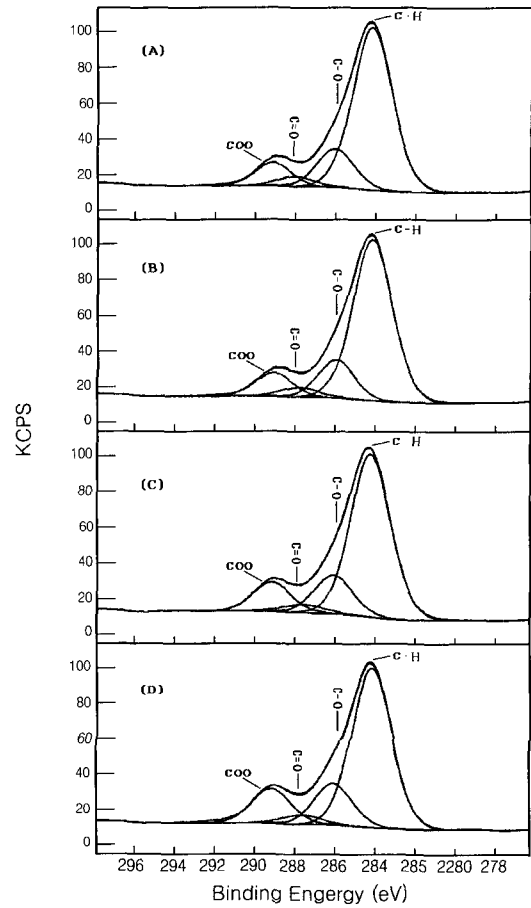
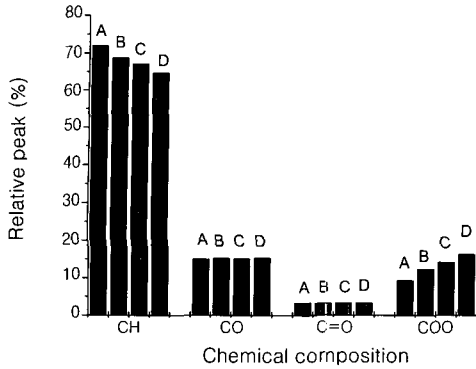


Figure 4. Curve fitting of C<sub>1s</sub> spectra of UV-irradiated PET: (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 20 min, and (D) 30 min.

하여 화학결합상태를 파악할 수가 있다. 따라서 FT-IR 분석결과에서 언급한 바와 같이 자외선 조사에 의하여 C-H, COO결합이 절단 또는 생성될 때에 결합이 변화되는 정도를 파악하기 위하여 C<sub>1s</sub> 피크를 파형분리한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 외측선은 시료의 spectrum이며 내측선은 전 spectrum을 4종류의 성분의 기여에 따라 파형분리한 spectrum이다. ESCA 측정의 경우, 전기음성도가 큰 원소와 결합한 경우 피크는 높은 에너지 위치로 shift하고 결합 원소수가 증가할수록 이러한 현상이 두드러지기 때문에 높은 에너지 위치로부터 289.5 eV의 피크는 카르복시산으로 귀속되는 탄소인 COO의 존재를 나

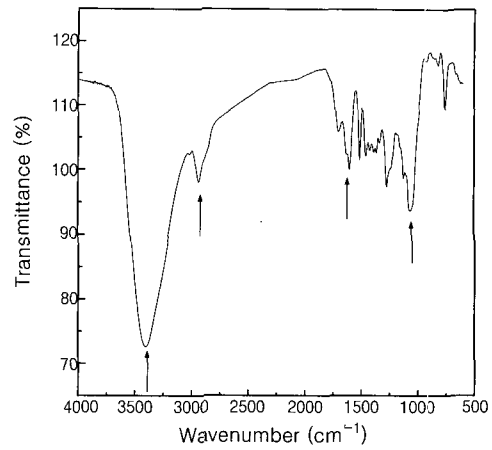


**Figure 5.** Wave separation of  $C_{1s}$  spectra of UV-irradiated PET fibers : (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 20 min, and (D) 30 min.

타내고 287.5 eV의 피크는 formyl기로 귀속되는 탄소인 C=O를, 286.2 eV의 피크는 알콜 및 에테르결합으로 귀속되는 탄소인 C-O를, 284.2 eV의 피크는 메틸렌으로 귀속되는 탄소인 C-H의 존재를 나타낸다.

Figure 4에서와 같이 자외선 조사시간이 길어질수록 289.5 eV의 COO 피크 강도가 증가하고 있음을 알 수 있으며 상세한 표면 조성의 변화를 알아보기 위하여 각 피크의 상대면적을 계산한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 미처리 시료에 비하여 자외선 조사시간이 증가할수록 COO 피크의 면적이 증가하며 C-H 피크의 면적은 감소하고 C=O 및 C-O 피크의 면적은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. C=O 피크 면적이 일정한 현상으로부터 자외선 조사에 의한 분해반응에 의해 CHO기가 생성되지 않음을 예상할 수 있으며, C-O 피크 면적이 일정한 결과로부터 OH 말단기가 생성되지 않는다고 생각할 수 있고 C-H 피크 면적의 감소 및 COO 피크 면적이 증가되는 현상으로부터 C-H 결합이 절단되고 새로운 COOH 기가 생성된다고 해석할 수 있다. 이러한 결과들로부터 자외선 조사에 의하여  $-COOCH_2CH_2-$  결합의 절단보다는 C-H결합의 절단에 의한 COOH 기의 생성이 용이하게 일어날 수 있으리라 예상된다.

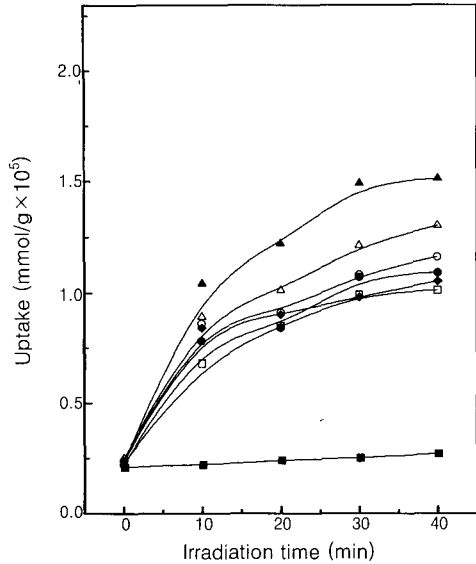
자외선개질 PET 섬유의 Berberine 흡착. 상기 설명에서 언급한 것처럼 자외선 조사 PET 섬유의 FT-IR 및 XPS 분석에 의하여 자외선 조사에 의하여 PET 섬유표면에 친수성 관능기인 COOH기의 생성을 예상할 수 있다. 만일 COOH기가 PET 섬유표면에 생성



**Figure 6.** FT-IR spectrum of berberine.

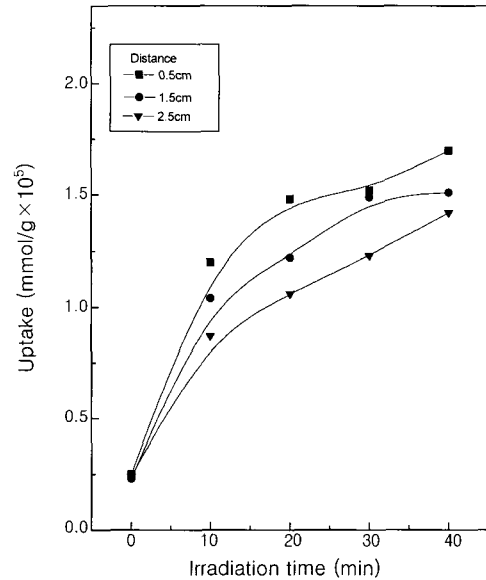
된다면 친수성 양이온 화합물과의 화학반응이 가능하기 때문에 PET 섬유표면에 생성된 COOH기를 확인함과 동시에 PET 섬유에 기능성을 부여하기 위하여 양이온성을 띄고 있는 기능성 천연화합물을 이용하였다. 양이온성 천연화합물은 berberine을 이용하였으며 황벽으로부터 추출한 berberine 분말의 화학구조를 알아보기 위하여 FT-IR을 이용하여 KBr법으로 분석한 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서와 같이  $3300\text{ cm}^{-1}$  및  $1300\text{ cm}^{-1}$  부근의 암모늄 이온에 의한 피크,  $2800\text{ cm}^{-1}$  부근의 CH에 의한 피크,  $1620\text{ cm}^{-1}$  부근의 C=C 결합에 의한 피크 및  $1100\text{ cm}^{-1}$  부근의 C-O에 의한 피크들로부터 황벽에서 추출한 분말이 Figure 1에서 제시한 berberine의 화학구조와 동일함을 확인하였다.

양이온성 화합물인 berberine을 이용하여 3%(o.w.f.) 농도, 액비 1:80, 처리온도  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 처리시간 100분의 조건 하에서 자외선 조사거리를 1.5 cm로 고정하고 조사시간을 변화시킨 PET 섬유에 흡착시킨 berberine의 pH의 변화에 따른 흡착량의 변화를 조사하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서와 같이 자외선을 조사하지 않은 미처리 PET 섬유는 표면에 COOH기가 존재하지 않기 때문에 berberine을 거의 흡착하지 못하며 일반적으로 자외선 조사시간이 증가함에 따라 흡착량이 증가함을 알 수 있다. 또한 흡착용액의 pH가 중성인 경우에는 자외선 조사시간과 관계없이 흡착량이 일정하며 sodium bicarbonate의 농도가 증가할수록, 다시 말하면 흡착용액의 pH가 알



**Figure 7.** Relationship between uptake values and concentrations of sodium bicarbonate (■: 0 g/L, □: 1 g/L, ●: 2 g/L, ○: 3 g/L, ▲: 4 g/L, △: 5 g/L, ◆: 6 g/L).

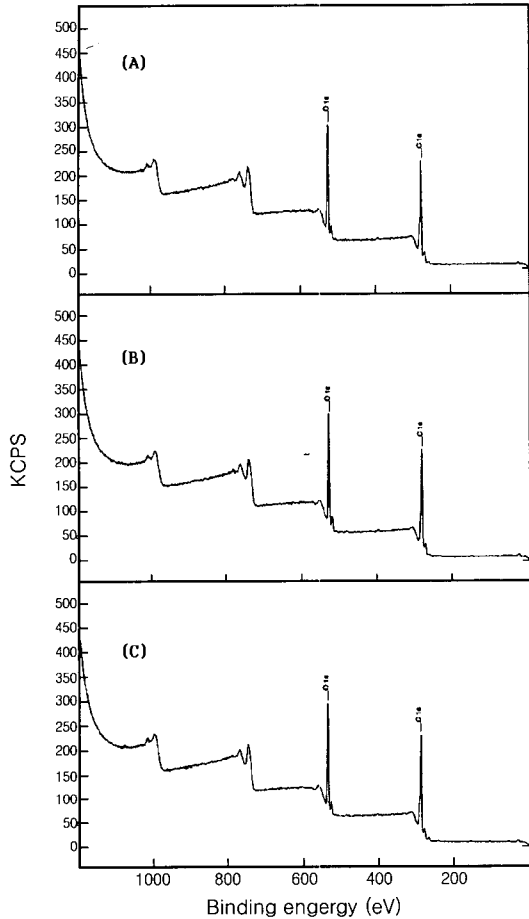
칼리를 나타낼수록 흡착량이 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 자외선에 의하여 개질된 PET 섬유표면에 생성된 관능기가 중성이하에서는 이온화가 어려워 양이온성과 이온 상호작용이 불가능하고 알칼리하에서 용이하게 이온화하여 양이온성과 이온 상호작용이 가능함을 나타낸다. 일반적으로 산성하에서는 아미노기가 이온화하고 알칼리성 하에서 COOH기가 이온화하기 때문에 흡착용액의 pH가 높을수록 흡착량이 증대되는 현상으로부터 자외선 조사에 의하여 PET 섬유표면에 생성되는 관능기는 COOH기임을 예상할 수 있다. 또한 자외선 조사거리가 짧을수록 또는 자외선 조사시간이 길어질수록 섬유표면에 조사되는 광에너지가 증대되기 때문에 표면에 생성되는 COOH기의 농도도 증가하리라 예상할 수 있으며 동일한 조사시간에서 자외선 조사거리가 짧을수록 흡착량이 증가함을 보여주는 Figure 8의 결과 및 자외선 조사시간이 길어질수록 흡착량이 증가하는 Figure 7의 결과로부터 상기의 FT-IR 및 XPS 분석에 의한 결과와 동일하게 자외선 조사에 의하여 PET 섬유표면에 COOH기가 생성됨을 양이온성 화합물의 흡착 실험을 통하여 알 수 있다.



**Figure 8.** Relationship between uptake values of berberine and UV-irradiation distances.

자외선개질 PET 섬유의 안정성. 자외선에 의하여 개질시킨 PET 섬유의 시간경과에 따른 열, 빛 등의 외부요인에 의한 화학구조의 안정성, 다시말하면 섬유표면에 생성된 COOH기의 분해안정성을 조사하기 위하여 자외선 조사거리를 1.5 cm로 고정하고 자외선을 30분 조사시킨 시료를 작성하여 대기중에 최대 12개월간 방치한 후  $10^{-9}$  torr의 고진공 상태에서 XPS 분석한 결과를 Figure 9에 나타내었다.

Figure 9는 0-1400 eV의 전에너지 영역에서 고유한 광전자선을 갖는 원자들의 피크를 조사한 것으로 3일(A), 6개월(B), 12개월(C) 방치한 시료 모두 자외선 조사 후 즉시 측정된 시료 (cf. Figure 3(D))와 동일하게  $C_{1s}$ 와  $O_{1s}$  피크만 검출되어 대기중에 장기간 방치하여도 C, H, O 이외의 다른 원소를 포함하는 화합물이 생성되지 않음을 알 수 있다. 대기중의 방치시간에 따른  $C_{1s}$ 와  $O_{1s}$  피크의 변화를 알아보기 위하여 상대강도를 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서와 같이 시료 작성후 시간이 경과함에 따라  $O_{1s}$ 의 강도가 감소하고  $C_{1s}$ 의 강도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 산소가 함유된 관능기의 감소를 의미하는 것으로 이러한 현상은 코로나방전에 의한 polyethylene의 표면개질 화학반응에서<sup>25-29</sup> 예

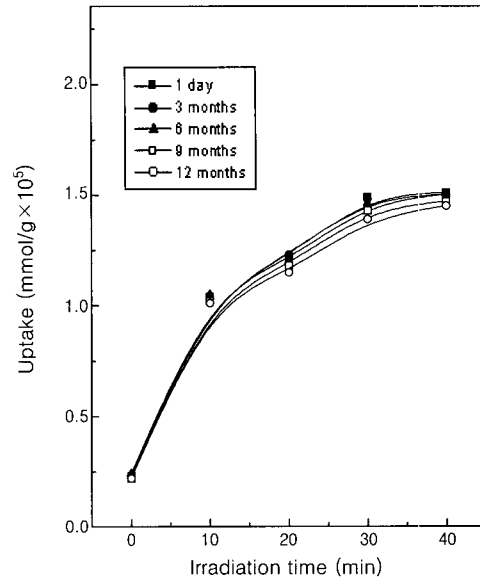


**Figure 9.** Change of XPS spectra of PET UV-irradiated for 30 min : (A) 3 days, (B) 6 months, and (C) 12 months.

**Table 2. Change of Relative Intensities of C<sub>1s</sub> and O<sub>1s</sub> in wide Scanning XPS of PET Fibers UV-Irradiated for 30 min**

chemical composition \ time	3 days	6 months	20 months
O <sub>1s</sub>	31.49	31.11	30.15
C <sub>1s</sub>	67.16	67.48	68.20

시된 바와 같이 자외선 조사에 의하여 생성된 COOH기의 OH기가 탈락되는 분해반응에 의하여 일부의 COOH기가 분해되어 O<sub>1s</sub>의 강도가 감소되는 것으로 예상되며, O<sub>1s</sub>의 강도의 변화가 작기 때문에 자외선에



**Figure 10.** Relationship between uptake values of berberine and lapse of times.

의하여 생성된 COOH기는 생성후 12개월까지 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

양이온성 화합물인 berberine을 이용한 흡착실험을 통해서 COOH기의 안정성을 조사하기 위하여 자외선 조사거리를 1.5 cm로 고정하고 자외선 조사시간을 10, 20, 30, 40분 변화시켜 처리한 PET 시료를 작성하여 대기중에서 약 12개월간 방치한 후 동일한 실험조건 하에서의 흡착실험을 통해 시간경과에 따른 흡착량의 변화를 측정된 결과를 Figure 10에 나타내었다. Figure 10에서와 같이 대기중의 방치시간에 관계없이 흡착량이 거의 일정함을 알 수 있다. 동일한 실험조건 하에서 처리하였기 때문에 방치시간과 무관하게 berberine의 흡착량이 일정한 것은 자외선 개질 PET 섬유내에 생성된 COOH기의 농도가 일정함을 의미한다. 또한 자외선 조사시간에 따른 흡착량의 변화를 살펴보면 대체적으로 커다란 변화는 보이지 않으나 자외선 조사시간이 길어질수록 장시간 방치한 시료일수록 흡착량이 약간 저하하는 경향을 보이고 있다. 이것은 자외선 조사시간이 길어질수록 생성되는 COOH기의 수도 증가하리라 예상되기 때문에 결과적으로 자외선 조사시간이 짧은 시료에 비하여 COOH기가 분해될 가능성이 커지기 때문이라고



생각된다. 전반적으로 자외선 조사시간 및 시간경과에 따라 저하되는 흡착량은 아주 작기 때문에 XPS 분석결과와 동일하게 대기중에서 12개월까지 자외선에 의해 개질된 PET 섬유유의 안정성은 양호하다고 할 수 있다. 그러나 C-H 결합의 절단 및 -COOCH<sub>2</sub>-결합의 절단에 의하여 생성된 COOH기 각각에 대하여 안정성을 상세히 연구할 필요성이 남아 있다.

**기능성.** 자외선에 의해 개질된 PET 섬유유의 표면특성을 조사하고 기능성을 부여하기 위하여 사용된 berberine화합물은 Figure 1의 화학구조에서 알 수 있듯이 4급 암모늄 이온을 함유하고 있어 자외선 개질 PET 섬유에 흡착되면 항균성의 부여가 가능함을 예상할 수 있다. 자외선 조사거리를 1.5 cm로 고정하고 조사시간을 10, 20, 30, 40분 변화시켜 개질시킨 PET 섬유에 berberine을 동일한 실험조건 하에서 흡착시킨 후 Bioassay법을<sup>30</sup> 이용하여 항균성을 조사한 결과를 Table 3에 나타내었다.

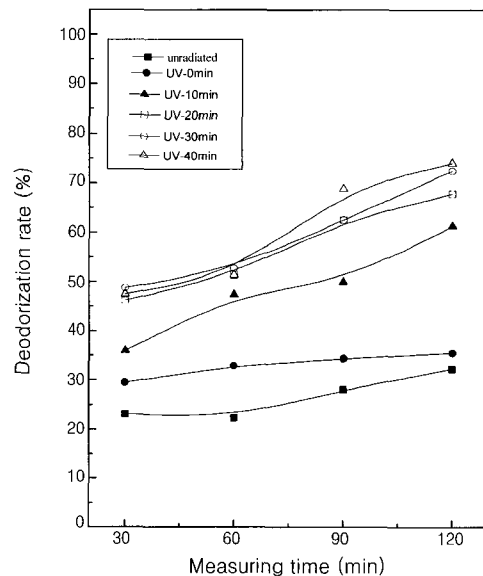
Table 3에서 자외선 조사시간이 증가함에 따라 항균성이 증가하여 자외선 조사시간이 30분 이상인 시료의 경우 99% 이상의 우수한 항균성을 나타냄을 알 수 있다. 4급 암모늄 염이 미생물의 생육을 억제하는 것은 종래부터 알려져 있기 때문에<sup>31</sup> berberine에 포함되어 있는 양이온이 자외선 조사에 의해 PET 섬유표면에 생성된 COOH기와 조염결합에 의하여 4급 암모늄 염을 생성하여 항균성이 발휘되리라 생각된다. 일반적으로 미생물의 세포표면은 음이온으로 대전해 있으므로 PET 섬유표면에 고정화된 암모늄 양이온과의 정전기적인 작용에 의하여 미생물이 섬유상의 암모늄 염과 접촉하게 되어 세포막이 파괴되고 세포내 원형질이 누설되어 사멸된다고 생각할 수 있다.<sup>32,33</sup> 따라서 자외선개질 PET 섬유가 미처리 섬유에 비하여 높은 항균성을 나타내는 것은 berberine이 흡착되어 4급 암모늄 염을 생성하고 있음을 의미하며

**Table 3. Reduction Rates of Bacteria of UV-Irradiated PET Fibers Adsorbed with Berberine**

treatment	reduction rate (%)
unradiated	21.0
10 min	92.4
20 min	96.6
30 min	99.2
40 min	99.9

자외선 조사시간을 길게 할수록 항균성이 증가하고 있는 것은 조사시간이 긴 시료일수록 고농도의 berberine이 흡착됨을 또한 의미한다. 이것은 자외선 조사에 의하여 PET 표면에 COOH기가 생성되며 조사시간을 길게 할수록 고농도의 COOH기가 생성된다는 것을 간접적으로 증명하고 있다.

암모니아수를 이용하여 검지관법으로 자외선 조사시간에 따른 berberine 흡착 PET 섬유유의 소취성을 측정된 결과를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11에서와 같이 미처리 PET 섬유는 약 23%의 소취율을 나타냈으며 berberine 흡착 PET 섬유는 자외선 조사시간이 증가함에 따라 소취율이 증가하여 자외선 조사시간이 30분 이상인 시료는 측정시간 120분에서 약 75%의 우수한 소취율을 나타내고 있다. 이와 같이 자외선개질 PET 섬유가 우수한 소취효과를 나타내는 이유로는 자외선 조사에 의하여 PET 섬유 표면에 생성된 산성의 COOH 기가 소취율 측정에 사용한 소취성분인 염기성의 암모니아와의 중화반응에 의한 것이라고 생각되어진다. 따라서 자외선 조사시간이 증가함에 따라 FT-IR, XPS 분석 및 양이온 화합물 흡착실험의 결과에서 알 수 있듯이 많은 COOH기가 생성되기 되기 때문에 소취효과가 자외선 조사



**Figure 11.** Deodorization rates of UV-irradiated PET adsorbed with berberine.

시간에 비례해서 증가하리라 예상된다. 또한 berberine에 포함되어 있는 4급 암모늄 이온에 의한 항균작용에 의하여 미생물의 증식이 억제되기 때문에 미생물의 대사작용에 의하여 부수적으로 생성되는 약취물질의 발생을 방지할 수가 있어 berberine이 흡착된 PET 섬유는 암모니아 이외의 약취물질에 대하여도 우수한 방취기능을 나타낼 수 있으리라 생각된다. 이와같이 자외선을 이용하여 PET 섬유의 표면특성을 개질함으로써 기능성을 갖고 있는 화합물의 응용이 가능함을 알 수 있으며 항알레르기, 방충성, 항암성 등의 다양한 기능성을 갖고 있는 화합물의 이용에 의하여 PET 섬유에 여러가지 성능의 부여가 가능하리라 예상된다.

### 결 론

자외선을 이용하여 PET 섬유표면을 개질하고 표면특성 및 기능성을 조사한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. FT-IR 분석을 통하여 PET 섬유의 주결합인 에스테르결합(COO)에 기인하는  $1720\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 피크의 흡수강도가 자외선 조사시간에 비례하여 증가하고 있음을 확인하였다.

2. XPS 분석을 통하여 자외선을 조사한 PET 시료는 미처리 시료의 경우에 비하여 자외선 조사시간에 비례해서  $O_{1s}$ 의 상대강도가 증가하여 30분 자외선을 조사한 경우  $O_{1s}$ 의 강도가 약 7% 증가하였다.

3. XPS 분석에서  $C_{1s}$  피크의 파형분리를 통하여 자외선 처리 PET 섬유는 미처리 시료에 비하여 자외선 조사시간이 증가할수록 COO 피크의 면적이 증가하며 C-H 피크의 면적은 감소하는 결과로부터 자외선 조사에 의하여 PET 섬유의 C-H 결합이 절단되고 새로운 COOH기가 생성됨을 확인하였다.

4. 양이온성 화합물을 이용한 흡착실험을 통하여 자외선 조사거리 및 조사시간에 비례하여 PET 섬유 표면의 COOH기의 농도가 증가함을 확인하였다.

5. XPS 분석 및 양이온 화합물의 흡착실험을 통하여 자외선에 의해 생성된 COOH기는 대기중에서 약 12개월까지 변화가 없음을 알 수 있었다.

6. Berberine 흡착 자외선개질 PET 섬유는 자외선 조사시간이 30분 이상인 시료의 경우 99% 이상

의 항균성과 75% 이상의 소취성을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. C. Kujirai, *Sen-i Gakkaishi*, **21**, 626 (1965).
2. C. Kujirai, *Sen-i Gakkaishi*, **22**, 20 (1966).
3. C. Kujirai, *Sen-i Gakkaishi*, **22**, 84 (1966).
4. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, and H. Kawamura, *Textile Res. J.*, **63**, 438 (1993).
5. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, H. Kawamura, Y. Sato, M. Lee, H. Uchiyama, and H. Inagaki, *Textile Res. J.*, **63**, 433 (1993).
6. S. Nakano, T. Isono, M. Furutani, T. Senzaki, and M. Suzuki, *Sen-i Gakkaishi*, **50**, 136 (1994).
7. T. Imai and K. Shirai, *Sen-i Gakkaishi*, **51**, 95 (1995).
8. T. Toda, *Jan. Res. Ass. Text.*, **21**, 473 (1980).
9. E. M. Sanders and S. H. Zeronian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4477 (1982).
10. T. Kiyotsukuri and Y. S. Cho, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, 331 (1983).
11. C. Sawatari, N. Abumiya, K. Inoue, and M. Matsuo, *Textile Res. J.*, **53**, 783 (1983).
12. T. Takata and M. Furukawa, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 142 (1990).
13. R. R. Benerito, T. L. Ward, D. M. Soignet, and O. Hinojosa, *Textile Res. J.*, **51**, 224 (1981).
14. K. S. Gregorsky and A. V. Pavlath, *Textile Res. J.*, **50**, 42 (1980).
15. K. S. Lee and A. V. Pavlath, *J. Polym. Sci.*, **12**, 2087 (1974).
16. S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **21**, 838 (1988).
17. J. Shao, C. M. Carr, C. P. Rowlands, and J. Walton, *J. Text. Inst.*, **90**, 459 (1999).
18. R. H. Bradley, I. L. Clackson, I. Sutherland, J. A. Crompton, and M. A. Rushforth, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **53**, 221 (1992).
19. A. Daytner, E. Finnimore, and V. Meyer, *J. Soc. Dyers Col.*, **91**, 278 (1997).
20. E. Katan, M. Narkis, and A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1471 (1998).
21. Y. Rosenberg, A. Siegmann, and M. Narkis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 535 (1991).
22. K. D. Pae, S. K. Bahteja, and J. R. Gilbert, *J.*

- Polym. Sci., Polym. Phys.*, **25**, 717 (1987).
23. S. Lazare, P. D. Hoh, J. M. Baker, and R. Srinirasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4288 (1984).
24. M. Day and D. M. Willes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 191 (1972).
25. D. K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 265 (1975).
26. D. Briggs, D. M. Brewis, and M. B. Konieczko, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1344 (1979).
27. D. Briggs and C. R. Kendall, *J. Adhesion Adhesive*, **2**, 13 (1982).
28. F. Garbassi, E. Occhiello, F. Polato, and A. Brown, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1450 (1987).
29. F. Garbassi, E. Occhiello, and F. Polato, *J. Mater. Sci.*, **22**, 207 (1987).
30. American Association Textile Chemical Color Technical Manual; *AATCC Test Method 100*, **55**, 304 (1981).
31. H. Kourai, H. Takechi, T. Horie, N. Uchiwa, K. Takeichi, and I. Shibaski, *J. Antibact. Antifung. Agents* **13**, 3 (1985).
32. H. Kourai, Y. Hasegawa, S. Goto, and K. Nakagawa, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **22**, 461 (1994).
33. H. Kourai, K. Oda, S. Goto, H. Takechi, and K. Nakagawa, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **22**, 519 (1994).