

UV 조사법을 이용한 Polyethylene Glycol Macromer가 그라프트된 막의 제조와 Bovine Serum Albumin의 막 투과특성

이승희 · 심진기 · 이영무[†]

한양대학교 공과대학 응용화학공학부
(1998년 8월 14일 접수)

Preparation of Polyethylene Glycol Macromer Grafted Membranes by UV Irradiation Method and Their Bovine Serum Albumin Permeation Characteristics

S. H. Lee, J. K. Shim, and Y. M. Lee[†]

School of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : ymlee@email.hanyang.ac.kr

(Received August 14, 1998)

요약: UV 조사법과 monoacrylate polyethylene glycol (PEG) macromer를 이용하여 폴리프로필렌 (PP) 막을 표면 개질하였다. PEG로 친수화된 막은 단백질 투과시 발생되기 쉬운 막오염 현상을 감소시킬 수 있다. PEG의 말단에 acrylate기를 도입하여 monoacrylate PEG macromer를 합성하였다. Monoacrylate PEG의 농도와 UV조사 시간이 증가할수록 막에 그라프트되는 monoacrylate PEG양은 증가하였다. 표면이 개질되지 않은 PP막의 단백질 투과유속은 급격히 감소하지만, 개질된 PP막의 투과유속은 개질되지 않은 막과는 달리 완만하게 감소하였다. 또한 pH 변화에 따른 투과유속은 등전점 영역인 pH 5.0에서 가장 작았으며 이 pH에서 벗어날수록 투과유속은 증가하였다.

ABSTRACT: An anti-protein stained ultrafiltration membrane was prepared by grafting monoacrylate polyethylene glycol (PEG) macromer onto a polypropylene (PP) membrane with UV-irradiation methods. PEG-grafted membranes can decrease the fouling resulting from the protein filtration. Monoacrylate PEG is prepared by inducing the acrylate functional groups to the end of PEG chain. Degree of grafting increased with the monomer concentration and UV-irradiation time. The surface modified PP membrane prevented the protein from staining the membrane. The permeation flux of a non-modified PP membrane decreased, while those of other modified PP membranes did not decrease as such. Also, the permeation flux of bovine serum albumin (BSA) solution showed minimum values near the isoelectric point of pH 5.0 and increased apart from pH 5.0.

Keywords: ultrafiltration, UV-irradiation method, polyethylene glycol, bovine serum albumin (BSA), polypropylene.

서 론

고분자의 표면 개질은 플라스틱 산업에서 가장 중요한 연구 분야를 이루고 있다. 다양한 고분자들이

매우 우수한 물리화학적 특성을 지니고 있고 비용도 싸지만 접착, 생체재료, 보호막, 내마모성 물질 등의 산업적인 응용면에서는 더 우수한 표면 특성을 요구하는 경우가 많다.¹ 표면의 화학적 조성, 친수성, 거

철기, 결정화도, 전도도, 가교밀도 등의 특별한 표면 성질을 갖는 고분자가 많은 사람들을 통해 연구가 진행되어왔고 그 결과로 원래와는 다른 물리화학적 특성을 갖는 고분자를 만들어 접착제나² 생체재료³ 또는 막에 응용하였다. 재료의 가격이 산업의 성패를 결정 지을 수 있는 중요한 요소가 되어감에 따라 값싼 재료를 고부가가치의 최종재료로 만들 수 있는 표면 개질과 같은 기술은 미래에 중요한 역할을 하게 될 것이다. 폴리프로필렌(PP)과 폴리스폰(PS)은 특성상 내약품성 및 내열성이 뛰어나 막 손상이나 성능저하가 비교적 적은 고분자로 알려져 이에 대한 활용이 증가되고 있다. 그러나 PP와 PS는 재질의 소수성 특성 때문에 공극부에서 소수성 물질의 흡착을 일으킬 수 있다. 이러한 점을 개선하기 위하여 막 표면을 개질하여 분리막의 오염을 제어하는 연구가 진행되고 있다.

막 분야에서 고분자의 표면 개질은 투과유속을 급격히 감소시킬 수 있는 입자나 염 또는 거대 분자들이 표면에 흡착되어 막을 오염시키는 현상을 방지하거나 기능성 단량체를 도입하여 pH 또는 온도⁴에 반응을 보이는 자극 감응성 작용기들로 표면을 개질함으로써 약물 방출 분야에서 용질의 투과도를 적절히 조절할 수 있었다. 또한, 소수성의 고분자 막에 친수기를 도입할 경우 오일 등이 표면에 흡착되는 오염현상을 방지할 수 있다.⁵ 이러한 다양한 기능성은 특정 기능을 가진 단량체를 선택하여 고분자에 도입함으로써 얻을 수 있다. Iwata 등은 diacrylate PEG를 폴리스폰 막에 플라즈마 방법을 이용하여 그래프트시켜 막의 오염현상을 방지하였다. 이 연구에서 PEG의 사슬이 Fig. 1에서의 같은 작용을 하게 되어 오염물질이 막에 흡착되는 것을 방지할 수 있었다.

고분자의 표면 개질 방법에는 UV-조사,⁶ 이온 빔 조사, 전자 빔 조사, γ 선-조사, 화학적 처리,⁷ 플라즈마 처리⁹ 등 다양한 방법이 있다. 이러한 방법들 중에 UV-조사법은 다른 방법들보다 훨씬 편리하고 저렴하다는 이유로 많은 분야에서 응용되고 있다.

UV 조사법을 이용한 표면 그래프트 방법은 반응 과정에 따라 세가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 고분자와 단량체 용액을 벌크 상태에서 함께 조사하는 1단계 방법이다. 이 방법은 광개시제의 존재 하에 반응을 하게 된다. 그래프트는 표면과 내부 모두에서 일어날 수 있고, 그래프트 깊이는 고분자 물질과 용

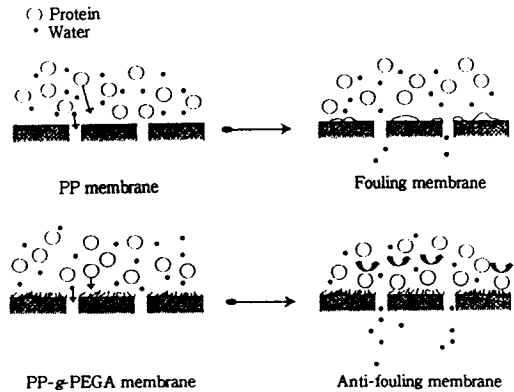
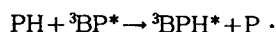
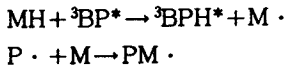


Figure 1. Anti-fouling function of the PEG chain grafted onto PP membrane.

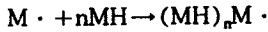
매의 상호작용 관계에 따라 달라질 수 있다. 그러나 자유 라디칼에 의해 단량체 용액으로부터 단독중합체가 쉽게 형성될 수 있다는 단점이 있다. 또한 그래프트 층의 두께가 두꺼워지면 고분자의 결정성이나 기계적 강도 등의 원래의 물리적 특징을 변화시킬 수도 있다. 두번째는 먼저 고분자를 조사한 후에 광개시제가 없는 단량체 용액 속에 조사된 고분자를 침적시켜서 반응시키는 2단계 방법이다.^{10,11} 이 방법은 단일중합체의 형성을 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 공기중에서 전조사된 막을 단량체 용액에 넣어줌으로써 열개시 그래프트 반응을 유도할 수 있다.¹² 세번째는 고분자를 광개시제가 포함된 단량체 용액에 미리 담가두었다가 조사를 하여 표면에 그래프트 중합을 시키는 연속적인 방법이다. 이번 연구에서 주로 사용된 방법으로 단량체 용액의 손실을 줄일 수 있다는 점에서 긍정적이다. 가장 많이 쓰이는 개시제인 벤조페논은 300-400 nm의 빛을 흡수하여 singlet state로 여기된 후 다시 intersystem crossing (ISC)에 의해 반응성 있는 triplet state로 전이된다. 이 triplet state로 여기된 개시제가 고분자 기질로부터 수소를 추출해내어 macroradical을 형성하는 것이다. 만일 비닐기를 가진 단량체가 존재하면 macroradical은 그래프팅시의 anchoring site로 작용하게 된다. 이 메커니즘을 아래와 같이 요약할 수 있다.¹²

(1) 개시





(2) 성장



(homopolymer formation)

(3) 정지



반응에 참여하는 단량체가 기체상태이더라도 위와 같은 방식에 의하면 단일중합체가 생성될 수 있다.

본 연구에서는 monoacrylate PEG를 합성하고 이를 UV조사법을 이용하여 PEG가 그래프트된 친수화된 PP막을 제조함에 있어서 단량체의 농도와 UV조사시간에 따른 monoacrylate PEG의 다공성 PP막에 대한 그래프트율을 구하였고 친수화된 PP막의 단백질 투과 특성을 살펴보기 위하여 bovine serum albumin (BSA)을 이용하여 투과실험을^{13,14} 통해 개질된 막과 개질되지 않은 막의 투과유속의 변화를 검토하였다.

실 험

시료 및 시약. 폴리프로필렌 (PP)막은¹⁶ M/S Hoechst AG (Frankfurt/Main, Germany)에서 제공하는 막을 사용하였다. 이 다공성 막은 두께 25.4 μm, 기공 크기는 0.04 × 0.12 μm 그리고 다공성도는 41%의 특성을 갖는 막이다. 사용하기 전에 메탄올을 이용하여 세척한 후에 40 °C의 진공오븐에서 2일 동안 건조시켜 첨가제가 완전히 제거되도록 하였다. 그라프트 단량체로 사용된 polyethylene glycol (PEG, 분자량 2000)은 Showa Chemical Inc.에서 구입하여 벤젠 (J. T. Baker)을 이용하여 공비중류에 의해 정제하여 사용하였다. Acryloyl chloride와 핵산, 트리에틸아민 등은 Aldrich, Mallinckrodt, Junsei Chemical에서 각각 구입하여 그대로 사용하였다. 광개시제로 사용된 벤조페논은 Jassen으로부터, 그리고 톨루엔은 J. T. Baker 사로부터 구입하여 사용하

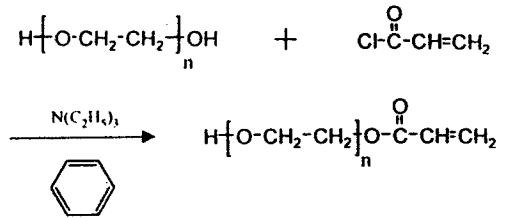


Figure 2. Synthesis of monoacrylate PEG.

였다. 투과실험에 사용된 bovine serum albumin (BSA)은 Aldrich로부터 구입하여 사용하였다.

Monoacrylate PEG Macromer의 제조. Fig. 2에 macromer를 합성하는 간단한 메카니즘을 나타내었다. 500 mL 둥근바닥 플라스크에 정제된 PEG 2.4 × 10⁻² mol을 300 mL의 벤젠에 잘 녹인 후 0 °C까지 냉각시킨다. 트리에틸아민 2.88 × 10⁻² mol과 acryloyl chloride 2.4 × 10⁻² mol을 플라스크에 첨가하고 반응혼합물을 80 °C에서 3시간 동안 교반한다. Triethanolamine hydrochloride를 제거하기 위해 반응혼합물을 여과한 후에 과량의 핵산에 부어 macromer를 얻을 수 있었다. 마지막으로 40 °C 진공오븐에서 2일 동안 건조하였다.

PEG IPA/물 용액을 이용한 PP막의 표면 개질. Monoacrylate PEG (PEGA)를 isopropanol (IPA)과 증류수 (IPA와 물의 부피비는 3:7) 혼합물과 광개시제로 벤조페논이 포함되어 있는 용액에 잘 용해시킨다. 광개시제의 양은 사용한 단량체의 0.08 wt%를 넣어 주었다. 5, 10, 15, 20, 30%의 서로 다른 PEGA 농도를 갖는 IPA/물 용액 속에 PP 막을 12시간 동안 침적시킨다. PP막을 포함하고 있는 단량체 용액의 비이커는 외부의 빛을 차단하도록 하였다. 담가두었던 막을 꺼내어 Medium-Pressure Mercury Lamp (450 W, Ace Glass Inc.)를 이용하여 공기 중, 상온하에서 자외선을 조사하였다. 모든 샘플에 대해 램프와의 거리는 10 cm로 동일하게 유지하여 조사하였다. UV 처리된 PP막은 단일중합체를 제거하기 위해 증류수를 이용하여 충분히 세척하였고 60 °C의 shaking bath에 넣어 12시간 동안 다시 세척하였다. 마지막으로 초음파 세척기 (Bransonic® ultrasonic cleaner)를 이용하여 60분 동안 다시 한번 세척한 후 건조하였다. 그라프트 정도를 알아보기 위한 값, 그라프트율 (%)은 무게의 증가량을 통해 계산하였는데 다

음과 같은 식을 이용하였다.

$$\text{Degree of Grafting}(\%) = [(W_g - W_0)/W_0] \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_g 와 W_0 는 각각 그래프트 반응 후와 반응 전의 무게를 나타낸다.

FT-IR/ATR과 FE-SEM을 이용한 막 표면 분석. IR 분광법은 고분자의 구조를 분석하는데 사용되는 가장 일반적인 방법 중의 하나이다. 이 방법이 attenuated total reflectance (ATR)과 병행해서 사용될 경우 고분자 물질, 특히 시료가 두껍거나 불투명해서 빛의 투과가 잘 되지 않는 경우에 표면의 작용기들을 분석해 내는데 매우 유용하게 쓰일 수 있다. 여기서 사용된 분석기기는 Nicolet Model 5DX-ATR/FT-IR이다.

막 표면의 형태를 관찰하기 위해 field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM)을 이용하였는데 JEOL사의 JSM-6340F를 사용하였다.

개질된 막의 기계적 강도 측정. 조사 시간에 따른 막의 기계적인 강도를 측정하기 위해 Toyo Baldwin UTM-400을 이용하여 상온에서 2 mm/min의 속도로 시편이 절단될 때까지 변형을 가하여 인장강도를 측정하였다. 시편은 dumbell type의 mold를 사용하여 제조하였으며 각각의 값은 다섯 번 반복하여 측정 한 후 평균낸 값들이다.

순수한 물과 BSA 투과실험. 개질된 막과 그렇지 않은 막의 순수한 물과 BSA 수용액의 투과실험을 하기 위해 Amicon사의 8050 test cell을 사용하였는데 순수한 물은 RO water System (MIRAE Science corp.)과 Milli-Q plus (Millipore) 정수기를 거친 초순수를 이용하였다. 이 cell의 용량은 50 mL 이고 유효 막 면적은 13.4 cm²이다. BSA 수용액의 농도는 0.05% (w/v)로 하여 사용하였고, 공급부 쪽의 압력은 3 kgf/cm²를 유지하도록 하였다. PP막은 소수특성으로 인하여 물의 투과가 일어나지 않기 때문에 막을 에탄올에 침적시킨 후 이를 초순수로 치환하여 투과실험에 사용하였다. 막을 통과한 투과물의 양을 투과유속으로 정의하고 투과유속의 변화가 2% 미만일 때의 값을 막의 투과유속으로 나타내며 단위는 L/m²-hr이다. Test cell에 0.05% (w/v) BSA 수용액을 넣어 온도를 25 °C로 유지하고 NaOH와 HCl용액으로 pH를 각각 3, 4, 5, 6, 7로 조절한 다음

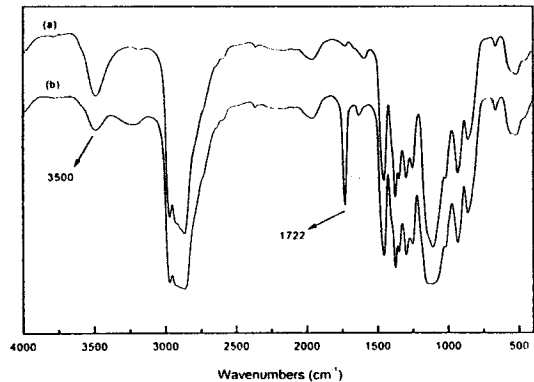


Figure 3. FT-IR spectra of PEG(a) and monoacrylate PEG(b).

투과유속을 측정하였다. 투과된 BSA 수용액의 농도는 UV spectroscopy를 이용하여 275 nm에서 흡수 강도를 측정하였고 검정 곡선은 기지의 농도의 BSA 수용액을 이용하여 얻었다. 또한 배제율 (%)은 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_R}\right) \times 100 \quad (2)$$

여기서 C_p 는 투과물의 용질 농도이고 C_R 은 잔류물의 용질 농도이다.

결과 및 고찰

FT-IR/ATR 분석. Fig. 3은 PEG(a)와 acrylate 작용기가 도입된 PEG(b)의 FT-IR 분석스펙트럼으로 (b) 스펙트럼의 경우 1722 cm⁻¹에서 새로운 강한 카르보닐 밴드가 나타나는데 이것은 monoacrylate PEG가 합성되었음을 말해 준다. 이 특성 피크는 PEG (a)에서는 나타나지 않던 것이다. Fig. 4에서는 개질되지 않은 PP막 (a)과 UV 조사법에 의해 monoacrylate PEG가 그래프트된 PP막 (b)의 FT-IR/ATR 스펙트럼을 나타내고 있는데 1728 cm⁻¹과 1114 cm⁻¹에서 보이는 새로운 피크는 PP막에 그래프트된 PEG의 카르보닐기와 에스테르기의 특성 피크들이다. 3500 cm⁻¹부분의 폭 넓은 흡수 피크는 monoacrylate PEG가 PP막에 그래프트되어 나타나는 히드록실기의 영향으로 생각된다.

Table 1. Degree of Grafting of PP-g-PEGA Prepared by UV Irradiation Method

membrane	monomer conc. % (w/v)	irradiation time (sec)	degree of grafting (%)
PP-1	-	-	-
PP-g-PEGA1	5	30	2.3
PP-g-PEGA2	10	30	3.5
PP-g-PEGA3	10	60	4.4
PP-g-PEGA4	10	180	7.1
PP-g-PEGA5	15	300	20.1

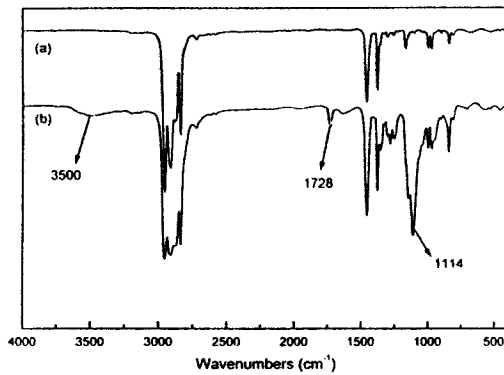


Figure 4. FT-IR/ATR spectra of nonmodified PP membrane(a) and PP-g-PEGA4(b).

PP-g-PEGA의 그래프트율. Table 1은 단량체의 농도와 조사시간에 따른 그래프트율을 나타내고 있다. 그래프트율의 계산은 앞에서 나타낸 식 (1)을 따랐다. 단량체의 농도는 5~15% (w/v)로, 조사시간은 30~300초까지 다양하게 변화시켜 실험하였다. 조사시간이 30초로 같고 단량체 농도가 5%와 10%로 다른 PP-g-PEGA1과 PP-g-PEGA2의 경우 그래프트율이 각각 2.3%와 3.5%를 나타내었다. 또한 단량체의 농도가 10%로 같고 조사시간이 각각 30초, 60초, 180초로 다른 PP-g-PEGA2, PP-g-PEGA3, PP-g-PEGA4의 경우에는 그래프트율이 3.5, 4.4, 7.1%로 점차 증가됨을 알 수 있었다. 그리고 단량체 농도와 조사시간을 모두 크게 한 PP-g-PEGA5의 경우는 20% 이상의 그래프트율을 얻을 수 있었다. 그러나, 막의 표면 개질은 그 막이 갖는 기공을 어느 정도 유지해 주는 것도 중요한데 그래프트율이 20%를 넘는 경우에는 기공의 크기가 많이 감소하거나 아예 막혀 버리는 역효과를 나타내어 투

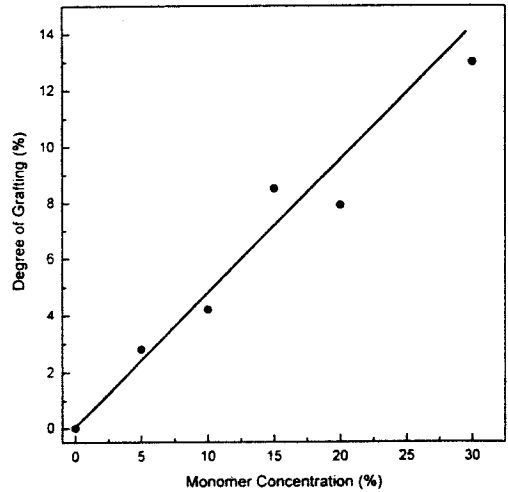


Figure 5. Effect of PEGA concentration on degree of grafting of PP membranes.

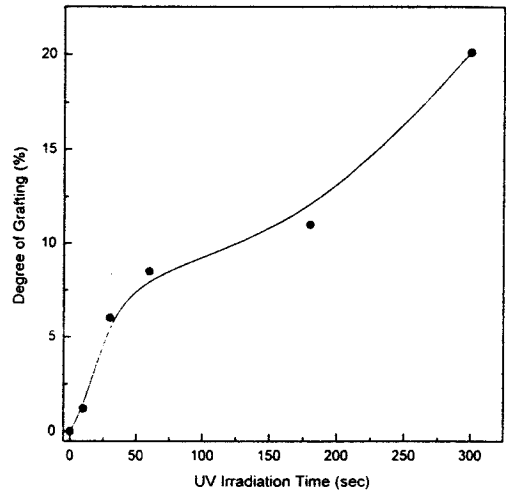
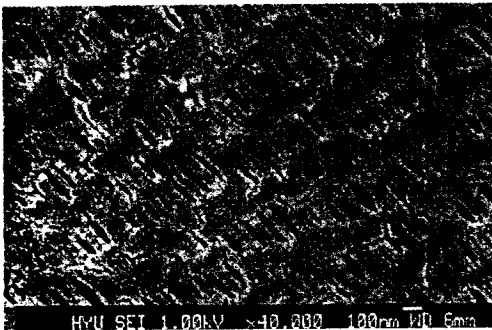
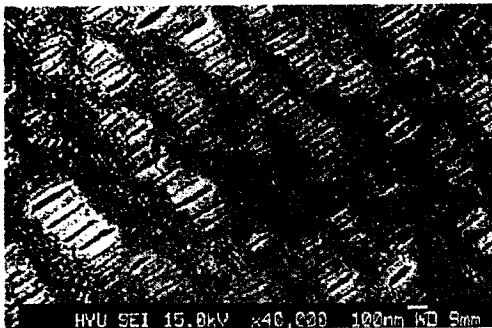


Figure 6. Effect of UV irradiation time on degree of grafting of PP membranes.

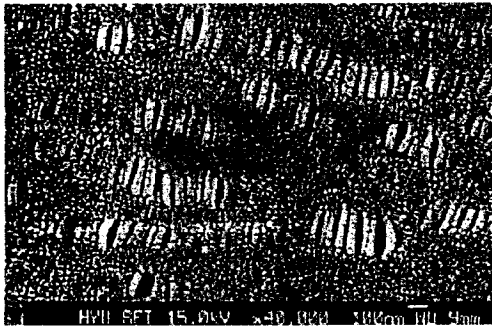
과유속이 작아지는 결과를 낳았다. Fig. 5는 조사시간이 60초일 경우 PEGA의 농도에 따른 그래프트율을 보여주는 그래프로서 단량체 농도가 점차 증가함에 따라 그래프트율도 증가하였다. Fig. 6은 단량체 농도가 15%일 때 조사 시간에 따른 그래프트율을 나타내고 있는데 마찬가지로 조사시간이 증가할수록 그래프트율이 점차 증가함을 볼 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Field emission scanning electron microscopic (FE-SEM) photographs of PP-1(a), PP-g-PEGA2 (b), and PP-g-PEGA4(c).

FE-SEM을 통한 막 표면 분석. Fig. 7은 개질되지 않은 다공성 PP막(a)과 그래프트 반응 후 개질된 막의 FE-SEM 사진이다. 연신된 다공성 PP막임을 보여주는 (a)와 PEGA로 그래프트되었을 때 달라지는 막 표면의 morphology를 보여주는 (b)와 (c) 사진들이다. (b)는 PP-g-PEGA2 (단량체 농도 10%, 조사 시간 30초, 그래프트율 3.5%)를 나타내는데

Table 2. Effect of UV Irradiation Time on Physical Properties of PP-g-PEGA Membranes

membrane	tensile strength (kgf/cm ²)	elongation at break (%)
PP-1	526	108
PP-g-PEGA3	475	85
PP-g-PEGA4	507	59
PP-g-PEGA5	471	54

개질되지 않은 다공성 PP막과 비교하여 기공의 변화는 거의 없었다. (c)는 PP-g-PEGA4 (단량체 농도 10%, 조사시간 180초, 그래프트율 7.1%)의 막 표면의 사진이어서 개질되지 않은 PP막에 비해 부분적으로 기공이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 즉, 조사 시간이 길어짐에 따라 그래프트된 PEGA가 기공의 일부를 덮음으로서 기공의 감소를 가져온 것으로 고려된다.

막의 기계적인 강도 측정. 막이 압력에 견뎌내기 위해서는 기계적인 강도를 유지하여야 하는데 조사시간에 따른 막의 인장강도를 Toyo Baldwin UTM 400으로 측정하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 조사 시간이 1분, 3분, 5분으로 늘어남에 따라 연신율은 50%까지 떨어지는 결과를 보였다. 이것은 UV의 조사로 인하여 막이 brittle해짐에 따라 연신율이 감소한 것으로 고려된다. 그러나 인장강도는 개질되지 않은 막과 비교하여 큰 변화를 보이지 않았다. PP-g-PEGA4의 경우에는 인장강도가 PP-g-PEGA3보다 약간 증가하였는데 이는 monoacrylate PEGA가 다공성 막 위에 그래프트됨에 따라 사슬과 사슬사이의 가교결합에 의한 것으로 고려되며 따라서 투과유속도 감소된 것으로 판단된다.

BSA 투과실험. PP-1막을 통하여 순수한 물을 투과한 경우 Fig. 8와 같이 유량의 감소가 나타나는데 이것은 막이 초기에 압밀화됨을 나타낸다. 공급액부의 압력세기를 달리하여 실험한 결과 압력의 세기에 따라 막의 유량이 감소하는 경향이 커짐을 알았다. 표면 개질한 막의 단백질에 의한 막오염 특성을 조사하기 위하여 단백질로 BSA를 선택하여 실험을 행하였다. Table 3에 나타난 그래프트율과 배제율, 투과유속을 비교해 보면, 개질되지 않은 막 PP-1의 경우에 0.05% (w/v) BSA 수용액의 투과유속이 54.8 L/m²-hr로 나타났다. PP-g-PEGA1, PP-g-PEGA2,

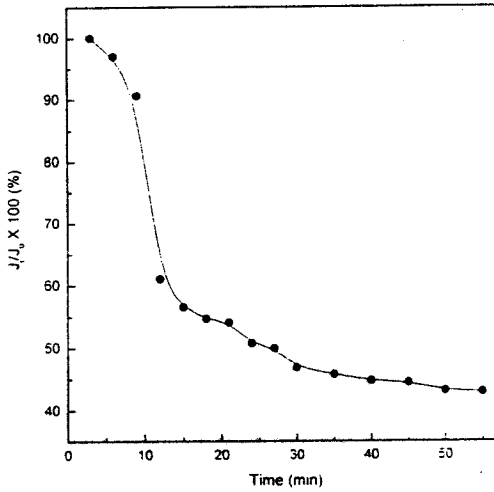


Figure 8. Flux decline of pure water through PP-1 membrane due to the compaction effect.

Table 3. Permeation of BSA through PP-g-PEGA Membranes Prepared by UV Irradiation Method

membrane	monomer conc. % (w/v)	irradiation time (sec)	degree of grafting (%)	rejection (%)	flux (L/m ² hr)
PP-1	-	-	-	69	54.8
PP-g-PEGA1	5	30	2.3	81	59.4
PP-g-PEGA2	10	30	3.5	80	57.8
PP-g-PEGA3	10	60	4.4	82	57.6
PP-g-PEGA4	10	180	7.1	78	34.9
PP-g-PEGA5	15	300	20.1	83	3.3

PP-g-PEGA3 경우도 PP-1보다 약간 증가한 투과 유속을 나타냈는데 이는 그래프트 양이 작기 때문에 기공의 변화가 거의 없고 막 표면의 친수화로 인하여 막 오염 현상이 PP-1에 비하여 크게 일어나지 않아 투과유속이 약간 증가한 것으로 생각된다. 반면에 PP-g-PEGA4는 26% 정도의 투과유속의 감소를 보였는데 이는 그래프트된 PEGA 사슬에 의한 기공의 감소때문이다. 또한 그래프트율이 20.1%를 보이는 PP-g-PEGA5의 경우에는 투과유속이 3.3 L/m²-hr로 다른 것에 비해 현저히 감소하였는데 이는 그래프트율이 20% 이상 되면서 기공이 많이 막혀 투과유속이 감소하는 결과를 보인 것으로 고려된다. 따라서 친수성 단량체의 그래프트에 의한 막의 친수화는 기공의 막힘 현상이 적게 나타나고 막의 오염을 줄일 수

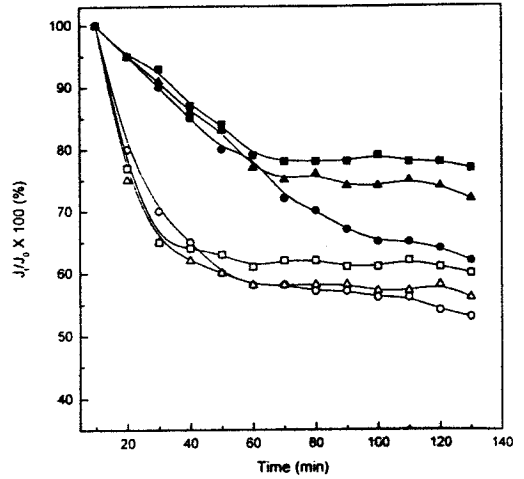


Figure 9. Effect of time on J_t/J_0 of 0.05% (w/v) BSA solution through nonmodified and modified membranes. PP-1(○), PP-g-PEGA1(△), PP-g-PEGA2(□), PP-g-PEGA3(●), PP-g-PEGA4(▲), PP-g-PEGA5(■).

있도록 그래프트율을 적절히 조절할 필요가 있다. 배제율에 있어서는 PP-1의 경우 69% 정도인데 반해 개질된 막의 경우는 78~83%의 값을 나타내었다.

Fig. 9는 각각의 막에 대한 시간에 따른 투과유속의 감소 경향을 나타내는 그림으로 개질되지 않은 PP-1막의 경우와 가장 많이 그래프트된 PP-g-PEGA5의 경우에 현저한 차이를 나타내고 있다. 그래프트율이 높은 막일수록 초기 투과유속에 대한 시간에 따른 투과유속의 비가 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 친수성 단량체인 PEGA가 막 표면에 그래프트됨에 따라 막과 BSA간의 상호작용을 감소시키기 때문이다. 또한, 투과실험을 진행한 후 30분 정도까지 유량이 감소되는 현상을 보이는 것은 용해성이 낮은 BSA에 의한 막 표면에 흡착과 공급부의 압력에 의한 막의 압밀때문인 것으로 생각된다.

0.05% (w/v) BSA 용액의 pH에 따른 투과유속의 변화를 개질하지 않은 막과 개질한 막에 대하여 측정 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. PP-1, PP-g-PEGA1, PP-g-PEGA2, PP-g-PEGA3, PP-g-PEGA4의 경우 모두 pH 5.0에서 투과유속이 가장 낮았으며 pH 5.0 영역에서 벗어날수록 투과유속은 증가하였고 PP-g-PEGA5의 경우에는 다른 막들에 비해 그 변화가 크지는 않았지만 같은 경향을 보였

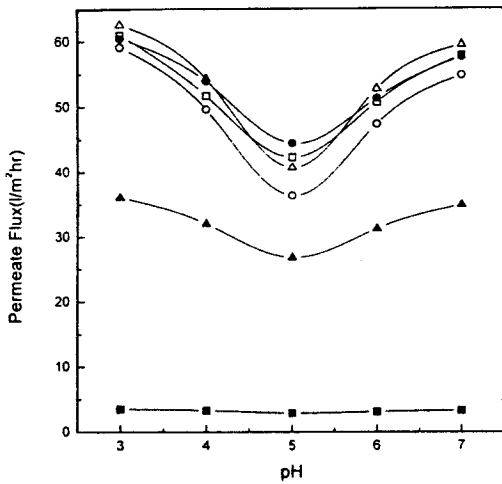


Figure 10. Effect of pH on permeate flux of 0.05% (w/v) BSA solution through nonmodified and modified membranes. PP-1(○), PP-g-PEGA1(△), PP-g-PEGA2(□), PP-g-PEGA3(●), PP-g-PEGA4(▲), PP-g-PEGA5(■).

다. 그러나 개질하지 않은 소수성막 PP막의 경우에는 등전점 pH에서 투과유속의 감소가 크게 나타났지만 개질한 친수성막의 경우에는 그 감소의 폭이 줄어들었다.

Fane 등은¹⁶ 0.1% BSA 용액을 폴리술폰 재질의 PM30 막으로 pH변화에 따라 여과한 후, 막에 흡착되는 단백질의 양을 측정 한 결과, pH 5.0에서 흡착량이 가장 높았다고 보고하였으며 Swaminathan 등은¹⁷ PM30, XM100A, XM300A 막으로 BSA, hemoglobin 및 egg albumin 용액 여과시 막오염에 미치는 pH의 영향을 살펴본 결과, 단백질 용액의 투과유속은 등전점에서 최소가 되었으며 pH가 등전점을 벗어나면 투과유속은 증가하였다고 보고하였다. 본 연구 결과에서도 투과유속은 pH 5.0에서 가장 낮았는데 이들의 결과와 일치하였다. 이는 등전점에서 정전기적 인력이 최대가 되어 용해도가 가장 낮고 등전점으로부터 pH를 변화시키면 전하가 증가하기 때문에 정전기적 인력은 감소되므로 용해도가 증가하기 때문이다. 따라서 단백질의 등전점을 벗어난 pH영역에서 여과함으로써 막오염을 줄여 투과유속을 증가시킬 수 있었다. 또한 등전점 부근에서는 단백질의 용해도와 전하가 가장 낮고 소수성도가 높기 때문에 친수성 막을 사용하여 단

백질의 흡착을 감소시킬 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 PEG에 acryloyl chloride를 사용하여 monoacrylate PEG (PEGA)를 합성하였고 UV 조사법을 이용하여 단량체의 농도와 UV조사 시간에 따라 PP막에 PEGA를 그래프트시켰다. 단량체의 농도와 UV조사 시간이 증가함에 따라 그래프트율은 증가하였고 2-20%까지 그래프트된 막을 얻었다. 개질된 막을 통한 단백질의 투과실험에 있어서는 그래프트율이 2-5%인 개질된 막의 경우에 이를 통한 0.05% (w/v) BSA 용액의 투과유속은 증가하였다. 또한 그래프트율이 증가함에 따라 단백질에 의한 막오염이 적어 초기 투과유속에 대한 시간에 따른 투과유속의 비도 완만하게 감소하였다. 이는 그래프트된 PEGA사슬이 막과 BSA 단백질과의 상호작용을 감소시켜 단백질에 의한 막의 오염 현상을 감소시키기 때문이다. pH 변화에 따른 BSA 용액의 투과유속은 pH 5.0에서 가장 작았으며 등전점 pH를 벗어나면 투과유속은 증가하였다. 또한 등전점 부근에서의 투과유속의 감소는 친수성막의 사용으로 그 감소의 폭을 줄일 수 있었다.

따라서 투과유속을 증가시키기 위해서는 단백질의 등전점을 벗어난 pH영역에서 여과하여야 하며 등전점 부근에서는 단백질의 용해도와 전하가 가장 낮고 소수성도가 높기 때문에 물리화학적 성질이 우수한 폴리프로필렌막에 친수성 단량체를 그래프트시킴으로서 단백질의 흡착을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 막의 친수화 과정에서는 기공이 완전히 막히지 않도록 그래프트율의 조절이 필요하며 적절한 크기의 기공을 갖는 다공성막의 선택이 요구된다.

감사의 글: 본 연구는 에너지자원기술개발지원센터의 국제공동연구지원 사업의 일환으로 진행되었기에 감사드립니다. 이승희와 심진기는 한양대 신소재공학원의 장학금지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C.-M. Chan, "Polymer Surface Modification and Char-

- acterization", p. 18, Carl Hanser Verlag, New York, 1994.
2. S. Corn, K. P. Vora, M. Strobel, and C. S. Lyons, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **5**, 239 (1991).
 3. A. Bruil, L. M. Brenneisen, J. G. A. Terlingen, T. Beugeling, W. G. Van Akaen, and J. Feijen, *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 72 (1994).
 4. Y. M. Lee and J. K. Shim, *Polymer*, **38**, 1227 (1997).
 5. H. Iwata, Maria I. Ivanchenko, and Y. Miyaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 125 (1994).
 6. M. Nystrom and P. Jarvinen, *J. Membrane Sci.*, **60**, 275 (1996).
 7. D. H. Garg, W. Lenk, S. Berwald, K. Lunkwitz, F. Simon, and K. J. Eichhorn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2087 (1996).
 8. A. Higuchi and T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1973 (1990).
 9. M. Ulbricht and G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, **111**, 193 (1996).
 10. E. Yoshigawa and T. Morita, US Patent 3,322,661 (1967).
 11. V. S. Pashova, G. S. Georgiev, and V. A. Dakov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 807 (1990).
 12. C.-M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", p. 193, Carl Hanser Verlag, New York, 1994.
 13. A. Nabe, E. Staude, and G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, **133**, 57 (1997).
 14. M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel, and H. G. Hicke, *J. Membrane Sci.*, **115**, 31 (1996).
 15. B. Glad and K. Irgum, *J. Membrane Sci.*, **67**, 289 (1992).
 16. M. Cheryan, "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook", Technomic, 1998.
 17. T. Swaminathan, M. Chaudhuri, and K. K. Sirkar, *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 1873 (1981).