

## 혈액여과기용 폴리올레핀계 미세다공성 중공사막의 표면개질

정지선, 김성수, 허치행, 김진호\*  
경희대학교 환경응용화학대학, (주) KMS\*

### Surface Modification of Polyolefin Hollow Fiber Membrane for Hemofilter

Jisun. Jung, Sung Soo Kim, Chihaeng Heo, Jinho Kim\*  
College of Environment and Applied Chemistry, KyungHee University, KMS\*

#### 1. 서론

고분자 분리막은 구조 및 재질에 따라 다양한 용도의 인공장기에 사용되고 있다. 의료용 분리막은 대부분 혈액 정화 용도로 사용되고 있으며 그 기공크기에 따라 제거 대상이 달라진다. 본래 인체의 신장은 혈액 및 체액으로부터 요소(urea) 등의 대사 노폐물을 제거하는 기능을 하게 되는데 신장이 손상되면 요소등의 단백질 대사물이 제거되지 못하므로 요독증에 걸리게 된다. 인공신장(artificial kidney)은 고분자 분리막의 투석원리를 이용하여 혈액중의 노폐물을 제거 정화한다. 혈액투석 방법으로는 체내의 수분을 충분히 제거하지 못하고 중분자량 이상의 노폐물들이 투석으로는 제거되지 못하여 이들이 체내에 축적되게 되므로 이들을 제거하기 위하여 한외여과막을 사용하는 혈액여과기(hemofilter) 혹은 혈액여과와 투석이 동시에 일어나는 혈액투석여과기(hemodiafilter)가 사용된다. 또한 성분 수혈이나 자가 수혈에 사용되는 혈장분리기(plasma separator)는 혈장과 혈구를 분리하는 정밀여과막이 사용되며 혈장 중의 면역 단백질 이상 증상을 치료하기 위하여 면역단백질을 분자량에 따라 분리하는 혈장분획기(plasma fractionator) 등이 개발되어 사용되고 있다.

본 연구에서는 우수한 물리화학적 특성을 가지고 있으면서도 소수성이 강하고 기공크기의 조절이 어려워 혈액 여과막으로 사용되지 못하였던 PP 및 PE를 소재로 한 중공사막형 혈장분리막과 혈장분획막을 개발하고자 한다. 특히 열유도 상분리 공정과 연신공정을 복합화 하여 다양한 기공크기를 갖는 중공사막을 제조하여 혈액적합성, 선택적 여과성 등을 향상시키기 위한 표면 개질 공정을 개발하고 이를 최적화 하였다.

## 2. 이론

PE나 PP와 같은 결정성 고분자를 소재로 하여 다공성 고분자 분리막을 제조하는 방법으로는 열유도상분리법(Thermally Induced Phase Separation, TIPS)과 연신법(stretching)이 있다. 열유도 상분리법에서는 고분자를 적절한 희석제와 용융 혼합하여 균일한 용융액을 만든 후 이를 성형하고 냉각시켜 상분리를 유도함으로써 다공성 구조를 갖게 한다. 연신법에서는 결정성 고분자를 용융 상태에서 노즐을 통해 압출 방사하면 분자쇄가 섬유축 방향으로 배향을 하게 되고 이때 배향도가 커질수록 섬유축과 더욱 수직한 라멜라 층이 형성된다. 이처럼 섬유축과 라멜라 결정층이 수직으로 배열되어 있는 미연신사를 저온에서 연신 시키면 라멜라층 사이의 무정형 층이 개별되면서 슬릿 모양의 미세공이 형성된다.

PE나 PP와 같은 결정성 고분자를 소재로 하는 분리막은 소수성이 커서 수투과도가 낮고 혈액적합성도 좋지 않은 것으로 평가되고 있다. 따라서 이들을 적절한 방법으로 친수화 하여 수투과도 및 혈액 적합성을 향상시키는 연구가 진행되고 있으며 친수성 단량체를 UV-grafting, plasma 반응, 열가교 반응 등의 공정을 이용하는 방법이 개발되고 있다.

## 3. 실험

본 연구에서는 열유도 상분리 공정으로 제조된 polypropylene(PP) 막과 용융방사 공정을 통해 제조된 dense 한 구조의 polyethylene (PE)막을 적절한 비율과 방법으로 연신하여 다양한 pore size를 구현하였다. 다양한 stretching 조건을 적용하여 중공사막의 pore size를 조절하였고 이를 FE-SEM 과 capillary flow porometer로 분석하였다.

제조된 폴리올레핀 중공사를 친수화 표면개질하기 위하여 thermal crosslinking , low temperature plasma treatment, low plasma treatment 한 후 thermal crosslinking 을 한 세가지 방법을 수행하였다.

열가교시 monomer는 dimethyl oxobuthyl acrylamide(DOAA) 사용하였고, crosslinking agent는 hydromethyl acrylamide(HMA), initiator로는 benzoyl peroxide (BPO) 그리고 solvent 는 acetone을 이용하였다. 모노머 용액에 중공사막을 2min 동안 침지시킨 후 60°C oven에서 1시간 동안 열가교를 시켰다.

저온 플라즈마 처리 방법은 내경이 190 mm이고 길이가 700 mm인 tubular type의 reactor에 external moving electrodes를 사용하였으며 플라즈마 형성에 필요한 에너지를 공급하기 위해 advanced energy industries 사의 RF power supply (RFX 600

generator, 13.56 MHz)와 matching network를 이용하였다. 플라즈마 처리조건은 공급 power를 40W, 처리시간 3min, air exposure time은 10min, gas flow rate를 0.6 cm<sup>3</sup>/min으로 일정하게 유지하였다.

플라즈마 처리를 마친 중공사막을 monomer는 dimethyl oxobutyl acrylamide (DOAA), crosslinking agent는 hydromethyl acrylamide(HMA), initiator로는 benzo-phenone(BP) 그리고 solvent 는 acetone을 혼합한 모노머 용액에 중공사막을 2min 동안 침지시킨 후 상온에서 건조시켰다.

저온 플라즈마와 열가교를 복합한 공정은 위와 같은 조건으로 수행하였다. 표면 개질의 성능 테스트를 위해 water flux 와 specific flux를 측정하였다. 측정할 때의 유량은 30ml/min으로 하였다. 성능 테스트를 마친 중공사막의 분획분자량을 측정하기 위해 분자량 2,000,000 의 dextran으로 실험하고 TOC 분석을 하였다.

각각의 표면 개질 방법을 통한 막의 생체 적합성을 알아보기 위해 BSA 흡착실험을 통하여 막의 fouling 을 비교해 보았다.

#### 4. 결과 및 토론

PP 중공사막은 0, 10, 20, 30, 40, 50% 로 cold stretching 한 결과 막의 stretching ratio가 증가함에 따라 pore size가 증가되는 것을 알 수 있으며, PP 중공사막은 0.1-0.3 μm 의 범위의 plasma separator 에 적합하다.

PE 중공사막은 125, 150, 175, 200% 로 hot stretching 한 결과 stretching ratio가 증가 함에 따라 pore size 가 증가되고, PE 중공사막은 0.03μm 보다 작은 size의 범위로 plasma fractionator에 속하는 크기이다. 그 결과를 Fig 2 에 나타내었다.

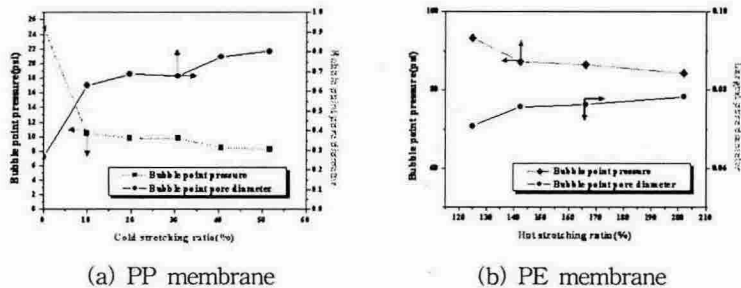


Fig 2. stretching ratio에 따른 capillary flow porometer 분석

다양한 pore size의 막에 여러 방법을 통하여 표면 개질을 한 결과 water flux와 specific flux를 통하여 성능 평가를 수행한 결과 pore size 가 증가 할수록 water

flux 와 specific flux가 증가되며, 열가교방법, 저온 플라즈마 처리, 저온플라즈마와 열가교의 복합처리 방법 중 저온 플라즈마 처리 방법이 가장 좋은 친수화 성능을 나타내었다. 그 결과를 Fig 3과 Fig 4. 에 나타내었다.

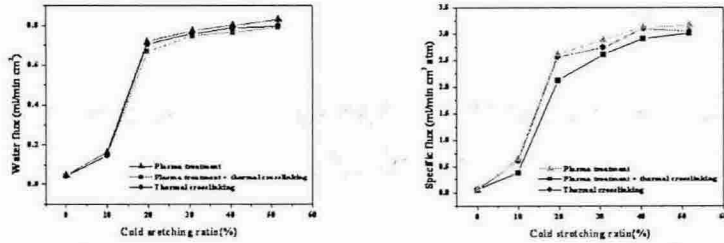


Fig 3. Effect of permeation rate on flux of hydrophilization on PP membrane.

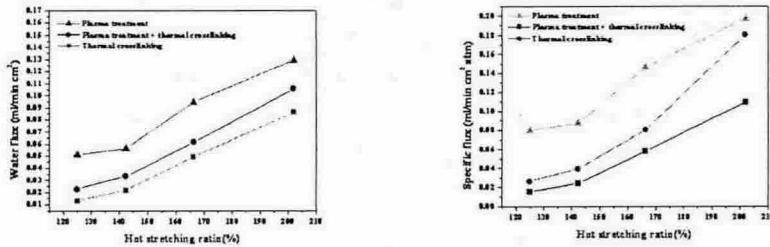


Fig 4. Effect of permeation rate on flux of hydrophilization on PE membrane.

표면 개질을 통하여 친수화를 마친 중공사막의 생체 적합성을 알아보기 위해 BSA 흡착 실험을 한 결과 멤브레인의 fouling이 저온 플라즈마의 방법이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

## 5. 참고문헌

1. Marián Lehocký, Hana Drnovská, Barbora Lapčíková, A. M. Barros-Timmons, Tito Trindade, Maria Zembala and Lubomír Lapčík, Jr, Plasma surface modification of polyethylene, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 222, Issues 1-3, 30 July 2003, Pages 125-131.