

유로키나제 분리를 위한 아민화 HPP-*g*-GMA 중공사 이온교환체의 합성에 관한 연구

황택성[†] · 이진혁

충남대학교 공과대학 화학공학과

(2001년 9월 26일 접수, 2001년 12월 22일 채택)

Synthesis of Aminated Hollow PP-*g*-GMA Fibrous Ion- Exchanger for Separation of Urokinase

Taek-Sung Hwang[†] and Jin-Hyok Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

[†]e-mail: tshwang@cuvic.chungnam.ac.kr

(Received September 26, 2001; accepted December 22, 2001)

요약: E-beam 전조사법을 이용하여 HPP-*g*-GMA 공중합체와 아민화 반응을 통한 아민화 HPP-*g*-GMA 이온교환체를 합성하였다. 그래프트율은 GMA 단량체 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 GMA 단량체 농도가 1.46 M에서 그래프트율이 130%로 최대를 나타냈다. 아민화율은 그래프트율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 그래프트율이 100%일 때 37.4%로 최대값을 나타내었다. 아민화 HPP-*g*-GMA 섬유이온교환체의 이온교환용량은 약 3.78 meq/g으로써 흡착 성능이 매우 우수한 소재임을 확인하였다. BET 분석결과 아민화 HPP-*g*-GMA의 비표면적은 54.83 m²/g, 기공크기는 26 Å으로 반응전보다 비표면적은 감소하였고 기공크기는 약간 증가하는 경향을 보였다. 또한 SEM 분석 결과, 반응 후 섬유의 두께가 굵어짐을 관찰하였으며 기공 막힘 현상이 관찰되지 않았으며 이로부터 본 연구에서 합성한 섬유이온교환체가 음이온 흡착·분리에 적합함을 확인하였다.

ABSTRACT : We synthesized HPP-*g*-GMA copolymer using pre-irradiation method by E-beam and aminated HPP-*g*-GMA using amination reaction. Degree of grafting increased with increasing GMA monomer concentration and showed the maximum value of 130% at 1.46 M of GMA. The degree of amination increased with increasing the degree of grafting. When the degree of grafting was 100%, degree of amination showed the maximum value of 37.4%. The ion exchange capacity of aminated HPP-*g*-GMA was about 3.78 meq/g, and it showed remarkable adsorption ability of hollow fiber ion exchanger. Through the BET analysis, the surface area of aminated HPP-*g*-GMA was 54.83 m²/g and the mean pore size was 26 Å. These showed the decrease of surface area and the slight increase of the mean pore size. SEM results show that the thickness of fiber increased after the step of reaction and there pore blocking phenomena was not observed. The aminated HPP-*g*-GMA was synthesized successfully and found to be suitable for the adsorption and separation of anion.

Keywords : hollow fiber, e-beam, pre-irradiation, graft polymerization, amination, urokinase.

서 론

생체내에서 혈액은 응고와 용해작용이 항상 평형을 이루고 있으나, 여러 가지 병적인 원인으로 그 균형이 깨지게 되면 혈전이 형성되어 혈관을 막게 되므로 혈액의 순환이 정지되어 조직의 손상을 일으키게 된다. 그 결과로 뇌혈관이 막히게 되면 뇌혈전증이 일어나 반신불수나 전신마비가 일어나며, 심장혈관이 막히게 되면 심장마비가 일어나 사망하게 된다.¹ 따라서 이러한 혈전(thrombus)의 형성을 방지하고, 생성된 혈전을 용해하는 치료제를 개발하기 위하여 매우 활발한 연구가 진행되고 있다. 혈전의 주요성분은 fibrin과 혈소판이며, 한번 혈전이 형성되면 용해가 좀처럼 일어나지 않는다. 따라서 생성된 혈전을 용해하기 위해서 혈전용해제를 사용해야 하는데, 이중 urokinase는 비활성의 plasminogen을 활성형의 plasmin으로 전환시키는 serine protease로서, 혈전 용해성분 효소를 함유하고 있어 많은 연구자들의 관심이 집중되어 있다.^{2,3}

Urokinase는 1951년 동물의 오줌 속에 소량 존재한다는 사실이 처음 보고되었으며,⁴ 그 뒤 여러 종류의 동물조직과^{5,6} 신장세포⁷ 및 특정한 암세포 배양액에서도⁸ 분리되었다. 최근에는 유전자 재조합 방법에 의해 대량 생산이 시도되고 있다.⁹

Urokinase는 1960년대부터 인체의 여러 혈관질환에 널리 사용되어 왔으며, 특히 뇌혈전, 폐색전, 심근경색, 항암제와의 병용투여에 사용되어 왔다.¹⁰ 그러나, 사람의 뇨에서 urokinase를 분리하는데는 농도가 30~80 µg/L로 매우 낮기 때문에 정제공정의 초기단계에서 효과적으로 농축하는 과정이 매우 중요하게 인식되고 있다.

산업적으로 널리 이용되고 있는 방법으로는 bentonite 분말을 사용한 흡착법이 오랫동안 사용되어 왔다.¹¹ 그런데 bentonite 등의 흡착제를 사용하는 경우, 흡착제로부터 용출하는 조건이 매우 복잡하고 활성을 감소시킬 우려가 있다.

이러한 단점을 개선하기 위하여 이온교환체를 이용할 경우, 이온교환력에 의한 urokinase의 선택적 흡착·분리가 가능하며 재생 조건이 간단하여 활성의 감소가 나타나지 않는 장점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 방사선 조사법을¹² 이용하여 중공사 이온교환수지를 합성하고 이를 이용하여 uroki-

nase 분리를 위한 새로운 이온교환체의 특성을 확인하였다. 지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면, Hegazy 등은 폴리에틸렌 필름에 대한 방사선 조사를 통하여 해수의 담수화를 위한 고기능성 역삼투압막을 합성하였다고 보고하였다.¹³ 또한, Okamoto 등은¹⁴ 방사선 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 기재에 아크릴로니트릴을 그래프트 공중합하여 아미드옥심형 섬유상 이온교환체를 제조한 후 해수 중 우라늄 분리 실험을 한 결과 비드형 이온교환수지보다 선택 흡착능이 우수하다고 보고하였다. 이 밖에 최근에는 일본, 러시아 등에서 고도의 선택성을 갖는 고기능성 섬유상 이온교환체를 합성하는 연구가 진행되고 있다. 현재 국내에서는 본 연구실을 비롯하여 Nho 등이¹⁵ 방사선 중합에 의한 공중합 반응에 대한 연구가 진행되고 있으며, Kim 등이¹⁶ E-beam 조사를 이용한 연구를 하고 있으나 이를 이용한 urokinase의 분리에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 공정 설치가 간편하고 비표면적이 커서 흡착능이 우수한 hollow PP 섬유에 방사선 전조사법으로 hollow PP-g-GMA (HPP-g-GMA) 공중합체를 합성하였고 아민화 반응을 통하여 urokinase를 선택적으로 흡착할 수 있는 관능기를 도입하였다. 또한 FT-IR, BET, SEM 등의 분석을 통하여 합성 반응의 특성 및 반응에 따른 섬유이온교환체의 표면 구조 변화 등 기본 물성을 분석하고 이를 토대로 hollow PP-g-GMA 섬유 이온교환체의 최적 합성 조건을 규명하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 기재는 hollow PP 섬유로서 독일의 MEMBRANA에서 생산·판매되어지는 기공크기 0.2 µm, 내경 1800 µm, 외경 2250 µm 의 >S6/2 model을 사용하였다. GMA 단량체(glycidyl methacrylate, C₇H₁₀O₃)는 Junsei Chemical사 제품의 특급 시약을 사용하였으며, Mohr's salt인 금속염은 Wako Pure Chemical사의 ammonium iron(II) sulfate (FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O)를 사용하였다. 또한 tritmethylamine 용액 및 NaI는 Aldrich Chemical사의 특급시약을 사용하였으며 황산, 메틸알콜 등의 용매는 순도 95% 이상의 시약급을 사용하였다.

Table 1. Synthetic Conditions of HPP-g-GMA Copolymer by E-Beam Accelerator

no.	GMA monomer (mole)	Mohr's salt ($\times 10^{-3}$ mole)	sulfuric acid (M)
1	1.10	0.5	0.1
2	1.28	0.5	0.1
3	1.46	0.5	0.1
4	1.65	0.5	0.1
5	1.83	0.5	0.1
6	2.01	0.5	0.1
7	2.19	0.5	0.1
8	1.83	0	0.1
9	1.83	1.0	0.1
10	1.83	1.5	0.1
11	1.83	0.5	0
12	1.83	0.5	0.05
13	1.83	0.5	0.15
14	1.83	0.5	0.20
15	1.83	0.5	0.25

Total base : 300 mL. Atmosphere : N₂.

그라프트 공중합.^{17,18} HPP-g-GMA 공중합체를 합성하기 위해 hollow PP 섬유 일정량을 아세톤과 증류수로 세척, 50 °C에서 건조하여 수분 및 이물질을 제거한 후 PE bag에 넣어 질소 충전하였다. 이를 E-beam 가속기로 전조사 후 GMA 단량체와 반응시켜 공중합체를 합성하였다. 이때 혼합용액의 총 부피는 300 mL로 하였으며 반응시 단일 중합체의 형성을 억제하기 위하여 Mohr's salt를 첨가하였고 그라프트 반응의 촉진을 위하여 황산 농도를 변화시켜 반응시켰다. Table 1에 그라프트 공중합 반응 조건을 나타내었다.

반응 후 생성물을 상온으로 냉각하여 여과하고 벤젠과 메탄올 및 증류수로 세척한 후, 50 °C에서 24시간 이상 건조하였다. 합성한 공중합체의 그라프트율 (degree of graft)을 (1) 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Degree of Graft (\%)} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_0 와 W_g 는 각각 그라프트 반응 전 후의 시료의 무게를 나타낸다.

아민화 음이온 교환섬유의 합성.¹⁹ HPP-g-GMA 공중합체 일정량에 벤젠 150 mL를 넣고 2시간 동안

40~45 °C를 유지하며 팽윤시켰다. 여기에 요오드화 나트륨 10 g과 트리메틸아민 200 mL를 넣고 24시간 동안 반응시켰다. 그리고 벤젠, 10 wt% 염산 용액 및 증류수로 세척한 후 70~80 °C에서 24시간 이상 건조하였다. 합성한 아민화 HPP-g-GMA 음이온 교환수지의 아민화율을 CE Instrument사(model : EA 1110)의 CHN 원소분석기를 이용하여 원소분석을 하였으며, 이를 토대로 이온교환체의 아민화율을 계산하였다.

팽윤율 및 이온교환 용량의 측정.^{20,21} 합성한 아민화 HPP-g-GMA 이온교환체를 정량하여 각각의 용매에 24시간 동안 담가 팽윤 상태에서 여과한 후, 무게를 측정하여 함수율(water uptake)을 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_w - W_g}{W_g} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_g 와 W_w 는 각각 팽윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

한편 합성한 아민화 HPP-g-GMA 음이온교환체의 이온교환 용량을 측정하기 위하여 시료 일정량을 10% 수산화나트륨 수용액으로 충분히 세척하여 OH-form으로 치환시킨 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고 70 °C에서 건조하였다. 건조된 수지 일정량을 정확히 평량한 후 0.1 N 염산 용액 50 mL를 가한 다음 24시간 동안 교반시킨 후, 상등액 20 mL를 분취하여 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 적정하였다. 이온교환 용량을 다음의 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{(50 \times C_{\text{HCl}}) - 20(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})}{\text{수지무게} \times \% \text{건조무게}/100} \quad (3)$$

여기서 C_{HCl} 는 염산용액의 노르말 농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 수산화나트륨의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨의 mL수이다.

분석. 그라프트 반응 및 관능화 반응을 통하여 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 4000~400 cm^{-1} 에서 주사회수를 32로 하고, resolution은 4 cm^{-1} 로 하여 분석하였다. 모든 시료는 KBr pellet

법으로 시료/KBr=1/200의 비율로 혼합하여 사용하였다.

반응에 따른 시료의 표면적, 기공도의 변화를 관찰하기 위하여 Coulter(U.S.A.)사의 Omnisorp BET 측정장치를 이용하여 77 K에서 질소가스를 이용하여 BET 비표면적, 공극 부피(pore volume) 그리고 평균 공극 반경(average pore diameter)을 측정하였다.

또한 반응에 따른 morphology 변화를 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인 뒤 ion sputter 내에서 ion current 5 mA로 gold coating한 후 JEOL사의 JSM-840A model 주사전자현미경으로 5000배의 배율에서 시료의 표면을 관찰하였다.

결과 및 고찰

그래프트 공중합. E-beam 전조사 법을 이용하여 공중합체 합성시 용매, GMA 농도, Mohr's salt 및 황산 농도 변화에 따른 HPP-g-GMA 공중합체의 그래프트율을 변화를 관찰하였는데 그 결과가 Figure 1~3에 나타나 있다.

Figure 1은 GMA 단량체 농도의 변화에 따른 HPP-g-GMA 공중합체의 그래프트율의 변화를 나타낸 것이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 공중합체의 그래프트율은 GMA의 농도가 증가함에 따라 1.46 M까지 증가하였으며, 그 이후에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 GMA 농도가 1.46 M까지 증가하는 이유는 반응시 GMA가 hollow PP 내부로 확산이 용이해지기 때문이며 그 이후에 다시 그래

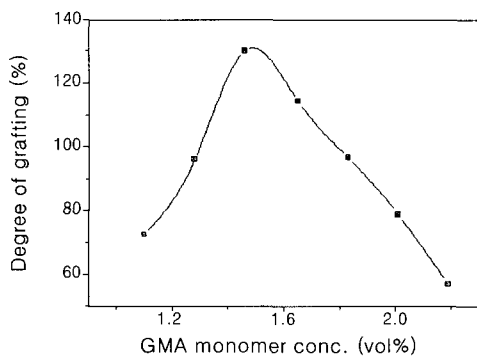


Figure 1. Relationship between degree of grafting of HPP-g-GMA copolymer and GMA monomer.

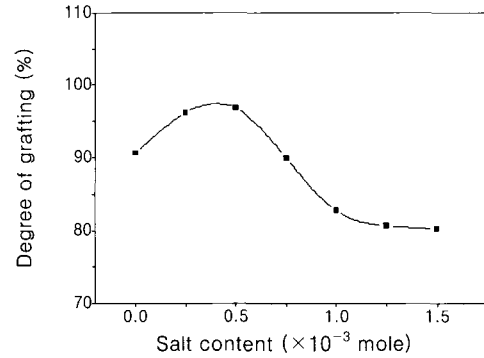


Figure 2. Relationship between degree of grafting of HPP-g-GMA copolymer and Mohr's salt contents.

프트율이 감소하는 이유는 반응성이 큰 GMA 단량체 끼리의 반응에 의해 단일중합체의 생성이 증가하기 때문으로 사료되었다.

Figure 2는 Mohr's salt의 첨가량에 따른 HPP-g-GMA 공중합체의 그래프트율의 변화를 나타낸 것이다. Figure 2에서 보는바와 같이, HPP-g-GMA 공중합체의 그래프트율은 Mohr's salt 첨가량 0.5×10^{-3} mole까지는 증가하였으나 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 염의 첨가에 따라 그래프트율이 증가하는 이유는 Mohr's salt의 생성 전자가 GMA 단량체의 라디칼 상호 반응을 저하시켜 단일중합체의 생성 억제에 효과적으로 이루어지기 때문으로 사료되었다. 또한 Mohr's salt의 첨가량이 0.5×10^{-3} mole 이상에서는 hollow PP 섬유에 대한 GMA 단량체의 반응이 억제되어 반응에 대한 전체적 억제제로 작용한 것으로 사료되었다. 따라서 기체의 형태와 그래프트율을 고려할 때 Mohr's salt의 첨가량은 0.5×10^{-3} mole이 최적임을 확인하였다. 또한 염을 첨가하지 않은 경우 그래프트율은 90.6%로 나타났으며, 최적 조건인 0.5×10^{-3} mole과 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 공중합체 표면 및 내부에서 입상의 단일중합체가 형성되는 것을 관찰하였으며 이에 Mohr's salt 첨가시 반응성 및 단일중합체의 생성 억제 효과가 나타나는 것을 확인하였다.

Figure 3은 황산의 첨가에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 황산 첨가량이 증가함에 따라 공중합체의 그래프트율은 증가하였으며, 황산 첨가량 0.2 M에서 그래프트율

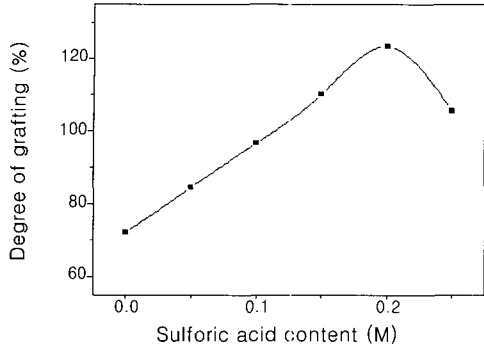


Figure 3. Effect of sulfuric acid concentration on the degree of grafting of HPP-*g*-GMA copolymer.

은 120%로 최대를 나타내었으며 그 이상에서는 그라프트율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 산의 첨가에 따라 그라프트율이 증가하는 것은 황산이 첨가될 경우 수소 이온의 농도가 증가하여 반응 속도가 빠르기 때문이며, 산의 농도가 0.2 M 이상에서는 반응 속도가 가속되어 단일중합체의 생성량이 증가되어 그라프트율이 감소되기 때문으로 사료되었다. 그러나 그라프트율 100% 이상에서 단량체의 기재 내부로의 확산 및 팽윤으로 인한 기재의 과열 및 기재 형태가 변형되어지는 것을 고려할 때, 그라프트율은 97%, 황산 농도는 0.1 M이 최적임을 확인하였다.

아민화 음이온 교환성유의 합성. HPP-*g*-GMA 공중합체를 Figure 4의 반응경로를 통하여 아민화하고 그라프트율과의 관계에 대한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 아민화율은 그라프트율이 증가함에 따라 증가하였으며, 그라프트율이 100%일 때 아민화율은 37.4%로 최대를 나타내었다. 이는 그라프트율이 증가함에 따라 공중합체 내에 존재하는 반응 활성점인 에폭시기의 존재가 많아 반응성이 커져 아민화율이 증가하는 것으로 사료되었다. 반면 그 이상의 그라프트율에서 합성한 공중합체의 아민화율은 감소하였는데 이는 공중합체에 존재하는 입상의 단일중합체에 의한 반응 저하와 반응시 3급 아민과 에폭시기 사이의 반응시 존재하는 입체장애 현상에 의하여 아민화율이 감소하는 것으로 사료되었다.

구조 확인. Figure 6은 E-beam 전조사시킨 hollow PP 섬유에 대한 에폭시기의 그라프트 반응 및 관능

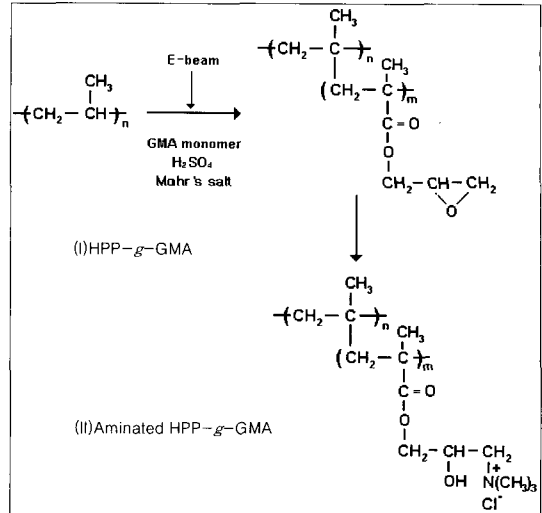


Figure 4. Synthetic scheme of aminated HPP-*g*-GMA ion-exchanger.

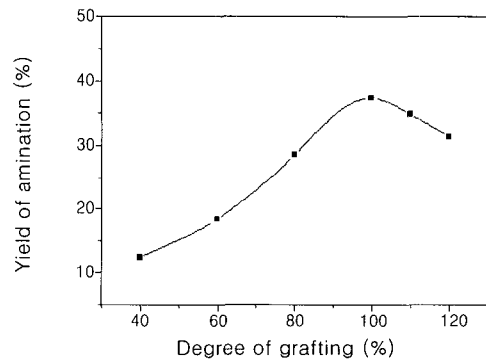


Figure 5. Relationship between yield of amination for HPP-*g*-GMA copolymer and degree of grafting.

화 반응 전후의 기재 및 공중합체의 구조 변화를 확인하기 위하여 관찰한 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이다.

Figure 6 (a)는 기재 hollow PP의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 6 (a)에서 보는 바와 같이 3100~2872 cm^{-1} 에서 C-H에 의한 신축진동 피크, 1435 cm^{-1} 에서 CH_2 의 rocking deformation, hollow PP 섬유의 결정성 피크가 1383 cm^{-1} 에서 나타나고 있는 것으로 보아 PP의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 6(b)는 HPP-*g*-GMA 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 6 (b)에서 보는 바와 같이 (a)에서 나타나지 않던 에폭시 특성피크가 1820 cm^{-1}

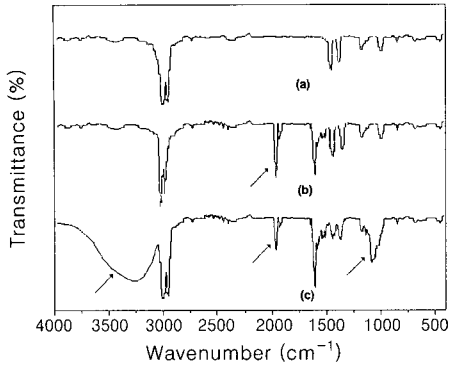


Figure 6. FT-IR spectra of HPP-g-GMA ion-exchangers. (a) hollow PP trunk polymer, (b) hollow PP-g-GMA, and (c) hollow APP-g-GMA.

에서 나타나고, 방향족 C=C 결합피크가 1650~1450 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 HPP-g-GMA 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 6 (c)는 아민화 반응을 시킨 후 도입된 아민기를 확인하기 위하여 측정된 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 6 (c)에서 보는 바와 같이 아민화 반응이 진행됨에 따라 HPP-g-GMA 공중합체에서 나타나지 않던 3450 cm⁻¹ 부근의 -OH 피크와 -C=N 특성 피크가 1120 cm⁻¹ 부근에서 나타나고, 또한 (b)에서 관찰되었던 에폭시 특성피크의 강도가 현저히 감소하는 것으로 보아 아민화 HPP-g-GMA가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

팽윤율 및 이온교환용량. Table 2는 합성한 아민화 HPP-g-GMA 이온교환체의 아민화율에 따른 각각의 시료 및 각 용매에 대한 팽윤 특성 및 이온교환용량을 관찰한 결과이다. Table 2에서 보는 바와 같이 팽윤율은 아민화율이 증가함에 따라 증가하였는데 이는 아민화율이 증가함에 따라 친수화도가 높아져 수분의 흡수율이 높아지기 때문으로 사료되었다. 한편, Table 2에서 용매의 종류를 변화시켜 팽윤율의 변화를 관찰한 결과 H₂O₂를 사용한 경우 팽윤율이 가장 높게 나타났으며 극성 용매를 사용한 경우 팽윤율이 높게 나타났는데, 이는 극성이 증가함에 따라 쌍극자 모멘트가 커져 관능기인 아민기 사이에 작용하는 정전기적 인력이 크게 작용하기 때문인 것으로 사료되었다.²²

한편 아민화율에 따른 이온교환용량의 변화를 관찰

Table 2. Swelling Ratio and Ion Exchange Capacity of Aminated Hollow PP-g-GMA

yield of amination (%)	swelling ratio		ion exchange capacity		
	S.R. (g/g)	solvent	S.R. (g/g)	yield of amination (%)	IEC (meq/g)
12	3.21	methanol	4.12	12	0.65
18	3.67	ethanol	4.48	18	1.32
28	4.01	propanol	4.52	28	2.48
31	4.44	distilled water	5.01	31	2.96
37	5.01	H ₂ O ₂	5.32	37	3.78

Temperature : 25 °C.

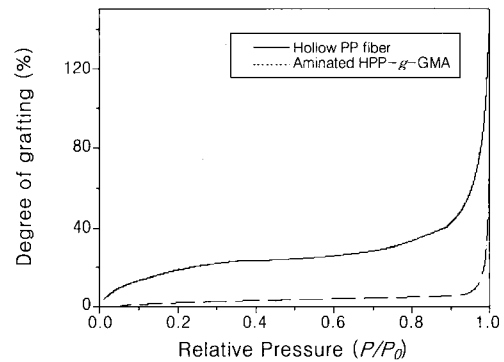
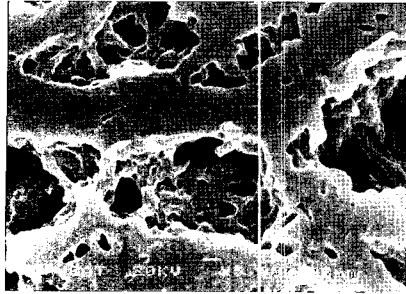


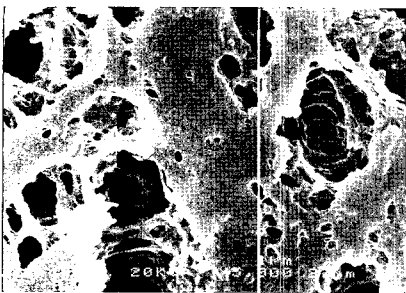
Figure 7. Relationship between relative pressure and volume adsorbed by N₂ gas.

하였는데 Table 2에서 보는 바와 같이 아민화율이 증가할수록 이온교환용량은 증가하였으며, 아민화율이 37%에서 이온교환용량 3.78 meq/g으로 최대를 나타내었다. 이렇게 아민화율이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하는 이유는 흡착 활성점의 증가와 용매의 내부 확산속도가 증가하여 용질의 흡착 활성점과의 접촉이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 본 실험에서 합성한 섬유이온교환체의 이온교환용량이 3.78 meq/g으로 나타났으며 이는 다른 상용 이온교환체와 비교시 매우 우수한 흡착능을 지닌 것으로 사료되었다.

BET 분석. Figure 7은 순수 hollow PP 섬유와 아민화 HPP-g-GMA에 대한 BET 분석 결과이다. Figure 7의 data를 미분하면 기공 분포도를 얻을 수 있으며, 그 결과 hollow PP 섬유는 주로 미세 기공이 발달한 구조이며 비표면적 77.99 m²/g, 평균 기공 크기 23 Å를 나타내었다. 한편 아민화 HPP-g-



(a) Hollow PP



(b) Aminated HPP-g-GMA

Figure 8. SEM photographs of Hollow PP fibrous ion-exchanger.

GMA 이온교환체의 경우 비표면적 $54.83 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 기공 크기 26 \AA 로 hollow PP보다 비표면적은 감소하였으며 평균 기공 크기는 증가하는 경향을 나타내었다. 이렇게 비표면적이 감소하는 것은 반응이 진행됨에 따라 GMA 단량체가 그래프트되어 이들 관능기간의 분자간 인력에 의해 부피가 감소하여 비표면적이 작아지는 것으로 사료되며, 평균 기공 크기가 약간 증가하는 것은 반응시 사용한 용매에 의한 팽윤으로 기공의 확장이 이루어지기 때문으로 사료되었다. 이러한 결과로부터 urokinase의 분자 크기를 고려할 때 본 연구에서 합성한 아민화 HPP-g-GMA는 urokinase 분리에 적합한 소재로 판단되었다.

SEM 분석. Figure 8은 hollow PP, 아민화 HPP-g-GMA의 morphology 변화를 관찰하기 위해 표면을 SEM 분석한 대표적인 결과이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 그래프트 반응과 관능화 반응이 진행됨에 따라 섬유의 굵기가 굵어져 기공의 확장이 이루어졌으나 기공의 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 따라서 본 연구에서 그래프트 반응과 관능화 반응을 통하여

합성한 아민화 HPP-g-GMA는 urokinase 흡착·분리를 위한 막으로 제작이 가능하다고 사료되었다.

결 론

Hollow PP 섬유를 E-beam 전조사법을 이용하여 아민화 HPP-g-GMA 섬유상 이온교환체를 합성하고 이들의 기본 물성을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 그래프트율은 GMA 단량체 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 GMA 단량체 농도가 20%에서 그래프트율이 130%로 최대를 나타내었으나, 단일중합체의 형성과 팽창현상을 고려할 때 단량체 농도 25%에서 그래프트율 100%가 최적임을 확인하였다. 또한 Mohr's salt와 황산의 첨가량은 각각 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mole}$ 0.1 M이 최적임을 확인하였다.

2. 아민화율은 그래프트율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 그래프트율이 100%일 때 37.4%로 최대값을 나타내었다.

3. 아민화 HPP-g-GMA 이온교환체의 함수율은 아민화율의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 아민화율 37.4%에서 5.01 g/g 으로 최대를 나타내었다. 아민화 HPP-g-GMA 섬유이온교환체의 이온교환용량은 약 3.78 meq/g 으로써 흡착 성능이 매우 우수한 것임을 확인하였다.

4. BET 분석 결과, 평균 기공 크기 및 비표면적은 각각 26 \AA , $54.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 순수 hollow PP보다 비표면적은 감소하였고 평균 기공 크기는 증가하였다.

5. SEM 관찰 결과 반응이 진행됨에 따라 공극의 크기는 약간 증가하였으나 반응 전·후 큰 변화는 관찰할 수 없었으며 이로부터 본 연구에서 합성한 섬유이온교환체가 음이온 흡착·분리에 적합한 소재이며, urokinase 분리 소재로써 활용가능성이 큰 소재라고 사료되었다.

참 고 문 헌

1. S. Sherry, "Fibrinolysis, Thrombosis, and Hemostasis", p. 31, Philadelphia, London, 1992.
2. H. R. Lijnen and D. Collen, *Tromb. Haemost.*, **66**, 88 (1991).
3. K. H. Chung, M. W. Sunwoo, H. S. Woo, and S. B.

- Baik, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **5**, 183 (1990).
4. J. R. B. Williams, *Brit. J. Exp. Pathol.*, **32**, 530 (1951).
 5. O. K. Albrechtsen, *Acta Physiol. Scand.*, **39**, 284 (1957).
 6. O. K. Albrechtsen, *Brit. J. Haematol.*, **3**, 284 (1957).
 7. G. H. Barlow and L. Lazer, *Thromb. Res.*, **1**, 201 (1973).
 8. T. C. Wun, L. Ossowski, and E. Reich, *J. Biol. Chem.*, **257**, 7262 (1982).
 9. W. E. Holmes, D. Pennica, M. Blaber, M. W. Rey, W. A. Guenzler, G. J. Stettens, and H. L. Heyneker, *Biol. Technol.*, **3**, 923 (1985).
 10. A. D. Fletcher, N. Alkjaersig, S. Sherry, E. Genton, J. Hirsh, and F. Bachmann, *J. Lab. Clin. Med.*, **64**, 713 (1965).
 11. P. G. Zaworski and G. S. Gill, *Anal. Biochem.*, **173**, 440 (1988).
 12. E. Bittencourt, V. Stannett, J. L. Williams, and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 879 (1981).
 13. E. A. Hegazy, N. B. El-Asy, A. M. Dessouki, and M. M. Shaker, *Rad. Phys. Chem.*, **33**, 13 (1989).
 14. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
 15. Y. C. Nho, J. S. Park, and J. H. Jin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 946 (1996).
 16. M. Kim and K. Saito, *Rad. Phys. Chem.*, **57**, 167 (2000).
 17. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **22**, 47 (1998).
 18. N. Kabay, A. Katakai, and T. Sugo, *Rad. Phys. Chem.*, **46**, 833 (1995).
 19. T. S. Hwang, J. H. Hyok, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 4 (2001).
 20. M. B. S. Osman, E. A. Hegazy, A. E. B. Mostafa, and A. M. Maksoud, *Polym. Int.*, **36**, 47 (1995).
 21. H. M. Anasthas and V. G. caikar, *React. Funct. Polym.*, **27**, 23 (2001).
 22. Friedrich Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.