

구리 암모니아 셀룰로오스 중공사 막에 대한 연구 II. 중공사 막의 물성

최은철 · 김권일 · 김성철 · 김은영*

한국과학기술원 화학공학과

*한국과학기술원 화공 · 고분자연 연구부

(1983년 5월 23일 접수, 1983년 9월 5일 심사완료)

요약 : 진습식 방사법을 이용하여 구리 암모니아 셀룰로오스 용액으로부터 투석용 중공사 막을 제조하였다. 방사조건 중 내부 용고액의 농도, 외부 용고액의 농도, 용고조 온도, 공기 건조 시간, 연신배율, 그리고 열처리 온도의 중공사막의 물성에 대한 영향을 조사하였다.

1. 서 론

인공투석막에 대한 연구는 1912년, J. J. Abel 등이 니트로셀룰로오스를 투석막으로 사용함으로써 시작되었다¹. 이후 30년간 니트로셀룰로오스를 이용한 투석법에 관한 수 많은 연구가 있었으나 실용의 단계에 이르지 못하는 못하였다. 1938년, Thalhimer에 의해 셀로판 투석막이 고안되어², 1944년 W.J. Kolff가 표면적이 $20,000\text{cm}^2$ 인 셀로판 튜브로써 최초의 임상실험에 성공하였다. 1956년 Kolff³는 한번 사용하고 버리는 소형의 disposal twin coil kidney를 개발하였고 1960년 Kiil⁴이 평판형을 개조해서 만든 적층형과 함께 널리 보급되었다. 적층형은 조립이 비교적 용이하고 twin coil kidney에서 문제가 되는 압력손실이 작다. 1965년 Cordis-Dow에서 중공사형 투석기를 개발하여 투석기의 소형화에 획기적인 성공을 이룩했는데 Dow에서 만든 투석기는 내경 $200\mu\text{m}$, 외경 $230\mu\text{m}$ 유효길이 16cm 인 중공사를 13,500가닥 묶어 그 유효막면적이 1.3m^2 이었다. Dow에서는 셀룰로오스-디아세테이트에 가소제를 첨가하여 용융 방사한 후 탈조산하여 셀룰로오스를 재생시키는 공정을 택하였다⁵.

인공투석막의 재료는 1965년 이전에는 주로 셀로판이 사용되었다. 셀로판의 세공은 평균 $30\text{\AA}$ 으로 혈액의 단백질은 통과하지 않지만, 비스코스의 유황함유물이 막에 남아 인체에 해로울 가능성이 있으며 요소와 크레아티닌의 투석효과가 좋지 못하다. 이런 점에서 cuprophane이 셀로판을 대체하게 되었다. 구리 암모니아 셀룰로오스 (cuprophane) 중공사 막에 대한 연구는 1971년 Ashai Chemical에서 시작되어 1975년 최츠의 인공신장기용 중공사 막이 생산되었으며, 이듬해 Enka-Glanzstoff 사에서도 생산되었다⁶. 인공투석막의 형태는 적층형, 코일형, 중공사형이 있는데 중공사형이 단위부피당 유효면적이 크고 막을 지탱하는 부대장치가 필요없으며 투석조작시 문제가 되는 농도분극현상이 적다는 점에서 가장 널리 사용되고 있다.

본 연구의 목적은 구리 암모니아 셀룰로오스 중공사 막의 제조와 그 제조공정에 따른 중공사 막의 구조와 물성을 조사하는 것이다. 이미 前報⁷에서 중공사의 방사에 대해서는 언급했으며 여기서는 제조공정조건에 따른 물성의 변화를 발표하고자 한다.

2. 실험

2-1. 재료

중공사의 밀봉제는 한외여과 실험에는 에폭시를 투석실험에는 파라핀을 사용하였다. 각 실험의 용질은 Urea(Kanto Chemical) PEG300 (Polyscience, Inc)와 Wako Pure Chemical의 PEG1,000, PEG4,000, PEG20,000을 사용하였다.

2-2. 한외 여과 시험

장치 및 시험도물 제작방법은 前報⁶와 같다. 조작압력은 4atm으로 했으며 상온에서 시험했다. 급송액의 농도는 5%로 했으며 시험이 시작된 뒤 정상상태에 도달하기 위해 2시간 후부터 3시간 동안 투과된 용액을 mass cylinder에 받았다. 투과수 내의 용질농도는 Baush & Lomb의 refractometer로 굴절율을 측정하여 계산하였다.

용질 배제율은 다음의 式을 사용해서 계산하였다.

$$\text{용질 배제율}(\%) = \frac{\text{급송액 농도}(\%) - \text{투과수 농도}(\%)}{\text{급송액 농도}(\%)} \times 100$$

2-3. 투석 시험

투석 시험할 때의 급송액의 농도는 1,000ppm으로 하였고 투석액은 증류수를 사용했으며 급송액은 환류시킨 반면 투석액은 환류시키지 않았다. 급송액의 유량은 0.714~1.987 ml/min로 변화시켰다. 20분마다 급송액의 농도를 TOC(Total Organic Carbon) meter를 써서 측정하여, 물질수지식에 얻은 다음과 같은 식에서 permeability를 구하였다.

$$\frac{V_D \cdot V_B}{A(V_D + V_B)} \ln \frac{V_D(C_{BO} - C_{DO})}{(V_D + V_B)C_B - m} = P_0 \cdot t \quad (1)$$

여기서, A =물질전달 유효면적, V_B =급송액의 부피, V_D =투석액의 부피, C_{BO} =급송액의 초기농도, C_{DO} =투석액의 초기농도, C_B =급송액의 농도, $m = V_B \cdot C_B$, P_0 =permeability, t =시간이다.

2-4. 팽윤비

前報⁶와 같은 방법으로 측정하였다.

2-5. 인장시험

Instron tensile tester (Model 1127)을 사용했다. Cross head speed는 50mm/min로 했으며 시

료의 길이는 5cm로 하였다.

2-6. 내경, 외경의 측정

광학현미경으로 사진을 찍어 자로재어 측정하였다.

2-7. 배향도 측정

Dichrometer (Tokyo Electrics, Model MF-85 L)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 한외 여과 시험

응고액의 황산농도가 증가하거나 응고조의 온도가 상승하면, 중공사의 응고속도가 증가하여 세공이 커진다⁸. 이것은 前報⁷의 전자현미경에서 관찰된 바있다. 이 이유로 인해 황산 농도가 증가하면 용액투과성은 증가한 반면 PEG 20,000의 배제율은 감소되었으며(Fig. 1) 응고온도의 효과도 같은 경향을 나타내었다(Fig. 2). Fig. 3에서 공기 건조시간이 길면 배제율이 급격히 증가하는 것은 막의 최외부에 생긴 skin layer⁷가 막의 전달능력에 크게 영향을 주는 것을 나타낸다. 공기 건조시간이 길면 배제율은 좋으나 용액 투과성이 지나치게 낮으므로 0.5~1sec가 적당하다고 생각된다. 열처리를 하게되면 수축에 의해 pore의 크기가 줄어들어⁷, 용액 투과성은 감소한 반면 용질 배제율은 증가되었다(Fig. 4). 한편 열처리로 인해서 중공사는 그 물성이 안정되는데, 이 효과를 Fig. 5에 나타내었다. 안정성을 고려할 때 열처리 온도가 높을 수록 좋지만 이 때 투과성이 크게 감소하므로 65°C 전후가 합리적이라 생각된다.

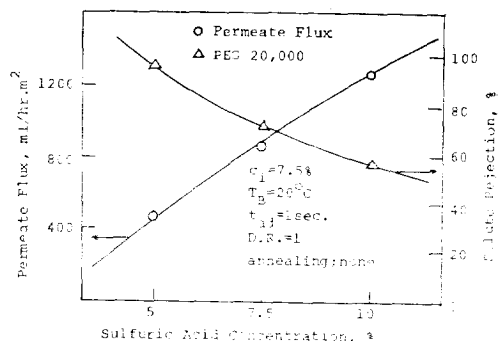


Fig. 1. Effect of coagulation bath concentration on permeate flux & solute rejection.

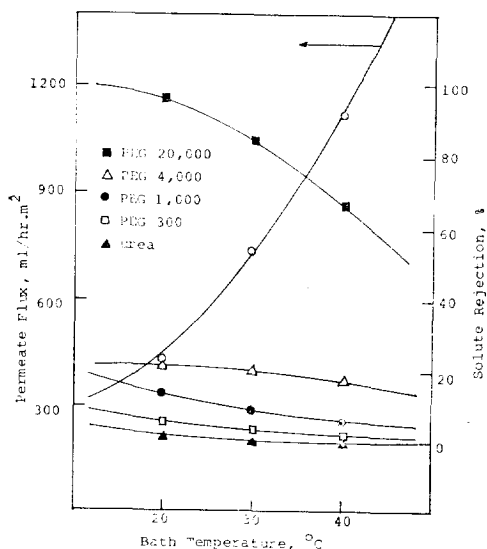


Fig. 2. Effect of coagulation bath temperature on permeate flux & solute rejection. ($C_i=7.5\%$, $C_B=5\%$, $t_{ad}=1\text{sec}$, D.R.=1, annealing; none)

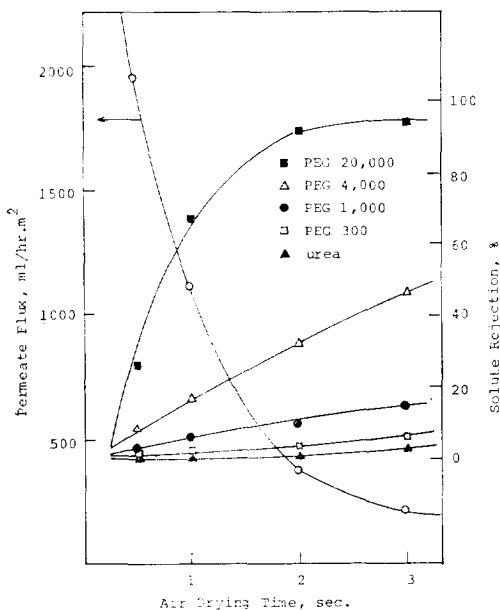


Fig. 3. Effect of air drying time on permeate flux & solute rejection. ($C_i=7.5\%$, $C_B=5\%$, $T_B=40^\circ\text{C}$, D.R.=1, annealing; none)

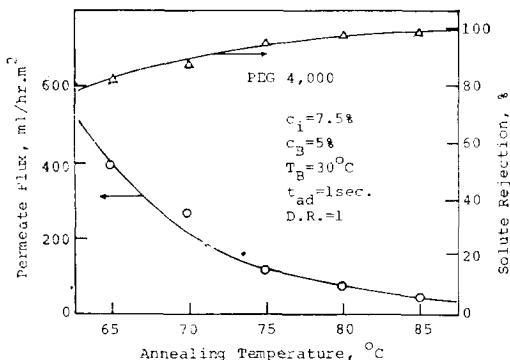


Fig. 4. Effect of annealing temperature on permeate flux & solute rejection.

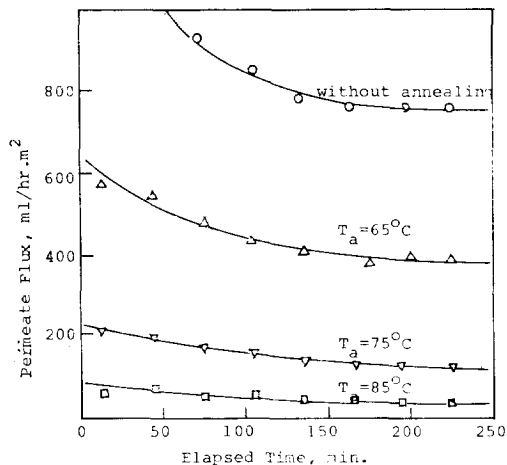


Fig. 5. Effect of annealing temperature on the membrane stability. ($C_i=7.5\%$, $C_B=5\%$, $T_B=30^\circ\text{C}$, $t_{ad}=1\text{sec}$, D.R.=1)

3-2. 투석 시험

식(1)에서 좌변을 시간에 대해 plot 하면 그 기울기가 permeability이다. Fig. 6에서 급층액의 유량이 증가하면 막의 permeability는 증가했는데, urea의 경우,

$$\text{overall membrane resistance} = (\text{flow rate})^{-0.568}$$

여기서 overall membrane resistance = $1/\text{permeability}$.

의 식을 얻을 수 있었다. 한편 유량이 1.987ml/min일 때 증공사 막의 urea, PEG 300, PEG 1,000에 대한 permeability는 각각 $6.02 \times 10^{-2} \text{cm/min}$, $1.05 \times 10^{-2} \text{cm/min}$, $0.20 \times 10^{-2} \text{cm/min}$ 으로서 막의 총괄 저항과 분자량의 대수치는 선형적인 관계가 나왔다(Fig. 7).

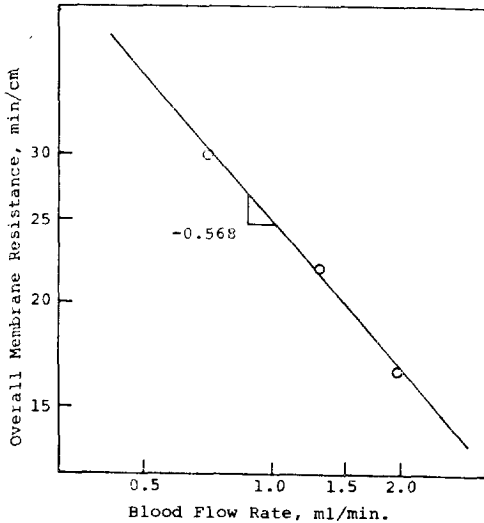


Fig. 6. Effect of blood flow rate on overall membrane resistance; log-log coordination.

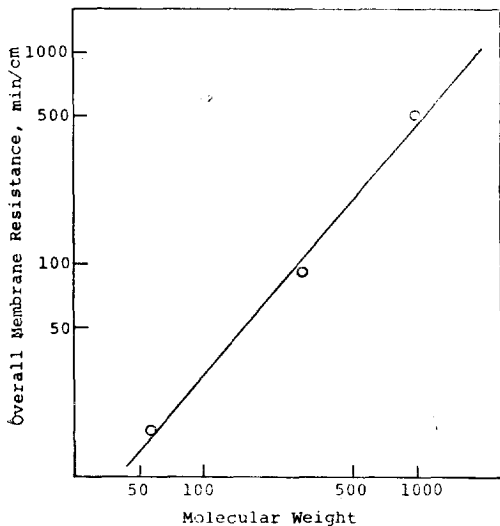


Fig. 7. Effect of molecular weight on overall membrane resistance; log-log coordination.

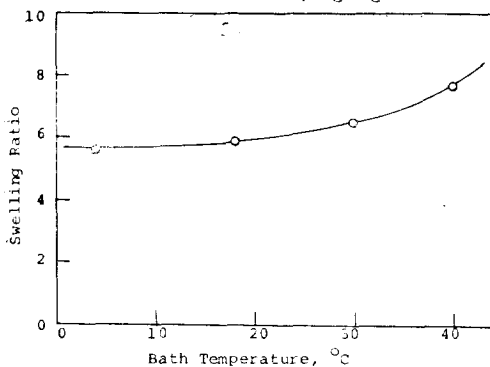


Fig. 8. Effect of coagulation bath temperature on swelling ratio.

3-3. 팽윤비

응고 온도가 증가할 수록 팽윤비가 증가되었다(Fig. 8). 이 현상도 전자 현미경 관찰⁷에서 확인된 바와 같이 pore 부분이 증가되었기 때문이다.

3-4. 인장 시험

응고 온도가 증가하면 pore부분의 증가로 막의 기계적 성질은 감소되었다(Fig. 9). 공기 건조 시간동안 방사가 수직으로 행해지므로 약간의 연신효과가 일어나고, 또 이동안 skin layer가 형성되어 기계적 성질이 증가되었다(Fig. 10). 여기서 공기 건조 시간이 큰 부분에서 modulus가 감소하는 것은 내부응고액과의 응고조건 차이로 인해 중공사의 단면이 두개의 layer로 분리되기 때문이다. 권취 속도가 빠르면 권취방향으로 분자 배향이 생겨 기계적 성질이 향상되는데 배율이 1.9 이상에서는 이미 응고한 부분에 연신력이 크

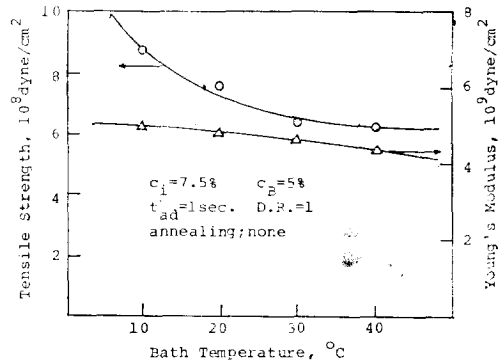


Fig. 9. Effect of coagulation bath temperature on ultimate tensile strength & Young's modulus.

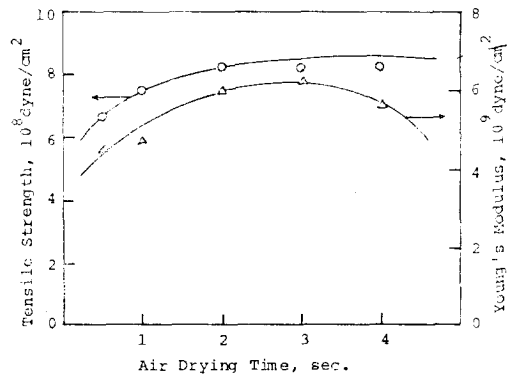


Fig. 10. Effect of air drying time on ultimate tensile strength & Young's modulus.

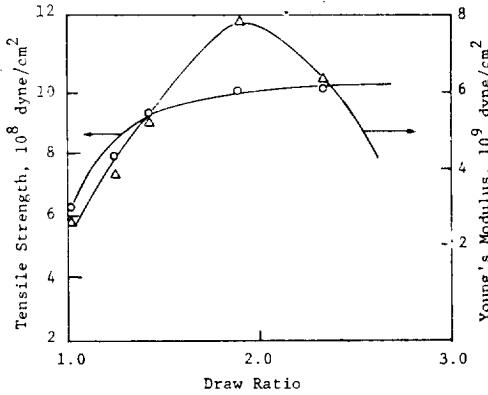


Fig. 11. Effect of draw ratio on ultimate tensile strength & Young's modulus.

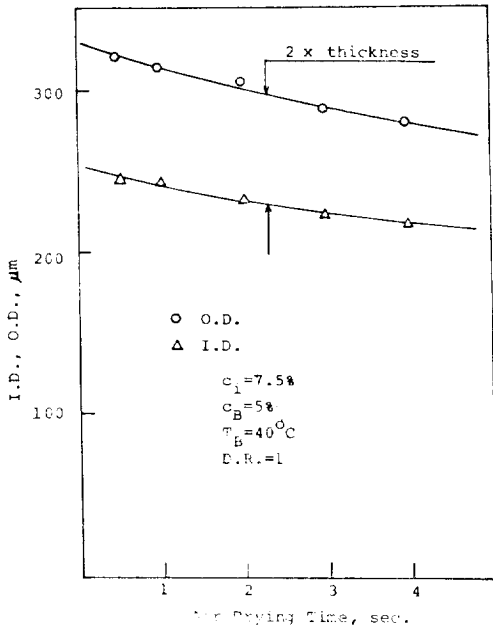


Fig. 12. Effect of air drying time on hollow fiber geometry.

게 작용되어 crack이 생기므로 modulus가 감소하게 된다(Fig. 11).

3-5. 내경과 외경

앞서 언급한 것과 같이 공기 건조 시간동안 약간의 연신효과가 일어나 내경과 두께가 약간 감소되었다(Fig. 12). 권취 속도에 의한 효과는 前報⁷⁾에 언급한 바 있다.

3-6. 배향도

중공사를 연신하게 되면 연신방향으로 셀룰로오스 분자쇄의 배향이 생겨 배향도가 증가한다. 분자배향의 정도는 연신축과 평행한 방향의 굴

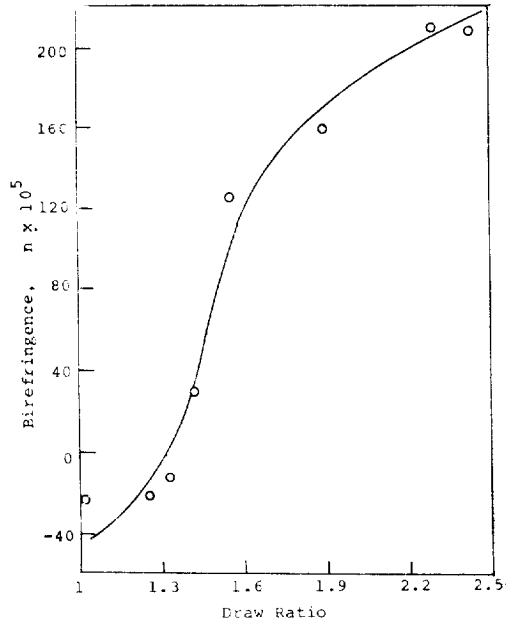


Fig. 13. Effect of draw ratio on the degree of orientation.

절율과 수직인 방향의 굴절율의 차이(Δn)를 dichrometer로 측정하여 표시하였으며 그 결과는 Fig. 13과 같다. 연신배율이 작을 때에는 권취하는 힘보다 내부 응고액의 압력이 커서 내부 응고액의 팽창으로 인해 연신축과 수직인 방향으로 분자배향이 일어나는데 이것이 Fig. 13에서 음수의 Δn 으로 나타난다.

인 용 문 헌

1. B. H. Barbour, in "Biomedical Polymers," A. Rembaum & M. Shen (ed.), Marcel Dekker(1971).
2. 稻生紇政, 小池正, "人工臓器", Corona社, 東京(1969).
3. B. Watshinger, W. J. Kolff, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, **1**, 37(1955).
4. F. Kiil, *Acta Chir. Scand.*, **Suppl. 253**, 142(1960).
5. B. J. Lipps, et al., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, **13**, 200(1967).
6. 今西幸男, 樓井靖久, 妹尾學, 竹本喜一, "醫用材料と生體", 講談社, 東京(1982).

구리 암모니아 셀룰로오스 중공사 막에 대한 연구 Ⅱ. 중공사 막의 물성

7. K.I. Kim, E.C. Choi and S.C. Kim, *Polymer (Korea)*, **6**, 171(1982).
8. M.H. Kim, Y.J. Lee and S.C. Kim, *Polymer (Korea)*, **7**, 252(1983)
9. R.E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membrane", McGraw-Hill, N.Y.(1971).

A Study on the Cuprammonium Cellulose Hollow Fiber Membranes. Ⅱ. Membrane Properties

Eun Chull Choi, Kwon Il Kim, Sung Chul Kim and Un Young Kim*

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul 131 Krea

**Chemical Engineering & Polymer Research Division, KAIST*

(Received May 23, 1983; Accepted September 5, 1983)

Abstract : Hollow fiber membranes for dialysis were manufactured by dry-wet spinning of cuprammonium cellulose solution. The effect of the internal coagulant concentration, the external coagulant concentration, the coagulation bath concentration, the coagulation bath temperature, the air drying time, the draw ratio, and the annealing temperature on the properties of the hollow fiber membranes were studied.