

인공신장용 Cellulose Acetate 중공사막의 제조

김 성 수 · 전 배 혁 · 김 재 진 · 김 은 영

한국과학기술원 화학공학부
(1985년 10월 22일 접수)

Preparation of Cellulose Acetate Hollow Fiber Membrane for Artificial Kidney

Sung Soo Kim, Bae-Hyeock Chun, Jae Jin Kim, and Un Young Kim

*Korea Advanced Institute of Science and Technology, Polymer Synthesis Lab.
P.O. Box 131, Dongdaemun, Seoul
(Received October 22, 1985)*

Abstract: Cellulose acetate hollow fiber membrane were prepared by melt spinning. Several kinds of cellulose acetate (CA) and polyethylene glycol (PEG) were used. The resultant fibers were of optimum size, i.e., 200 μm of I.D., and 40 μm of wall thickness, which are the same sizes as C-DAK 3500 of Cordis Dow Co.. As the ratio of PEG to CA and molecular weight of PEG increased, solute permeability and ultrafiltration rate also increased. When CA-398-30 cellulose acetate and PEG (#600) were mixed at 100 to 100 ratio, urea permeability was 2.69×10^{-2} cm/min and ultrafiltration rate was 3.40 ml/hr, m^2 . mmHg. Among the post-treatment steps, the first extraction of PEG in hot water bath had significant effects on the membrane performances and the degree of stretching was closely related to mechanical strength of hollow fiber and the membrane performances. The stepwise change of morphology of cross-section of hollow fiber was observed with the scanning electron microscope.

1. 서 론

투석막에 의한 혈액의 노폐물 제거는 1900년 대 초기부터 연구보고가 발표되기 시작하여 계속적인 연구와 노력으로 발전을 거듭해 왔다. 투석막의 형태로는 평판형이 가장 먼저 개발되었으며 1960년에는 Kill¹이 평판형의 내압성을 증가시키기 위한 적층형(spiral-wound)을 고안하

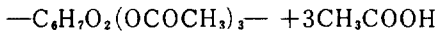
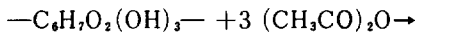
였고 1965년에는 Cordis Dow사에서 처음으로 중공사형 투석막의 제조에 성공하였다².

중공사는 원래 섬유공업분야에서 섬유의 bulk성을 높이고 중량을 가볍게하며 보온효과를 높이기 위해서 개발된 것인데 막으로서의 중공사는 우선 다루기 쉽고 내압성이 높으며 단위체적당 표면적이 크고, priming volume이 아주 작아서 투석기의 소형화에 기여하고 있다. 현재

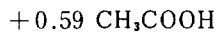
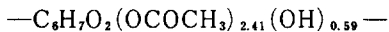
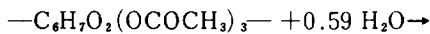
* 본 論文을 沈貞燮 教授 華甲記念 論文으로 증명합니다.

투석막의 재료로는 cuprophan이 주종을 이루며 재생 cellulose, cellulose acetate, polymethyl methacrylate, poly(ethylene-co-vinyl acetate), polyacrylonitrile 등도 있다³. cuprophan 중공사막은 습식방사로 제조되는데 극도로 얇은 막의 제조가 가능하고 화학적으로 순수하기 때문에 독성이 없으며, 한외여과성 및 노폐물 제거 효율이 높다는 장점을 가지고 있으나 방사공정이 복잡하고 구리암모늄 용액의 회수 및 폐수처리에 문제가 많아 생산규모가 커져야 한다¹. 이에 비하여 용융방사에 의한 제조는 공정이 간단하며 소규모의 시설로도 효율적인 생산이 가능하며 폐수처리 등의 문제가 전혀 없는 반면 균일한 막을 얻기가 다소 어렵다^{4,5}.

cellulose의 유기산 ester의 일종인 cellulose acetate는 cellulose유도체 중에서 가장 수요와 생산량이 크다. cellulose를 다음의 식과 같이 무수아세트산에서 황산 촉매로 아세틸화 시키는데, cellulose가 완전히 에스테르화 되면 tri-



acetate의 생성에 의해 반응이 완결된다. 용해성이 양호한 중간 치환도의 acetate를 얻기 위하여 triacetate의 일부를 균일하게 가수분해 시킨다. 보통 아세틸치환도 2.41인 cellulose acetate가 생성되는 반응은 아래와 같다⁶.



cellulose acetate는 일반적으로 고온에서 용융과 동시에 분해를 일으키거나 착색이 되므로 그대로는 가공이 안된다. 따라서 적당한 온도 범위에서 가공할 수 있도록 각종 용매 또는 가소제를 이용하여야 한다. 가소제로는 분자부피가 작고 증발잠열이 커서 상용성이 좋은 물질이 선택되어야 하며 cellulose acetate에 적당한 가소제에는 polyethylene glycol, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, triphenyl phosphate 등이 있다⁷. 이 중 polyethylene glycol은 알코올계통의 화합물로서 독성이 없을 뿐 아니라

물에 잘 용해되며 분자량도 다양하기 때문에 인공신장용 투석막의 제조에 가장 적합한 가소제로 평가되고 있다. 초기의 용융방사에 의한 cellulose acetate막은 용질투과능력이 좋지 않아 가수분해를 시킴으로써 성능을 개량시켰으나⁴ 생산원가 면에서 불리하여 현재는 가수분해 공정을 생략하면서도 탁월한 성능의 투석막이 개발되었다⁵.

본 연구에서는 cellulose acetate 중공사막을 제조하여 각 제조 조건에 따른 물질전달능력 및 기계적 강도, 막의 구조 등을 검토하고자 한다.

2. 실험

2-1. 중공사막의 제조

본 실험에 사용된 중공사막은 Fig. 1과 같은 절차를 거쳐 제조되었다. 미국의 Eastman-Kodak사의 CA 398-10(acetyl content=39.8%, ASTM viscosity=10sec)와, CA 398-30(acetyl content=39.8%, ASTM viscosity=30sec)의 2가지 cellulose acetate(CA)와 일본 Wako Chemical의 분자량 200, 400 및 600의 3가지 polyethylene glycol(PEG)이 사용되었다. 제조공정은 용융방사공정과 후처리 공정으로 나누어지며 용융방사공정은 공기 중에서 고화, 연신이 일어나도록 하는 전식공정과 뜨거운 물

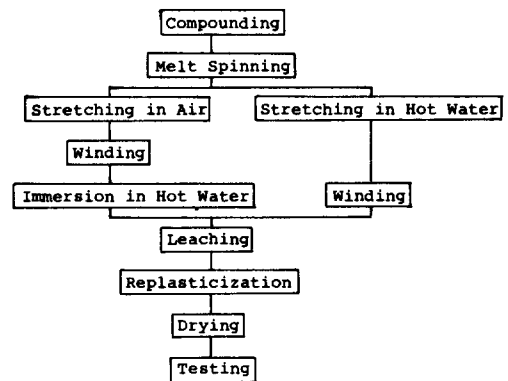


Fig. 1. Manufacturing procedure for CA HF membranes.

속에서 고화, 연신이 되는 습식공정의 2가지로 다시 나누어진다.

방사장치의 모식도는 Fig. 2와 같으며 사용된 nozzle는 tube-in-orifice 형태이며, 자세한 도면은 Fig. 3에 나타내었다. 압출온도는 원료의 조성에 따라 크게 차이가 나며 100°C~200°C의 범위에서 적절한 점도를 갖도록 조절해야 했다. die압력은 약 100기압 정도를 유지하여야 했으며 연신율은 20~100%에서 조절하였다.

후처리 공정 중 고온수조에서 PEG를 추출할 때 수온은 50°C~70°C가 적당하였으며 시간은 1분이내로 했다.

2-2 중공사막의 성능시험

제조된 중공사막은 paraffin으로 potting 하여

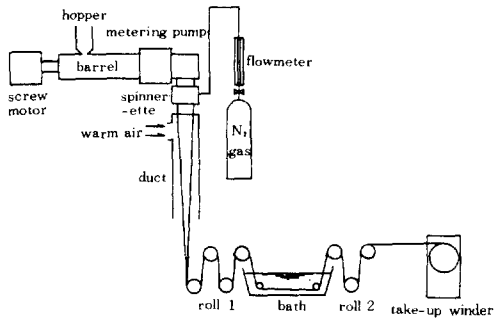


Fig. 2. Schematic diagram of melt spinning process.

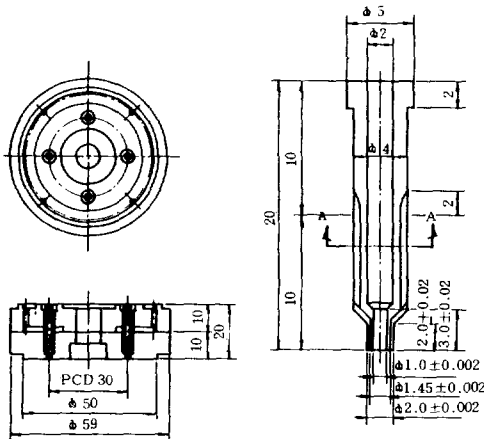


Fig. 3. Details of spinnerette.

test module을 만든 다음 leakage test를 거친 후 용질확산실험 및 한외여과속도 측정실험에 사용되었다. 용질의 확산투과도 P_0 는 아래 식과 같이 정의되며

$$P_0 = (Q/A) \cdot \ln(C_1/C_0) \dots\dots\dots(1)$$

- Q : 시험용액의 유량
- A : 유효막면적
- C_1 : 시험용액의 입구농도
- C_0 : 시험용액의 출구농도

Fig. 4와 같은 장치를 사용하여 C_1 와 C_0 를 측정함으로써 P_0 를 구하였다. Q/A 는 200ml/min·m²로 고정하였고 농도는 Waters사의 R 403 Differential Refractometer를 사용하여 연속적으로 측정하였다.

중공사막의 한외여과특성을 나타내는 척도로 중류수의 한외여과속도(UFR)를 측정하였는데 UFR은 다음과 같이 정의된다.

$$UFR = \frac{\Delta V}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta P}$$

- ΔV : 중류수 투과량
- Δt : 투과시간
- ΔP : 압력차

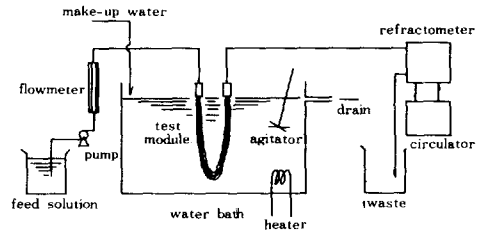


Fig. 4. Solute permeability testing apparatus.

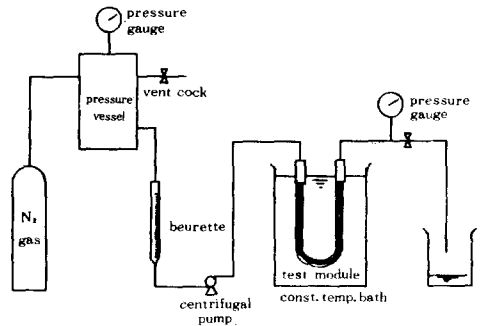


Fig. 5. UFR testing apparatus.

Fig. 5 와 같은 장치를 써서 일정시간 동안 한외 여과된 양을 beurette 의 눈금변화로 측정했으며 ΔP 는 0.2 기압이었다.

중공사막의 기계적 강도를 측정하기 위하여 Instron Model 4201을 사용하였고 cross head speed는 10mm/min, gauge length는 5 cm로 했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 성능변수

중공사막의 성능에 영향을 미치는 변수로는 CA와 PEG의 조성비를 우선 들 수 있다. Fig. 6 에 나타낸 바와 같이 CA에 대한 PEG의 비율이 증가할수록 요소의 투과도가 증가하는 경향을 보였는데 이는 후처리공정에서 제거되는 PEG의 상대적인 양이 늘어남에 따라 막의 porosity가 증가하기 때문이다. 참고로 현재 가장 널리 상용화된 독일 ENKA사의 Cuproph-an[®]막과 본 연구에서와 유사한 방법으로 제조된 Cordis Dow사의 C-DAK 3500막의 성능치

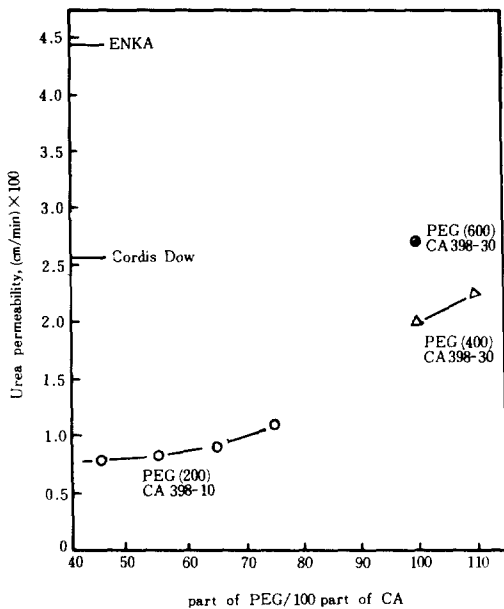


Fig. 6. Urea permeability vs. composition of CA and PEG.

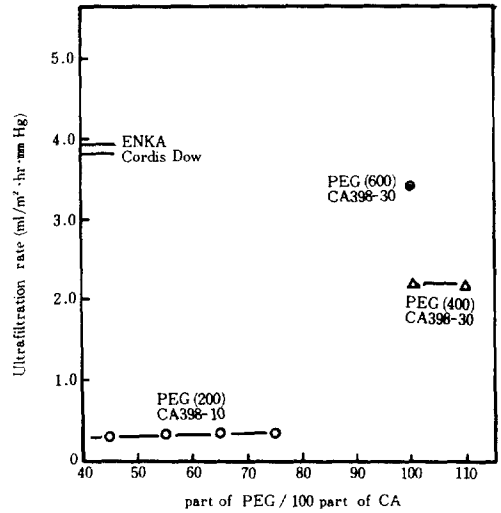


Fig. 7. Ultrafiltration rate vs. composition of CA and PEG.

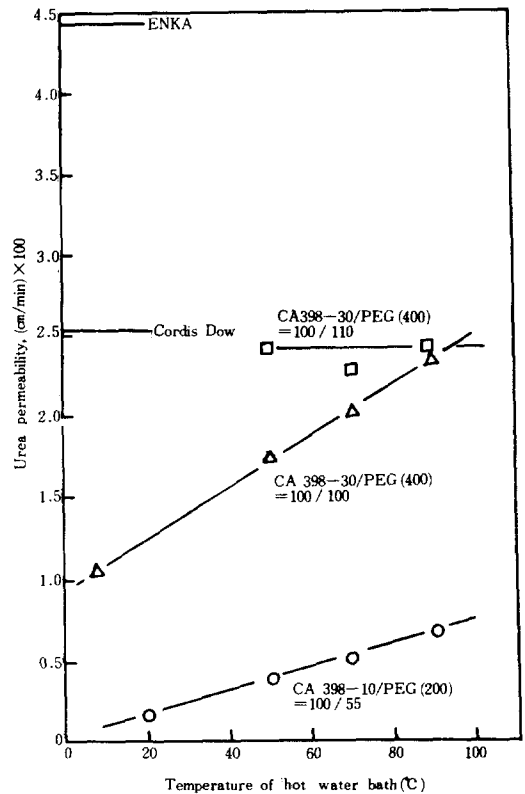


Fig. 8. Urea permeability vs. Temp. of hot water.

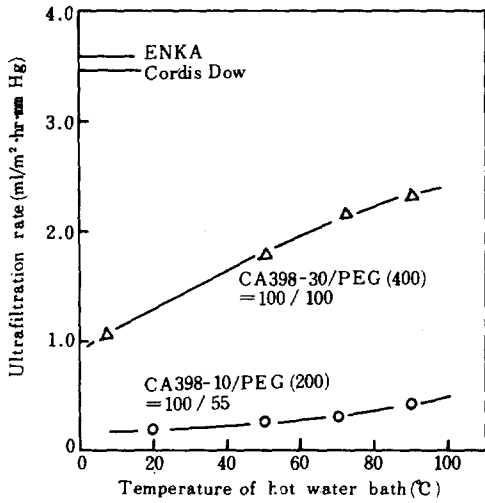


Fig. 9. Ultrafiltration rate vs. Temp. of hot water bath.

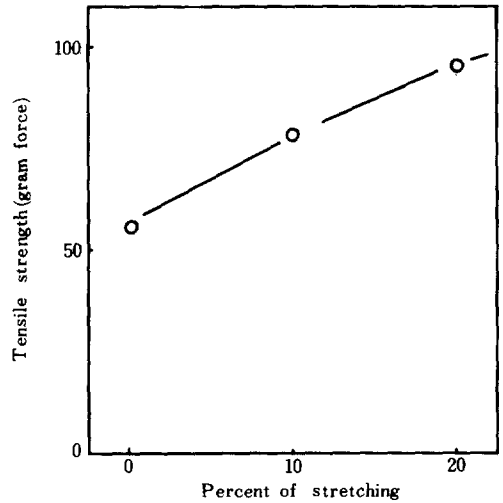


Fig. 10. The effect of stretching on the tensile strength (gauge length : 5 cm, cross head speed : 10mm/min).

를 함께 표시하였다. PEG의 분율의 증가와 아울러 PEG의 분자량도 막의 성능과 관계가 있어서 분자량 600인 PEG를 사용하였을 경우 Cordis Dow사 제품의 성능을 상회하였다. 한편 Fig. 7에서 보는 바와 같이 PEG의 분율이 늘어나도 한외여과속도는 거의 변하지 않았는데 이는 PEG의 분율이 커질 때, 생성되는 pore의 수는 증가하나 pore의 크기는 일정하며 막의 수압투과도는 pore의 크기에 의하여 결정되기 때문이다. 실제로 PEG의 분자량이 증가함에 따라 한외여과 속도가 증가함으로써 고분자량의 PEG가 사용될 때 더욱 큰 pore가 얻어짐을 알 수 있다. 그러나 원재료의 취급성이나 가공성 등을 고려할 때 PEG의 분율 및 분자량의 증가에는 그 상한선이 있다.

막의 성능과 관계되는 또다른 중요한 변수는 PEG 추출조의 온도인데 Fig. 8과 Fig. 9의 결과를 놓고 볼 때 추출조의 온도가 올라갈수록 추출속도가 빨라져 막의 구조가 더욱 성기게 됨을 추측할 수 있다. 즉 추출조의 온도가 높아질수록 PEG의 용해도 및 확산계수가 커져 추출이 빨리 이루어지므로 skin이 생성되는 것을 방해한 것으로 생각된다.

인공신장용 투석막을 제조할 때 성능뿐 아니

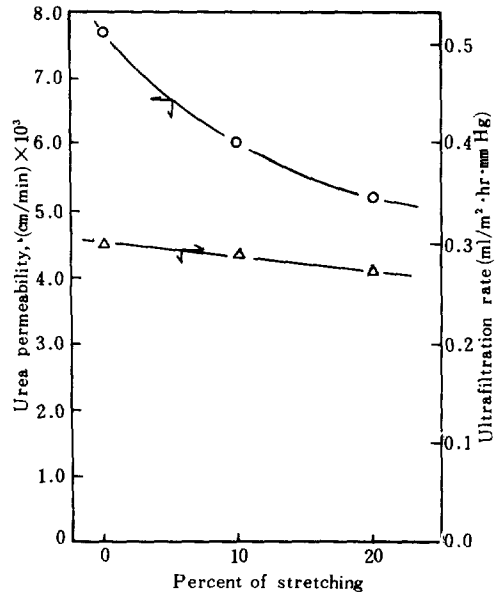


Fig. 11. The effect of stretching on the membrane performance.

라 기계적 강도도 중요시 해야한다. 다음과 같이 정의되는 연신률을 증가시킬 경우 배향성의 증가로 인한 기계적강도의 향상을 관찰할 수 있었다(Fig. 10).

$$\text{연신률, } D_s = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

V_1 : roll 1의 선속도

V_2 : roll 2 및 권취기의 선속도

한편 막의 성능은 연신률의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이므로 (Fig. 11) 적절한 연신률을 정해야 한다.

중공사막의 방사공정을 습식으로 고화하는 경우가 건식의 경우보다 막의 성능 및 기계적강도 모두가 우월한 것으로 나타났다 (Table 1). 습식공정인 경우가 비록 PEG추출시간은 짧더라도 효과적으로 PEG를 추출하였기 때문에 성능이 더 우수하며 용융상태에서 고화되는 과정

이 신속히 이루어져 막의 찌그러짐 등도 방지할 수 있었다.

제조된 중공사막이 시간의 경과에 따라 막의 성능저하가 있어서는 안되므로 제조 직후부터 25일까지 성능변화의 추이를 살폈다. Fig. 12에서 보듯이 PEG를 물 속에서 추출한 것과 물과 glycerine 혼합용액에서 추출한 것 2가지 모두 성능변화가 거의 없음을 알 수 있다.

3-2. 전자현미경적 고찰

제조된 중공사막의 구조를 확인하기 위하여 전자현미경을 이용하였다. Fig. 13은 방사 직후의 중공사막의 확대사진으로 내경은 약 $200\mu\text{m}$, 막두께는 $35\mu\text{m}$ 이며 단면은 원형이다. 이 칫수는 Cordis Dow의 C-DAK 3500의 그것과 거의 일치한다. 사진의 지저분한 부분은 시편 제조과정에서 칼자국에 의한 것이며 액체질소를 이용하면 극복되리라 생각된다.

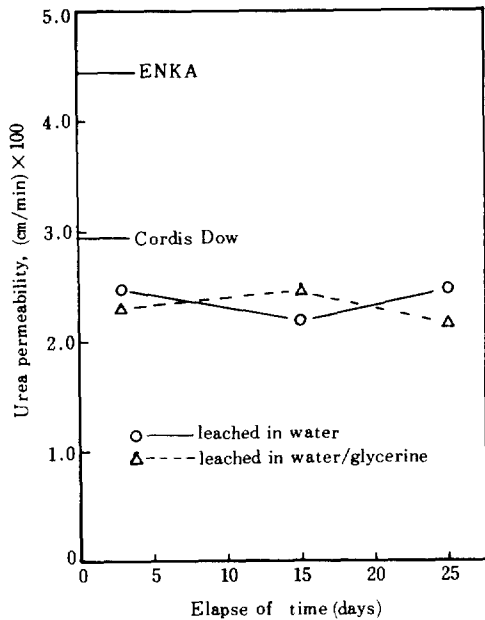


Fig. 12. Membrane performance stability with time.

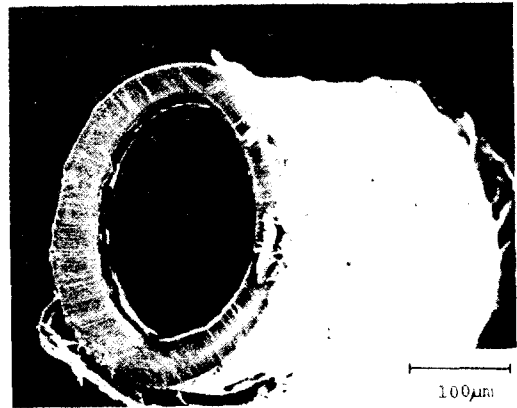


Fig. 13. Dry spun CA H.F. membrane (after spinning).

Table 1. Comparison of Wet and Dry Processes

Composition	Wet/Dry	Urea permeability (cm/min)	Ultrafiltration rate (ml/hr.m ² .mmHg)	Tensile strength (kg/mm ²)
CA398-10 / PEG (200) = 100 / 100	Dry	11.7×10^{-3}	1.44	3.61
	Wet	17.8×10^{-3}	2.15	5.64
CA398-30 / PEG (400) = 100 / 100	Dry	16.8×10^{-3}	1.80	2.72
	Wet	19.0×10^{-3}	2.15	3.58

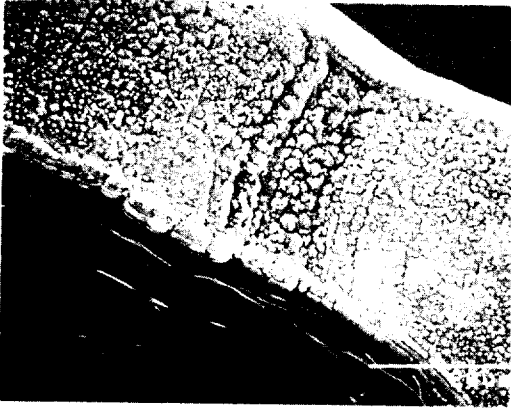


Fig. 14. Dry spun CA H.F. membrane (after spinning).

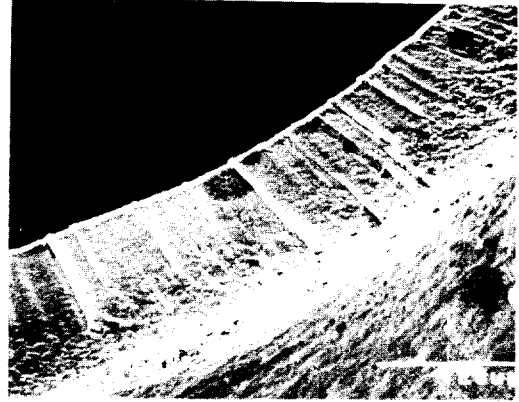


Fig. 17. Dry spun CA H.F. membrane (after re plasticization).

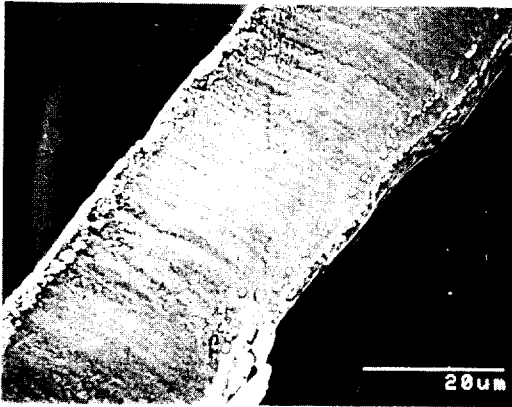


Fig. 15. Dry spun CA H.F. membrane (after immersion in hot water).

방사 직후부터 후처리공정을 거쳐 가면서 막의 구조가 변해가는 것을 Fig. 14~Fig. 17에서 관찰할 수 있다. Fig. 14에서는 가소제로 사용되었던 PEG가 CA와 분리되어 granule 형태로 분산되어 있음을 볼 수 있으며 고온 추출조를 거치면서 대부분의 PEG가 제거되며 (Fig. 15), 상온 수조에서 PEG가 완전히 추출되어 porous structure를 나타내고 (Fig. 16), 재가소 후 다시 팽윤된 상태를 보이고 있다 (Fig. 17).

중공사막의 외부보다는 내부가 조금 더 치밀한 구조를 띄고 있으며 막 표면에 skin은 존재하지 않아 투석막으로서 적합한 구조를 갖고 있었다^{3,8,9}.

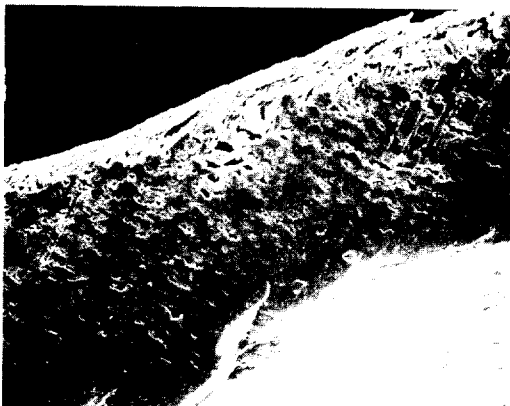


Fig. 16. Dry spun CA H.F. membrane (after leaching in cold water).

4. 결 론

CA에 대한 PEG의 비율은 막의 porosity를 결정하며 PEG의 분자량이 커질수록 생성되는 pore가 커지며 따라서 한외여과량도 커졌다. 또한 PEG의 추출속도 역시 막의 성능에 많은 영향을 미치는 것을 확인하였으며 전식공정보다는 습식공정이 성능면이나 강도면에서 우수하였다. 전자현미경을 사용하여 단계별로 막의 구조가 변하는 것을 확인하였으며 막의 외부보다는 내부의 구조가 더 치밀하였고 역삼투막 등에서 나타나는 skin은 관찰되지 않았다.

참 고 문 헌

1. 今西辛男 外 3人, “醫用材料と 生體”, 講談社, 東京, 1982.
2. U.S. Patent, 3,423,491.
3. 西村正人, 清水博, “最新の 膜處理 技術とその應用”, Fuji Techno System, 東京, 1984.
4. U.S. Patent, 3,745,202.
5. U.S. Patent, 4,276,173.
6. R.W. Moncrieff, “Man-made Fibers,” Heywood Books, London, 1970.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 13, p 325-454, 1970.
8. S. Sourirajan, “Reverse Osmosis and Synthetic Membranes,” NRC Canada No. 15627, Ottawa, 1977.
9. M. Soltanieh and W.N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, 279 (1981).