

가교화 (Gelatin-Carboxymethyl Cellulose) 고분자전해질 복합체막의 제조와 용질투과특성

한 병 학 · 이 순 홍 · 김 계 용 · 노 시 태* · 김 재 진**
한양대학교 공업화학과 · *한양대학교 화공과 · **한국과학기술연구원 분리막실
(1990년 3월 9일 접수)

Preparation and Solute Permeable Properties of Cross-linked (Gelatin-Carboxymethyl Cellulose) Polyelectrolyte Complex Membrane

B. H. Han, S. H. Lee, K. Y. Kim, S. T. Noh,* and J. J. Kim**
Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791 Korea
**Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791 Korea*
***Membrane Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea*
(Received March 9, 1990)

요약 : 천연 재료인 gelatin과 carboxymethyl cellulose (CMC)로 부터 고분자전해질 복합체를 형성시켜 투석막 소재로의 이용가능성을 검토하기 위하여 복합체 형성 pH범위, 함수율, 인장강도와 신장율, 밀도 등 기초적 물성을 측정하고 가교후의 용질투과성을 조사하였다. 그 결과 고분자전해질 복합체의 혼합비율에 따른 복합체막의 형성범위는 pH 5.2~pH 2.4, 함수율은 98~77%, 건조시 인장강도는 544~617kg/cm², 습윤시의 인장강도는 gelatin과 CMC의 혼합비율이 2:1인 GC-21의 시료만이 막강도를 유지하였다. 가교제의 양을 1.0~13.0 (mol/lg GC-21)×10⁻⁵으로 조절하여 가교시킨 막들의 습윤시 인장강도는 24.5~34.7 kg/cm², 신장율은 121~16%, 함수율은 69~51.8%, 밀도는 1.3760~1.3586 g/cm³이었다. 용질투과성은 가교제의 양이 증가함에 따라 농도 200ppm에서 urea는 1.21~0.87, creatinine은 0.76~0.53, dextrose는 0.20~0.14, sucrose는 0.08~0.05×10⁻⁶ cm²/min의 값을 나타냈다.

Abstract : The solute permeabilities of polyelectrolyte complex membrane prepared from gelatin and carboxymethyl cellulose (CMC) were examined and the mechanical properties such as water content, tensile strength, elongation rate, and density of membrane were evaluated. The pH which can form membrane was changed from 2.4 to 5.2 in accordance with variation of mixing ratio of gelatin and CMC and the water content of membrane was 97.7~76.6%. The tensile strength of membrane was 544~617kg/cm² in dry state and only the membrane which was composed of gelatin and CMC with the mixing ratio of 2:1 exhibited mechanical strength in wet state, which was improved by crosslinking the membrane with glutaraldehyde in the range of 1.0~13.0(mol/lg GC-21)×10⁻⁵. The cross-linked membrane showed tensile strength 24.5~34.7kg/cm², elongation rate 121~16%, water content 69.0~51.8% and density 1.3760~1.3586g/cm³ in wet state. The permeability values of urea, creati-

nine, dextrose, and sucrose were 1.21~0.87, 0.76~0.53, 0.20×0.14 and $0.08 \sim 0.05 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{min}$, respectively.

서 론

고분자막소재의 분자설계와 구조설계를 통하여 다양한 기능을 가지는 고분자분리막이 개발되고 있으며 응용범위도 확대되고 있다. 이러한 분리막에는 한외여과막, 이온교환막, 역삼투막, 기체분리막 및 투석막 등이 있으며 다양한 용도에 사용되고 있다. 이중 투석법은 가장 오래된 막분리법의 하나로 동물의 방광막, collodion막 및 cellophane 등을 사용하여 저분자 및 이온등을 투과시켜 단백질과 같은 고분자 물질의 분리, 정제 등에 사용되어 왔다. 실제로 공업에서 사용되어진 것은 1950년대 말기에 염기성 이온교환막을 투석막으로^{1,2} 개발하여 각종 용액 및 폐수로부터 무기산의 회수, 재이용에 사용되었다. 의료용 분야에서는 1948년대 말기에 Kolff³가 drum형의 혈액투석기를 개발하여 급성신부전 환자의 치료에 사용되면서 본격적으로 응용되었다.

수용성 고분자중에 친수력이 강한 극성기를 갖거나, 이들의 염형태를 갖는 고분자가 수용액중에서 해리가 되어 고분자전해질 (polyelectrolyte)이 형성된다. 이러한 고분자전해질 상호간에 반대전하를 갖는, 즉 polyanion과 polycation이 이온결합에 의해서 고분자전해질 복합체 (polyelectrolyte complex)를 형성하게 된다.⁴ 이들 고분자전해질 복합체는 생체내의 결합조직에 있어서 다당과 단백질간의 상호작용을 비롯하여 많은 생체고분자에서 생체의 기능에 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 각종의 기능성재료와 의료용재료로서 연구대상이 되고 있다. 고분자전해질 복합체막은 1960년대 Michaels⁵등이 본격적인 연구를 하였다. 고분자전해질 복합체의 특징으로는 물과 전해질에 의하여 가소화되어 습윤시 유연성을 가지며 이온흡착 선택성, 이온교환성, 높은 물투과성, 전해질 및 수용성 저분자물질에 대해 높은 투과성을 나타내며 고분자물질은 투과되지 않는다.⁶ 이러한 성질들을 이용한 고분자 전해질 복합체막은 인공신

장의 혈액투석막, 인공폐의 막으로서 높이 평가되고 있으며,⁷ 각막이식재료 또는 콘택트렌즈재료,⁸ 조직 적합성, 인공피부⁹ 및 혈액적합성재료^{10,11}로서 연구되고 있다.

본 연구에서는 경제적인 천연 막소재로서 양이온 고분자로는 아미노기를 갖는 gelatin과 음이온 고분자로는 carboxymethyl cellulose를 이용하여 제조한 고분자전해질 복합체막을 glutaraldehyde로 가교시킨 후 용질투과성을 검토하였다.

실 험

시 약

Gelatin은 경기셀라틴(주)으로부터 pH가 5.5~6.0 (1% 용액)인 제약을 구입하여 사용하였고 CMC는 일본의 Kisida사의 제품을 사용하였다. Acetic acid와 glutaraldehyde(25%)는 일본의 덕산 화학제품의 1급 시약을 그대로 사용하였다. Urea, dextrose, sucrose 및 creatinine은 일본의 동경화성 제품을 사용하였다.

고분자전해질 복합체의 형성

Gelatin과 CMC를 증류수에 0.5% 농도의 희박용액으로 용해시킨 후 혼합비율(R)을 gelatin과 CMC의 전체 무게에 대한 gelatin의 무게비로 한 혼합용액을 mechanical stirrer로 충분히 교반하였다. 희박용액에서의 고분자전해질 복합체를 형성시키기 위하여 pH 변화를 acetic acid로 조절하였다. 아래식은 혼합비율(R)을 나타내었다.

$$\text{혼합비율(R)} = \frac{\text{Weight of gelatin}}{\text{Weight of gelatin and CMC}}$$

Gelatin과 CMC의 혼합비율과 pH 변화에 따른 고분자전해질 복합체의 형성으로 나타나는 상 분리 영역을 조사하였다. 전혼합비율에서 상 분리가 일어나는 pH를 복합체막의 제조시의 pH값으로 정하였다.

고분자전해질 복합체막의 제조

고분자전해질 복합체막의 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다. Gelatin과 CMC를 50℃ 증류수에 각각 녹인 후 혼합비율에 따른 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액을 유리판 위에 casting하여 서서히 냉각시키고 10℃ 이하에서 완전히 gelation을 시켰다. 이를 전 혼합비율에서 전해질 복합체가 형성되는 pH의 초산 수용액에 침전시켜 고분자전해질 복합체를 형성시켰다. 흐르는 물에 충분히 세척한 후 습윤시 막강도를 유지하기 위하여 glutaraldehyde용액에 침지시켜 가교결합을 시켰다. 이를 다시 흐르는 물에 세척한 후 건조시켜 막을 제조하였다.

기계적성질의 측정

막을 길이 5cm, 너비 5mm의 크기로 절단한후 인장시험기 (Toyo Baldwin UTM-400)를 이용하여 건조상태와 습윤상태의 인장강도 및 신장율을 측정하였다.

함수율의 측정

제조한 막을 증류수에 침지시켜 물의 흡수가 완전히 평형에 도달하였을 때 꺼내어 표면의 물기를 filter paper로 닦아 낸 다음 무게를 재서 다음식으로 부터

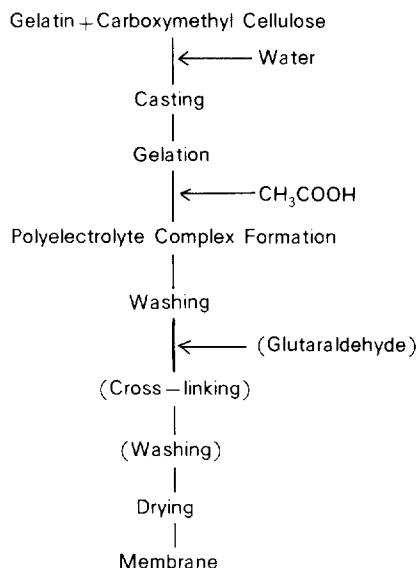


Fig. 1. Preparation of polyelectrolyte complex membrane from gelatin and carboxymethyl cellulose.

함수율을 측정하였다.

$$\text{함수율}(\%) = \{(W_s - W_d)/W_s\} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_s 와 W_d 는 각각 팽윤시와 건조시의 막무게이다.

밀도 측정

가교화 막의 밀도는 floatation method에 의하여 측정하였다. 용매는 *n*-heptane, 사염화 탄소를 사용하였다.

용질투과성의 측정

Urea, creatinine, dextrose 및 sucrose는 200g/L의 농도로 수용액을 제조하여 Fig. 2와 같은 투과장치기를 사용하여 용질투과 실험을 행하였다. 투과장치는 glass로 제작한 것으로 각각 200ml 부피의 compartment로 구성되어 있다. 막의 양쪽면에 silicone rubber ring을 사용하여 막을 고정하였으며 cell내의 온도를 37℃로 유지하고 mechanical stirrer로 교반속도를 300 rpm으로 유지하면서 투과실험을 행하였다. 또 시간에 따른 농도변화를 high performance liquid chromatography(Waters사 Differential refractometer)를 사용하여 측정하였다. 시간에 따른 농도변화를 측정하여 (2)식에 의해서 겔보기 투과계수 (P_{app})를 구할 수 있다.

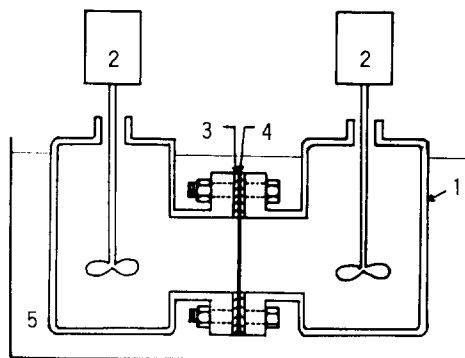


Fig. 2. Apparatus for solute permeability measurement : (1) glass cell, (2) mechanical stirrer, (3) silicone rubber ring, (4) membrane, (5) water bath.

$$P_{app} = -V_1 V_2 / (V_1 + V_2) \ln \{ (1 - C_2 / C_1) / (1 + V_2 C_2 / V_1 C_1) \} \quad (2)$$

이때 C_1 , C_2 는 t분후의 각각의 compartment내의 용질농도이며 V_1 , V_2 는 양쪽 compartment내의 용액 부피(cm^3)이다. 분석에 의해 얻어진 결과를 t에 대해 plot했을 때의 기울기로 부터 P_{app} 를 구하였으며 막면적이 $A(\text{cm}^2)$, 막두께가 $\Delta X(\text{cm})$ 일 때 (3)식에 의해서 용질투과계수(P, cm^2/min)를 구하였다.

$$P = P_{app} \Delta X / A \quad (3)$$

Morphology 관찰

가교화 고분자전해질 복합체막의 표면상태와 단면 구조는 시차주사전자현미경 (JEOL, JSM-35CF)을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

고분자전해질 복합체의 형성

고분자전해질 복합체의 혼합비율과 pH에 따른 상 분리 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 전해질 복합체의 형성은 pH 5.2~2.4의 영역에서 복합체가 형성되는 상 분리 영역을 나타내었다. Gelatin의 함량이 많아

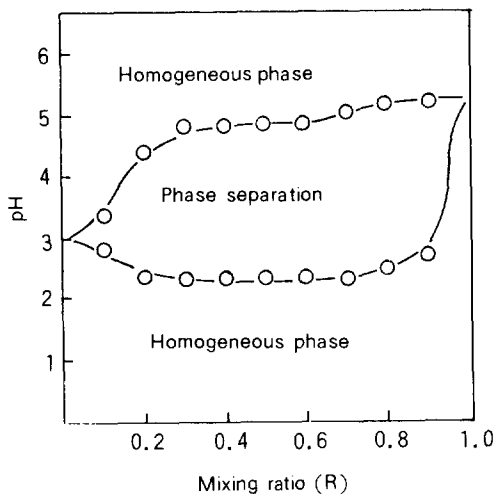


Fig. 3. Complex phase separation influenced by effect of pH and mixing ratio (R).

질수록 높은 pH영역까지 상 분리가 일어났다. 이것은 CMC의 carboxylate salt가 낮은 pH에서 보다도 높은 pH에서 이온화가 쉽게 일어나 음이온 고분자 전해질을 형성하며, gelatin의 1차 아민에 수소양이온을 받아서 생성되는 양이온 고분자전해질과 CMC의 음이온 고분자전해질사이의 복합체형성이 정량적으로 결합하여 침전물이 생성되기 때문이라 생각되어 진다. 그리고 gelatin과 CMC의 혼합비율이 약 2 : 1인 경우에 최대범위를 가졌다.

Fig. 4는 고분자전해질 복합체의 IR spectra를 나타내었다. CMC의 carboxylate salt의 흡수peak인 1422cm^{-1} 에서 상대적인 감소로 전해질 복합체의 형성을 확인하였다.

물리적 성질

고분자전해질 복합체막의 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다. Gelatin과 CMC의 혼합비율을 달리

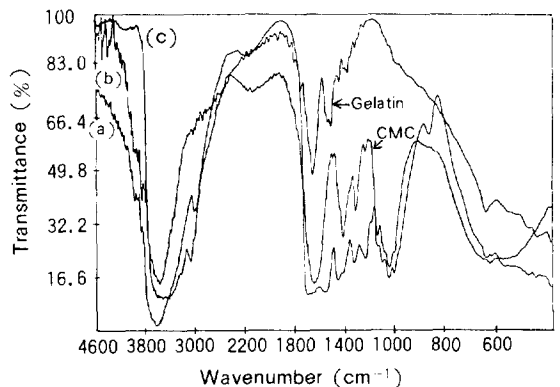


Fig. 4. Infrared spectra of gelatin, CMC and complex membrane : (a) gelatin, (b) CMC, (c) complex membrane.

Table 1. Properties of Complex Membranes

Membrane	Mixing Ratio		Tensile Strength (kg/cm^2)		Water Content (%)
	*G : **C		Dry	Wet	
GC-11	1	1	617	—	90.0
GC-12	1	2	544	—	97.7
GC-21	2	1	575	3	76.6

*G : Gelatin, **C : Carboxymethyl Cellulose

하여 제조한 복합체막의 기계적 강도는 건조시 인장 강도에서는 습윤시의 인장강도에 비해 매우 높은 강도를 나타내는 반면에 습윤시의 인장강도는 혼합비율이 2:1일 경우에만 막강도를 유지하였다. 이것은 전해질 복합체가 정량적으로 반응하기 때문이라 생각된다. 함수율은 일반적으로 전해질 복합체가 갖고 있는 특성과 같이 매우 높은 함수율을 나타내었다.

가교화 막의 물리적 성질은 Table 2에 나타내었다. 막 1g에 대한 가교제양을 $1.0 \sim 13.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ 로 조절하였다. 습윤시 인장강도가 가교하기 이전의 막에 대해서 10배 정도의 향상을 가져왔다. 습윤시의 연신율은 가교제양의 증가에 따라 감소하였다.

함수율은 가교제양이 증가함에 따라 감소하다가 $10.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ 이상일 경우에는 다시 증가하였다. 이는 가교제의 양이 $7.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ 이하에서 제조된 막의 표면은 균질하였으나 $10.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ 이상에서는 지나친 가교화에 의해 막표면에 미세한 crack이 생성되기 때문이다. 가교제양의 증가에 비례하여 밀도는 감소하였다.

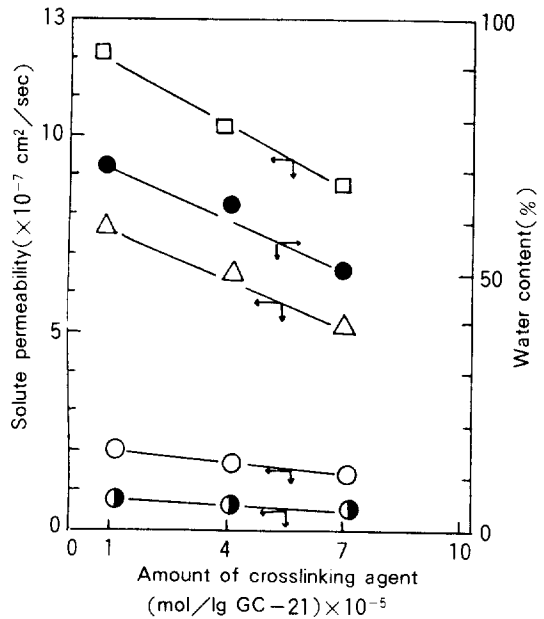


Fig. 5. Effect of amount of crosslinking agent on solute permeabilities and water content of CGC membrane : solute : (□) urea, (△) creatinine, (○) dextrose, (◐) sucrose, (●) water content.

Table 2. Properties of GC-21 Membranes after Crosslinking with Glutaraldehyde

Membrane	Amount of Crosslinking Agent (mol/lg GC-21) × 10 ⁻⁵	Tensile Strength (wet) (kg/cm ²)	Elongation (wet) (%)	Water Content (%)	Density
CGC-211	1.0	34.7	121	69.0	1.3760
CGC-214	4.0	31.0	90	64.7	1.3651
CGC-217	7.0	32.4	28	51.8	1.3586
CGC-2110	10.0	27.2	20	66.7	—
CGC-2113	13.0	24.5	16	60.9	—

Table 3. Permeation Characteristics of Solute on Membranes

Membrane	Water Content (%)	Permeability (× 10 ⁻⁶ cm ² /min)			
		Urea (MW60)	Creatinine (MW 113)	Dextrose (MW 180)	Sucrose (MW 342)
CGC-211	69.0	1.21	0.76	0.20	0.08
CGC-214	64.7	1.03	0.65	0.17	0.07
CGC-217	51.8	0.87	0.53	0.14	0.05
Cuprophane PT-150	—	0.48	—	0.32	0.20

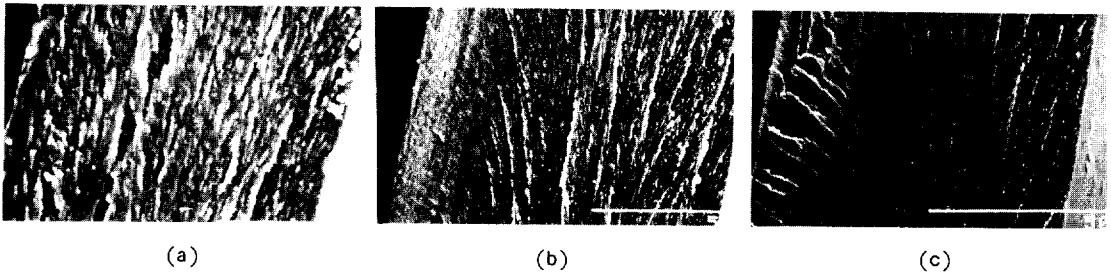


Fig. 6. Scanning electron microscope of membranes : All show the cross sections : (a) GC-21(×100), (b) CGC-211(×800), (c) CGC-2113(×1,000).

용질투과성

Fig. 5에는 가교제양에 따른 용질투과성과 함수율을 나타내었다. 투과실험은 가교제의 양이 7.0×10^{-5} mol 이하의 가교화막만을 사용하였다. 가교제의 양이 증가함에 따라 용질투과성이 감소하였다. Urea와 creatinine의 투과성은 높았으나 반면에 dextrose와 sucrose의 투과성은 상대적으로 낮았다.

Table 3에 각각의 가교화 막에 대한 용질투과특성을 기존의 cuprophane PT-150 막¹²과 비교하여 나타냈다. 가교화 전해질 복합체 막의 urea 투과성이 cuprophane에 비해 2~3배 정도의 향상을 가져왔으며 creatinine의 투과성도 cuprophane의 urea투과성보다도 높은 투과성을 보였다. 함수율에 따른 용질투과성은 함수율이 증가함에 따라 투과성이 증가하였다. 막내에 함유된 물은 용질확산이 일어나는 통로가 되며 막을 구성하는 분자쇄의 운동성을 증가시키는 가소제로 작용한다. 또 측정에 사용된 용질은 모두 친수성이므로 막내의 함수율이 증가하게 되면 이에 따른 용질의 확산이 용이하게 일어나게 된다.

분자량에 따른 용질투과성은 분자량이 증가함에 따라 투과성이 비례적으로 감소하였다.

막의 Morphology 관찰

Fig. 6은 전해질 복합체막의 단면을 시차주사전자현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 가교하기 이전의 전해질 복합체막의 단면사진이며 (b)와 (c)는 가교제양을 달리한 가교화 막의 단면사진이다. 가교제의 양이 증가함에 따라 막의 단면구조가 치밀해져감을 관찰할 수 있었다.

결 론

생체재료에서 얻어지는 gelatin과 carboxymethyl cellulose로부터 고분자전해질 복합체를 형성시켜 고 함수율의 막을 제조하였다. 함수율의 변화와 습윤시 막강도의 보완을 위하여 glutaraldehyde로 가교결합시킨 막의 습윤시의 강도는 10배이상 향상되었다. Urea와 creatinine의 투과성은 매우 우수하였으나 dextrose와 sucrose의 투과성은 다소 낮은 값을 나타내었다. 제막방법의 개선을 통해 효율적이고 실용적인 막소재로서의 응용이 기대되며 이들 재료가 생체재료이므로 의약품 재료로서의 사용가능성이 있으리라 본다.

본 연구는 1988년도 문교부 신소재분야 연구의 지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)으로 진행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 西村正人, 化學經濟, **29**, 53 (1982).
2. 讚井浩平, 高分子加工, **33**, 460 (1984).
3. W. J. Kolff, "New Ways of Treating Uremia", J. and A. Churchill Ltd., 1947.
4. H. G. Bundgenberg de Jong, "Colloid Science", Vol. II, H. R. Kruyt(ed.), Elsevier, amsterdam, 1949.

5. A. S. Michaels and R. G. Miekka, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1765 (1961).
6. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 32 (1965).
7. L. L. Markley, H. J. Bixler, and R. A. Cross, *J. Biom. Mater. Res.*, **2**, 145 (1968).
8. M. F. Refojo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1991 (1967).
9. K. Y. Kim, D. S. Min, and H. S. Chung, *Polymer (Korea)*, **12**, 234 (1988).
10. K. Kataoka, M. Maeda, T. Nishimura, Y. Nitadori, and T. Tsuruta, *J. Biomed. Mater. Res.*, **14**, 817 (1980).
11. H. Fukuda and Y. Kikuchi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **12**, 531 (1978).
12. Y. Ohtsuka, et al., *Kobunshi Ronbunshu*, **37**, 507 (1980).