

## 방사선불투과성 무기입자를 첨가한 교대배열 폴리비닐알코올 마이크로피브릴의 제조

조혜원 · 차진욱 · 한성수 · 이준석\* · 오태환†

영남대학교 나노메디컬유기재료공학과, \*영남대학교 융합섬유공학과  
(2013년 2월 20일 접수, 2013년 5월 9일 수정, 2013년 5월 10일 채택)

### Preparation of Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) Microfibrils with Radiopaque Inorganic Particles

Hye Won Jo, Jin Wook Cha, Sung Soo Han, Joon Seok Lee\*, and Tae Hwan Oh†

Department of Nano, Medical and Polymer Materials, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

\*Department of Textile Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received February 20, 2013; Revised May 9, 2013; Accepted May 10, 2013)

**초록:** 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA) 마이크로피브릴(microfibrils)을 금속 색전코일을 대체할 수 있는 고분자 색전코일에 적용하기 위해 벌크중합으로 폴리피발산비닐(poly(vinyl pivalate), PVPI)을 제조하고 비누화 공정에서 방사공정 없이 중합도가 1100 교대배열 다이애드(diad)기 함량 60.4%인 교대배열 PVA(syndiotactic PVA, s-PVA) 마이크로피브릴을 제조하였다. 또한 별도의 조영제의 투여가 불필요한 마이크로피브릴 제조를 위해 방사선불투과성 물질인 이산화지르코늄과 황산바륨을 비누화 공정에서 첨가하여 방사선불투과성 교대배열 PVA 마이크로피브릴을 제조하였고, 무기입자 함유 s-PVA 마이크로피브릴의 computed tomography(CT) value 값 측정 결과 이산화지르코늄의 함량이 12 wt% 이상에서, 황산바륨은 6 wt% 이상에서 1000 이상의 우수한 방사선불투과성을 나타내는 것을 확인하였다.

**Abstract:** Poly(vinyl pivalate) (PVPI) was bulk polymerized to make poly(vinyl alcohol) (PVA) microfibrils to apply for polymeric embolization coils replacing metallic coils. Then, syndiotactic PVA (s-PVA) microfibrils having number-average degree of polymerization of 1100 and s-diad content of 60.4% were prepared via saponification of the PVPI with no separate spinning process. To make s-PVA microfibrils with radiopacity, zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ) and barium sulfate ( $BaSO_4$ ) were added into s-PVA microfibrils during saponification. The computed tomography (CT) value indicating radiopacity reached up to over 1000 when the amount of  $ZrO_2$  and  $BaSO_4$  were 12 and 6 wt%, respectively.

**Keywords:** s-PVA, microfibrils, radiopacity, bulk polymerization, embolic materials.

## 서 론

폴리피발산비닐(poly(vinyl pivalate), PVPI)의 비누화로부  
고교대배열 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA)을 합성  
하는 과정에서 전단력에 의해 고배향성을 갖는 PVA 마이크  
로피브릴(microfibril) 섬유를 제조할 수 있다. 교대배열 PVA  
중에서도 56% 이상의 교대배열기 함량을 가지는 PVA에서만  
높은 결정화도 및 배향도를 갖는 섬유상의 형태가 발견되었  
으며 그 이하의 교대배열기 함량을 갖는 PVA에서는 마이크  
로피브릴 섬유가 생성되지 않음이 보고되었다.<sup>1,2</sup> 높은 교대배  
열성(syndiotacticity)을 갖는 PVPI의 비누화는 PVA 마이크  
로피브릴 구조 형성을 발현할 수 있고 교대배열성이 낮은 폴리

아세트산비닐(poly(vinyl acetate), PVAc)의 비누화에서는 마이  
크로피브릴 구조가 발현되지 않음을 볼 때 직접 피브릴화를  
일으키는 주된 요소는 교대배열성이라 할 수 있다.

이러한 현상은 PVA의 교대배열성이 임계점에 근접하면 형  
태학적 결정 성질들이 변화되면서 발생하는 것으로 알려져  
있다. 입체규칙성과 비누화도를 포함한 PVA의 분자변수는 사  
슬간 수소결합을 방해하는 가지의 에스터(ester) 그룹의 잔존  
과 관련되는 중요한 요소이다. 피발로일(pivaloyl) 그룹이 OH  
그룹으로의 변화는 즉, 비누화도의 증가는 고결정성 고배향  
나노섬유들의 집속체를 생산할 수 있게 한다. PVA의 직접 섬  
유화를 이용한 마이크로피브릴은 일반적인 방사, 연신, 열처  
리에 의해 얻어지는 것이 아니고 전단력을 가하는 과정 중에  
제조된다.<sup>3</sup>

한편, PVA 마이크로피브릴은 인장강도, 인장탄성률, 내수  
성, 내화학성, 내마모성과 내해수성 등에서 매우 우수한 특성

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: taehwanoh@ynu.ac.kr

을 나타내며, PVA 특유의 생체친화성도 지니고 있다. 따라서 기존 혼성배열 PVA 및 이를 방사한 섬유제품과는 특성과 용도에서 차별화가 가능하다. 또한 방사공정이 필요하지 않으므로 산업화될 경우, 상대적으로 저렴한 생산비용으로 우수한 특성을 갖는 PVA 섬유를 제조하는 것이 가능할 것으로 기대된다.<sup>4,6</sup>

혈관질환의 치료기술이 최근 급속도로 개발됨에 따라 병변 부위 혈관의 폐색을 유도하는 삽입물 개발이 활발히 진행되고 있으며 중재적 시술방법을 통한 색전술의 적용이 증가하고 있다. 혈관 색전술로는 티타늄(titanium)과 텅스텐(tungsten) 등의 금속물질의 합금소재를 코일 상으로 제조하여 이것을 기형 혈관 내에 투입하여 치료하는 기술이 많지만 원료가 고가인점과 생체적합성 및 시술시 부작용 등의 문제가 있어 고분자 소재를 이용한 대체물질 개발이 필요한 실정이다. 따라서 PVA 마이크로피브릴은 위의 문제점들을 보완하기에 충분한 생체적합성을 가지며 혈관에 투입되기에 적합한 형태를 가지고 있어 혈관기형 등의 치료를 위한 금속 색전코일 대체를 위한 고분자 색전코일로 사용될 수 있다. 하지만, 고분자 소재가 색전코일에 적용되기 위해서는 방사선불투과성을 가져야 하는데, 이는 시술시 혈관에 삽입되는 색전재료의 위치를 시각적으로 확인하여야 하기 때문이다. 전통적으로 유기 고분자에 대하여 방사선불투과성을 부여하는 방법으로 요오드와 같이 전자밀도가 높은 물질을 부착하는 방법이 활용되어 왔으며 PVA의 경우에도 요오드에 침지하여 방사선불투과성을 부여하는 방법이 있다. 그러나 그 검출 밀도가 극히 낮은 경우가 대부분이며 이에 새로운 방법이 모색되고 있다.<sup>7-10</sup>

본 연구에서는 피발산비닐(vinyl pivalate, VPi)을 벌크중합(bulk polymerization)하여 PVPi를 제조하고 수산화칼륨/물/메탄올로 이루어진 비누화제를 이용하여 다양한 전단속도로 비누화시키는 것에 의하여 방사공정 없이 직접 교대배열 PVA 마이크로피브릴을 제조하였다. 또한 PVA 마이크로피브릴에 별도의 조영제의 투입 없이도 사용이 가능한 방사선불투과성을 부여하기 위해 인체에 대한 독성이 없고 생체적합성이 뛰어난 무기입자인 이산화지르코늄(zirconium dioxide, ZrO<sub>2</sub>)과 황산바륨(barium sulfate, BaSO<sub>4</sub>)을 함유하는 교대배열 PVA 마이크로피브릴을 제조하였다. 제조조건에 따른 구조와 물리적 특성 변화와 무기입자의 종류와 함량에 따른 방사선불투과성 변화를 살펴보았다.

## 실 험

**실험재료.** 피발산비닐, ZrO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사로부터 구입하여 사용하였고, 개시제인 아조(azo)계 개시제인 2,2-azobis(2,4-di-methylvaleronitrile)(ADMVN)을 일본의 와코(Wako)사로부터 구입하여 메탄올에 2회 재결정시켜 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF), acetone,

methanol, potassium hydroxide(KOH), dimethyl sulfoxide(DMSO) 등의 시약은 덕산화학(Duksan Pure Chemical)으로부터 구입하여 사용하였으며 본 연구에 사용된 물은 초순수를 사용하였고 다른 시약들은 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

**VPi의 벌크중합.** 250 mL 용량의 삼구 플라스크에 VPi(150 mL)를 넣고 질소 기류하에서 교반하여 반응액 중의 산소와 수분을 제거한 뒤, 개시제인 ADMVN을 VPi에 대하여  $4 \times 10^{-4}$  mol/mol의 농도로 첨가하고 중합온도인 50 °C까지 반응계의 온도를 올린 뒤 소정 시간 중합하였다. 얻어진 PVPi를 증류수와 아세톤에 침전과 용해를 반복하여 잔류 미반응물들을 제거하고, 이를 40 °C에서 진공 건조하였다. Table 1에 PVPi 벌크중합 조건을 나타내었다.

**s-PVA 마이크로피브릴의 제조.** 방사선불투과성을 갖는 s-PVA 마이크로피브릴을 제조하기 위해 이산화지르코늄과 황산바륨을 각각 PVPi에 대하여 3, 6, 9, 12 wt%를 혼합시킨 후 이를 비누화하여 s-PVA 마이크로피브릴을 제조하였다. 온도계, 질소유입구, 알칼리(alkali) 적하관 및 교반기가 부착된 500 mL 용량의 사구 플라스크에서 PVPi 2 g을 상온에서 교반속도를 200 rpm으로 하여 THF 220 mL에 녹이고, 무기입자(ZrO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>)는 상온에서 교반속도를 200 rpm으로 하여 THF 5 mL에 따로 분산시켜 무기입자 분산액을 제조한다. PVPi가 THF에 완전 용해되면 준비해놓은 무기입자 분산액을 첨가시킨 후 1시간 교반한다. 이 용액의 온도를 50 °C까지 올린 뒤 교반하면서 20% 수산화칼륨/메탄올 수용액을 서서히 떨어뜨리고 반응시킨 후 반응물이 고화되면서 s-PVA 마

**Table 1. Conditions of Bulk Polymerization**

Monomer	VPi
Type of initiator	ADMVN
Initiator concentration(mol/mol of VPi)	$4 \times 10^{-4}$
Agitation speed(rpm)	100
Temperature(°C)	50

**Table 2. Conditions of Saponification**

Type of solvent	THF	
Concentration of PVPi solution(g/dL)	0.89	
Amounts of ZrO <sub>2</sub> and BaSO <sub>4</sub> powder	0, 3, 6, 9 and 12 wt% of PVPi	
Concentration of alkali aq. solution	KOH(g/L)	200
	MeOH/water(v/v)	7.21/1
Amount of alkali aq. solution	0.1 mL(v/v) of amount of THF	
Temperature(°C)	50	
Agitation speed(rpm)	200, 250, 300 and 350	

이크로피브릴이 제조되면, 이것을 다른 용기에 분리한 뒤 메탄올로 수차례 세척시킨다. 세척이 완료된 s-PVA 마이크로피브릴은 필터링을 거쳐 40 °C에서 진공 건조하였다. Table 2에 마이크로피브릴 제조를 위한 비누화 조건을 나타내었다.

**분석.** 점도법에 의한 분자량 측정을 위해 PVPi를 아세톤에 녹여 용액의 농도를 0.2~0.5%로 변화시키면서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 측정한 환원점도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVPi의 고유점도( $[\eta]$ )는 다음과 같은 Mark-Houwink 식 (1)에<sup>11</sup> 의해 수평균 분자량으로 환산되었으며 이것을 식 (2)에 대입하여 PVPi의 중합도를 얻어냈다.

$$[\eta] = 2.88 \times 10^{-5} [\overline{M}_n]^{0.77} \quad (1)$$

$$[\overline{P}_n] = [\overline{M}_n]/128 \quad (2)$$

여기서,  $[\overline{M}_n]$  은 PVPi의 수평균 분자량,  $[\overline{P}_n]$  은 PVPi의 중합도를 나타낸다.

PVPi의 pivaloyl기에 대한 가지화도(degree of branching, DB)는<sup>12,13</sup> 식 (3)으로부터 계산하였다.

$$DB = (DP_1/DP_2) - 1 \quad (3)$$

여기서,  $DP_1$ 은 PVPi의 중합도,  $DP_2$ 은 PVA의 중합도를 나타낸다.

PVA의 고유점도  $[\eta]$ 는 PVA를 DMSO에 녹여 30 °C에서 PVPi와 동일한 방법으로 구한 뒤 얻어진 PVA의 고유점도를 다음과 같은 Mark-Houwink 식 (4)를<sup>14,15</sup> 이용해 중합도로 환산하여 구하였다.

$$[\eta] = 3.79 \times 10^{-3} [\overline{P}_n]^{0.84} \quad (4)$$

여기서,  $[\overline{P}_n]$  은 PVA의 중합도를 나타낸다.

PVA의 비누화도 및 교대배열기 함량을 측정하기 위해서 시료를 DMSO-d<sub>6</sub>에 녹여 <sup>1</sup>H NMR(nuclear magnetic resonance, FT-NMR-VNS300, Bruker Co., Germany)을 이용하여 30 °C에서 측정하였다.

<sup>1</sup>H NMR 결과로 나타난 PVA의 피크들을 분석해 보면 4.65 ppm에서 동일배열 트리아드기(mm), 4.43 ppm에서 혼성배열 트리아드기(mr), 그리고 4.22 ppm에서 교대배열 트리아드기(rr)의 피크가 나타나는데, 각 피크들의 면적을 구한 뒤 식 (5)를 이용하여 교대배열기 함량(s-diad content)을 계산하였다.<sup>16-18</sup>

$$\text{s-diad content(\%)} = \frac{rr + mr \times 1/2}{(mm + mr + rr)} \times 100 \quad (5)$$

PVA의 비누화도(DS)는 1.35 ppm에서 나타나는 CH<sub>2</sub> 피크와 1.1~1.3 ppm에서 나타나는 피발산기의 CH<sub>3</sub> 피크를 이용하여 PVA의 메틸렌기에 대한 피발산기의 면적비로부터 식

(6)으로 계산하였다.

$$DS(\%) = 100 - \left( \frac{\text{CH}_3 \text{의 면적}/9}{\text{CH}_2 \text{의 면적}/2} \times 100 \right) \quad (6)$$

제조된 교대배열 PVA 마이크로피브릴의 직경 및 표면형태를 확인하기 위해 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope(SEM), S-4100, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 시료를 백금 코팅한 후 다양한 배율로 관찰하였다.

이산화지르코늄과 황산바륨의 함유량은 에너지 분산형 X선 측정기(energy dispersive spectrometer(EDS), EX-250, Horiba Co., Japan)를 이용하여 확인하였다.

교대배열 PVA 섬유의 구조적 특성해석을 위해서 광각 X선 회절(X-ray diffraction(XRD), MPD for bulk, PANalytical Co., Netherlands) 분석을 진행하였다. 방위각 방향의 회절 스캔은 2θ를 10~80° 범위로 설정하여 측정하였다.

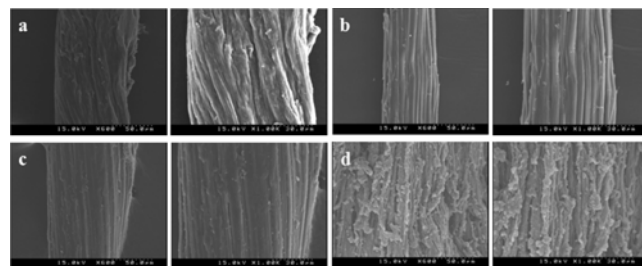
무기입자를 함유한 교대배열 PVA 마이크로피브릴의 열적 특성 해석을 위해 시차주사열량분석(differential scanning calorimetry(DSC), Diamond 100, PerkinElmer Co., Germany)을 이용하였고, 온도범위는 40~260 °C, 승온속도는 20 °C/min로 질소기류 하에서 측정하였다.

방사선불투과성은 CT(computed tomography, Somatom Sensation 64, Siemens Co., Germany) 촬영을 통해 CT value로 나타내었다.

## 결과 및 토론

Figure 1은 벌크중합으로 제조된 PVPi의 비누화 공정을 통하여 제조한 s-PVA 마이크로피브릴을 600과 1000의 배율로 관찰한 SEM 이미지이다.

비누화조건에서 교반속도를 200~350 rpm으로 달리하였고, 모든 교반속도 조건에서 섬유 형태의 s-PVA를 얻을 수 있었다. 교반속도 300 rpm까지는 마이크로피브릴의 형성이 잘 되었으나 교반속도가 350 rpm에서는 선형성을 유지할 수 있는 임계점을 넘어 일부는 피브릴 형태를 띠고 일부는 파워더 형태를 나타내어 피브릴 형성성이 좋지 않았다. 이전 연구에서



**Figure 1.** SEM images of s-PVA microfibrils prepared by saponification for different agitation speeds (rpm): (a) 200; (b) 250; (c) 300; (d) 350 (magnification: ×600 (left); ×1000 (right)).

는 전단력의 증가가 마이크로피브릴의 세섬화를 유도하는 것으로 보고되었으나<sup>2</sup> 본 연구결과에서는 임계 교반속도가 존재하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 전구체로 사용된 PVPi의 경우 벌크중합법으로 제조된 것으로 선행 연구의 광중합으로 제조된 것에 비해 분자량이 상대적으로 낮아 과도한 전단력을 견디지 못했기 때문으로 추정된다. 그 중에서도 교반 속도 250 rpm에서 제조된(Figure 1(b)) s-PVA의 경우 선형성이 가장 우수한 s-PVA 마이크로피브릴이 제조되었고, 이때 s-PVA 마이크로피브릴의 평균직경은 4~5 μm로 측정되었다.

선형성이 가장 우수한 250 rpm의 전단속도에서 제조된 s-PVA 마이크로피브릴의 수평균 중합도는 1100이었고, 그 전구체의 중합도는 4200이었다. 이렇게 PVPi와 이를 비누화한 PVA는 서로 다른 수평균 중합도를 갖는데 이는 PVPi에 존재하는 가지들이 비누화 반응 시에 절단되어 제거되기 때문이다. 이를 통하여 PVPi의 피발산기에 대한 가지화도는 식 (3)과 같이 표현되는데, 피발산기에 대한 가지화도는 중합된 고분자 사슬의 선형성을 간접적으로 파악할 수 있다. 일반적으로 혼성배열 PVA의 전구체로 사용되는 PVAc의 경우 가지화도는 약 3~5 정도의 값을 가지며, 가지화도가 1이하의 값을 가지면 제조된 고분자 사슬이 우수한 선형성을 나타낸다고 할 수 있다. 식 (3)에 의한 가지화도는 2.82로 나타났으며 PVAc에 비해 비교적 고분자 사슬의 선형성이 우수한 것을 확인하였다.

Figure 2는 선형성이 가장 우수한 s-PVA 마이크로피브릴의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다. mm(4.65 ppm), mr(4.43 ppm) 그리고 rr(4.22 ppm) 피크의 면적은 각각 1.00, 3.37, 2.41이었고, 식 (5)를 이용하여 교대배열기 함량을 계산한 결과 60% 이상으로 교대배열성이 우수한 s-PVA가 제조되었음을 확인하였다. 제조된 s-PVA 마이크로피브릴의 비누화도는 메틸렌기의 피크면적에 대한 피발산기의 CH<sub>3</sub> 피크의 면적비로부터 계산하였다. 메틸렌기와 피발산기의 CH<sub>3</sub> 피크의 면적은 각각 16.54, 3.82이었고, 식 (6)을 이용하여 계산한 결과 94% 이상을 나

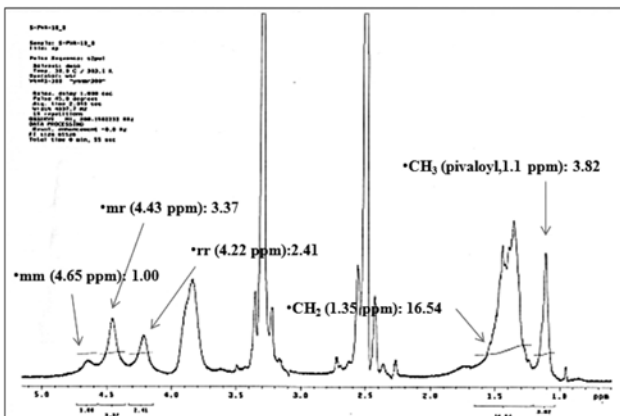


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of s-PVA microfibrils prepared by saponification at an agitation speed of 250 rpm.

타내었다.

Figure 3은 본 연구에 사용된 이산화지르코늄과 황산바륨의 표면형태와 입자의 평균직경을 확인하기 위한 SEM 이미지이다.

Figure 3(a)의 이산화지르코늄 입자와 Figure 3(b)의 황산바륨 입자의 평균 직경은 각각 240, 540 nm로 측정되었으며, 이산화지르코늄의 입자크기가 황산바륨보다 작고 상대적으로 더 균일함을 확인하였다. 이산화지르코늄 입자의 경우 입자 모양이 황산바륨에 비해 원형에 더 가까운 형태를 띠고 있으며 황산바륨의 경우 입자의 형상이 원형 형태와 봉(rod) 형태가 혼재되어 있는 것이 관찰되었다.

Figures 4와 5는 선형성이 가장 우수한 교반속도 250 rpm의 s-PVA 마이크로피브릴 제조조건에서 방사선불투과성 무기입자인 이산화지르코늄과 황산바륨의 함량을 달리해 제조한 s-PVA 마이크로피브릴의 표면형태를 600과 1000의 배율

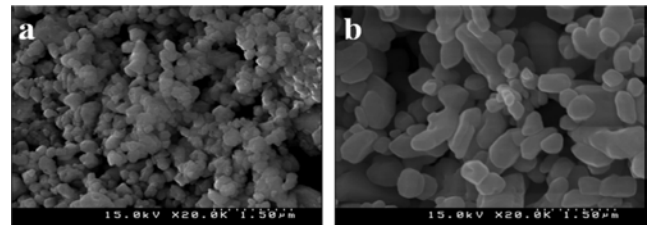


Figure 3. SEM images of particles (magnification: ×20000): (a) ZrO<sub>2</sub>; (b) BaSO<sub>4</sub>.

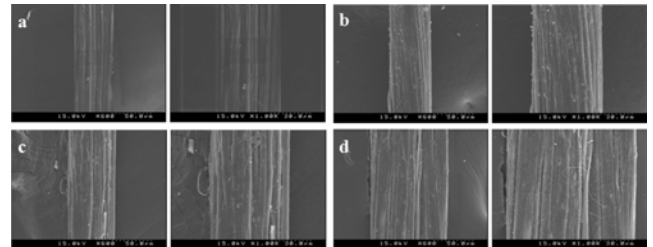


Figure 4. SEM images of s-PVA microfibrils prepared with various concentrations of ZrO<sub>2</sub>: (a) 3 wt%; (b) 6 wt%; (c) 9 wt%; (d) 12 wt% (magnification: ×600 (left); ×1000 (right)).

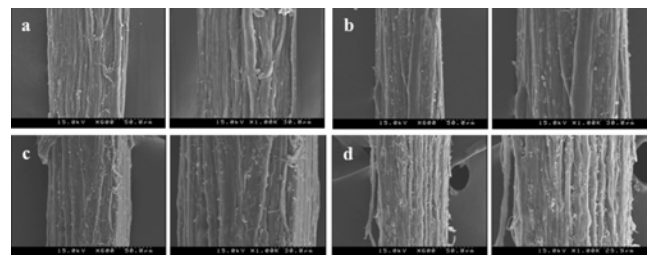


Figure 5. SEM images of s-PVA microfibrils prepared with various concentrations of BaSO<sub>4</sub>: (a) 3 wt%; (b) 6 wt%; (c) 9 wt%; (d) 12 wt% (magnification: ×600 (left); ×1000 (right)).

로 관찰한 것이다. 이산화지르코늄 입자를 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 경우의 표면형태는 황산바륨 입자를 함유한 s-PVA 마이크로피브릴에 비해 균일한 형태로 형성되었다. 입자의 평균 직경이 더 크고 불균일한 황산바륨을 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 경우 표면이 더 거친 형태를 나타냈다. 무기입자 크기가 크고 불균일하게 분포할 경우 비누화 공정에서 피브릴 형성 시 피브릴 직경의 균일도에도 영향을 미치는 것으로 추정된다.

s-PVA 마이크로피브릴의 단면형태를 관찰한 SEM 이미지는 Figure 6에 나타내었으며 단면 형태는 타원형에 가까운 형태를 나타내었다. Figures 7과 8은 이산화지르코늄과 황산바륨을 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 단면형태를 500과 800의 배율로 관찰한 SEM 사진이다. 무기입자가 섬유 내부에 존재하고 있음을 확인할 수 있었으며 무기입자의 함량이 증가함에 따라 입자들이 응집되는 현상이 관찰되었다.

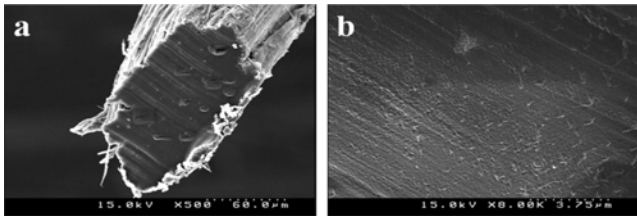


Figure 6. SEM images of cross-section of s-PVA microfibrils (magnification: (a)  $\times 500$ ; (b)  $\times 8000$ ).

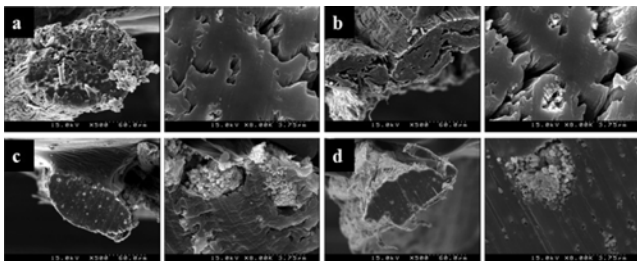


Figure 7. SEM images of s-PVA microfibrils cross-section prepared with various concentrations of  $ZrO_2$ : (a) 3 wt%; (b) 6 wt%; (c) 9 wt%; (d) 12 wt% (magnification:  $\times 500$  (right);  $\times 8000$  (right)).

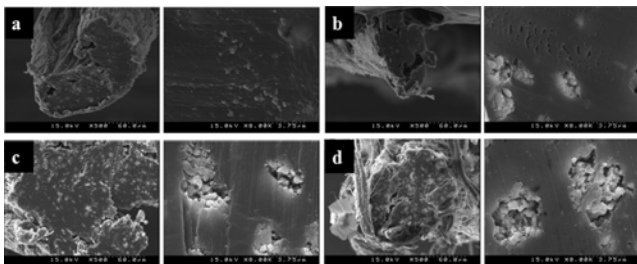


Figure 8. SEM images of s-PVA microfibrils cross-section prepared with various concentrations of  $BaSO_4$ : (a) 3 wt%; (b) 6 wt%; (c) 9 wt%; (d) 12 wt% (magnification:  $\times 500$  (left);  $\times 8000$  (right)).

제조된 s-PVA 마이크로피브릴의 이산화지르코늄과 황산바륨의 함유량을 확인하기 위한 EDS 분석 결과는 Table 3에 나타냈다. 정확한 원소분석을 위해 스퍼터링(sputtering)에 의한 코팅을 하지 않은 시료를 사용하였다. 무기입자를 함유하지 않은 마이크로피브릴의 경우 Zr이나 Ba가 존재하지 않으므로 탄소와 산소 성분만이 검출되었고, 무기입자를 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 EDS 분석결과 PVP에 대하여 무기입자의 투입량이 증가함에 따라 선택영역에서 무기입자의 검

Table 3. EDS Spectrum of s-PVA Microfibrils and s-PVA/Inorganic Microfibrils

Particles	Amount of particles	Element	Weight%	Atomic%
Control	0 wt%	C K	62.62	69.06
		O K	37.38	30.94
$ZrO_2$	3 wt%	C K	59.30	66.72
		O K	39.13	33.05
		Zr L	1.57	0.23
		C K	59.42	68.41
		O K	35.68	30.84
		Zr L	4.90	0.74
	6 wt%	C K	63.38	73.28
		O K	29.55	25.65
		Zr L	7.08	1.08
		C K	60.48	71.60
		O K	30.34	26.97
		Zr L	9.18	1.43
$BaSO_4$	3 wt%	C K	63.62	70.87
		O K	34.41	28.77
		S K	0.51	0.21
		Ba L	1.46	0.14
		C K	57.33	67.10
		O K	36.09	31.71
	6 wt%	S K	1.52	0.67
		Ba L	5.06	0.52
		C K	57.01	68.16
		O K	33.65	30.21
		S K	1.90	0.85
		Ba L	7.44	0.78
9 wt%	C K	53.60	65.78	
	O K	35.03	32.27	
	S K	2.09	0.96	
	Ba L	9.29	1.00	
	12 wt%	C K	53.60	65.78
		O K	35.03	32.27
S K		2.09	0.96	
Ba L		9.29	1.00	

출량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 투입량 대비 검출량의 비는 이산화지르코늄과 황산바륨이 유사한 거동을 나타내었다.

Figures 9와 10은 선형성이 가장 우수한 조건으로 제조된 s-PVA 마이크로피브릴에 여러 가지 무기입자를 첨가하여 무기입자의 함량별 제조된 s-PVA 마이크로피브릴의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 무기입자를 함유하고 있지 않은 s-PVA 마이크로피브릴의 경우 고분자의 결정 발달로 인해 19.5°에서 PVA 결정(101) 면의 특성 피크가 나타난다.<sup>19</sup>

Figure 9에서 이산화지르코늄 무기입자의 피크를 분석한 결과 28.2°의 (111)면과 31.5°의 (111)면에서 가장 뚜렷하게 이산화지르코늄의 결정 특성 피크가 나타났으며,<sup>20</sup> Figure 10에서 황산바륨의 결정 특성 피크는 22°~32°에 걸쳐 (101), (111),

(021), (210), (121), (211), (002)면이 나타나고 43°에서 (212)면이 나타났었다.<sup>21</sup> Figures 9와 10에서 볼 수 있듯이 무기입자의 함량이 높아질수록 PVA의 특성 피크에 대한 이산화지르코늄과 황산바륨의 특성 피크 강도가 커지는 것을 알 수 있었다. 또한 무기입자의 함량이 증가할수록 PVA의 특성 피크의 강도가 약간 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 무기입자의 함량이 증가할수록 s-PVA 마이크로피브릴 내에서 PVA 분자사슬과 결합하는 무기입자의 수가 증가함에 따라 PVA의 규칙적인 결정 형성을 방해하기 때문으로 추정된다. 반면에, 무기입자의 함량이 증가할수록 무기입자의 특성 피크가 강해지는 것으로 보아 s-PVA 마이크로피브릴 내부에 무기입자가 안정하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

Figures 11와 12는 무기입자 함량별로 제조된 s-PVA 마이

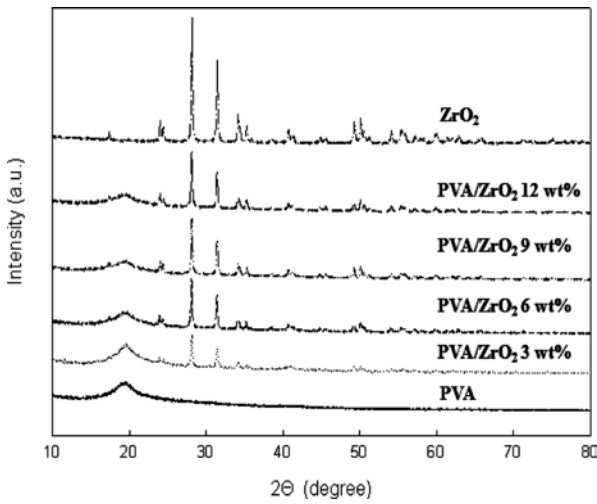


Figure 9. XRD patterns of PVA microfibrils, ZrO<sub>2</sub> and s-PVA/ZrO<sub>2</sub> microfibrils with various concentrations of ZrO<sub>2</sub>.

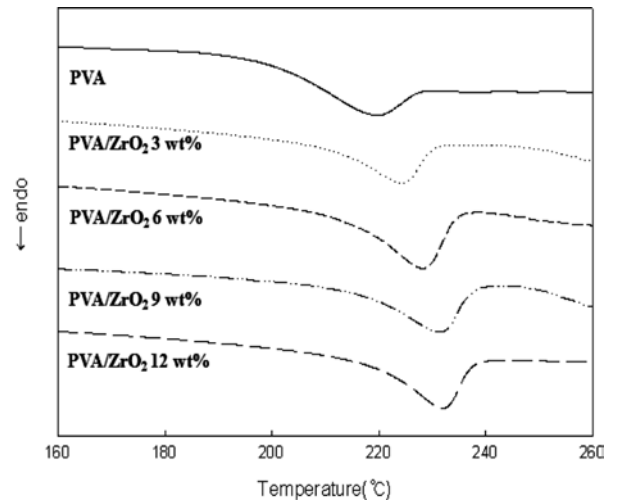


Figure 11. DSC thermograms of s-PVA/ZrO<sub>2</sub> microfibrils with various concentrations of ZrO<sub>2</sub>.

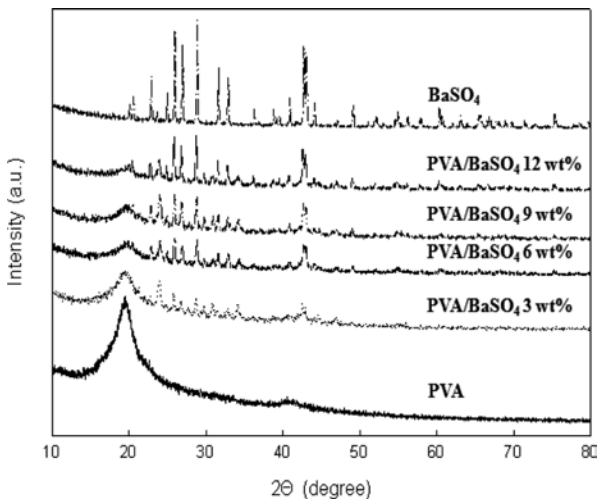


Figure 10. XRD patterns of BaSO<sub>4</sub> and s-PVA/ BaSO<sub>4</sub> microfibrils with various concentrations of BaSO<sub>4</sub>.

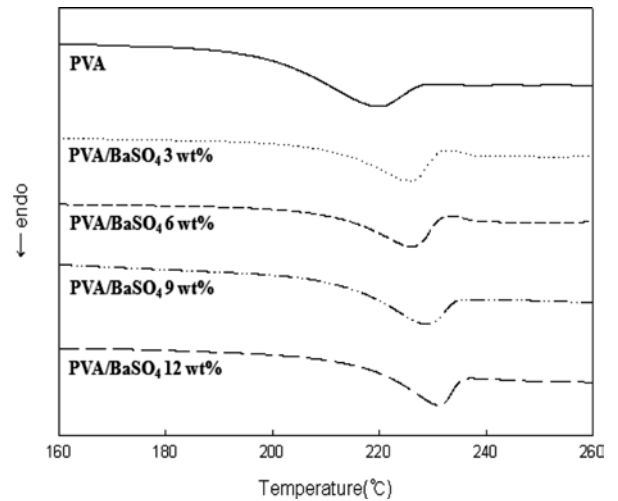


Figure 12. DSC thermograms of s-PVA/BaSO<sub>4</sub> microfibrils with various concentrations of BaSO<sub>4</sub>.

크로피브릴의 DSC 곡선을 나타낸 그림이다. 무기입자를 함유하지 않은 순수 s-PVA 마이크로피브릴의 용융온도는 218 °C 부근이었고, 무기입자의 함량이 증가함에 따라 용융온도가 증가하는 경향을 나타냈다.

무기입자의 함량이 12 wt%의 경우 순수 PVA 마이크로피브릴에 비해 약 10 °C 정도의 용융온도 상승이 관찰되었다. 이것은 용융온도가 매우 높은 무기입자의 첨가로 인해 무기입자 함유 고분자의 용융온도가 증가한 것으로 무기입자와 고분자의 복합체가 물리적 성질에 있어 개별 두 단독 성분의 중간 성질을 나타낸다는 복합재료 특성과 마찬가지로 해석된다.

Figures 13, 14, 15는 방사선불투과성을 확인하기 위한 CT 측정 결과이다. Figure 13은 s-PVA 마이크로피브릴의 CT 측정 결과이며, Figures 14와 15에서는 각각 이산화지르코늄과 황산바륨을 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 CT 측정 결과

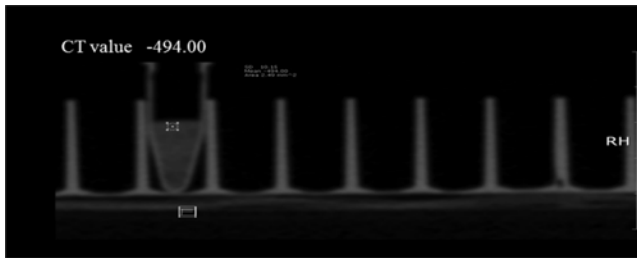


Figure 13. CT photography of s-PVA microfibrils.

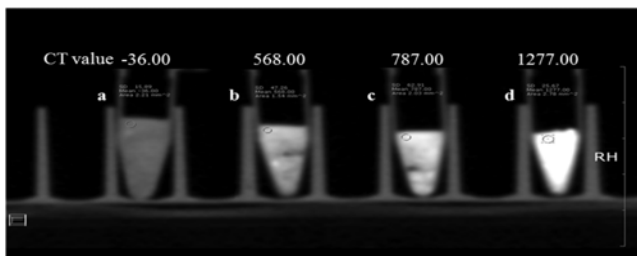


Figure 14. CT photograph of s-PVA/ZrO<sub>2</sub> microfibrils with different concentrations of ZrO<sub>2</sub>: (a) 3 wt%; (b) 6 wt%; (c) 9 wt%, (d) 12 wt%.

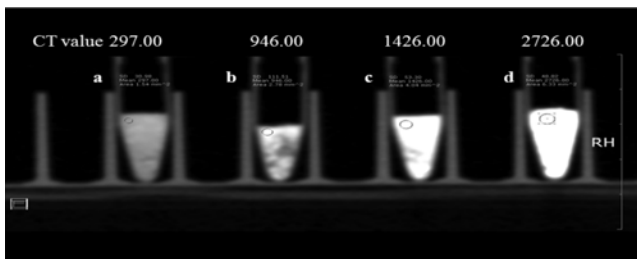


Figure 15. CT photograph of s-PVA/BaSO<sub>4</sub> microfibrils with different concentrations of BaSO<sub>4</sub>: (a) 3 wt%; (b) 6 wt%; (c) 9 wt%; (d) 12 wt%.

이다. CT value의 의미는 방사선불투과성의 정도를 보여주는 수치이며, 방사선불투과성이 높을수록 CT value의 수치는 높게 나타난다. CT value가 1000 이상이면 방사선불투과성이 우수함을 의미한다.

Figure 13의 결과를 보면 s-PVA 마이크로피브릴의 CT value는 -494로 방사선불투과성이 없는 것으로 나타났다. Figure 14에 보이는 바와 같이 이산화지르코늄을 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 경우 이산화지르코늄의 함량이 증가할수록 CT value가 높아졌고, 함량이 12 wt%일 때 CT value가 1277로 우수한 방사선불투과성을 가지는 것으로 나타났다. 황산바륨을 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 CT 결과는 Figure 15에 나타내었다. 그 결과 Figure 14와 같이 무기입자의 함량이 증가함에 따라 CT value가 높아졌으며, 황산바륨의 함량이 6 wt%일 때 CT value가 1000을 넘는 것으로 보아 지르코늄에 비해 적은 함량으로 우수한 방사선불투과성을 부여할 수 있어 황산바륨이 이산화지르코늄보다 방사선불투과성이 우수한 것을 확인하였다.

## 결론

본 연구에서 무기입자를 함유한 s-PVA 마이크로피브릴을 제조하여 표면형태, 결정구조 및 물리적 특성들을 여러 가지 분석법을 통하여 해석하고, 암질환 및 혈관기형 치료용 색전 코일로 응용하기 위해 무기입자의 종류 및 함량에 따른 방사선불투과성 변화를 살펴보았다.

VPi를 벌크중합하여 수평균 중합도가 4200인 PVPi를 제조하고 이 전구체를 비누화 과정 중 교반속도를 250 rpm으로 하였을 때 선형성이 가장 우수한 s-PVA 마이크로피브릴이 제조되었고, <sup>1</sup>H NMR 분석결과 비누화도 94% 이상, 교대배열기 함량 60% 이상인 s-PVA임을 확인하였다. 방사선불투과성을 갖는 무기입자인 이산화지르코늄과 황산바륨의 입자 평균 직경은 각각 240과 540 nm로 이산화지르코늄의 입자크기가 황산바륨보다 작고 균일하였다. XRD 피크 분석결과 무기입자들이 함량별로 s-PVA 마이크로피브릴 내에 고르게 분산되었음을 확인하였고, 무기입자의 함유량이 증가할수록 s-PVA 마이크로피브릴의 용융온도가 증가하였다. 무기입자를 함유한 s-PVA 마이크로피브릴의 CT value의 수치로 보았을 때 이산화지르코늄의 함량이 12 wt% 이상에서, 황산바륨은 6 wt% 이상에서 우수한 방사선불투과성을 나타내었으며 이산화지르코늄에 비해 황산바륨이 더 우수한 방사선불투과성을 갖는 것을 확인하였다. 이를 통해 방사선불투과성을 갖는 무기입자를 함유한 s-PVA 마이크로피브릴을 색전코일에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 이 연구는 2011학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

## 참고 문헌

1. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1259 (1997)
2. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37**, 3121 (1996).
3. K. Yamaura, I. Mizutani, K. Monma, T. Tanigami, and S. J. Matsuzawa, *Appl. Polym. Sci.*, **31**, 521 (1986).
4. T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. J. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 567 (1990).
5. T. Yamamoto, S. Yoda, H. Takase, T. Saso, O. Sangen, R. Fukae, M. Kamachi, T. Sato, and Y. Fukunishi, *Polym. J.*, **23**, 185 (1992).
6. T. Yamamoto, R. Fukae, T. Saso, O. Sangen, R. Fukae, M. Kamachi, T. Sato, and Y. Fukunishi, *Polym. J.*, **24**, 115 (1992).
7. C. W. Kerber, W. O. Bank, and J. M. Horton, *Am. J. Roentgenol.*, **130**, 1193 (1978).
8. M. Isabelle and L. Richard, *J. Neurosurg.*, **76**, 607 (1992).
9. A. Kinoshita, K. Yamada, M. Ito, M. Yamazaki, M. Teneda, and T. Hayakawa, *Neuroradiology*, **36**, 65 (1994).
10. K. T. Brown, L. A. Brody, D. R. Decorato, and G. I. Getrajdman, *J. Vasc. Interv. Radiol.*, **12**, 882 (2001).
11. J. Brandrup and E. H. Immergut, Editors, *Polymer Handbook*, 3rd Edn., Wiley, New York, 1989.
12. W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 55 (1997).
13. W. S. Lyoo, S. S. Han, J. H. Kim, W. S. Yoon, C. J. Lee, I. C. Kwon, J. Lee, B. C. Ji, and M. H. Han, *Angew. Makromol. Chem.*, **271**, 46 (1999).
14. R. Naito, *Kobunshi Kagaku*, **15**, 597 (1958).
15. P. Patel, F. Rodriguez, and G. Moloney, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2335 (1979).
16. D. T. Grubb and F. R. Kearney, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 695 (1990).
17. M. V. Gulp, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomat.*, **22**, 219 (1993).
18. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **34**, 3982 (2001).
19. J. H. Choi, S. W. Ko, B. C. Kim, J. Blackwell, and W. S. Lyoo, *Macromolecules*, **34**, 2964 (2001).
20. B. Vladimir, B. Irera, and H. J. Lilian, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **80**, 982 (1997).
21. O. Hammer and H. J. Maurer, *Polym. Composite*, **19**, 116 (1998).