## 교대배열 PVA 젤 섬유를 이용한 고분자 색전 코일 제조

서영호  $\cdot$  오태환 $^{\dagger}$   $\cdot$  한성수  $\cdot$  주상우\*  $\cdot$  길명섭\*\*

영남대학교 나노메디컬유기재료공학과, \*영남대학교 기계공학부, \*\*전북대학교 유기소재파이버공학과 (2013년 2월 6일 접수, 2013년 3월 6일 수정, 2013년 4월 29일 채택)

# Preparation of Coil-Embolic Material Using Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) Gel Spun Fibers

Young Ho Seo, Tae Hwan Oh<sup>†</sup>, Sung Soo Han, Sang Woo Joo\*, and Myeong Seob Khil\*\*

Department of Nano, Medical and Polymer Materials, Yeungnam University, 214-1 Daedong, Gyeongbuk 712-749, Korea \*School of Mechanical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Daedong, Gyeongbuk 712-749, Korea \*\*Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 561-756, Korea (Received February 6, 2013; Revised March 6, 2013; Accepted April 29, 2013)

**초록:** 고분자 색전 코일을 제조하기 위하여 교대배열 PVA(s-PVA) 용액을 제조하고 젤방사 조건의 최적화를 위해 고분자용액의 유변학적 특성을 분석하였다. 현탁중합을 통해 비누화도 99%, 교대배열기 함량 56%인 s-PVA를 제조 하였고 고분자 용액의 농도에 따른 점도 변화 측정을 통해 최적의 방사농도를 13 wt%로 선정하였다. S-PVA 젤 섬 유의 연신비에 따른 구조, 형태, 인장 특성을 측정하였다. S-PVA 젤 섬유의 연신비가 증가함에 따라 인장강도가 증 가하였고, 최대 연신비인 15배 연신하였을 때 인장강도는 580 MPa이었고 절단신도는 연신비가 증가함에 따라 감소 하는 경향을 나타냈다. S-PVA 젤 섬유는 연신비에 따라 결정구조가 발달하고 배향도가 증가하는 경향을 나타내었다. 색전 코일 제조 시의 열처리온도에 따른 코일의 형태 안정성을 살펴 본 결과 열처리온도가 높을수록 코일의 형 태안정성이 우수하였으며 금속 색전 코일로 제조되는 1차 코일 및 2차 코일 형태를 s-PVA 섬유를 이용해 제조하였고 이를 통해 금속 색전 코일의 고분자로의 대체 가능성을 확인하였다.

Abstract: The structure, morphology, and physical properties of syndiotatic poly(vinyl alcohol) (s-PVA) gel spun fibers were investigated to prepare polymeric embolization coils. S-PVA was prepared by saponification of the poly(vinyl acetate)/poly(vinyl pivalate)(PVAc/PVPi) copolymer. The viscosity of s-PVA solutions showed shear thinning behavior and the solution formed a homogeneous phase. Based on shear viscosity change with concentration, the optimum dope concentration was selected as 13 wt%, after which s-PVA fibers were spun and the solvent was removed. The fibers were then drawn with a maximum draw ratio of 15. A polymeric embolization coil was made of the s-PVA gel-spun fibers. The fibers were wound densely onto rigid rod and then annealed at different annealing temperatures. The polymeric embolization coil annealed at 200 °C was similar to metallic coils and its shape was maintained well after extension. Overall, gel-spun PVA fibers performed well for the preparation of primary and secondary coils to replace metallic coils.

Keywords: s-PVA, gel spun fibers, draw ratio, coil, embolization.

### 서 론

바이오산업 중에서도 바이오 의약 산업 분야는 급속히 성 장하고 있으며, 이는 현재 상당수의 바이오 의약 산업이 새 로운 기술로 인해 성숙되고 있는 단계이기 때문이다. 특히, 혈관질환 치료기술이 최근 급속도로 개발됨에 따라 병변 부 위 혈관의 폐색을 유도하는 삽입물 개발이 활발히 진행되고 있으며, 비수술적 치료 방법인 중재적 시술방법을 통한 색전 술이 지속적으로 증가하고 있다.<sup>1-3</sup>

색전술은 동맥조영술에 사용되는 미세도관을 치료하고자 하는 부위까지 삽입, 전진시켜 색전 물질을 주입하므로 비정 상적인 혈관 또는 종양혈관을 폐색시켜 특정 질병의 괴사를 유도하는 시술이며, 대표적인 것이 간암의 화학색전술, 폐 또 는 위장관 출현 시 색전술, 상하지 혈관기형의 색전술, 뇌동 맥류의 코일 색전술, 뇌혈관기형의 색전술, 일부 두개강 및 경부종괴의 수술 전 색전술 등이 있다.<sup>45</sup>

위의 치료법 가운데 혈관 색전술로는 금속물질(티타늄, 텅

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed. E-mail: taehwanoh@ynu.ac.kr

스텐)의 합금소재를 이용한 물질을 기형 혈관 내에 투입하여 치료하는 시술이 많지만, 시술 상 부작용 등의 문제가 있어, 고분자 소재를 이용한 대체 물질 개발이 필요하다.<sup>610</sup> 색전 코 일의 주요 요구특성으로는 생체적합성과 병변 부위에서 색전 코일의 코일 형태의 회복성 등이다. 금속재료는 형상기억합 금을 이용해 형상기억 특성 부여가 용이하므로 금속 색전 코 일이 사용되고 있으며 고분자재료도 코일 형상 제조가 용이 하고 외력을 받아 펼쳐진 후에도 외력제거 시 코일상 형태로 잘 회복된다면 금속 색전 코일의 대체가 가능하다.

본 실험에서 색전 재료로 사용할 고분자 소재는 poly(vinyl alcohol) (PVA)로 PVA는 일반적으로 poly(vinyl acetate) (PVAc)와 poly(vinyl pivalate) (PVPi)와 같은 poly(vinyl ester) precursor의 비누화과정으로 제조되며, 분자 간 또는 분자 내 에 수소결합을 형성하는 반결정성 합성 고분자로 생체적합성 이 뛰어나 세포배양을 위한 지지체(scaffold), 색전제(embolic material), 콘택트 렌즈(contact les), 창상 피복재(wound dressing)등의 생체재료에 사용될 수 있다.11-13 일반적으로 비 닐계 고분자의 경우 가지사슬의 입체규칙성에 따라 동일배열 (isotactic), 교대배열(syndiotactic), 혼성배열(atatic)로 나누어 구분하는데 이것은 입체규칙성에 따라 물성이 다르게 나타나 기 때문이다. 예를 들면 동일배열 폴리프로필렌(polypropylene) 의 경우 강소성체(rigid plastic) 특성을 보이는 반면 혼성배열 의 경우 왁스(wax)의 특성을 보인다.<sup>14</sup> PVA 역시 비닐계의 고분자로써 교대배열 다이애드기(syndiotactic diad, s-diad) 함 량이 53~54% 이상일 경우 교대배열 PVA(s-PVA)로 구분된 다.<sup>15</sup> 보고된 바에 의하면 PVA의 경우 입체규칙성 뿐만 아니 라 PVA의 비누화도(degree of saponification, DS) 또한 PVA 의 물성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이것은 기본적 으로 비누화되지 않은 잔가지가 PVA 사슬 거동에 입체 장애 를 일으키며 잔가지의 구조로 인하여 PVA 사슬의 수소결합 정도에도 영향을 주기 때문이다.16-18

젤 방사는 고분자를 젤 상태로 만들어 고강력 또는 다른 특수한 섬유 특성을 얻기 위하여 사용하는 특수한 방사법이 다.<sup>19,20</sup>이 경우 고분자는 압출 중 순수한 액체 상태가 아니며 고분자 사슬은 순수한 용액상태처럼 완전히 분리되지 않고 여러 점에서 서로 엉켜있다. 이러한 엉킴이 강력한 사슬간의 힘을 나타나게 하여 섬유의 인장강도를 상당히 증가시킨다.<sup>21</sup> 액정이 압출 중에 섬유 축 방향으로 배향되는 것처럼 고분자 젤도 상대적으로 현저히 높은 배향도를 나타내게 되어 강력 이 향상된다.<sup>22</sup> 젤 방사처럼 방사용액에 용제가 포함되어 있는 경우에는 방사 시 용액의 점도는 고분자 농도와 방사온도에 큰 영향을 받는다. 방사온도가 너무 높으면 점도가 너무 낮아 방사하기 어렵고, 균일한 결과물을 얻는데 불리하게 작용할 수 있다.<sup>23</sup> 반대로 방사온도가 너무 낮은 경우 젤화가 급격히 진행되어 구금(die)이 막힐 수도 있으며, 방사용액이 불균일한 농도 상태로 되어 최종 섬유의 성능이 좋지 않을 수 있다.<sup>24</sup> 또한 기격(air gap)은 방사공정에서 방사연신비(nozzle draft)에 관련된 인자로 젤 방사 섬유의 구조 형성에 영향을 미친다.<sup>25,26</sup> 본 실험에서는 s-PVA 용액을 제조하여, 용액의 유변학적 특성을 분석하고 최적의 방사용액 제조조건을 선정하여 젤 방사를 통해 s-PVA 젤 섬유의 제조 조건을 최적화하고, 방사 와 연신 공정을 거쳐 제조된 s-PVA 섬유의 구조와 물리적 특 성을 분석하고 제조된 젤 섬유를 이용하여 금속 색전 코일을 대체하기 위한 s-PVA 색전 코일의 열처리조건과 이에 따른 코일 상태의 회복 특성을 살펴보고자 한다.

#### 실 험

본 실험에서 사용된 s-PVA는 VAc와 VPi를 몰비(mole ratio) 8:2로 사용하여 현탁중합(suspension polymerization)을 통해 PVAc/PVPi 공중합체를 제조한 후 비누화 과정을 거쳐 제조하였으며 이 고분자의 수평균 중합도(degree of polymerization, P<sub>n</sub>)와 비누화도 등의 분자변수는 Table 1에 나타내었다.

교대배열기 함량은 핵자기공명분광계(FT-NMR (VNS300), Bruker Co., Germany)를 이용하여 <sup>1</sup>H NMR을 측정하였고, 용매로는 dimethyl-d<sub>6</sub> sulfoxide(DMSO-d<sub>6</sub>)를 사용하였다. 입 체규칙성 분석에 있어 다이애드기 함량은 4~5 ppm 사이에서 나타난 OH proton spectrum에서 3개의 곡선들의 상대적 면 적비로부터 구하였다.<sup>27-29</sup>

젤 방사를 위한 고분자량 s-PVA/DMSO/물 방사용액의 제 조를 위해서 고분자량 s-PVA를 DMSO/물(8/2, v/v) 용매에 넣어 90 ℃에서 5시간 교반하여 용액을 제조하였다. 용매에 대한 s-PVA 전체농도는 13 wt%로 조절하고, 젤 방사 전에 제조한 방사용액은 여과시켜 미용해 고분자 및 불순물을 제 거하고, 방사용액 내의 기포는 초음파 처리를 통하여 효과적 으로 제거하였다.<sup>26</sup> s-PVA 고분자 용액의 방사 적정 농도 수 준을 파악하기 위해 농도를 달리하여 제조된 고분자 용액의 전단점도를 Brookfield 점도계(Brookfield Engineering Lab. Inc., Germany)를 사용하여 s-PVA 용액을 5, 10, 15, 20 wt% 농도로 제조하여 80 ℃에서 측정하였다.

PVA 고분자 용액의 유변학적 특성을 파악하기 위하여 레 오미터(Rheometer) (MCR-301, Anton Paar Co., Australia)를 이용하여 cone and plate 방식으로 측정하였다. 초기 strain 10%로 고정하여 전단속도 0.1~1000 rad/sec의 진동수 영역에 서 온도는 70 ℃로 측정하였다.<sup>30,31</sup> 잔존 불순물과 기포가 제 거된 방사용액은 90 ℃에서 기격이 20 mm, 응고액은 메탄올

 Table 1. Degree of Saponification, s-Diad Content and Degree of Polymerization of s-PVA

DS (%)	s-Diad content (%)	$P_{\rm n}$
99.9	56	1700

Variables	Values
Air gap (mm)	20
Spinning temperature (°C)	90
Coagulation temperature (°C)	-30
Take-up roll speed (rpm)	15
Drawing temperature (°C)	200
Draw ratio	5, 10, 15

Table 2. Manufacturing Conditions of s-PVA Gel Spun Fibers

을 이용하였고 응고액 온도는 -30 ℃로 고정하고 직경이 0.55 mm인 노즐을 통해 젤 방사를 실시하였다. 방사용액은 노즐을 통과한 기격 구간을 거쳐 응고욕 내로 방사되어 탈용 때 과정을 거치며, 권취속도를 조절하여 초기 롤러 연신비 2 배로 진행하였다.<sup>12</sup> 젤 방사 공정을 통해 보빈에 감겨진 s-PVA 섬유는 잔류 용매를 완전히 제거하기 위해 메탄올에 24 시간 이상 침지하여 용매인 DMSO를 제거하고 60 ℃의 진공 분위기에서 건조시키고 열연신을 진행하였다. 열연신은 미연 신사를 200 ℃의 분위기 온도에서 5배, 10배, 15배로 연신하 여 각각의 시료를 얻었다. 방사조건은 Table 2에 나타내었다.

각 방사조건에서 제조된 s-PVA 섬유의 구조적인 특성을 알 아보기 위해 FTIR(Spectrum 100, Perkin Elmer Co., Germany) 를 사용하였으며 측정범위는 650~4000 cm<sup>-1</sup>에서 측정하였다.<sup>32</sup> 광각 X-선 회절(WAXD) (D/MAX-2500, Rigaku Co., Japan) 분석은 s-PVA 섬유의 구조적 특성해석을 위해서 CuKα를 조 사(18 kW, 40 kV, 100 mA)하여 회절 스캔 범위는 2θ = 3~35° 로 하였다. S-PVA 섬유의 결정화도(X)는 광각 X-선 회절 결 과로부터 식 (1)을 이용하여 계산하였다.<sup>33</sup>

$$X_{\rm c}(\%) = \frac{A_{\rm c}}{A_{\rm c} + A_{\rm a}} \times 100 \tag{1}$$

여기서, Ac는 결정영역을 Aa는 비결정영역의 면적이다.

S-PVA 섬유의 열적 특성 해석을 위해 시차주사열량계(DSC) (Diamond 100, PerkinElmer Co., Germany)를 이용하여 온도 범위는 50~280 °C에서 승온속도 10 °C/min로 질소기류 하에 서 측정하여 융점과 용융열 등을 분석하였다.<sup>34</sup> S-PVA 섬유 의 인장강도 등의 인장 특성을 파악하기 위해 Instron 3345 (Instron Co., USA)를 사용해 실온에서 측정하였으며, 40 mm/ min의 인장속도로 측정하였다.

고해상도 CCD 광학현미경(video microscope system, VMS) (Icamscope, Sometech Co., Korea)을 이용하여 s-PVA 섬유의 표면 형태 및 섬유직경을 측정하였다. 시료를 고정하고 미연 신사는 600배에서, 연신사는 240배에서 이미지를 측정하고 이미지 분석프로그램을 이용하여 섬유의 직경을 측정하였다. 복굴절률의 측정은 편광현미경을 이용하여 섬유의 직경과 광 의 지연(retardation of optical path)을 구하여 식 (2)를 통하 여 계산하였다.35

$$\Delta n = \frac{\Gamma}{d} \tag{2}$$

여기서, Δn은 복굴절률, Γ는 지연, d는 섬유의 직경이다.

S-PVA 섬유를 제조한 후 이 섬유를 코일 형태로 제조하기 위해 직경 5 mm의 선재(wire rod)에 코일형태로 감아 건조기 에서 140, 160, 180, 200 ℃에서 5분간 열처리를 하여 코일을 제조하였다. S-PVA 색전 코일 제조 후 하중 부여 상태에서 신장에 의한 코일 형태 회복성을 살펴보기 위해 상온에서 하 중 15 g을 부여하여 코일을 펼친 후 3시간 동안 코일이 펼쳐 진 상태를 유지 후 외력을 제거한 후 코일 상태로의 회복성 (coil shape recovery, CSR)을 측정하였다.

$$CSR(\%) = \frac{L_1 - L_f}{L_1 - L_i} \times 100$$
(3)

여기서, Li는 하중 부여 전 초기 길이, Li는 하중 부여 후 코 일이 펼쳐진 길이, Li는 하중 제거 후 회복 후 길이다.

#### 결과 및 토론

Figure 1은 Brookfield 점도계를 이용해 낮은 전단속도에서 s-PVA 용액의 전단점도를 측정한 것이다. 비교를 위해 방사 조건이 설정이 용이한 혼성배열 PVA(a-PVA)의 점도도 함께 측정하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 a-PVA의 경우 일반적인 경향인 고분자용액의 농도가 증가할수록 전단점도가 선형적 으로 증가하는 현상을 나타내는데 비해 s-PVA의 경우 고분



Figure 1. Shear viscosity of s-PVA solution as a function of polymer concentration.

자용액의 점도가 농도 15% 부근까지는 농도에 따라 서서히 증가하는 현상을 나타내다가 농도 20%에서는 전단점도가 150 Pa·s 이상으로 용액방사에서는 방사하기에 과도한 점도 값을 나타낸다.

전단점도의 결과를 바탕으로 한 s-PVA 고분자용액의 적정 농도는 15 wt% 내외로 예측되었다. 이 결과를 바탕으로 고분 자 농도 15 wt% 내외의 고분자 용액을 제조하여 방사노즐을 통해 토출 시험을 실시하여 토출형태를 관찰한 후 최적 농도 로 13 wt%를 선정하였다.

Figures 2와 3은 s-PVA 고분자 용액의 진동수(ω)와 전단속



Figure 2. Complex viscosity of s-PVA solution as a function of angular frequency.



Figure 3. Shear viscosity of s-PVA solution as a function of shear rate.

도에 따른 복소점도(ŋ\*)와 전단점도의 거동을 나타낸 것으로 주파수와 전단속도 전 영역에 걸쳐 복소점도와 전단점도가 감소하는 전형적인 전단박화(shear-thinning) 현상이 나타났 다.<sup>36-38</sup>

Figure 4는 s-PVA 용액의 주파수에 대한 G"의 제곱근 값 을 취한 그래프 선형회귀 결과에서 y 절편이 영이 아닌 거동 을 보이는데 이것은 고분자가 의사망상구조(pseudo network structure)를 띤다는 것을 의미한다.<sup>39,40</sup> 선형회귀를 이용해 구 한 y 절편과 기울기인 식 (4)의 G<sub>0</sub>"<sup>1/2</sup>과 K'의 값은 각각 1.44



Figure 4. Casson plot of s-PVA solution.



Figure 5. FTIR spectra of as-spun and drawn s-PVA fibers.

Polymer(Korea), Vol. 37, No. 4, 2013

와 0.68였다.

$$G'^{1/2} = G_0'^{1/2} + K'\omega^{1/2} \tag{4}$$

Figure 5는 s-PVA 섬유의 FTIR spectra 곡선으로 FTIR 곡 선에서 3287 cm<sup>-1</sup>은 OH stretching을, 2910 cm<sup>-1</sup>은 CH<sub>2</sub> bending, 1417 cm<sup>-1</sup>은 CH-OH bending, 1086 cm<sup>-1</sup>은 C-O bending, 831 cm<sup>-1</sup>은 C-C bending을 나타낸다. 연신비와 무관 하게 FTIR 특성 피크가 관찰되었다.<sup>32</sup>

Figure 6은 s-PVA 미연신 섬유와 연신섬유의 광각 X선 회 절 패턴을 나타낸 그림이다. S-PVA의 경우 미연신 섬유도 PVA 고분자의 결정 발달이 있어 PVA 특성 피크인 20=19.5°



Figure 6. WAXD patterns of as-spun and drawn s-PVA fibers.



Figure 7. DSC thermograms of as-spun and drawn s-PVA fibers.

에서의 피크가<sup>33</sup> 관찰되며 15배 열연신한 섬유에서 잘 발달 된 결정 피크가 나타나고 있다.

Figure 7은 s-PVA 섬유의 미연신사와 연신사의 DSC 흡열 곡선을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 미연신사, 연신사 모두 용융온도는 230 ℃ 부근으로 거의 일정하였고 WAXD 결과에서 나타난 바와 같이 연신비에 따른 결정의 발달에 따 라 용융열도 커지는 경향을 나타낸다.<sup>34</sup>

Figure 8은 s-PVA 섬유의 연신비에 따른 결정화도와 복굴 절의 변화를 보여준다. 연신비에 따라 s-PVA 섬유의 결정성 과 배향도는 증가하게 되는데 결정화도의 경우 s-PVA의 높 은 결정성으로 인해 미연신사의 경우에도 결정화도 수준이 높은 값을 나타내었다. 섬유고분자의 결정영역과 비결정영역 의 평균 배향도를 나타내는 복굴절률의 경우 연신비에 따라 결정화도에 비해 크게 증가하는 것을 볼 수 있고 연신비에 따른 결정화도의 변화에 비해 더욱 선형적인 비례 관계를 나 타냈다.<sup>35</sup>

Figure 9는 s-PVA 섬유의 미연신사, 연신사를 VMS로 촬 영한 것으로 연신비율이 높을수록 신장에 의해 섬유 직경이 가늘어 지며 충분한 연신이 이루어진 시료의 경우 직경이 더 균일하였다.

Figure 10은 s-PVA 섬유의 연신비에 따른 강도와 신도를 나타낸 그림이다. 연신비가 높아질수록 결정화도와 배향도의 증가로 인해 섬유구조가 치밀해져 강도 또한 높아짐을 알 수 있고, 최대 연신비인 연신비 15에서 가장 큰 강도 값인 580 MPa을 나타내었다. 절단신도의 경우 연신비의 증가에 따 라 섬유 축 방향으로 고분자 사슬이 신장되어 감소하는 경향 을 나타내었다. 10배 이상 연신한 시료에서 강도는 계속 증 가하나 절단신도의 경우 큰 변화가 관찰되지 않았다.

Figure 11은 s-PVA 젤 섬유로 색전 코일을 제조한 사진으



Figure 8. Crystallinity and birefringence as a function of draw ratio.

490



Figure 9. Video microscopy photographs of as-spun and drawn s-PVA fibers.



Figure 10. Tenacity and elongation at break as a function of draw ratio.

로 필라멘트 형태의 섬유를 제조한 후 이 섬유를 코일 형태 를 부여하기 위해 직경 5 mm의 선재(wire rod)에 감아 140~200 ℃ 범위에서 20 ℃ 간격으로 열처리온도를 변화시키 며 5분간 열처리하였다. 색전 코일의 경우 시술 시 카테터를 통하여 병변 부위에 도달시키는데 카테터를 통과 시에는 코 일이 하중을 받아 펼쳐진 상태로 들어가고 병변 부위에서 코 일상으로 회복돼야 하므로 제조된 s-PVA 코일을 일정 하중 15 g을 부여하여 신장 후 3시간 동안 하중 부여 상태를 유지



**Figure 11.** Coil shape retention for different annealing temperatures after extension: (a) 140 °C; (b) 160 °C; 180 °C; (d) 200 °C.

한 후 부여된 하중을 제거하여 코일 모양으로의 회복성을 살 펴보았다. 그림에서 볼 수 있듯이 열처리온도가 증가할수록 코일의 형태 유지 성능이 우수한 경향을 나타내었다.

Figure 12는 열처리온도에 따른 s-PVA 고분자 코일의 일정 시간 하중 부여 후의 원래 코일 모양으로의 회복성을 식 (3) 에 의해 측정한 그림이다. 열처리온도 140과 160 ℃에서는 회 복성이 큰 변화가 없었으나, 180 ℃에서 약간 증가하였고 200 ℃에서는 96.4%의 우수한 회복성을 나타내었다. 열처리 온도의 조절을 통해 코일의 회복 특성 조절이 가능하며 s-PVA 섬유를 이용하여 우수한 회복성을 갖는 코일 제조가 가능할 것으로 판단된다.

Figure 13은 s-PVA 섬유로 제조한 고분자 색전 코일의 가 공 형태를 나타낸 그림으로 금속 색전 코일의 1차 코일 형태 와 2차 코일 형태를 모사한 것이다. Figure 13(a)는 1차 코일 형태를 나타내고 Figure 13(b)는 2차 코일의 형태를 나타낸



Figure 12. Coil shape recovery as a function of annealing temperature.



Figure 13. Polymeric coils made by using s-PVA filament: (a) primary coil; (b) secondary coil.

다. S-PVA 섬유를 이용하여 금속 색전 코일을 대체하기 위 한 금속코일과 유사한 형태와 형태안정성을 갖는 고분자 색 전 코일의 제조가 가능하였다.

#### 결 론

본 연구에서는 PVA 방사용액을 제조하고 유변학적 특성을 분석하였으며, 젤 방사에 의한 교대배열 PVA(s-PVA) 섬유를 제조하여 구조, 형태, 물리적 특성들을 분석하였다. 금속 색 전 코일을 대체하기 위하여 젤 방사한 s-PVA 섬유를 이용하 여 색전 코일 제조 시의 열처리온도와 시간에 따른 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현탁중합을 통해 비누화도 99%, 교대배열기 함량 56% 인 s-PVA를 제조하였고 고분자 용액의 농도에 따른 전단점 도 분석에서 최적의 방사농도가 15 wt% 부근인 것을 확인하 였고, 토출 시험을 통한 젤 방사 최적 농도는 13 wt%였다. 유 변학적 특성 분석에서는 s-PVA 용액의 전단속도에 따른 점 도 거동은 전단박화 양상을 나타내었다.

2. 젤 방사한 s-PVA 섬유는 연신비가 증가함에 따라 인장 강도가 증가하였고, 최대 연신비인 15배 연신하였을 때 인장 강도는 580 MPa이었고, 절단신도는 연신비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다.

3. s-PVA 젤 섬유는 연신비에 따라 결정구조가 발달하고 배향도가 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 금속 색전 코일 대체를 위한 s-PVA 젤 섬유를 직경 5 mm 의 선재에 코일형태로 감고 열처리온도를 변화시켜 열처리하 여 코일을 제조하였다. 열처리온도가 증가할수록 코일의 형 태안정성이 증가하였고 하중 부여 후의 코일 형태의 회복성 도 우수하였다. 제조된 s-PVA 섬유를 이용하여 금속 색전 코 일의 1차 코일과 2차 코일 형태로의 제조가 가능하였으며 금 속코일 대체 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- K. T. Brown, L. A. Brody, D. R. Decorato, and G. I. Getrajdman, J. Vasc. Interv. Radiol., 12, 882 (2001).
- Y. Ito, H. Hasuda, M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, M. Tanihara, I. K. Kang, and O. H. Kwon, *J. Biosci. Bioeng.*, 100, 43 (2005).
- H. Staudinger, K. Frey, and W. Stark, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 60, 1782 (1927).
- S. J. Bryant, C. R. Nettelman, and K. S. Anseth, *Biomed. Sci. Instrum.*, 35, 309 (1999).
- 5. I. Rehman and W. Bonfield, J. Mater. Sci.: Mater. Med., 8, 1 (1999).
- Y. Aldenhoff, M. Kruft, P. Pijpers, F. H. Veen, S. K. Bulstra, R. Kuijer, and L. H. Koole, *Biomaterials*, 23, 881 (2002).
- M. J. Dalby, L. Di Silvio, N. Gurav, B. Annaz, M. V. Kayser, and W. Bonfield, *Tissue Eng.*, 8, 453 (2002).
- T. Nakano, Y. H. Uasa, and Y. Kanaya, *Pharm. Res.*, 16, 1616 (1999).

폴리머, 제37권 제4호, 2013년

- K. Kato, Y. Eika, and Y. Ikada, J. Biomed. Mater. Res., 32, 687 (1996).
- T. Serizawa, T. Tateishi, and M. Akashi, J. Biomater. Sci. Polym. Ed., 14, 653 (2003).
- K. H. Schmidt, R. Patel, and D. Meisel, J. Am. Chem. Soc., 110, 4882 (1988)
- H. Tamai, H. Sakurai, T. Suzawa, and H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci., 51, 1277 (1994).
- 13. A. Luzar and D. Chandler, J. Chem. Phys., 98, 8160 (1993).
- S. Nozakura and M. S. Murahashi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 279 (1973).
- H. D. Ghim, J. P. Kim, I. C. Kwon, C. J. Lee, J. Lee, S. S. Kim, S. M. Lee, W. S. Yoon, and W. S. Lyoo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1519 (2003).
- W. S. Lyoo, B. C. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, 34, 3982 (2001).
- 17. N. Nakajima, Kobunshi Kagaku, 11, 142 (1954).
- W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1259 (1997).
- 19. W. S. Lyoo and W. S. Ha, Polymer, 40, 497 (1999).
- 20. W. S. Lyoo and W. S. Ha, Polymer, 37, 3121 (1996).
- K. Arruda, T. M. Caniello, and A. A. A. Queiroz, *Mater. Sci. Eng. C*, 24, 697 (2004).
- Y. S. Chung, C. Y. Choi, K. W. Lee, Y. H. Choa, and P. K. Pak, J. Korean Fiber Soc., 39, 383 (2002).
- B. Granqvist, A. Helmnen, M. Vehvilainen, V. Aaritalo, J. Seppala, and M. Linden, *Colloid Polym. Sci.*, 282, 495 (2004).
- T. H. Lanman, N. A. Martin, and H. V. Vinters, *Neuoradiol*, 33, 1 (1998).
- J. F. Tomashefski, A. M. Cohen, and C. F. Doershuk, *Human Pathology*, 19, 555 (1998).

- 26. W. S. Lyoo, I. S. Seo, J. H. Yeum, W. S. Yoon, B. C. Ji, B. S. Kim, S. S. Lee, and B. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 463 (2002).
- J. H. Choi, S. W. Ko, B. C. Kim, J. Blackwell, and W. S. Lyoo, *Macromolecules*, 34, 2964 (2001).
- T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, 22, 567 (1990).
- T. Yamamoto, S. Seki, M. Hirota, and M. Kamachi, *Polym. J.*, 22, 1417 (1987).
- S. I. Song, Y. J. Seoung, and B. C. Kim, *Theories and Applications of Rheology*, 7, 135 (2003).
- E. J. Lee, N. H. Kim, and B. C. Kim, *Korean J. Rheol.*, 9, 118 (1997).
- 32. M. Watase and K. Nishinari, Polym. J., 21, 567 (1989).
- K. Yamaura, M. Itoh, T. Tanigami, and S. Matsuzawa, J. Appl. Polym. Sci., 37, 2709 (1989).
- M. Hanaya, I. Osawa, and K. Watanabe, J. Therm. Anal. Calorim., 76, 529 (2004,).
- 35. S. H. Hyon, W. I. Cha, and Y. Ikada, Polym. Bull., 22, 119 (1989).
- K. J. Packer and D. J. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1302 (1971).
- G. T. Safford, P. C. Schaffer, P. S. Leung, G. F. Doebbler, G. W. Brady, and E. F. X. Lyden, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3140 (1969).
- E. Prokopova, P. Stern, and O. Quadrat, *Colloid Polym. Sci.*, 263, 899 (1985).
- M. G. Cacace, E. M. Landau, and J. Ramsden, *J. Rev. Biophys.*, 30, 241 (1997).
- 40. M. Watase and K. Nishinari, Polym. J., 21, 567 (1989).