교대배열 PVA 젤 섬유를 이용한 고분자 색전 코일 제조

서영호 · 오태환[†] · 한성수 · 주상우* · 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[†], Sung Soo Han, Sang Woo Joo*, and Myeong Seob Khil**

Department of Nano, Medical and Polymer Materials, Yeungnam University, 214-1 Daedong, Gyeongsangbuk-do 712-749, Korea

*School of Mechanical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Daedong, Gyeongsangbuk-do 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 제조하였고 고분자 용액의 농도에 따른 점도 변화 측정을 통해 최적의 방사농도를 13 wt%로 선정하였다. S-PVA 젤 섬유의 연신비에 따른 구조, 형태, 인장 특성을 측정하였다. S-PVA 젤 섬유의 연신비가 증가함에 따라 인장강도가 증가하였고, 최대 연신비인 15배 연신하였을 때 인장강도는 580 MPa이었고 절단신도는 연신비가 증가함에 따라 감소하는 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 형태안정성이 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 syndiotactic 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 성장하고 있으며, 이는 현재 상당수의 바이오 의약 산업이 새로운 기술로 인해 성숙되고 있는 단계이기 때문이다. 특히, 혈관질환 치료기술이 최근 급속도로 개발됨에 따라 병변 부위 혈관의 폐색을 유도하는 삽입물 개발이 활발히 진행되고

있으며, 비수술적 치료 방법인 중재적 시술방법을 통한 색전술이 지속적으로 증가하고 있다.¹⁻³

색전술은 동맥조영술에 사용되는 미세도관을 치료하고자 하는 부위까지 삽입, 전진시켜 색전 물질을 주입하므로 비정상적인 혈관 또는 종양혈관을 폐색시켜 특정 질병의 괴사를 유도하는 시술이며, 대표적인 것이 간암의 화학색전술, 폐 또는 위장관 출혈 시 색전술, 상하지 혈관기형의 색전술, 뇌동맥류의 코일 색전술, 뇌혈관기형의 색전술, 일부 두개강 및 경부종괴의 수술 전 색전술 등이 있다.^{4,5}

위의 치료법 가운데 혈관 색전술로는 금속물질(티타늄, 텅

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

스텐)의 합금소재를 이용한 물질을 기형 혈관 내에 투입하여 치료하는 기술이 많지만, 기술 상 부작용 등의 문제가 있어, 고분자 소재를 이용한 대체 물질 개발이 필요하다.⁶⁻¹⁰ 색전 코일의 주요 요구특성으로는 생체적합성과 병변 부위에서 색전 코일의 코일 형태의 회복성 등이다. 금속재료는 형상기억합금을 이용해 형상기억 특성 부여가 용이하므로 금속 색전 코일이 사용되고 있으며 고분자재료도 코일 형상 제조가 용이하고 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 내에 수소결합을 형성하는 반결정성 합성 고분자로 생체적합성이 뛰어나 세포배양을 위한 지지체(scaffold), 색전제(embolic material), 콘택트 렌즈(contact lens), 창상 피복재(wound dressing)등의 생체재료에 사용될 수 있다.¹¹⁻¹³ 일반적으로 비닐계 고분자의 경우 가지사슬의 입체규칙성에 따라 동일배열(isotactic), 교대배열(syndiotactic), 혼성배열(atactic)로 나누어 구분하는데 이것은 입체규칙성에 따라 물성이 다르게 나타나기 때문이다. 예를 들면 동일배열 폴리프로필렌(polypropylene)의 경우 강소성체(rigid plastic) 특성을 보이는 반면 혼성배열의 경우 왁스(wax)의 특성을 보인다.¹⁴ PVA 역시 비닐계의 고분자로서 교대배열 다이애드기(syndiotactic diad, s-diad) 함량이 53~54% 이상일 경우 교대배열 PVA(s-PVA)로 구분된다.¹⁵ 보고된 바에 의하면 PVA의 경우 입체규칙성 뿐만 아니라 PVA의 비누화도(degree of saponification, DS) 또한 PVA의 물성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이것은 기본적으로 비누화되지 않은 잔가지가 PVA 사슬 거동에 입체 장애를 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 방사법이다.^{19,20} 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.²¹ 액정이 압출 중에 섬유 축 방향으로 배향되는 것처럼 고분자 젤도 상대적으로 현저히 높은 배향도를 나타내게 되어 강력이 향상된다.²² 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.²³ 반대로 방사온도가 너무 낮은 경우 젤화가 급격히 진행되어 구름(die)이 막힐 수도 있으며, 방사용액이 불균일한 농도 상태로 되어 최종 섬유의 성능이 좋지 않을 수 있다.²⁴

또한 기격(air gap)은 방사공정에서 방사연신비(nozzle draft)에 관련된 인자로 젤 방사 섬유의 구조 형성에 영향을 미친다.^{25,26}

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 특성을 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_n)와 비누화도 등의 분자변수는 Table 1에 나타내었다.

교대배열기 함량은 핵자기공명분광계(FT-NMR (VNS300), Bruker Co., Germany)를 이용하여 ¹H NMR을 측정하였고, 용매로는 dimethyl-d₆ sulfoxide(DMSO-d₆)를 사용하였다. 입체규칙성 분석에 있어 다이애드기 함량은 4~5 ppm 사이에서 나타난 OH proton spectrum에서 3개의 곡선들의 상대적 면적비로부터 구하였다.²⁷⁻²⁹

젤 방사를 위한 고분자량 s-PVA/DMSO/물 방사용액의 제조를 위해서 고분자량 s-PVA를 DMSO/물(8/2, v/v) 용매에 넣어 90 °C에서 5시간 교반하여 용액을 제조하였다. 용매에 대한 s-PVA 전체농도는 13 wt%로 조절하고, 젤 방사 전에 제조한 방사용액은 여과시켜 미용해 고분자 및 불순물을 제거하고, 방사용액 내의 기포는 초음파 처리를 통하여 효과적으로 제거하였다.²⁶ s-PVA 고분자 용액의 방사 적정 농도 수준을 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 °C에서 측정하였다.

PVA 고분자 용액의 유변학적 특성을 파악하기 위하여 레오미터(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 영역에서 온도는 70 °C로 측정하였다.^{30,31} 잔존 불순물과 기포가 제거된 방사용액은 90 °C에서 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_n
99.9	56	1700

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

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

을 이용하였고 응고액 온도는 -30 °C로 고정하고 직경이 0.55 mm인 노즐을 통해 젤 방사를 실시하였다. 방사용액은 노즐을 통과한 기적 구간을 거쳐 응고욕 내로 방사되어 탈용매 과정을 거치며, 권취속도를 조절하여 초기 물러 연신비 2배로 진행하였다.¹² 젤 방사 공정을 통해 보빈에 감겨진 s-PVA 섬유는 잔류 용매를 완전히 제거하기 위해 메탄올에 24 시간 이상 침지하여 용매인 DMSO를 제거하고 60 °C의 진공 분위기에서 건조시키고 열연신을 진행하였다. 열연신은 미연 신사를 200 °C의 분위기 온도에서 5배, 10배, 15배로 연신하여 각각의 시료를 얻었다. 방사조건은 Table 2에 나타내었다.

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

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (1)$$

여기서, A_c 는 결정영역을 A_a 는 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 하에서 측정하여 용점과 용융열 등을 분석하였다.³⁴ S-PVA 섬유의 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 광의 지연(retardation of optical path)을 구하여 식 (2)를 통하

여 계산하였다.³⁵

$$\Delta n = \frac{\Gamma}{d} \quad (2)$$

여기서, Δn 은 복굴절률, Γ 는 지연, d 는 섬유의 직경이다.

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

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

여기서, L_i 는 하중 부여 전 초기 길이, L_1 는 하중 부여 후 코일이 펼쳐진 길이, L_f 는 하중 제거 후 회복 후 길이이다.

결과 및 토론

Figure 1은 Brookfield 점도계를 이용해 낮은 전단속도에서 s-PVA 용액의 전단점도를 측정된 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 선형적으로 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 고분자 농도 15 wt% 내외의 고분자 용액을 제조하여 방사노즐을 통해 토출 시험을 실시하여 토출형태를 관찰한 후 최적 농도로 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(η^*)와 전단점도의 거동을 나타낸 것으로 주파수와 전단속도 전 영역에 걸쳐 복소점도와 전단점도가 감소하는 전형적인 전단박화(shear-thinning) 현상이 나타났다.³⁶⁻³⁸

Figure 4는 s-PVA 용액의 주파수에 대한 G'' 의 제곱근 값을 취한 그래프 선형회귀 결과에서 y 절편이 영이 아닌 거동을 보이는데 이것은 고분자가 의사망상구조(pseudo network structure)를 띠는 것을 의미한다.^{39,40} 선형회귀를 이용해 구한 y 절편과 기울기인 식 (4)의 $G_0^{1/2}$ 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.

와 0.68였다.

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

Figure 5는 s-PVA 섬유의 FTIR spectra 곡선으로 FTIR 곡선에서 3287 cm^{-1} 은 OH stretching을, 2910 cm^{-1} 은 CH_2 bending, 1417 cm^{-1} 은 CH-OH bending, 1086 cm^{-1} 은 C-O bending, 831 cm^{-1} 은 C-C bending을 나타낸다. 연신비와 무관하게 FTIR 특성 피크가 관찰되었다.³²

Figure 6은 s-PVA 미연신 섬유와 연신섬유의 광각 X선 회절 패턴을 나타낸 그림이다. S-PVA의 경우 미연신 섬유도 PVA 고분자의 결정 발달이 있어 PVA 특성 피크인 $2\theta=19.5^\circ$

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 피크가³³ 관찰되며 15배 열연시킨 섬유에서 잘 발달된 결정 피크가 나타나고 있다.

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

Figure 8은 s-PVA 섬유의 연신비에 따른 결정화도와 복굴절의 변화를 보여준다. 연신비에 따라 s-PVA 섬유의 결정성과 배향도는 증가하게 되는데 결정화도의 경우 s-PVA의 높은 결정성으로 인해 미연신사의 경우에도 결정화도 수준이 높은 값을 나타내었다. 섬유고분자의 결정영역과 비결정영역의 평균 배향도를 나타내는 복굴절률의 경우 연신비에 따라 결정화도에 비해 크게 증가하는 것을 볼 수 있고 연신비에 따른 결정화도의 변화에 비해 더욱 선형적인 비례 관계를 나타냈다.³⁵

Figure 9는 s-PVA 섬유의 미연신사, 연신사를 VMS로 촬영한 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 따라 섬유 축 방향으로 고분자 사슬이 신장되어 감소하는 경향을 나타내었다. 10배 이상 연신한 시료에서 강도는 계속 증가하나 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.

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 형태를 부여하기 위해 직경 5 mm의 선재(wire rod)에 감아 140~200 °C 범위에서 20 °C 간격으로 열처리온도를 변화시키며 5분간 열처리하였다. 색전 코일의 경우 시술 시 카테터를 통하여 병변 부위에 도달시키는데 카테터를 통과 시에는 코일이 하중을 받아 펼쳐진 상태로 들어가고 병변 부위에서 코일상으로 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; (c) 180 °C; (d) 200 °C.

한 후 부여된 하중을 제거하여 코일 모양으로의 회복성을 살펴보았다. 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 °C에서는 회복성이 큰 변화가 없었으나, 180 °C에서 약간 증가하였고 200 °C에서는 96.4%의 우수한 회복성을 나타내었다. 열처리온도의 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 가공 형태를 나타낸 그림으로 금속 색전 코일의 1차 코일 형태와 2차 코일 형태를 묘사한 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 위한 금속코일과 유사한 형태와 형태안정성을 갖는 고분자 색전 코일의 제조가 가능하였다.

결론

본 연구에서는 PVA 방사용액을 제조하고 유변학적 특성을 분석하였으며, 젤 방사에 의한 교대배열 PVA(s-PVA) 섬유를 제조하여 구조, 형태, 물리적 특성들을 분석하였다. 금속 색전 코일을 대체하기 위하여 젤 방사한 s-PVA 섬유를 이용하여 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 전단점도 분석에서 최적의 방사농도가 15 wt% 부근인 것을 확인하였고, 토출 시험을 통한 젤 방사 최적 농도는 13 wt%였다. 유변학적 특성 분석에서는 s-PVA 용액의 전단속도에 따른 점도 거동은 전단박화 양상을 나타내었다.

2. 젤 방사한 s-PVA 섬유는 연신비가 증가함에 따라 인장강도가 증가하였고, 최대 연신비인 15배 연신하였을 때 인장강도는 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 mm의 선재에 코일형태로 감고 열처리온도를 변화시켜 열처리하여 코일을 제조하였다. 열처리온도가 증가할수록 코일의 형태안정성이 증가하였고 하중 부여 후의 코일 형태의 회복성도 우수하였다. 제조된 s-PVA 섬유를 이용하여 금속 색전 코일의 1차 코일과 2차 코일 형태로의 제조가 가능하였으며 금속코일 대체 가능성을 확인하였다.

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

참고문헌

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

9. K. Kato, Y. Eika, and Y. Ikada, *J. Biomed. Mater. Res.*, **32**, 687 (1996).
10. T. Serizawa, T. Tateishi, and M. Akashi, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **14**, 653 (2003).
11. K. H. Schmidt, R. Patel, and D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4882 (1988).
12. 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).
14. S. Nozakura and M. S. Murahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 279 (1973).
15. 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).
16. W. S. Lyoo, B. C. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **34**, 3982 (2001).
17. N. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 142 (1954).
18. 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).
21. K. Arruda, T. M. Caniello, and A. A. A. Queiroz, *Mater. Sci. Eng. C*, **24**, 697 (2004).
22. Y. S. Chung, C. Y. Choi, K. W. Lee, Y. H. Choa, and P. K. Pak, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**, 383 (2002).
23. B. Granqvist, A. Helminen, M. Vehvilainen, V. Aaritalo, J. Seppala, and M. Linden, *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 495 (2004).
24. T. H. Lanman, N. A. Martin, and H. V. Vinters, *Neuroradiol.*, **33**, 1 (1998).
25. 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).
27. J. H. Choi, S. W. Ko, B. C. Kim, J. Blackwell, and W. S. Lyoo, *Macromolecules*, **34**, 2964 (2001).
28. T. Yamamoto, S. Seki, R. Fukae, O. Sangen, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 567 (1990).
29. T. Yamamoto, S. Seki, M. Hirota, and M. Kamachi, *Polym. J.*, **22**, 1417 (1987).
30. S. I. Song, Y. J. Seoung, and B. C. Kim, *Theories and Applications of Rheology*, **7**, 135 (2003).
31. 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).
33. K. Yamaura, M. Itoh, T. Tanigami, and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2709 (1989).
34. 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).
36. K. J. Packer and D. J. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1302 (1971).
37. 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).
38. E. Prokopova, P. Stern, and O. Quadrat, *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 899 (1985).
39. 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).