

전기방사를 이용한 Pullulan Electrospun Fiber Webs의 제조 및 특성

손태원^{*,†} · 이건민^{**} · 이동원^{***} · 이주현^{****} · 임학상^{*****}

^{*}영남대학교 섬유패션학부, ^{**}(주) 코오롱, ^{***}전북대학교 고분자 · 나노공학과,

^{****}영남대학교 섬유공학과, ^{*****}세명대학교 바이오환경공학부

(2011년 7월 9일 접수, 2011년 9월 17일 수정, 2011년 9월 22일 채택)

Preparation and Characterization of Electrospun Pullulan Webs

Tae-Won Son^{*,†}, Gun-Min Lee^{**}, Dong-Won Lee^{***}, Ju-Hyun Lee^{****}, and Hak-Sang Lim^{*****}

^{*}School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongbuk 712-749, Korea

^{**}HTF Research Team, Kolon Fashion Material Research Institute, Gyeongbuk 730-030, Korea

^{***}Department of Polymer-Nano Science and Technology, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

^{****}Department of Textile Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 214-1, Korea

^{*****}Department of Bio&Environmental Engineering, Semyung University, Chungbuk 390-711, Korea

(Received July 9, 2011; Revised September 17, 2011; Accepted September 22, 2011)

초록: 전기방사는 휘발성 용매에 녹아있는 다양한 물질들을 마이크로 크기의 섬유로 제조하는데 사용되고 있다. 이번 연구에서는 물을 용매로 사용하여 pullulan을 전기 방사하였다. 부드러운 섬유를 얻기 위하여 pullulan 농도와 전압을 최적의 조건으로 설정하였다. Pullulan 농도는 pullulan 용액의 점도와 표면 장력에 큰 영향을 받는다. Bead 형태의 pullulan 전기방사 섬유는 5 wt% 이하의 농도에서 얻어진다. Pullulan 용액의 농도가 10 wt%로 유지되고, 전압이 15 kV에 고정되었을 때, pullulan 섬유의 평균 직경은 200 nm로 감소하였다. Pullulan electrospun 섬유는 높은 용해도, 유연성, 부드러움과 강한 접착성을 보여준다.

Abstract: Electrospinning is a versatile process used to prepare micro or nano sized fibers from various materials dissolved in volatile solvents. This study reports electrospun pullulan fibrous webs fabricated through electrospinning using water as a solvent. The electrospinning conditions such as pullulan (PUL) concentration and applied voltage were optimized in order to obtain smooth electrospun fibers. The concentration of PUL greatly influenced the viscosity and surface tension of PUL solution. PUL beaded electrospun fibers were obtained from PUL solutions with concentrations lower than 5 wt%, while homogenous electrospun fibers were prepared from solutions with high concentration and high viscosity. The average diameters of PUL fibers were decreased to 200 nm when the polymer concentration was kept at 10 wt% and the applied voltage was fixed at 15 kV during electrospinning. PUL electrospun fiber exhibited higher solubility, flexibility, softness and adhesive strength.

Keywords: electrospinning, pullulan, electrospun fibers, film, solubility.

서 론

전기방사는 다양한 유기 고분자를 이용할 수 있는 가능성을 제시하며^{1,2} 기본적인 형성 메커니즘에 관한 연구는 Taylor의 전기장에 따른 다양한 드롭(drop) 형태의 분석연구를 필두로³ 전기방사의 주요 거동인 instability를 젯의 촬영을 통해 분석한 연구와⁴ 전기방사를 통한 섬유와 bead의 생성 메커니즘에 관한 연구 등이 지속적으로 수행

되고 있다. 사용되는 고분자의 점도와 분자량 등 물성과 구조에 따른 영향에 관한 연구도 상당히 많이 수행되고 있는데, 점도와 분자량, 고분자가 서로 얽힌 구조, 분자 사슬의 구조 등은 전기방사 나노섬유의 형성에 매우 중요한 인자인 것으로 널리 알려져 있다.⁵ 일반적으로 섬유의 직경은 섬유의 비표면적과 매우 밀접한 관계가 있다. 예를 들어 poly(ethylene terephthalate)칩 1g으로 직경 10 μm 섬유(1 denier)를 만들면 비표면적이 0.4 m²/g이고 길이가 13 km인 섬유를 얻을 수 있다. 반면, 그 직경이 100 nm(10⁻⁴ denier)라면 그 길이는 130000 km가 되며, 비표면적은 무려 40 m²/g으로 약 100배 이상으로 증대된다. 이는 섬유가 가늘어질수록 부피 대비 표면적이 넓어질 뿐만 아니라 고분자 사슬

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

이 갖고 있는 기능성 작용기가 섬유의 표면에 노출되는 함량이 크게 증가되는 것을 의미하므로 직경이 굵은 섬유에서 기대할 수 없는 새로운 특성이 기대된다. 특히 이러한 기대들은 많은 생체의료 분야 및 산업용 분야에서 고분자 나노섬유의 용도전개가 활발히 이루어지고 있으며, 나노섬유 집합체가 집적된 웹의 형태는 형태학적으로 세포외 기질(extracellular matrix, ECM)과 유사한 구조를 가진다는 것이다.⁶ 따라서 생분해성 고분자 재료의 경우 의료용 재료로 사용 가능하다는 점에서 웹으로 제조한다면 많은 이점이 존재한다. 생체에 무해한 생분해성 고분자의 사슬에 약물을 붙여 인체에 투입한 후, 생분해성 고분자가 분해됨에 따라 약물이 서서히 지속적으로 공급 가능하도록 하는 서방성 약물의 제조, 혹은 상처가 아물고 나면 별도의 제거 과정 없이 자연 분해되도록 하는 방법 등에 적용할 수 있다는 점으로 많은 관심을 받고 있다. 따라서 본 연구에서는 전기방사 기법을 활용하여 생분해성 고분자 물질 중 미생물이 생산하는 다당류인 pullulan을 웹으로 제조하기 위해 연구하였다. 전기방사 기법을 이용하여 생체적합성과 생분해성을 가지는 pullulan 섬유 제조를 위하여 고분자의 구조, 용액의 농도, 점도 그리고 전기전도성 등의 재료적 인자와 전압, 방사거리, 방사유량 등의 공정인자를 복합적으로 조절하여 pullulan 섬유들이 적층된 웹으로 제조하였다.⁷ 제조된 pullulan 섬유 웹은 우수한 기계적 물성과 식용에 문제가 없으며 필름형성 능력이 뛰어나므로 식품 포장용 물론 점착용 필름, 건축 자재용, 제지용, 광민감 수지, 의료용과 같은 다양한 분야에 이용할 수 있다.⁸⁻¹² 본 연구에서는 증류수를 용매로 pullulan 섬유 웹의 제조를 통하여 화학적, 물리적 물질 및 특성을 조사하고 학문적 기초자료를 제공하며, 기능성 물질을 로딩할 수 있는 담지체로서의 제조 가능성을 확인하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용된 pullulan은 Hayashibara (Okayama, Japan)사의 food grade의 PF-20 제품으로 GPC 분석결과 수평균분자량(M_n)이 124000 g/mol(M_w : 331000 g/mol)인 재료를 사용하였다. 용매는 증류수를 사용하였다.

Pullulan 용액의 제조. Pullulan 웹을 제조하기 위하여 pullulan과 증류수를 무게비로 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt%를 30 °C에서 24시간 교반하여 완전히 용해시켜 다양한 농도의 pullulan 용액을 제조하였다.

실험 장치. 전기방사 중 대기조건은 방사에 중요한 요소로 공기 중에 습도가 높으면 전기장 내에서 손실되는 전하가 많기 때문에 방사에 많은 변화가 발생한다. 따라서 본 실험에서는 온도 25 °C, 습도 55%로 고정하여 실험하였다. 직류전원 공급 장치는 최대 40 kV의 고전압이 발생할 수 있는 한국 스위칭 사의 가변형 B-type 제품(40 kV, 2 mA)을 사용하였다. 팁의 내경이 0.5 mm인 capillary tip을 사용하였으며, 10 mL syringe의 플라스틱 재질의 제품을 사용하였다. 용액

공급 펌프(syringe pump)는 Kd Scientific사의 모델명 KDS 230을 사용하였다. (+)극을 용액이 담긴 실린지의 노즐 부근에 연결하고, (-)극을 컬렉터(길이: 300 mm, 지름: 130 mm)에 접지하여 고전압을 인가하였고, 노즐과 컬렉터 사이의 전위차에 의한 강한 전기장을 형성시켜 고분자 용액을 방사시켰다. 실린지는 컬렉터에 수평으로 설치하여 노즐과 컬렉터 사이의 방사거리를 변경하면서 실험하였다.

방사조건. 방사에 영향을 주는 요소는 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 용액의 농도와 전압과 방사거리를 주요 변화 인자로 하여 웹을 제조하였다. 기포가 완전히 제거된 방사용액을 실린지에 넣고 방사액의 토출량을 5 mL/h로 고정시키고 컬렉터는 40 m/min의 속도로 조절하였다. 전압은 7, 10, 15, 20, 25 kV로 변화하며 실험하였고, 방사거리는 5, 10, 20, 30 cm로 실험하였다. 전기방사 후 컬렉터에 적층된 웹을 잘 떼어내고 24시간 동안 50 °C에서 진공 오븐을 이용하여 안정화시켜 pullulan 웹으로 제조하였다.

Pullulan 용액의 필름 제조. Pullulan 웹과의 특성 비교를 위해 유리 판 위에 용액을 도포한 후 film applicator (YBA-4, Yoshimitsu, Co., Japan)를 사용하여 25 마이크론 두께로 코팅하여 제조하였다. 제조된 필름은 24시간 동안 50 °C 진공 오븐을 이용하여 안정화시켜 pullulan 필름으로 제조하였다.

용액 특성. Pullulan 용액의 점도를 측정하기 위해 점도계(LVDV-I+, Brookfield co., U.S.A)를 사용하여 100~200 rpm으로 방사용액의 농도에 따른 점도 변화를 측정하였다. 용액은 표준상태(20±1 °C, 65±2 %RH)로 조절된 항온항습장치에 넣고, 24시간 동안 충분히 컨디셔닝시킨 후에 25±0.2 °C에서 충분히 안정시키고 측정하였다. Whilhelmy ring 방식을 이용한 tensiometer(Kruss Co., Germany)를 이용하여 용액 표면장력을 측정하였으며 용액은 표준상태로 조절된 항온항습장치에서 24시간 동안 컨디셔닝시킨 후에 5회 이상 측정된 평균값으로 평가하였다. 용액의 전기전도도 측정을 위해 Conductivity meter(Orion 4 star, Thermal Fisher Scientific Co., USA)를 사용하였다.

미세구조 분석. 제조된 나노섬유의 형태학적 특성 및 직경을 알아보기 위하여 금속이온코팅기(E-1030, Ion-sputter)를 사용하여 진공상태에서 백금으로 코팅한 후, 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 관찰하였다.

열적 특성 분석. 시료의 열적 거동을 확인하기 위하여 질소 분위기 하에서 승온 속도는 10 °C/min로 하여 20~350 °C까지의 열용량 변화를 시차주사열량기(DSC, TA Instrument Co., USA)를 사용하여 측정하였다.

화학구조 분석. Pullulan 파우더, pullulan 웹과 필름의 화학구조를 분석하기 위하여 적외선 분광분석기(IFS-66V/S, Bruker Co., Germany)를 사용하였으며 분말형태인 pullulan 파우더는 KBr powder를 사용하여 Disc 형태의 pellet를 만들었다. 그 파장 범위는 4000~600 cm⁻¹이며, 투과법(ATR method)에 의하여 측정하였다.

수분용해도 측정. Pullulan 웹과 필름의 수분용해도는 Rhim등의¹³ 방법에 따라 측정하였다. 측정을 하기 위하여

시료를 각각 3매씩 105 °C의 건조기에서 24시간 건조시킨 뒤 필름과 웹의 건물함량을 측정하고, 50 mL 용량의 비이커에 증류수 30 mL와 함께 넣고 25 °C 항온조에 넣고 2~3회 흔들어 주면서 30초 후에 물에 용해되지 않은 필름을 꺼내어 105 °C의 건조기에서 12시간 동안 건조시켜 건물 함량을 측정하였다. 필름과 웹의 용해도는 초기의 건물에 대한 물에 용해된 양의 백분율로 나타내었다. 각 시료에 대해서 3회 반복하여 측정한 후 평균값을 취하였다.

결과 및 토론

Pullulan. 일반적으로 미생물은 영양원으로써 단당류를 세포내에 흡수하고 대사과정에서 생긴 노폐물 혹은 자기방어의 목적으로 세포 밖으로 다당류를 배출한다. 이들 다당류는 그 구조에 따라 제각기 특이적인 성질을 나타낸다. 수용성으로 *Aureobasidium pullulans*가 세포외로 생산하는 물질로 분류상으로는 불완전 균에 속하고 검은 색소를 생산하는 양조장에서의 오염 균이며 주변식물이나 가옥의 벽면, 지붕기와 등에 잘 번식하는 미생물로 알려져 있다. H. Bender,¹⁴ K. Wallenfels¹⁵ 등에 의하여 배양생산 및 구조 등이 연구된 결과 pullulan은 Figure 1과 같이 3개의 글루코스(glucose)가 α -1,3 결합된 말토트리오스(malto-triose)가 α -1,6 결합으로 반복 결합된 직쇄 상의 글루칸인 것으로 판명되었다.¹⁶ Pullulan은 무미무취하고 무정형의 백색 분말로 각종 독성, 변이원성 시험 결과에 대해 아무 문제가 없어 국내외에서는 식품으로 인가되어 있다.¹⁷ 또한 다른 다당류에 비해 물에 녹기 쉽고 저점성이지만 부착성과 실같이 잡아끼리는 느낌이 강한 안정한 중성용액이 되고 요변성이 없으며 젤화도 일어나지 않는다. 수용액의 점성은 온도의존성이 비교적 낮고 각종 염류 및 pH의 영향을 받기 어렵다. 한편 알코올, 케톤유지류에는 불용이지만 아세틸화, 지방산에스테르화 플루란같은 유도체들은 치환도에 따라 이들 용매에 팽윤 또는 용해된다. 집착성이 강한 특성과 구조상 많은 미생물에 의해 완전히 자화되어 최종적으로는 탄화가스와 물로 변환되는 이른바 생체 유용성(bioavailable) 고분자이다.

용액특성. 일반적인 전기방사는 고분자 용액에 강한 전기장을 인가하여 용매를 휘발시키는 공정을 통하여 액체

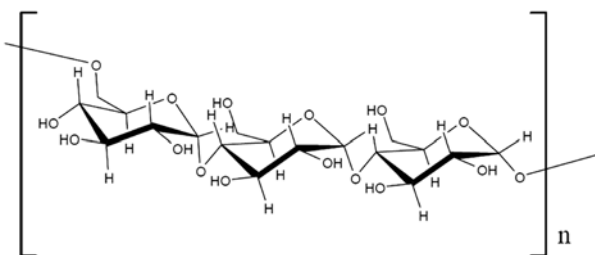


Figure 1. Chemical structure of pullulan (PUL).

상태에서 고체 상태로 섬유가 형성되므로, 고분자 용액의 특성은 섬유의 형태에 큰 영향을 미치게 된다. 일반적으로 점도가 일정 임계 점도보다 낮은 점도에서는 용액 상에서 고분자 엉킴이 적고, 충분한 표면 장력을 갖지 못한다. 이로 인하여 고분자 용액은 임계전압에 도달하기 전에 분사되어 젯이 충분히 신장과 굽힘을 받지 못하므로 섬유의 형태를 형성할 수 없어 비드 형태로 집속 물러에 집속된다. 따라서 전기 방사에 적절한 고분자 용액의 특성을 알아보기 위하여 각각의 용액 특성을 확인하였다. Figure 2는 pullulan 농도에 따른 용액의 점도 변화를 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 점도는 9~20, 100 cPs로 증가하였고, 20 wt% 부분부터 점도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 용액 속의 고분자 물질이 분자간에 서로 강하게 얽히는 현상으로 보여 진다.

Figure 3은 농도에 따른 pullulan 용액의 표면장력을 나타내었다. 용액의 농도가 증가함에 따라 표면장력은 67.093~

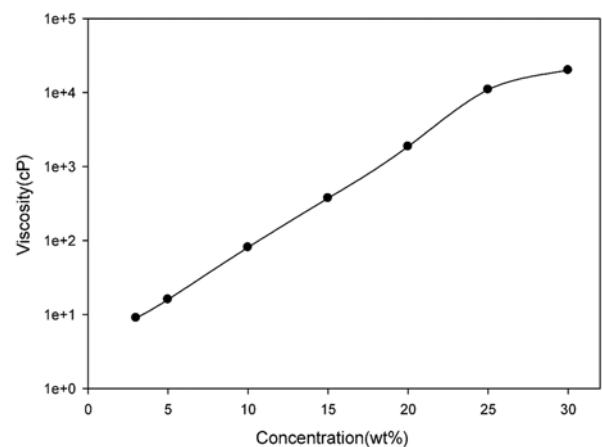


Figure 2. Relationship between viscosity and PUL concentrations.

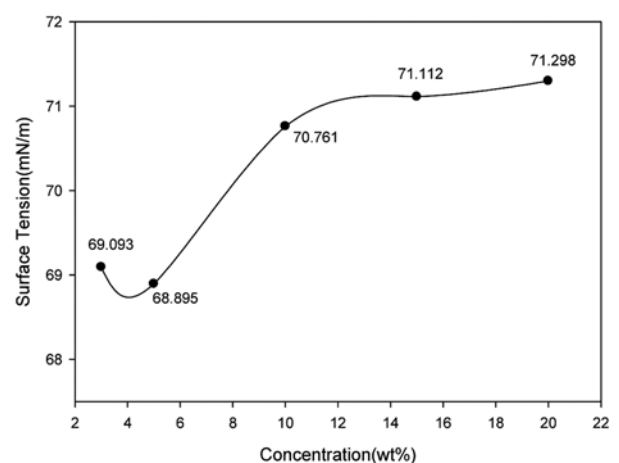


Figure 3. Relationship between surface tension and PUL concentration (standard deviation: 1.15 mN/m).

71.298 mN/m의 값을 나타내었다. 농도증가에 따른 표면장력의 변화는 4.2 mN/m로 작은 범위 내에서 증가하는 경향을 보였다.

미세구조분석. 전압 15 kV, 방사거리 10 cm 조건에서 3 wt%에서 20 wt%까지 농도를 증가시키면서 형성된 pullulan 섬유 웹을 SEM을 통하여 관찰하였다. 3 wt% 미만의 농도에서는 전기 방사가 이루어지지 않았고 bead와 미세 방울 상태로 분사된 것으로 확인하였다. 이것은 점도와 표면장력이 낮기 때문에 용액이 붕괴되어졌다고 생각된다. 10 wt% 이상 25 wt% 이하에서는 연속적인 섬유의 형태로 웹이 제조되었으며 30 wt% 이상에서는 높은 점도로 인하여 노즐 팁에서 고화가 되어 연속방사가 이루어지지 않았다. Figure 4는 농도 변화에 따른 평균 직경의 변화를 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 직경이 작아지는 것을 확인하였으며 26 wt% 초과 시 방사가 원활히 이루어지지 않았으므로 평균 직경의 값을 구하는 것은 어려울 것이라 생각된다.

Figure 5는 10 wt%의 농도로 방사거리 10 cm에서 10, 15, 20, 25 kV 조건에서 전기방사하여 만들어진 섬유 웹을 나타내었다. 7 kV 이하에서는 용액이 덩어리로 떨어지는 현상이 발견되어 적절한 웹 형성 조건이라고 할 수 없으며 10 kV에서는 웹이 형성된 후 전압 증가에 따른 전기장의 확산으로 섬유의 직경은 감소하였으며 20 kV 이상의 전압에서는 직경의 큰 변화가 없었다. 농도와 전압과의 관계에 의한 섬유의 평균 직경은 Table 1에 나타내었다. 대부분의 고분자 물질을 다룬 전기방사 논문에서는 농도가 증가함에 따라 섬유의 평균 직경이 굵어지는데 반하여, pullulan의 경우 농도의 증가에 따라 평균 직경이 감소하는 것을 확인하였다.¹⁸ 이것은 pullulan 용액의 용매가 전도성이 있는 증류수이므로 유기용매를 사용하여 제조한 용액으로 전기

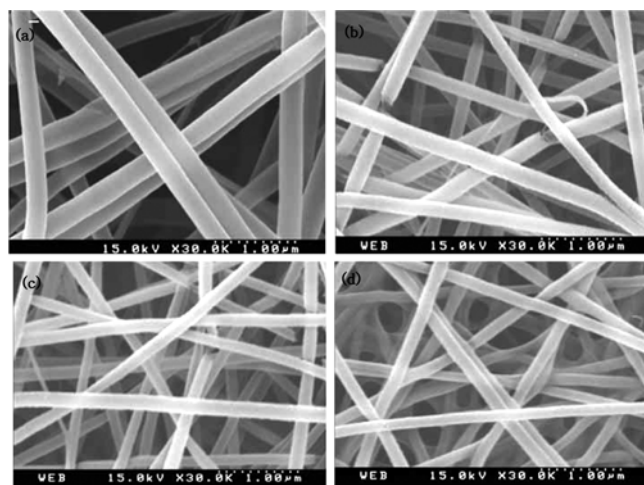


Figure 5. SEM images of PUL electrospun fiber web at different electric voltages; (a) 10 kV; (b) 15 kV; (c) 17 kV; (d) 20 kV (10 wt%, 10 cm).

Table 1. Effect of Experimental Conditions on Fiber Diameter

Concentration (wt%)	Voltage (kV)	Morphology	Average fiber diameters(nm)	Diameter distribution (nm)
3	10~20	Particle		
5	10~20	Bead fiber		
10	15	Fiber	250	200~350
15	15	Fiber	235	150~280
20	15	Fiber	200	150~230
25	15	Fiber	200	150~240
30	10~20	Bead fiber		

* Diameters of the electrospun pullulan fibers obtained by varying the PUL concentration from 10 to 25 wt. The diameters were measured from the SEM images of 30 arbitrarily selected samples.

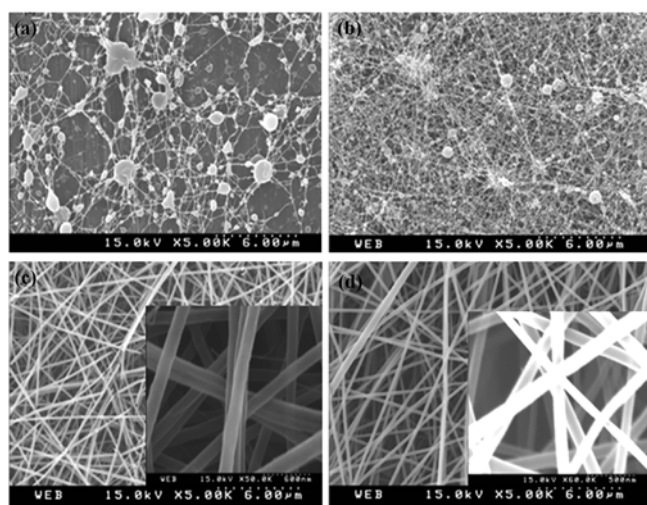


Figure 4. SEM images of PUL electrospun fiber web at different concentrations: (a) 3 wt%; (b) 5 wt%; (c) 10 wt%; (d) 20 wt% (15 kV, 20 cm).

방사한 경우와 다른 거동을 보인다고 생각된다. 3~5 wt% 농도에서 10~20 kV의 전압으로 방사를 하였을 경우 저점도로 인하여 웹의 형성이 어려웠으며 적절한 방사 조건이 아닌 것을 확인할 수 있었다. 10~25 wt%의 농도에서는 15 kV의 조건에서 250~200 nm의 평균 직경을 갖는 연속상의 섬유를 제조하였다.

따라서 본 실험의 방사 조건에서 10~25 wt%의 농도와 10~25 kV의 전압 범위가 적절한 방사조건이라는 것을 확인할 수 있었다. 10 wt%의 농도에서 제조된 웹과 필름의 표면과 단면의 형태를 SEM을 이용하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에서는 수많은 공극으로 이루어진 웹의 형상을 볼 수 있으며, 필름으로 제조된 pullulan은 평활한 형태가 관찰되었다. Figure 6(c)와 (d)의 사진에서도 동일한 형태를 확인할 수 있었다.

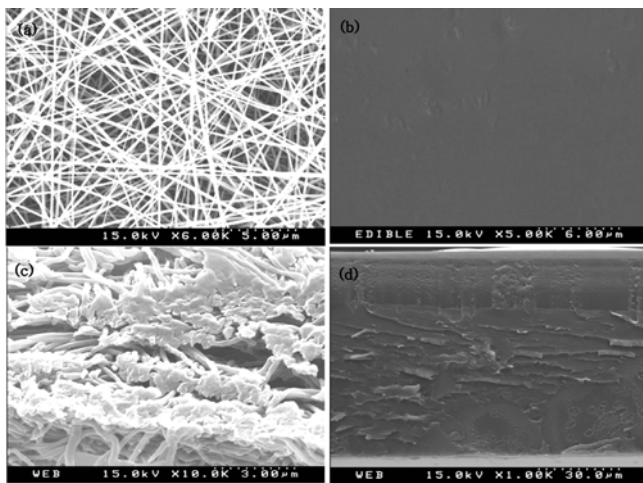


Figure 6. SEM micrographs of PUL web and film; (a) surface of web; (b) surface of film; (c) cross section of web; (d) cross section of film.

열적 특성. Pullulan 파우더와 제조된 웹과 필름의 열적 거동을 DSC로 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 250 °C에서 열분해가 이루어지고, 275 °C에서 탄화됨을 확인하였다. 100 °C 이전의 수분 피크를 통하여 웹의 경우 필름과 비교하였을 때 수분 함량이 월등하게 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 두 시료간의 형태학적인 특성인 비표면적의 차이에서 오는 것으로 사료된다.

화학구조 분석. Pullulan 용액으로 제조된 웹과 필름의 화학 구조적 특성을 확인하기 위하여 제조된 시료와 pullulan 파우더를 적외선 분광분석법을 사용하여 분석하였다. 그 결과 Figure 8과 같은 스펙트럼을 얻었다. 1500~650 cm^{-1} 범위에서 pullulan의 고유 특성피크를 모두 확인할 수 있었다. 850 cm^{-1} 에서 강한 흡수 피크를 통하여 α -D-glucopyranosid 단위와 755 cm^{-1} 에서 α -(1→4)D-glucosidic bonds를 확인할 수 있으며 932 cm^{-1} α -D-glucose 결합과 1300~1550 cm^{-1} 범위에서 OH와 COOH를 확인하므로 pullulan의 구조적 특성을 모두 가지고 있는 것을 확인하였다.¹⁹

수분용해도 측정. 수분용해도는 수분에 대한 내성을 나타내는 것으로 일반적으로 화학적 구조에 따라 결정된다. 동일한 화학 조성 분을 가진 pullulan 웹과 필름의 형태학적 차이에 따른 수분용해도를 Table 2에 나타내었다. Pullulan 필름의 수분용해도는 30초 이내에 92.5%이며, 웹의 경우 99.7%이다. 이는 pullulan 웹이 적층된 다공성의 웹의 형태로 수분에 의해 쉽게 용해되기 때문이며 웹이 필름에 비해 수분에 대한 저항성이 매우 낮음을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 고분자 물질인 pullulan과 용매로 증류수를 사용하여 여러 가지 전기방사 인자인 용액의 농도, 인

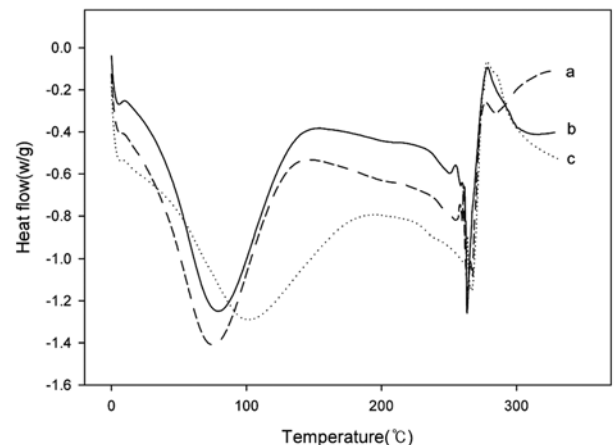


Figure 7. DSC thermograms of (a) powder; (b) electrospun web; (c) film.

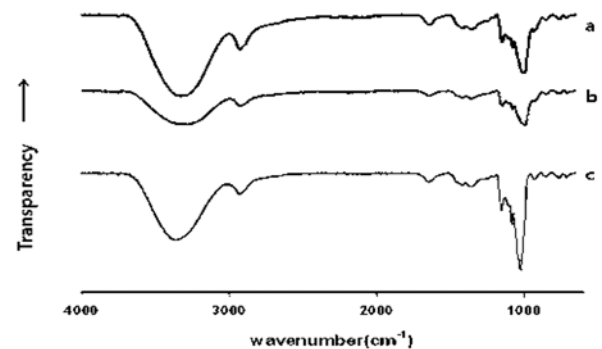


Figure 8. IR spectra of (a) PUL powder; (b) PUL films; (c) PUL webs.

Table 2. Water Solubility of Pullulan Webs and Films

Sample	Thickness(μm)	Water solubility(%)	Time(s)
Film	51.8 ± 0.6	92.5	30
Web	30.1 ± 0.4	99.7	30

가전압, 방사거리 변화 등의 조건들을 변화시켜가며 pullulan 섬유 웹으로 제조하였다. 농도 10 wt%, 전압 15 kV, 토출량 1.5 mL/h의 조건에서 방사하였을 때 200~300 nm 정도의 균일한 직경을 가지는 pullulan 웹이 제조됨을 알 수 있었다. Pullulan의 농도가 10 wt%에서 25 wt%로 증가함에 따라 섬유의 평균 직경은 300 nm에서 200 nm로 작아졌으며, 농도가 증가함에 따라 섬유 직경의 감소를 확인하였다. 인가전압 강도가 10 kV에서 25 kV로 증가함에 따라 pullulan 섬유의 평균 직경은 350 nm에서 100 nm로 감소하였다. 즉, 인가전압이 증가함에 따라 섬유의 직경이 감소하는 것을 알 수 있었다. SEM 측정을 통하여 섬유의 직경을 분석한 결과, 100~350 nm의 분포를 가지며 pullulan 용액의 농도가 10 wt%, 전압 25 kV, 방사거리 25 cm일 때, 평균 섬유직경 값이 최소직경인 100 nm를 가진 것을 확인

하였다. 다공성을 가진 웹이 필름과 비교하였을 때 10초 이내에 99% 이상 가용되는 것을 수분용해도 측정을 통하여 확인하였다.

감사의 글: 이 연구는 2008 학년도 영남대학교 학술연구조성비 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. A. Formhals, U. S. Patent 1, 975, 504 (1934).
2. G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London A Meth. Phys. Sci.*, **313**, 453 (1969).
3. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. C. Beck Tan, *Polymer*, **42**, 261 (2001).
4. Y. M. Shin, M. M. Holman, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1149 (2001).
5. D. Li and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 555 (2003).
6. A. Curis and C. Wilkinson, *Trends Biotech.*, **19**, 197 (2001).
7. A. C. Stijnman, I. Bodnar, and R. Hans Tromp, *Food Hydrocolloids*, **25**, 1393 (2011).
8. H. Bender, J. Lehman, and K. Wallenfels, *Biochim. Biophys. Acta*, **36**, 309 (1959).
9. K. Wallenfels, G. Keilich, G. Bechtler, and D. Freudenberger, *Biochem. Z.*, **341**, 433 (1965).
10. R. Taguchi, Y. Kikuch, Y. Sakno, and T. Kobayachi, *J. Agric. Biol. Chem.*, **37**, 1583 (1973).
11. M. Chaouat, C. Le Visage, A. Autissier, F. Chaubet, and D. Letourneur, *Biomaterials*, **27**, 5546 (2006).
12. L. Shi, C. Le Visage, and S. Y. Chew, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **22**, 1459 (2010).
13. J. W. Rhim, *Polymer(Korea)*, **27**, 195 (2003).
14. K. I. Shingle, *Carbohydr. Res.*, **339**, 447 (2004).
15. T. Diab, C. G. Biliaderis, D. Gerasopoulos, and E. Sfakiotakis, *J. Sci. Food Agric.*, **81**, 988 (2001).
16. E. Kristo, C. G. Biliaderis, and A. Zampraka, *Food Chemistry*, **101**, 753 (2007).
17. M. R. Karim, H. W. Lee, R. Kim, B. C. Ji, J. W. Cho, T. W. Son, W. Oh, and J. H. Yeum, *Carbohydr. Polym.*, **78**, 336 (2009).
18. H. W. Lee, M. R. Karim, H. M. Ji, J. H. Choi, H. D. Chim, S. M. Park, W. T. Oh, and J. H. Yeum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1860 (2009).
19. D. C. Milorad, S. N. Goran, and A. I. Ljubomir, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **21**, 135 (2002).