

## 동축전기방사에 의해 제조된 Poly(vinyl alcohol)/Poly(ethylene terephthalate) 복합 나노섬유

김지윤\* · 김우진\* · 이승빈\* · 이현영\*\* · 박가영\*\* · 엄인철\*\* · 염정현\*\*\* · 최진현\*\*\*\*†

\*경북대학교 기능물질공학과, \*\*경북대학교 바이오섬유소재학과  
(2018년 3월 13일 접수, 2018년 4월 4일 수정, 2018년 4월 9일 채택)

### Poly(vinyl alcohol)/Poly(ethylene terephthalate) Composite Nanofibers Produced by Coaxial Electrospinning

Ji Yoon Kim\*, Woo Jin Kim\*, Seung Bin Lee\*, Hyun Young Lee\*\*, Ga Young Park\*\*,  
In Chul Um\*\*, Jeong Hyun Yeum\*\*\*, and Jin Hyun Choi\*\*\*\*†

\*Department of Advanced Organic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Korea

\*\*Department of Biofibers and Biomaterials Science, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 41566, Korea

(Received March 13, 2018; Revised April 4, 2018; Accepted April 9, 2018)

**초록:** 동축전기방사에 의해 poly(vinyl alcohol)(PVA)(core)/poly(ethylene terephthalate)(PET)(shell) 복합 나노섬유를 제조하고 이의 특성을 고찰하였다. 성공적인 동축전기방사를 위해서 두 고분자 용액의 공급속도와 전압의 설정이 중요하였으며, 이를 상호 조절하여 선형성과 규칙성이 양호한 복합 나노섬유를 제조하였다. 전자현미경을 통하여 나노크기의 섬유 및 core-shell 구조가 관찰되었으며, 분광분석으로부터 동축전기방사된 나노섬유 내에 존재하는 각각의 고분자의 존재를 확인하였다. 또한 PVA의 존재에 기인하여 복합 나노섬유 웹의 접촉각이 PET 나노섬유 웹 대비 감소하였다. 따라서 동축전기방사는 나노구조를 유지하면서 수용성 고분자를 블렌드함으로써 소수성 나노섬유의 친수성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 수분산성 나노입자나 단백질을 포함한 수용성 생리활성 물질을 도입할 수 있는 효과적인 방법이라고 생각된다.

**Abstract:** Poly(vinyl alcohol) (PVA) (core)/poly(ethylene terephthalate) (PET) (shell) composite nanofibers were produced by coaxial electrospinning and their characteristics were investigated. It was important to establish feed rate of each polymer solution and voltage for a successful coaxial electrospinning, and the composite nanofibers with good linearity and regularity were produced by an interactive control of these factors. The nano-sized fibers and core-shell structures were observed through electron microscopes and the presence of each polymer in the coaxially electrospun nanofibers was confirmed by spectroscopic analyses. Also, the contact angle between water and composite nanofiber web decreased compared with that of PET nanoweb due to the presence of PVA. It is suggested that coaxial electrospinning is an effective technique to improve hydrophilicity of hydrophobic nanofibers by blending a water-soluble polymer with maintaining nanostructures, and to incorporate water-dispersible nanoparticles and water-soluble bioactive components including proteins in the nanofibers.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), poly(ethylene terephthalate), composite nanofibers, coaxial electrospinning.

## 서 론

전기방사는 고분자를 주로 적정 용매에 용해시켜 수 마이크로미터에서 수 나노미터까지의 직경을 가지는 섬유를 만드는 방법이다. 전기방사로 제조된 나노섬유는 일반적인 섬유

보다 비표면적이 매우 크며, 작은 기공을 가지고 있을 뿐 아니라 기공의 크기를 자유롭게 조절할 수 있고, 강한 표면 흡착성, 물질에 대한 선택적 투과성을 지닌다. 전기방사에 의해 제조된 나노섬유는 필터소재, 섬유소재, 2차 전지용 전극소재, 조직공학용 지지체, 에너지 저장소재, 섬유강화 나노복합재료, 센서용 섬유, 전자 광학용 섬유소재 등 거의 모든 산업 전반에 걸친 다양한 소재로의 활용이 시도되고 있다.

그러나 나노섬유 형태의 소수성 고분자 소재가 수처리 필터나 혈액 필터 등으로 적용되었을 때, 각종 유기화합물 또

†To whom correspondence should be addressed.  
jinhchoi@knu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup>0000-0002-5548-1230  
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

는 단백질, 미생물 등 화학적·생물학적 성분의 흡착에 의한 오염 및 막힘 현상이 문제점으로 대두되어, 이를 방지하기 위하여 고분자 필터의 친수성 향상이 핵심 기술로 부각되고 있다. 소수성 고분자 구조체의 친수성을 개선하기 위해서는 플라즈마 처리에 의한 표면의 친수성기의 도입, 친수성 고분자의 코팅<sup>23</sup> 등의 방법이 적용되고 있다. 그러나 플라즈마 처리의 경우 처리 조건에 따라 나노섬유의 기계적 물성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 또한 친수성 고분자 등을 나노섬유 구조체의 표면에 코팅할 경우에는 기공의 막힘 현상이 발생할 수 있어 필터로의 응용에 난점이 있다. 더욱이 대부분의 소수성 고분자는 수용성 고분자와 상용성이 없고, 혼합 시 침전이나 기타 상분리 현상이 발생하여 불균일한 용액을 형성하므로, 두 고분자의 혼합용액을 전기방사하여 균일한 나노섬유를 제조한 예는 찾아보기 힘들며, 드문 경우에 혼합되는 수용성 고분자의 함량이 매우 낮아야 가능하다. 그러므로 일반적인 수용성 고분자와의 블렌드에 의해 소수성 고분자 나노섬유의 친수성을 개선하기는 쉽지 않다.

동축전기방사(coaxial electrospinning)는 Loscertales 등이 이중동축노즐(dual concentric nozzle)에 대한 연구를 발표하면서 주목받기 시작하였으며,<sup>46</sup> 이후 core-sheath형 이중구조 나노섬유를 제조하는데 많이 사용되어 왔다.<sup>7-11</sup> 동축전기방사는 두 가지의 고분자 용액을 분리되어 있는 내부 노즐과 외부 노즐에 독립적으로 주입하여 전기방사하는 것으로, 두 용액이 이중동축노즐을 통해 방사 및 연신되어 core-shell형 나노섬유를 형성하게 된다. 동축전기방사를 사용하면 상용성이 없는 두 고분자 용액을 동시에 방사하여 효과적으로 복합 나노섬유를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 일반적인 코팅에 의한 개질로부터 유발되는 기공 막힘이나 나노구조의 상실 등의 문제없이 이중구조의 나노섬유를 제조 및 개질할 수 있다는 장점이 있다.

폴리에틸렌테레프탈레이트 [poly(ethylene terephthalate), PET]는 대표적인 소수성 범용 고분자로서 이를 전기방사하여 제조한 나노섬유는 보호복,<sup>12</sup> 인공혈관,<sup>13</sup> 및 필터<sup>14</sup> 등으로 응용되고 있다. PET 나노섬유구조체는 소수성 표면을 갖기 때문에 수용성 또는 친수성 고분자와 블렌드한 다음 이를 전기방사하여 친수성을 향상시킨 연구가 된 바 있으나, 상용성과 방사성이 결여되어 친수성 고분자의 함량을 극히 낮은 수준으로 블렌드해야 하는 것으로 알려져 있다.<sup>15,16</sup> 따라서 동축전기방사를 활용하면 보다 효율적으로 PET 나노섬유에 친수성을 부여할 수 있을 뿐만 아니라 수용성 약물 및 생리활성물질, 또는 수분산성 나노입자 등의 성분을 소수성 PET 나노섬유에 코팅 등의 방법을 사용하지 않고 도입할 수 있을 것으로 생각되나, 아직까지 PET와 수용성 고분자의 동축전기방사에 관한 연구는 보고된 바 없다. 이에 본 연구에서는 대표적인 수용성 고분자인 폴리비닐알코올[poly(vinyl alcohol), PVA]과 소수성 고분자인 PET를 동축전기방사하여 PVA/PET

복합 나노섬유를 제조하고 이의 특성을 고찰하였다.

## 실 험

**PVA, PET 및 PVA/PET 복합 나노섬유의 제조.** PVA( $M_w$  88000, 99% hydrolyzed, OCI, Korea)를 증류수에 10 wt%로 80°C에서 3시간 동안 용해하여 무색의 PVA 전기방사 용액을 제조하였다. 또한 PET(intrinsic viscosity 0.64, Huvis, Korea)를 trifluoroacetic acid(Duksan, Korea)/trichloroethylene(Duksan, Korea) 혼합용매(7/3 mol/mol)에 20 wt%로 상온에서 12시간 용해하여 PET 전기방사 용액을 제조하였다. 각각의 고분자 용액을 Table 1 및 Table 2의 조건에서 전기방사 및 동축전기방사(Figure 1)하여 PVA, PET, 및 PVA/PET 복합 나노섬유를 제조하였다.

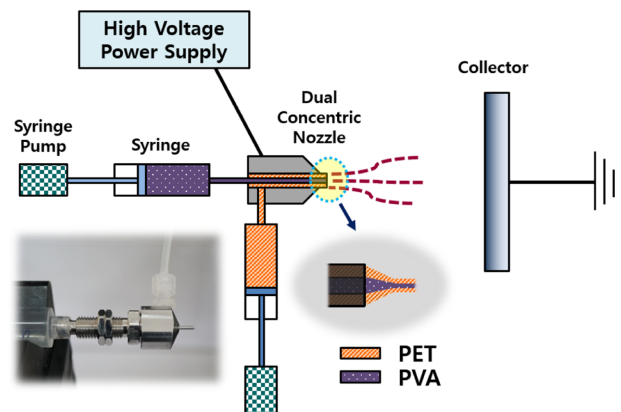
**특성분석.** S-4300(Hitachi, Japan) 시차주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 H-7600 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 사용하여 나

**Table 1. Electrospinning Conditions for PVA and PET**

	PVA	PET
Solution feed rate ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	10	10
Voltage (kV)	20	20
Spinnerete inner diameter (mm)	0.5	0.5
Distance between nozzle and collector (cm)	10	10

**Table 2. Coaxial Electrospinning Conditions for PVA (Core) and PET (shell)**

	PVA	PET
Solution feed rate ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	3	10
Voltage (kV)	20	20
Spinnerete inner diameter (mm)	0.33	1.07
Distance between nozzle and collector (cm)	10	10



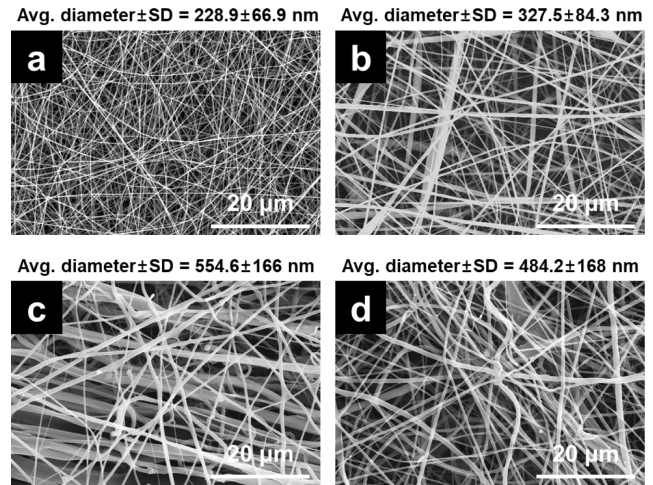
**Figure 1.** Schematic of the coaxial electrospinning apparatus.

노섬유 및 나노복합섬유의 형태학적 구조를 관찰하였다. TEM을 이용한 미세구조 분석을 위해 탄소 코팅된 copper grid 위에 직접 전기방사 및 동축전기방사하여 나노섬유의 형태학적 특성을 고찰하였다.  $^{13}\text{C}$ -고체 핵자기 공명분광분석기( $^{13}\text{C}$ -solid nuclear magnetic resonance(NMR) spectrometer, 400 MHz, Bruker, Germany), 적외선분광분석기(infrared(IR) spectrometer, Perkin Elmer, USA), 및 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku, Japan)를 이용하여 나노섬유의 정성적 성분분석을 실시하였다. 전기방사 및 동축전기방사로부터 제조된 나노웹 표면의 친수성을 평가하기 위하여 DSA 100 접촉각 측정기(Kruss, Germany)를 이용하여 온도 21 °C 및 습도 25%의 조건에서 접촉각을 측정하였다.

## 결과 및 토론

동축전기방사는 이중의 고분자 용액이 이중동축노즐을 통해 동시에 토출되므로 두 고분자 용액의 상호 관계 및 이에 따른 방사조건의 확립이 매우 중요하다.<sup>17</sup> 동축전기방사 시 shell 용액의 전기방사성이 우수하여야 하며, 이를 바탕으로 core 고분자 용액이 연속적인 흐름을 가지고 토출되어야 한다. 따라서 일반적으로 shell 고분자 용액의 점도가 core 고분자 용액에 비하여 더 높은 경우가 많다. 또한 원활한 전기방사를 위해서는 두 용액 사이의 계면장력과 용매의 증기압 모두 낮은 것이 좋다. 본 연구에서는 PET 및 PVA 단독 용액의 전기방사 조건을 바탕으로 동축전기방사 조건을 확립하였다. 그러나 이러한 조건의 설정은 본 연구를 위해 직접 제작한 전기방사기를 사용하였기 때문에 절대적으로 최적화되었다고는 말할 수 없다. 동축전기방사 시 shell 방사구 반경이 더 클 뿐만 아니라 PVA 대비 더 굵은 PET 나노섬유가 제조되는 조건을 확보할 필요가 있으므로 PET 방사용액의 농도를 더 높게 하였으며(20 wt%), PVA 수용액의 농도는 10 wt%로 하였다. 해당 농도에서 방사용액 공급속도, 전압, 방사 거리 등은 Table 1에서 제시한 바와 같이 동일하게 설정하였는데, 이 조건에서 방사성과 형태학적으로 선형성이 우수한 나노섬유가 제조되었으며 농도 및 점도가 큰 방사용액으로부터 제조된 PET 나노섬유의 직경이 더 큰 것을 확인할 수 있었다(Figure 2(a) 및 2(b)).

그러나 단독 전기방사에서 적용된 방사용액 공급속도와 전압의 조합 조건을 동축전기방사 시 적용하기는 어렵다. 우선 이중동축노즐의 core 방사구 단면적이 shell 대비 작으므로 단위시간 당 PVA 용액의 공급량을 단독 전기방사 경우와 비교할 때 낮출 필요가 있다. 그러나 어느 한 용액의 공급이 상대적으로 지나치게 부족할 경우 이중구조의 섬유가 형성되지 못하고 shell 고분자 단일섬유가 주로 형성될 수 있다.<sup>18</sup> 반대로 PVA 공급이 과도할 경우, 상용성이 없는 두 고분자간의 계면장력이 증가하여 방사성이 저하되고 노즐에서의 응고현



**Figure 2.** SEM photographs and average diameters ( $n > 100$ ) of the electrospun (a) PVA nanofibers; (b) PET nanofibers; (c) PVA/PET nanofibers; (d) PVA/PET nanofibers annealed at 90 °C for 3 min. Each nanofibers were produced under the conditions in Tables 1 and 2.

상이 발생할 수 있다. 또한 전압이 너무 낮으면 용액을 잡아당기는 힘이 저하되므로 섬유화가 되지 못하고 노즐에서 용액이 뭉치거나 응고되는 문제점이 발생하며, 반대로 전압이 너무 높으면 두 고분자가 분리되어 방사되므로 이중구조를 형성하지 못하고 단일 나노섬유의 혼합물이 얻어질 수 있다.<sup>17</sup> 본 연구에서는 이중구조를 갖는 복합 나노섬유의 제조가 주된 목적이므로 전압은 단독 전기방사와 동일한 수준으로 유지하면서도 두 용액의 공급속도를 Table 2에서 제시한 수준으로 조절하여 Figure 2(c)에 나타난 것과 같은 형태학적으로 선형성이 양호한 PVA/PET 복합 나노섬유를 제조하였다. PET 용액 대비 PVA 용액의 공급속도를 증가시킬 경우, 전기방사가 원활하지 않아 웹의 형성이 어려울 뿐만 아니라 굵고 불규칙하며 선형성이 저하된 부분이 빈번히 발생하였다. 반대로 PVA 용액의 유속을 너무 낮출 경우에는 선형성은 우수한 반면 PET 나노섬유 내에서 PVA가 배제될 우려가 있으므로, 형태학적으로 선형성을 보일 수 있는 한도에서 PVA 공급속도를 최대한으로 하여 동축전기방사 조건을 설정하였다. 그러나 복합 나노섬유의 경우 단독 나노섬유와 비교할 때 굵기는 증가한 반면 선형성과 균일성이 다소 저하하였는데, 이는 동축전기방사에 의해 상용성이 결여된 두 고분자의 복합 나노섬유를 제조할 때 어느 정도 불가피한 측면이라고 생각된다. 동축전기방사 복합 나노섬유 웹을 열처리할 경우 나노크기 이상의 굵은 섬유가닥의 수가 줄어들고 복합나노섬유의 평균 직경도 감소하였다(Figure 2(d)).

TEM 사진 상에서 나타나는 명암은 화학구조가 다른 물질간의 전자밀도 차이에서 기인하며, 이로부터 동축전기방사에 의해 제조된 복합 나노섬유의 core-shell 이중구조를 규명할

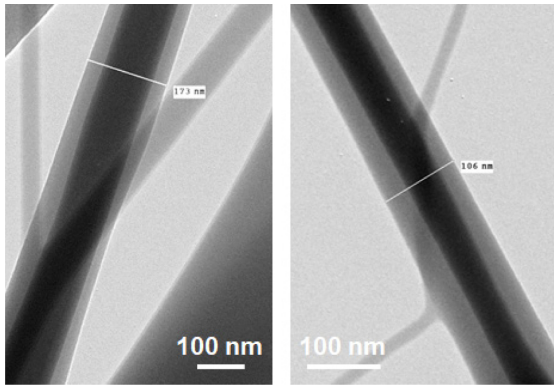


Figure 3. TEM photographs of the electrospun PVA/PET nanofibers.

수 있다. 본 연구와 유사한 PVA/poly(butylene carbonate) (PBC) 및 poly(lactic acid)/chitosan 복합 나노섬유 등의 TEM 사진에서 두 고분자 영역간의 명암에 의한 이중구조가 잘 나타나 있다.<sup>19,8</sup> 본 연구에서도 Figure 3에서 보인 바와 같이 Table 2의 조건에서 동축전기방사한 PVA/PET 복합 나노섬유의 TEM 사진으로부터 전형적인 core-shell 구조를 발견할 수 있다. 이는 본 연구에서 설정한 동축전기방사 조건이 이중구조의 생성에 부합하며, 동축전기방사를 통하여 성공적으로 PVA/PET core-shell 복합 나노섬유를 제조할 수 있음을 의미한다. 동축전기방사를 이용하여 core-shell 형태의 PVA/polycaprolactone(PCL) 및 PVA/PBC 복합 나노섬유를 제조한 연구결과는 보고된 바 있으나,<sup>11,19</sup> PET를 적용한 것은 본 연구가 최초로서 이의 용도전개를 위한 추가적인 연구가 진행중에 있다.

제조된 PVA/PET 복합 나노섬유의 성분을 확인하기 위해 분광학적 분석을 실시하였다. Figure 4는 <sup>13</sup>C-solid NMR 분광분석 결과인데, PVA/PET 복합 나노섬유의 경우 PET의 스펙트럼에 PVA의 CH 및 CH<sub>2</sub> 탄소 공명피크가 중첩되어 나타났다. PVA의 스펙트럼 상에서 갈라져서 나타나는 CH 탄소 공명피크 중 65 ppm에 위치하는 것은 분자간 수소결합과 무관한 탄소에 해당되는 것으로 PET의 CH<sub>2</sub> 탄소 공명피크와 거의 겹쳐져서 잘 나타나지 않지만, 분자간 수소결합과 관련된 탄소에 해당되는 70 ppm 부근의 피크는 PVA/PET 복합 나노섬유의 스펙트럼에서도 잘 나타나 있다(왼쪽 화살표).<sup>20,21</sup> 또한 PVA의 CH<sub>2</sub> 공명피크도 PVA/PET 복합 나노섬유 스펙트럼에서 발견할 수 있다(오른쪽 화살표).<sup>19</sup> 복합 나노섬유에서의 PVA의 존재는 IR 스펙트럼에서 나타나는 3300 cm<sup>-1</sup> 부근의 OH stretching 피크로부터 역시 확인할 수 있다(Figure 5).

복합 나노섬유 내에 PET 및 PVA 결정의 존재 여부를 확인하기 위해 X선 회절분석을 실시하였다(Figure 6). 16.7°, 22.5°, 및 25.6°에서 나타나는 PET 결정의 특성 피크가 복합 나노섬유에서도 잘 나타나고 있으며, 19.4°에서 나타나는 PVA

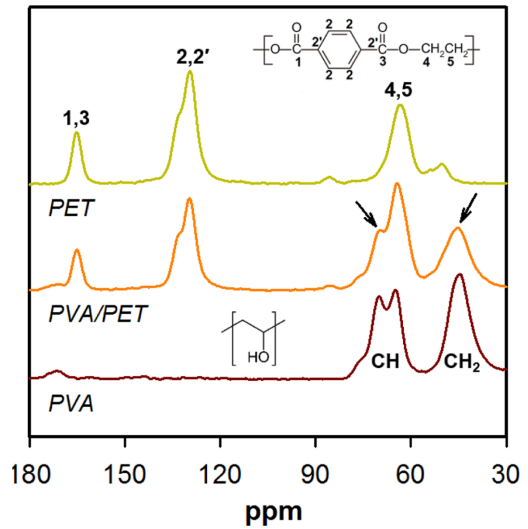


Figure 4. <sup>13</sup>C-solid NMR spectra of the electrospun PET, PVA, and PVA/PET nanofibers.

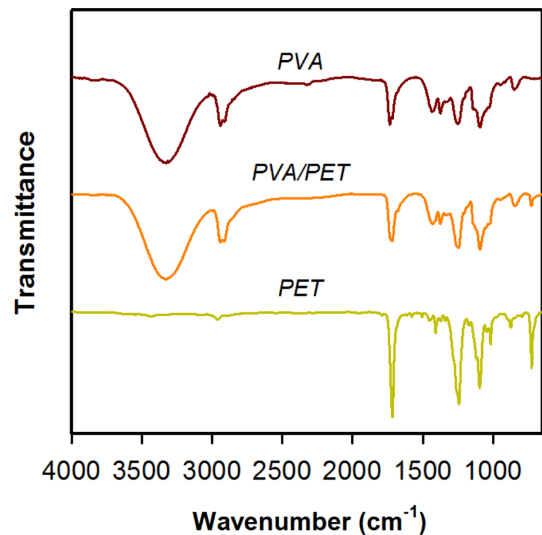
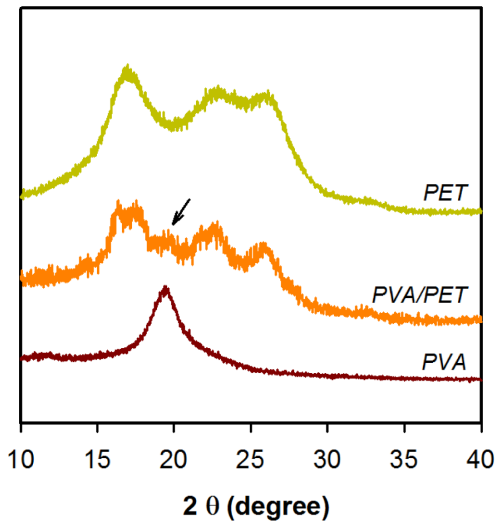


Figure 5. IR spectra of the electrospun PET, PVA, and PVA/PET nanofibers.

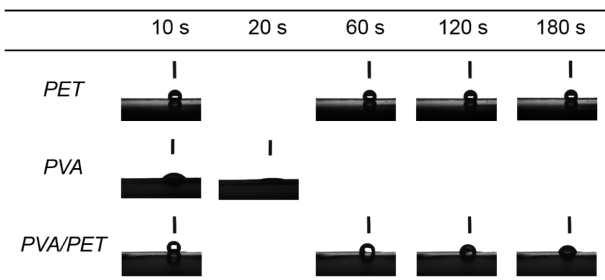
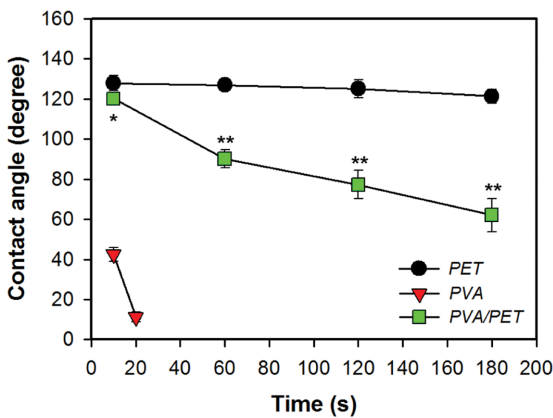
100 결정면에서의 X선 회절피크 역시 복합 나노섬유에서 발견할 수 있다(화살표). 이상의 분석 결과로부터 복합 나노섬유 내에 PVA 및 PET가 함께 존재하며, core 성분은 PVA, shell 성분은 PET인 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 실시한 동축전기방사에 의해 이중동축노즐로부터 토출된 PVA 및 PET는 각각의 성분이 소실되거나 분리되어 섬유화되지 않고 core-shell의 이중구조를 형성하며 복합 나노섬유를 제조할 수 있다.

PVA 복합화에 따른 나노섬유의 친수성 향상을 평가하기 위하여 접촉각을 측정하였다. Figure 7에서 보인 바와 같이 단독 PET 나노섬유 웹은 시간에 따른 수분의 흡수 및 접촉





**Figure 6.** X-ray diffraction patterns of the electrospun PET, PVA, and PVA/PET nanofibers.



**Figure 7.** Change of contact angles between water and the nanofiber webs with time ( $n=3$ ; error bars denote standard deviations;  $*p<0.05$ ,  $**p<0.01$ ).

각의 감소가 미미한 반면, 복합 나노섬유 웹의 경우에는 시간에 따라 수분 흡수가 증가하여 접촉각이 큰 쪽으로 감소하였다. 복합 나노섬유 웹의 경우 PVA 성분이 core에 존재하기 때문에 친수성 고분자에 의한 수분 흡수의 기여는 주로 나노섬유 가닥의 양쪽 끝부분에서 이루어지는 것으로 생각된다.

따라서 동축전기방사에 의해 PET 나노섬유 core에 친수성 고분자인 PVA를 도입하여 복합 나노섬유를 제조하면 효과적으로 친수성을 부여할 수 있으며, PET 나노섬유로부터 제조되는 필터나 혈관이식재의 소수성 물질의 흡착에 의한 막힘을 줄일 수 있다. 또한 PVA는 물에 대한 용해도가 크므로 용도 전개의 방향에 따라 가교 또는 열처리나 알코올 처리에 의한 불용화 등과 같은 후가공이 필요할 것으로 생각된다. 동축전기방사를 이용하면 친수성 약물이나 단백질 및 펩타이드, 은 나노입자와 같은 수분산 금속 나노입자 등을 PVA 수용액에 혼합/분산시킨 후 PET 나노섬유의 core에 도입할 수 있다. 본 연구에서 제조된 PVA/PET 복합 나노섬유의 경우 친수성이 향상될 뿐 아니라, 성장인자를 포함한 수용성 생리활성물질을 담지할 수 있는 생체재료로서 조직공학 및 재생의학 분야에서의 다양한 활용이 기대된다.

### 결론

본 연구에서는 PET 나노섬유에 친수성을 부여하고 다양한 수용성 생리활성물질을 담지할 수 있도록 동축전기방사를 이용하여 PVA/PET 복합 나노섬유를 제조하였다. 동축전기방사시 PVA 수용액이 이중노즐의 안쪽 core 부분에서, PET 용액이 바깥쪽 shell 부분에서 각각 방사되었으며, 원활한 방사성 및 나노섬유의 선형성과 규칙성을 확보하기 위하여 적정 농도 및 전압 하에서의 방사용액 공급 속도를 조절함으로써 복합 나노섬유 제조조건을 확립하였다. 제조된 PVA/PET 복합 나노섬유는 core-shell 구조를 가지며, 각각의 고분자 성분의 존재가 확인되었다. 동축전기방사를 통하여 상용성이 없는 PVA 및 PET 두 고분자를 블렌드한 나노섬유를 효과적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 코팅 및 그래프트 중합 등에 의하여 나노구조가 소실되는 문제점을 야기하지 않으면서 친수성을 향상시킬 수 있다. 또한 소수성 PET 나노섬유에 수용성 또는 수분산성 생리활성물질을 용이하게 도입할 수 있어, 향후 필터 및 생체재료로서의 응용이 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역창의 인력양성사업(NRF-2015H1C1A1035576) 및 지역대학우수과 학자사업(NRF-2015R1D1A3A01017264)의 지원을 받아 수행되었음.

### 참고문헌

1. J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostat.*, **25**, 151 (1995).
2. K. Yoon, B. S. Hsiao, and B. Chu, *J. Membr. Sci.*, **338**, 145 (2009).
3. Z. Zhao, J. Zheng, M. Wang, H. Zhang, and C. C. Han, *J. Membr. Sci.*, **394**, 209 (2012).
4. I. G. Loscertales, A. Barrero, M. Márquez, R. Spretz, R. V. Ortiz,

- and G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5376 (2004).
5. J. E. Diaz, A. Barrero, M. Márquez, and I. G. Loscertales, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 2110 (2006).
  6. M. Lallave, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. C. Otero, M. Márquez, A. Barrero, and I. G. Loscertales, *Adv. Mater.*, **19**, 4292 (2007).
  7. Y. Lu, H. Jiang, K. Tu, and L. Wang, *Acta Biomater.*, **5**, 1592 (2009).
  8. T. T. T. Nguyen, O. H. Chung, and J. S. Park, *Carbohydr. Polym.*, **86**, 1799 (2011).
  9. M. Gulfam, J. M. Lee, J. Kim, D. W. Lim, E. K. Lee, and B. G. Chung, *Langmuir*, **27**, 10993 (2011).
  10. M. Pakravan, M.-C. Heuzey, and A. Ajji, *Biomacromolecules*, **13**, 412 (2012).
  11. A. Mickova, M. Buzgo, O. Benada, M. Rampichova, Z. Fisar, E. Filova, M. Tesarova, D. Lukas, and E. Amler, *Biomacromolecules*, **13**, 952 (2012).
  12. A. E. Ozcam, K. E. Roskov, J. Genzer, and R. J. Spontak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 59 (2012).
  13. Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, and S. Ramakrishna, *Biomaterials*, **26**, 2527 (2005).
  14. G.-R. Xu, X.-Y. Liu, J.-M. Xu, L. Li, H.-C. Su, H.-L. Zhao, and H.-J. Feng, *Appl. Surf. Sci.*, **434**, 573 (2018).
  15. J. A. Lopes-Da-Silva, B. Veleirinho, and I. Delgadillo, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 3798 (2009).
  16. G. Li, Y. Zhao, M. Lv, Y. Shi, and D. Cao, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **436**, 417 (2013).
  17. F. Elahi, W. Lu, G. Guoping, and F. Khan, *J. Bioengineer. Biomed. Sci.*, **3**, 121 (2013).
  18. B. Sun, B. Duan, and X. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 39 (2006).
  19. E. Yan, M. Cao, Y. Wang, Y. Meng, H. Zheng, X. Hao, Z. Yu, X. Ba, X. Gu, and D. Zhang, *Mater. Lett.*, **167**, 13 (2016).
  20. S. Hu, M. Tsuji, and F. Horii, *Polymer*, **35**, 2516 (1994).
  21. P. Phinyocheep, J. Saelao, and J. Y. Buzaré, *Polymer*, **48**, 5702 (2007).