

시린지리스 전기방사를 통한 부직포 기반 건조 콜라겐 마스크팩 제조

정한진[✉] · 이소연 · 윤재중* · 이경진[†]

충남대학교 응용화학공학과, *Y&K 헬스케어

(2022년 1월 6일 접수, 2022년 2월 27일 수정, 2022년 2월 28일 채택)

Preparation of Dried Collagen Mask Sheet Based on Non-woven Mat via Syringeless Electrospinning

Hanjin Jeong[✉], Soyeon Lee, Jaajoong Youn*, and Kyung Jin Lee[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro (st), Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

*Y&K HEALTHCARE Co., Ltd, 45, Je3gongdan 2-gil, Seoun-myeon, Anseong-si, Gyeonggi-do 17605, Korea

(Received January 16, 2022; Revised February 27, 2022; Accepted February 28, 2022)

초록: 마스크 팩은 다양한 유효 물질을 함유하며 피부 개선을 위해 이용되고 있으나, 최근 1회용 플라스틱 지지체 이용의 최소화를 위해 건조 형태의 마스크 팩에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 유효 물질인 저분자량 콜라겐과 고분자량 히알루론산을 기반으로 하여 시린지리스 전기방사를 통해 나노 섬유 부직포를 제조하였다. 이를 통해 마스크 팩의 표면적을 향상시키고 유효 물질의 전달 속도를 개선하고자 하였다. 고분자 용액 조성을 조절하고 모폴로지를 관찰하여 전기 방사성이 용이하면서도 유효 물질인 콜라겐이 다량 함유된 부직포 기반 마스크 팩을 제조할 수 있었다. 또한 물 분사 시 건조된 콜라겐 부직포가 용해되는 것을 통해 건조 마스크 팩으로서의 응용 가능성을 확인하였다.

Abstract: The mask sheet containing various effective materials have been widely used for skin improvement over last decades. Recently due to the efforts on reduction of plastic waste, many studies have been conducted to develop dried-type mask sheets. In this study, nanofiber nonwoven was prepared via syringeless electrospinning of collagen (low molecular weight (M_w)) which is effective materials for skin and hyaluronic acid (high M_w) as a supporter. By controlling the composition of the polymer solution and observing the morphology, optimized electrospinning condition have been achieved for mass-production of dry-type mask pack containing large amount of collagen. Through dissolving collagen when water mist is sprayed on the nonwoven, possibility for application to dry-type mask have been also presented.

Keywords: collagen mask sheet, electrospinning, syringeless, colloid electrospinning.

서 론

피부 개선용 마스크 팩은, 아직 그 효용성에 대한 논란이 있음에도, 국내는 물론 세계에서 매우 큰 시장을 형성하고 있다.^{1,2} 마스크팩은 피부에 전달하기 위한 유효 물질과 이를 함유하고 있는 지지체로 이루어져 있으며, 각종 유효 물질을 오랜 시간 보존하여 피부 속으로 침투할 수 있도록 설계되어 있다.

마스크 팩에 함유되는 유효물질은 식물 재료인 오이, 녹차, 알로에 등이 있으며, 동물성 재료인 콜라겐, 알부틴, 레티놀

등이 있다. 이 중 콜라겐은 식물성 재료보다 수화 능력이 높으며 주름 및 색소침착 개선도가 높기 때문에 미용 성분으로 주로 이용된다.³ 유효 물질을 다량으로 함유하면서도 피부 접촉 시 특정 트러블이 없는 물질로 디자인되었으며, 초기에는 플라스틱 기반 부직포를 지지체로 사용하였으나, 하지만 점차 그 종류가 다양화/고기능화되고 있다.

1세대 마스크팩은 시트 기반의 지지체에 미용 성분이 포함된 천연 혹은 합성 물질을 첨가하여 그 기능을 부여하였다. 부직포는 건식법, 습식법 등에 의해 제조되는데 제조 공정에 따라 첨가되는 합성 고분자에 따라 부직포의 사용감 저하 및 과량 사용 시 피부의 수분을 빼앗아 모공을 키우는 단점이 발생하였다. 이를 개선하기 위하여 2세대 면 시트로 사용되었으나, 추가적인 유효물질의 보존 및 피부 밀착력 개선을 위해 3세대 하이드로젤 기반 지지체가 사용되었다. 이러한 마

[†]To whom correspondence should be addressed.
kjlee@cnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-6709-3235
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

스크팩은 조성물의 코팅 및 가교를 통하여 물성이 향상되고 밀착력이 우수해졌다.^{4,5}

하지만 하이드로젤의 여러 화합물(잔류 단량체, 경화제)이 종종 피부 트러블에 이유가 되고, 점차 미세플라스틱, 플라스틱 폐기물 등에 대한 이슈로 1회용 플라스틱 기반 지지체 사용 규제가 가까워짐에 따라, 천연 물질 기반 4세대 습윤 바이오셀룰로오스 마스크팩이 개발되었다.

최근에는 액체 또는 에센스를 함유한 시트 형태의 마스크 팩에는 방부제 등의 보존 물질이 함유되어야 하고, 이러한 보존 물질이 알레르기 등의 이유가 되는 경우가 있기에, 건조 형태의 마스크 팩의 개발이 시작되고 있다.⁶ 건조 형태의 마스크 팩은 사용하기 전에는 건조 상태이므로 방부제 등의 추가 화학 물질이 필요치 않을 뿐 아니라, 사용 시 피부용 미스트 등을 스프레이하여 사용하여 간단하게 피부에 팩을 밀착시킬 수 있어, 보존제 등이 첨가되지 않으므로 이로 인한 피부 트러블 등이 발생하지 않는 장점이 있다. 이러한 형태의 지지체를 개발하기 위한 연구가 지속되고 있으며, 이 중 나노 섬유로 이루어진 얇은 두께의 부직포 형태의 지지체는 팩의 밀착력을 높이기 때문에 적용 가능성이 매우 높다고 할 수 있다.⁷ 더불어 나노 섬유 기반의 부직포의 경우 그 표면적이 매우 높아 각종 유효 물질을 접촉 표면에 쉽게 전달할 수 있는 장점이 있다.

생체친화적 소재로 나노 섬유 기반 부직포를 제조하고, 다량/다량의 유효 물질을 도입할 수 있는 방법으로 전기방사 기법을 생각할 수 있다.^{8,9} 하지만, 기존 전기 방사 기법으로는 1) 대량생산에 자명한 한계가 있으며, 2) 이종의 물질이 들어간 비균질계 용액의 전기 방사는 그 기술적 난이도가 매우 높다.^{10,11} 이와 같은 기존 기법의 단점을 보완하기 위해서 일반 전기방사 대비 10배 이상의 생산량을 가지며, 비균질계 용액의 전기 방사가 매우 용이한 노즐리스 방법 중 하나인 ‘시린지리스’ 전기 방사 기법을 도입할 수 있다. 단일의 시린지니들이 아닌 여러 개의 탐침이 달린 회전 드럼에 높은 전압을 가하여 고분자 용액을 밑에서부터 위로 방사하여 부직포를 포집하므로, 대량 생산 공정 개발 시 다양한 장점이 있다.^{12,13}

더불어 시린지니들 끝 부분을 통해 나오는 기존 방법과 달리 하단의 고분자 용액을 묻혀 방사되어 비균질 용액에 의한 니들 막힘 현상이 없으므로, 콜로이드 입자, 서스펜션 입자와 같은 비균질계 이종의 물질이 도입된 상태에서도 나노 섬유 부직포를 제조할 수 있기 때문에, 그 기능성 및 응용 가능성을 대폭 확대해준다.¹³ 시린지리스 방법을 이용하여 PAN,¹⁴ PVDF, PMMA, PVP 등의 다양한 고분자의 도입 여부^{10,15} 및 무기계 입자 혹은 첨가제가 혼합된 비균질계 용액에 대한 전기방사성은¹³ 기존의 다양한 적용 사례를 통해 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 기법을 이용하여 대표적인 유효 물질인 콜라겐이 다량 함유된 부직포 기반 건조 마스크 팩 제조에 대한 연구를 수행하였다. 저분자량의 콜라겐만으

로는 전기방사가 불가능하기에, 생체친화적 소재인 히알루론산(hyaluronic acid)을 지지체 물질로 사용하였으며,¹⁶ 다량의 콜라겐이 함유되어도 전기방사성이 유지되어 나노 섬유 기반의 부직포를 제조할 수 있음을 확인하였다. 더불어 제조된 나노 섬유 기반의 부직포를 탈착하여 에센스 스프레이 등을 활용하여 건조 마스크 팩으로의 적용 가능성을 확인하였다.

실 험

시약 및 재료. 히알루론산은 cosmetic grade sodium hyaluronate(평균 분자량 1.35 MDa, Shandong Galaxy Bio-Tech Co., Ltd., China)를 사용하였다. 상용화된 콜라겐 마스크 팩에 함께 이용되는 마린 콜라겐은 fish hydrolyzed collagen(평균 분자량 $M_n=2100$, Marinoel Co., Ltd, Korea), 하이드롤라이즈드 콜라겐 파우더는 Hydrolyzed Collagen Powder(평균 분자량 $M_w=1800$, 99%, Marinoel Co., Ltd, Korea)을 이용하였다. 그리고 에탄올(96%, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다.

시린지리스 전기방사를 통한 콜라겐 나노 섬유 제조. 상온에서 24시간 이상 용해하여 무색의 투명한 전기방사 용액을 제조하였다. 본 실험에서는 이전에 보고된 시린지리스 전기방사 방법을 이용하여 부직포를 제작하였다.¹⁰ 시린지리스 전기방사 장치 하단의 살레에 고분자 용액을 탐침봉이 충분히 닿는 수준의 높이로 채우고, DC generator(SHV50R, Conver tech, Seoul, Korea)를 이용하여 20-25 kV 범위의 전압을 인가하여 상단의 집전체에 나노 섬유가 수집되도록 실험을 진행하였다. 탐침봉과 집전체 사이의 거리는 약 10 cm 정도로 설정하였고, 탐침봉의 회전 속도는 50 rpm으로 조절하였다.

분석. 부직포 제조에 이용된 콜라겐과 히알루론산 물질 및 제조된 나노 섬유의 화학적 구조 및 분자의 결합 상태를 관찰하기 위하여, Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy(FTS-175C, Bio-Rad Laboratories, Inc., Cambridge, MA, USA)를 이용하여 4000-700 cm^{-1} 파장대를 측정하였다. 시린지리스 전기 방사를 통해 제조된 나노 섬유의 모폴로지를 관찰하기 위하여, 60초 동안 시료 표면에 고전도성 금속 Pt를 증착하고, 10 kV의 가속 전압을 가하여 scanning electron microscopy(SEM, S-4800, Hitachi, Tokyo, Japan) 분석을 시행하였다.

결과 및 토론

본 논문에서 사용한 시린지리스 전기방사 모식도를 Figure 1에 제시한다. 기본적인 전기방사 메커니즘은 기존에 알려진 전기방사와 동일하기 때문에, 전기 방사가 가능한 고분자 용액의 준비가 가장 중요하다. 특정 용액에 고전압이 인가되면

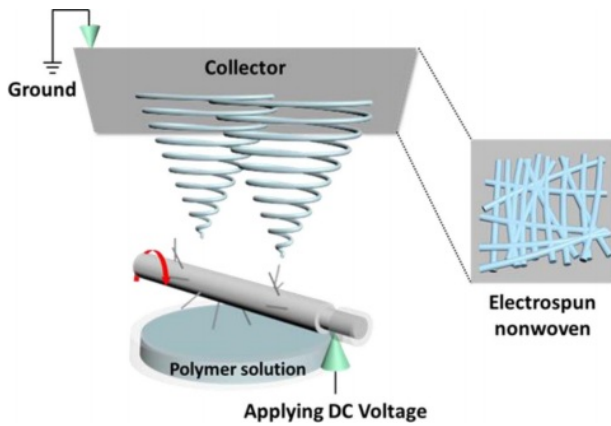


Figure 1. Schematic of the syringeless electrospinning equipment.

, 잉여 이온이 표면으로 이동하게 된다. 이때 인가된 전압을 증가시킬수록, 더 높은 표면적이 필요하므로 용액의 표면적을 넓히고자 Rayleigh instability에 의해 작은 액적을 형성한다.^{17,18} 이때, 용액 내에 Rayleigh instability가 일어나지 못할 정도의 polymer chain entanglement가 존재한다면, 그 표면적을 넓히기 위하여 얇은 실과 같은 형태로 방사되게 된다. 따라서 고분자의 사슬 얽힘은 전기방사를 위한 기본적인 조건이라고 할 수 있다.

분자량 M 이 주어진 상태에서, 용액의 농도(C)가 증가할수록 entanglement 밀도가 증가한다는 것은 매우 잘 알려져 있다.^{19,20} 고분자 사슬이 충분히 긴 경우, 고분자 용액의 농도(C) 값이 고분자 용액 내 고분자 사슬끼리 상호작용이 가능해지는 임계 농도(C^*) 이상의 값을 가질 때 분자 간의 association이 일어난다.^{21,22} 해당 농도의 용액에 고전압을 인가하였을 때, 전기방사성을 갖기 충분한 chain entanglement를 갖게 된다.²³

콜라겐의 분자량은 $M_w=1800$ 정도 수준으로, 고분자 사슬 간의 상호작용을 일으키기에 매우 낮은 분자량을 지니고 있으므로, 콜라겐 용액을 제조하여 방사 시 그들 간의 얽힘이 발생하지 않아 전기방사성을 보이지 않음을 확인하였다. 이에 따라 용액 내 떨어져 있는 저분자 콜라겐 사슬 영역을 겹치게 하기 위해 히알루론산 고분자를 이용하였다. 고분자량을 가지는 히알루론산은 고분자의 사슬 상호 간의 entanglement 밀도를 증가시키는 역할을 한다. 더불어 히알루론산은 기존의 화장품 제품이 널리 이용되고 있는 고분자로, 마스크 팩 제조 시 그 응용에 문제가 없다. 분자량과 고유 점도는 상관 관계를 갖고 있으며, 1.35 MDa 분자량을 갖는 히알루론산의 고유 점도(η)는 2180 cc/g 값을 가진다.²⁴

고분자 사슬들의 오버랩(overlap) 형성을 결정하는 지표인 coil overlap parameter 값은 고유 점도 $[\eta]$ 와 농도 C 값으로 이루어진 $C[\eta]$ 무차원 정수로서, Flory-Fox 방정식에 의해 $C[\eta]$ 가 1.5 이상일 때, 얽힘 거동을 보인다.^{25,26}

$$C[\eta] > 1.5 \tag{1}$$

따라서, 히알루론산의 얽힘 거동을 보이는 최소한의 농도 값은 0.0007 g/cc 즉, 고분자 질량(w; weight) 대비 용액 부피(v; volume)이 0.07 w/v% 이상일 때 사슬 간의 상호작용이 발생하여 점도의 기울기가 빠르게 상승한다. Entanglement가 발생하는 최저 농도의 10 배에 해당하는 농도 0.7 w/v%를 기준으로 히알루론산과 콜라겐의 함량을 조절하기 위한 전기방사 조건을 Table 1에 제시하였다. 이 때, 친환경 공용매의 조건은 1:1의 에탄올과 물 비율로 설정하였다.

얽힘이 발생하는 최저 농도의 10배에 해당하는 농도 0.7 w/v%를 Table 1의 (a) 조건으로 설정하여 히알루론산 0.7 w/v% 대비 50%의 마린 콜라겐(marine collagen, MC)과 하이드롤라이즈드 콜라겐(hydrolyzed collagen, HC)이 첨가된 용액을 통한 나노 섬유상은 Figure 2(a)의 SEM 이미지에서 38.1 nm 크기의 평균 섬유 직경을 가진 매우 얇은 섬유상이 관찰됨을 통해 해당 조건이 콜라겐 사슬 간의 상호작용을 갖기 시작하는 얽힘 밀도임을 확인하였다. 해당 평균 섬유 직경은 SEM을 통해 관찰된 섬유들 중 50개의 섬유 직경을 측정하여 이에 대한 평균 값을 계산하였다.

Table 1의 (a) 조건 대비 콜라겐 함량을 2배(조건 b) 및 6배(조건 c)로 증가시켜 전기방사성을 관찰하였을 때, 평균 섬유

Table 1. Electrospinning Conditions of Controlled Collagen Under HA Condition Fixation (unit : w/v%)

Sample	Solution concentration			
	HA	MC	HC	Total
a	0.7	7	0.7	8.4
b	1	7	0.7	8.7
c	1.4	7	0.7	9.4

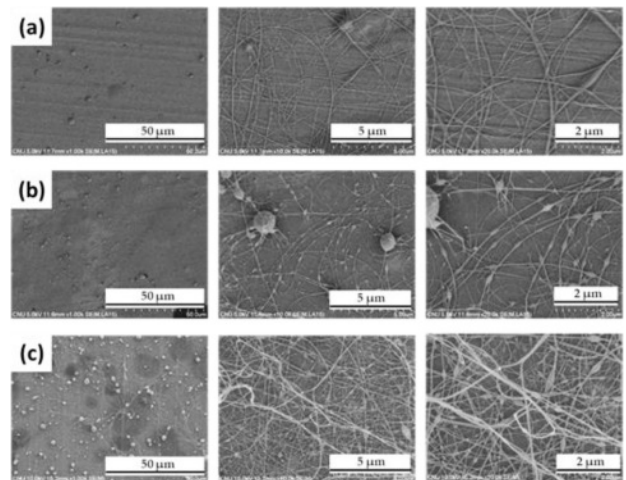


Figure 2. Morphologies of collagen electrospun nanofiber according to the conditions in Table 1.

유의 두께가 58.3 nm와 61.9 nm 수준으로 두꺼워지는 것을 확인하였다(Figure 2(b)와 (c)). 그러나, 해당 고분자 용액의 점도는 섬유상을 이루기에 표면 장력에 대한 영향력이 높아 비드(bead) 형태를 가진 섬유상이 형성되었다.²⁷

Table 1(a)의 조건에서 MC 함량 대비 20배, HC 함량 대비 2배 증가시킨 Table 2(a)의 조건인 경우, 평균적으로 110.5 nm의 크기를 갖는 두꺼운 섬유상을 획득하였다(Figure 3(a)). 그러나, 겹겹이 쌓인 부직포를 떼어내기에 섬유 두께가 얇아 집전체로부터 분리 시 부직포가 끊어지는 현상이 발생하였다. 이로 인해 섬유 직경의 증가를 위한 다음과 같이 변수를 조절하였다.

전기방사 시 표면 장력에 대한 영향력을 억제하고 비드가 없는 안정된 섬유상을 얻기 위하여 고분자 용액의 점도 조절을 시도하였다. 분자량이 매우 높아 고분자 농도의 소량 변화에도 고분자 용액의 점도 차이가 크게 발생하는 히알루론산의 농도를 우선적으로 조절하여 Table 2와 같이 0.7, 1, 1.4 w/v%로 소량 증가시킴으로써 나노 섬유상을 관찰하였다. Table 2(c) 조건의 경우, 고분자 용액의 점도가 매우 높아 분자들 간의 높은 응집력으로 인해 해당 전압 범위 내에서는 테일러 콘(Taylor cone) 형성의 어려움으로 인해 집전체에 섬유가 쌓이지 않는 현상이 발생하였다.²⁸ 결과적으로, 점도가 높으며 해당 전압 범위 내에서도 섬유가 쌓이는 조건은 Table 2(b)의 조건이었다.

제조된 콜라겐 나노 섬유 부직포의 분자 구조의 결합 상태와 전기 방사에 이용된 콜라겐 파우더의 화학적 구조가 일치하는지 확인하기 위하여 FTIR 분광법을 통해 관찰하였다(Figure 4). HC와 MC 그리고 제조된 전기방사 부직포 샘플 모두 1658 cm^{-1} 에서 C=O 신축 진동(carbonyl stretching)에 의한 amide I과 1534 cm^{-1} 에서 NH 결합과 C-N stretching 진동에 의한 amide II가 관찰되었고, C-N stretching과 N-H 변형 진동에 의한 amide III 피크는 1242 cm^{-1} 영역에서 확인되었다.²⁹⁻³² 이는 제조된 전기방사 부직포와 콜라겐 파우더의 화학적 구조가 일치함을 보여준다.²⁹⁻³² 이는 제조된 전기방사 부직포와 콜라겐 파우더의 화학적 구조가 일치함을 보여준다.

적합한 점도를 가지는 Table 2(b)의 조건에서, 저분자량의 콜라겐 함량을 2배 및 3배 증가시킴으로써 피부 활성 물질인 콜라겐의 양을 최대한 증가시키며, 이때의 부직포의 모폴로지를 관찰하였다(Table 3). SEM을 통해 모폴로지를 관찰한

Table 2. Electrospinning Conditions of Controlled HA Under Collagen Condition Fixation (unit : w/v%)

Sample	Solution concentration			Total
	HA	MC	HC	
a	0.7	0.35	0.35	1.4
b	0.7	0.7	0.7	2.1
c	0.7	2.1	2.1	4.9

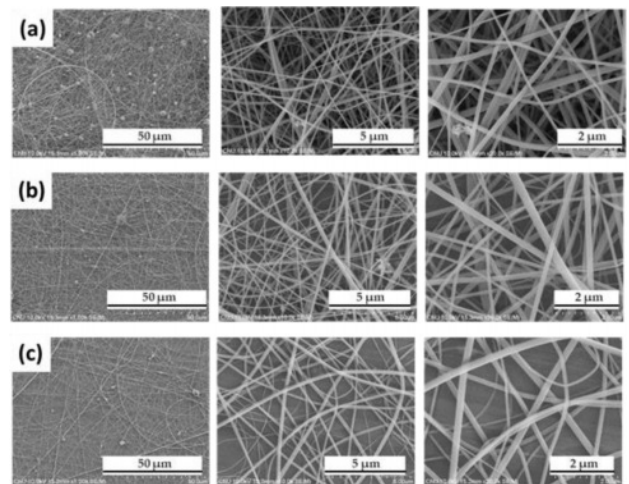


Figure 3. Morphologies of collagen electrospun nanofiber according to the conditions in Table 2.

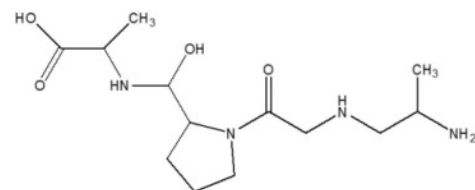
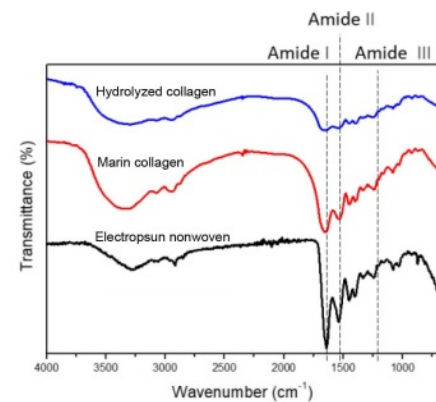


Figure 4. FTIR spectra of MC, HC, and electrospun non-woven and chemical structure of collagen.

결과, Figure 5(a)와 (b)에서 각각 468.9 nm 및 603.7 nm의 평균적인 섬유 두께를 가지며, 초기 조건 Table 1(a) 조건 대비 16배 이상 증가한 섬유 두께를 확인하였다. 상기와 같은 일련의 실험 조건 조절을 통하여 콜라겐이 95 wt% 이상 다량 함유된 나노 섬유 기반 고분자 부직포를 성공적으로 제조할 수 있었으며, 이는 Figure 6(a), (b)에 제시된 바와 같다. 이로써 피부 활성물질인 콜라겐을 다량 함유한 부직포 형태의 마스크 팩 제조가 가능함을 확인하였다.

제조된 전기방사 부직포에 물 미스트를 분사하여 콜라겐 멜팅 필름 시트로서의 성능을 가지는지 확인하였다. Figure 6

Table 3. Electrospinning Conditions of Controlled Collagen Under Optimized HA Condition (unit : w/v%)

Sample	Solution concentration			
	HA	MC	HC	Total
a	1	14	1.4	16.4
b	1	21	2.1	24.1

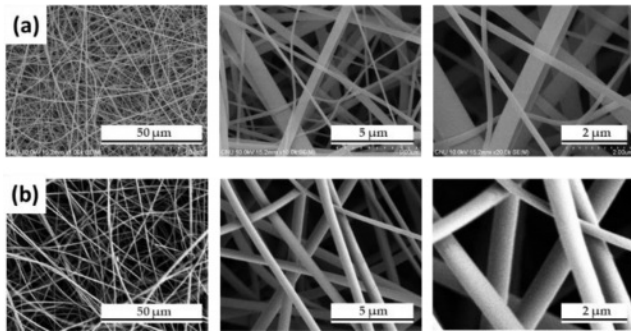


Figure 5. Morphologies of collagen electrospun nanofiber according to the conditions Table 3.

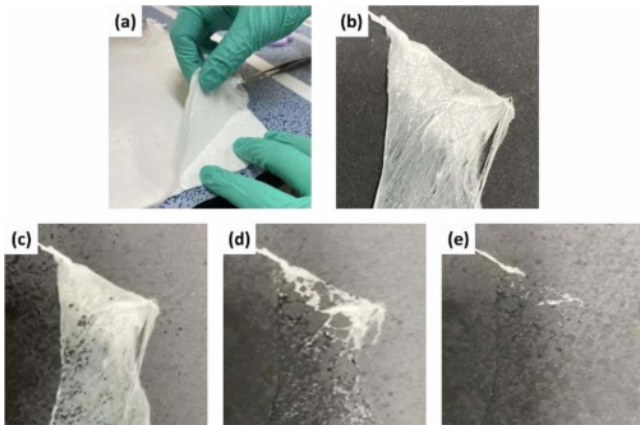


Figure 6. (a), (b) electrospun non-woven of collagen and (c)-(e) water spray test in non-woven.

에서 보인 바와 같이 제조된 부직포에 물을 분사하였을 때 용해되어 부직포가 투명하게 변하는 것이 관찰되었다. 이로써 에센스의 수분을 이용하여 마스크 팩을 용해시킴으로써 피부와의 밀착력과 표면적을 향상시키는 건조 기반 마스크 팩으로서의 응용 가능성을 확인할 수 있다.

결론

본 연구에서는 시린지리스 전기방사 기법을 이용하여 부직포 기반의 콜라겐과 히알루론산 고분자 용액의 조성을 1.4-24.1 w/v% 변화시킴으로써 이에 따르는 나노 섬유에 대한 모폴로지를 관찰하였다. 콜라겐의 경우 분자량이 매우 작기 때문에 그들 간의 얽힘을 형성하기 위하여 고분자량인 히알루론

산을 함께 이용하였다. 히알루론산의 얽힘 거동을 보이는 최소 농도의 10배 함량을 기준으로 저분자량 콜라겐 함량을 조절하여 SEM을 통하여 나노 섬유화의 가능성을 확인하였다. 추가적으로 비드없는 안정적인 섬유상을 얻기 위하여 히알루론산의 농도를 우선적으로 조절한 후, 콜라겐 함량을 조절함으로써 부직포 기반의 콜라겐 마스크 팩에 대한 조건을 최적화하였다. 또한, FTIR 분석을 통해 콜라겐 파우더와 제조된 섬유 부직포의 화학적 구조가 일치하는 것을 확인하였고, 물 미스트를 분사하였을 때 부직포 기반 건조 콜라겐이 용해되는 것을 통하여 건조 기반 마스크 팩으로서의 응용 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 본 논문은 충남대학교 자체연구지원 사업의 지원으로 작성되었다.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Yu, B.; Kang, S.-Y.; Akthakul, A.; Ramadurai, N.; Pilkenton, M.; Patel, A.; Nashat, A.; Anderson, D. G.; Sakamoto, F. H.; Gilchrist, B. A. An Elastic Second Skin. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 911-918.
2. Morganti, P.; Morganti, G.; Chen, H.; Gagliardini, A. Beauty Mask: Market and Environment. *J. Clin. Cosmet. Dermatol.* **2019**, *3*, 1-10.
3. Pei, X.; Yang, R.; Zhang, Z.; Xu, Y.; Han, X.; Wang, J.; Li, Y. Effects of Marine Collagen Peptide on Delaying the Skin Aging. *Chin. J. Prev. Vet. Med.* **2008**, *42*, 235-238.
4. Hong, C. A.; Kim, J. S.; Lee, S. H.; Kong, W. H.; Park, T. G.; Mok, H.; Nam, Y. S. Reductively Dissociable siRNA-Polymer Hybrid Nanogels for Efficient Targeted Gene Silencing. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 316-322.
5. Yun, W.; Lee, Y.; Kim, D.; Kim, J.; Sung, J.; Lee, H.; Son, H.; Hwang, D.; Jung, Y. The Preparation of Mask-pack Sheet Blended with Styela clava tunics and Natural Polymer. *Text. Color. and Finish.* **2017**, *29*, 45-54.
6. Kwak, M.; Go, J.; Kim, J.; Lee, Y.; Lee, S.; Lee, H.; Son, H.; Jung, Y.; Hwang, D. Property and Efficacy Analysis of Hydrocolloid Membrane Containing Styela Clava Tunic on the Wound Repair of Skin in SD Rats. *Biomater. Res.* **2013**, *17*, 91-101.
7. Ajmeri, M. C. J.; Mr, J. R. A. Application of Nonwovens in Healthcare and Hygiene Sector. In *Medical Textiles and Biomaterials for Healthcare*, Anand, S. C., Kennedy, J. F., Mirafteb, M., Rajendran, S., Eds.; Wordhead Publishing: Cambridge, 2006; pp 80-89.
8. Li, X.; Cui, R.; Liu, W.; Sun, L.; Yu, B.; Fan, Y.; Feng, Q.; Cui, F.; Watari, F. The Use of Nanoscaled Fibers or Tubes to Improve Biocompatibility and Bioactivity of Biomedical Materials. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 728130.
9. Ishchenko, O.; Plavan, V.; Resnytskyi, I.; Liashok, I. Producing

- of Nonwoven Materials by Electrospinning the Biocompatible Polymers with Chitosan Addition. *Technol. Audit. Prod. Reserves* **2018**, 5, 4-7.
10. Moon, S.; Gil, M.; Lee, K. J. Syringeless Electrospinning Toward Versatile Fabrication of Nanofiber Web. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 41424.
 11. Jirsak, O.; Sanetnik, F.; Lukas, D.; Kotek, V.; Martinova, L.; Chaloupek, J. Method of Nanofibres Production from a Polymer Solution Using Electrostatic Spinning and a Device for Carrying Out the Method. US Patent 7,585,437, 2009.
 12. Moon, S.; Lee, K. J. 9. Needleless and Syringeless Electrospinning for Mass Production. In *Green Electrospinning*, Horzum, N., Demir, M. M., Muñoz-Espí, R., Crespy, D. Eds.; De Gruyter: Berlin, Boston, 2019; pp 217-238.
 13. Moon, S.; Yun, J.; Lee, J. Y.; Park, G.; Kim, S. S.; Lee, K. J. Mass-Production of Electrospun Carbon Nanofiber Containing SiO_x for Lithium-Ion Batteries with Enhanced Capacity. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, 304, 1800564.
 14. Moon, S.; Park, K.; Seo, E.; Lee, K. J. Mass Production of Functional Amine-conjugated PAN Nanofiber Mat via Syringeless Electrospinning and CVD. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, 303, 1700565.
 15. Lee, J.; Lee, K. J. Colloid Syringeless Electrospinning Toward Nonwoven Nanofiber Web Containing a Massive Amount of Inorganic Fillers. *Macromol. Mater. Eng.* **2022**, 307, 2100818.
 16. Fischer, R. L.; McCoy, M. G.; Grant, S. A. Electrospinning Collagen and Hyaluronic Acid Nanofiber Meshes. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2012**, 23, 1645-1654.
 17. Fan, P.-W.; Chen, W.-L.; Lee, T.-H.; Chiu, Y.-J.; Chen, J.-T. Rayleigh-instability-driven Morphology Transformation by Thermally Annealing Electrospun Polymer Fibers on Substrates. *Macromolecules* **2012**, 45, 5816-5822.
 18. Khan, W. S.; Asmatulu, R.; Ceylan, M.; Jabbaria, A. Recent Progress on Conventional and Non-conventional Electrospinning Processes. *Fibers Polym.* **2013**, 14, 1235-1247.
 19. Porter, R. S.; Johnson, J. F. The Entanglement Concept in Polymer Systems. *Chem. Rev.* **1966**, 66, 1-27.
 20. Graessley, W. W. Viscosity of Entangling Polydisperse Polymers. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 1942-1953.
 21. Rubinstein, M.; Semenov, A. N. Dynamics of Entangled Solutions of Associating Polymers. *Macromolecules* **2001**, 34, 1058-1068.
 22. Shivokhin, M. E.; Narita, T.; Talini, L.; Habicht, A.; Seiffert, S.; Indei, T.; Schieber, J. D. Interplay of Entanglement and Association Effects on the Dynamics of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains. *J. Rheol.* **2017**, 61, 1231-1241.
 23. He, J.-H.; Wan, Y.-Q. Allometric Scaling for Voltage and Current in Electrospinning. *Polymer* **2004**, 45, 6731-6734.
 24. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons: New Jersey, 1980.
 25. Soh, Y. S.; Hyaluronic acid; Properties and Applications. *Polym. Korea.* **1988**, 12, 484-488.
 26. Morris, E. R.; Rees, D. A.; Welsh, E. J. Conformation and Dynamic Interactions in Hyaluronate Solutions. *J. Mol. Biol.* **1980**, 138, 383-400.
 27. Zhan, N.; Li, Y.; Zhang, C.; Song, Y.; Wang, H.; Sun, L.; Yang, Q.; Hong, X. A Novel Multinozzle Electrospinning Process for Preparing Superhydrophobic PS Films with Controllable Bead-on-string/Microfiber Morphology. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 345, 491-495.
 28. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. Taylor Cone and Jetting From Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4836-4846.
 29. de Campos Vidal, B.; Mello, M. L. S. Collagen Type I Amide I Band Infrared Spectroscopy. *Micron* **2011**, 42, 283-289.
 30. Zhou, Y.; Yao, H.; Wang, J.; Wang, D.; Liu, Q.; Li, Z. Greener Synthesis of Electrospun Collagen/Hydroxyapatite Composite Fibers with an Excellent Microstructure for Bone Tissue Engineering. *Int. J. Nanomedicine.* **2015**, 10, 3203-3215.
 31. Jia, W.; Li, M.; Kang, L.; Gu, G.; Guo, Z.; Chen, Z. Fabrication and Comprehensive Characterization of Biomimetic Extracellular Matrix Electrospun Scaffold for Vascular Tissue Engineering Applications. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2019**, 54, 10871-10883.
 32. Yang, K.; Sun, J.; Wei, D.; Yuan, L.; Yang, J.; Guo, L.; Fan, H.; Zhang, X. Photo-crosslinked Mono-component Type II Collagen Hydrogel as a Matrix to Induce Chondrogenic Differentiation of Bone Marrow Mesenchymal Stem Cells. *J. Mater. Chem. B* **2017**, 5, 8707-8718.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.