

〈研究論文(學術)〉

키토산을 이용한 기능성 소재 개발

1. 키토산 섬유와 S-카르복시메틸케라틴 코팅 키토산 섬유의 제조와 특성

민경혜·신윤숙

전남대학교 가정대학 의류학과
(1999년 3월 24일 접수)

Development of Functional Textile Material by Using Chitosan

1. Preparation and Characterization of Chitosan Fiber and Chitosan Fiber Coated with S-carboxymethyl Keratein

Kyunghye Min and Younsook Shin

Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National University, Kwangju, Korea
(Received March 24, 1999)

Abstract—Chitosan fiber was prepared by wet spinning with various draw ratio. Chitosan fiber was coated with S-carboxymethyl keratein(SCMK) by extruding chitosan solution into 1 M NaOH solution containing 1% SCMK. Among three chitosan used in this study(chitosans of 5 cps, 50 cps, 100 cps), 50 cps chitosan gave the best tenacity and optimum concentration was 5%. SCMK coating increased the tenacity of chitosan fiber. Regardless of SCMK coating, tenacity and elongation of both chitosan fibers were increased with the increase of draw ratio. Chitosan fiber showed antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* showing 66~72% of bacteria reduction rates. On the other hand, chitosan fiber coated with SCMK didn't show any antimicrobial activity.

1. 서 론

키토산(chitosan)은 게, 새우 등의 무척추 동물과 버섯등과 같은 균류의 단백질과 복합체로서, 생물체의 골격과 외피를 형성하고 있는 키틴(chitin)을 알칼리로 탈아세틸화함으로써 얻어지는 다수의 아미노기를 갖는 다당이다¹⁾. 키토산의 구조는 셀룰로오스와 유사하며 셀룰로오스 C-2 위치의 수산기가 아민기로 치환된 형태로서 β -D-glucosamine이 직쇄상으로 결합하여 화학적으로는 (1,4)-2-deoxy- β -

D-glucan의 구조로 되어있다. 그러나 키틴은 아세틸아미노기가 분자간 수소결합을 하여 강한 결정구조를 형성하기 때문에 대부분의 유기용제에 용해성이 좋지 않아 화학반응과 성형가공이 곤란하지만 키토산은 회석한 산용액에서 쉽게 용해하기 때문에 다양한 산업적 응용이 가능하다²⁻⁷⁾.

한편, 양모 케라틴은 섬유상 단백질로 그 화학구조상의 특징은 2~3 종류의 아미노산이 대부분을 점유하는 콜라겐이나 견 피브로인 등과는 달리 많은 종류의 아미노산을 함유하고, 3차원 망목 구조로서

시스틴 및 기능성 측쇄를 다량으로 함유하고 있어 반응성이 풍부하다. 천연 케라틴은 불용성이나 시스틴 결합을 절단시킴으로써 용해가 가능하고 아미노산 치환기의 반응성을 이용하여 다양한 성능을 지닌 양모 케라틴 유도체를 제조할 수 있다. 양모 케라틴 유도체의 한가지 형태인 S-Carboxymethyl-keratein(SCMK)은 환원제에 의해 양모의 시스틴 결합을 절단한 다음 알킬화에 의해 티올(thiol)기를 봉쇄시킨 것으로서 재산화가 일어나지 않는 선형 구조를 지닌다.

키토산의 섬유화는 1920년대 초에 처음 시도되었으며 방사용액으로 묽은 산, 응고액으로는 수산화나트륨과 같은 염기성 용액이 사용되고 있다. 폴리노직 레이온에 키토산을 분산시켜 방사한 “키토폴리(Chitopoly)”는 키토산 함량이 3% 미만인 경우에도 우수한 항미생물성과 바람직한 강도, 염색성, 그리고 세탁내구성을 나타내고 있다⁸⁾. DMAc/LiCl을 공용매로 사용한 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유는 키토산 함량 2%에서 균감소율 100%로 뛰어난 항미생물성을 나타내고 있다⁹⁾. 키토산 섬유 제조시 가교제로 epichlorohydrin을 사용한 결과 키토산 섬유의 강도가 향상되었고¹⁰⁾ sodium dodecyl sulfate (SDS) 용액을 응고욕으로 사용한 경우 키토산-SDS 섬유의 소수화와 강도가 증가하였다¹¹⁾. 또한 액정성 용액상으로 방사하여 얻은 키토산 섬유는 높은 강도가 얻어졌으며¹²⁾, 키토산 섬유를 다시 아세틸화하여 제조된 재생 키토산 섬유는 향상된 열안정성과 인장강도를 보이고 있다¹³⁾.

본 연구에서는 기존 키토산 섬유의 단점인 낮은 강도를 향상시키기 위해, 응고욕에 SDS와 비슷한 결합성을 보일 것으로 예상되는 SCMK를 첨가하여 방사 조건의 변화에 따른 키토산 섬유를 제조하고 이의 물리적 성질의 변화와 항미생물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

양모는 메리노 양모(60's top, 굵기 24m, 섬유장 70~75mm)로서 끝 부분(tip)과 불순물을 제거한 다음 정련하여 사용하였고, 키토산(세화(주), 한국)

은 탈아세틸화도가 85% 이상으로서 분자량이 다른 3종을 사용하였다. SCMK 제조를 위한 시약으로 2-mercaptoethanol(Yakuri Chemicals Co.), monoiodoacetic acid(Acros Organics)을 사용하였으며, 양모의 정제와 방사액의 제조시 사용되는 아세톤, 에탄올, 아세트산 등은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 키토산의 제조

2.2.1 키토산의 정제

키토산 시료는 재침전법에 따라 정제하였다. 키토산을 5% 아세트산 수용액에 2% (w/w)농도로 하룻밤 동안 교반하며 용해시킨 다음 불순물이나 불용성 젤상 성분을 미세한 스테인레스 금속망으로 여과하여 거른 후 4% 수산화나트륨 수용액을 가하여 중화시켰다. 침전물을 여과하여 증류수, 메탄올, 에테르 순으로 세정하여 공기중에서 건조하였다.

2.2.2 키토산의 점도 측정

분자량 및 탈아세틸화도를 달리한 키토산 시료의 고유 점성도 $[\eta]$ 는 잘 분쇄한 시료를 0.2M 염화나트륨을 함유하는 0.1M 아세트산 수용액에 하룻동안 완전히 녹여 용액의 농도를 0.5~0.2(w/v)로 변화시키면서, Ubbelohde 점도계를 사용하여 25°C에서 측정된 환원점도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 키토산의 고유 점도는 다음과 같이 Mark-Houwink 식에 의해 점도 평균 분자량으로 환산하였다.

$$[\eta] = 1.81 \times 10^{-3} Mv^{0.93}$$

여기서 $[\eta]$ 는 고유 점도, Mv 는 점도평균 분자량이다.

2.2.3 키토산의 탈아세틸화도 측정

키토산의 탈아세틸화도는 potentiometric titration method로 구하였다¹⁶⁾. 무게를 아는 키토산 시료를 0.3N 염산에 완전히 용해시켜 0.05mol/l 농도로 만들었다. 0.1N 수산화나트륨 수용액으로 서서히 적정하면서 pH의 변화를 pH meter(Orion 520A, USA)로 측정하여 얻어진 적정 곡선으로부터 두 변곡점 사이에 소비된 수산화나트륨의 양을 키토산에 존재하는 아미노기의 양으로 환산하여 탈아세틸화도를 구하였다.

$$\text{탈아세틸화도}(\%) = \frac{203 \times 0.1 \times B}{1000A + (42 \times 0.1 \times B)} \times 100$$

이때 A는 적정시 사용된 키토산의 무게(g)이며 B는 두 변곡점 사이의 수산화나트륨의 양(ml)이다.

2.3 SCMK의 제조

2.3.1 양모의 정련

끝 부분과 불순물이 제거된 양모를 아세톤, 석유에테르, 에탄올 순으로 각각 24시간씩 속슬랫 추출하여 유지분 등을 제거한 다음 찬물로 수세하여 공기중에서 건조하였다. 건조된 양모를 3~5mm 길이로 자른 후 약 24시간 동안 에탄올에 침지하여 유지분을 제거한 뒤 증류수로 세척하고 공기중에서 건조하였다.

2.3.2 양모의 S-카르복시메틸화

양모 케라틴은 시스틴 결합을 절단시킴으로써 가용화되고 그 반응성을 이용하여 여러 분야에 응용 가능하게 된다. 환원제로 2-메르kapto에탄올(2-mercaptoethanol)을 사용하여 8M 요소 수용액에서 양모 케라틴을 환원 가용화한 후, 재산화 방지를 위하여 요오드화아세트산(monoiodoacetic acid)로 알킬화하여 S-카르복시메틸화시킨다.

2.4 방사액의 조제

방사액은 2% 아세트산 수용액에 용해하여 조제하였다. 방사액내에서 키토산의 농도 4~10%로 변화시켰다. 이렇게 만들어진 방사액은 24 시간 냉장 보관하여 방사액 내의 기포를 제거하였다. 방사액의 절대점도는 Brookfield Digital Viscometer(Model DV-II, Brookfield Engineering Labs. Inc.)를 사용하여 측정하였다.

2.5 방사

방사는 저장조, 노즐, 응고조, 권취 롤러 등으로 구성되어 있는 실험실 규모의 습식방사 장치(Fig. 1)를 사용하였으며 방사조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Spinning conditions of chitosan fiber and chitosan fiber coated with SCMK

| | |
|-----------------------------------|--|
| Concentration of chitosan dope(%) | 4~8.5 |
| Nozzle diameter(mm) | 0.2 |
| Spinning temperature(°C) | 25 |
| Bath length(m) | 1.5 |
| Take-up speed(m/min) | 5~40 |
| Coagulant bath | -1M NaOH -1% SCMK solution dissolved in 1M NaOH -1% wool solution dissolved in 1M NaOH |

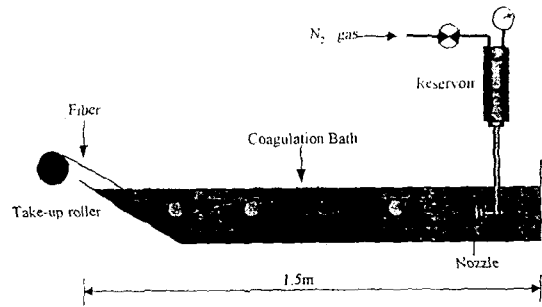


Fig. 1 Schematic diagram of wet spinning apparatus.

2.6 섬도 및 인장시험

섬도는 섬유를 표준상태에서 48시간 동안 방치한 후 정확하게 길이를 측정된 다음, 화학 천칭으로 무게를 측정하여 구하였다.

인장강도는 KS K 0327법에 따라 만능시험기(AGS-500D, Shimadzu Inc.)를 이용하여 crosshead speed 10 mm/min으로 하여 측정하였다.

2.7 주사전자 현미경 분석

키토산 섬유와 SCMK가 코팅된 키토산 섬유를 1M NaOH 수용액으로 SCMK를 제거한 후 얻어지는 표면 및 단면구조를 주사전자현미경(Scanning elec-

tron microscope, SEM : JSM 5400, JEOL Inc.)으로 관찰하였다.

2.8 FT-IR 분석

Nicolet 520P FT-IR Spectrophotometer를 사용하여 섬유의 적외선 분광분석을 하였다(KBr 펠릿법).

2.9 항미생물 시험

항균성 시험은 정량적 방법인 셰이크 플라스크법(Shake Flask Method, C.T.M 0923)에 의하며 공시균으로 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538)을 사용하였고 균감소율은 다음 식에 의해 계산한다.

$$\text{균감소율(Bacteria reduction rate, \%)} = \frac{[(A-B)/A] \times 100}{}$$

이때 A, B는 각각 실험시료 투입 전후의 시험균액 1 ml당 균수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 키토산의 특성

Fig. 2는 키토산의 적외선 스펙트럼이다. 3,450cm⁻¹에서 O-H 신축진동에 의한 넓은 피크와 2,800~3,000cm⁻¹에서 메틸렌기(methylene group)의 C-H 신축진동에 의한 흡수대를 보이고 있다. 1,650cm⁻¹는 탈아세틸화가 이루어지지 않은 아세틸아미드기의 C=O 신축진동에 의한 흡수대이며 1,590cm⁻¹는 탈아세틸화에 의해 생성된 NH₂에 의한 흡수대이다. 키토산의 탈아세틸화도가 증가할수록 키토산의 아세틸아미드기가 아민기로 변하기 때문에 1,650cm⁻¹의 아미드 I 과 1,550~1,560cm⁻¹의 아미드 II 밴드의 세기는 점점 감소하며 1,590 cm⁻¹에서 NH₂ 변형에 의한 제1차 아민의 피크가 점점 증가한다. 본 연구에 사용한 세 가지 키토산의 탈아세틸화도는 85~90%로 스펙트럼에는 큰 차이가 없었다.

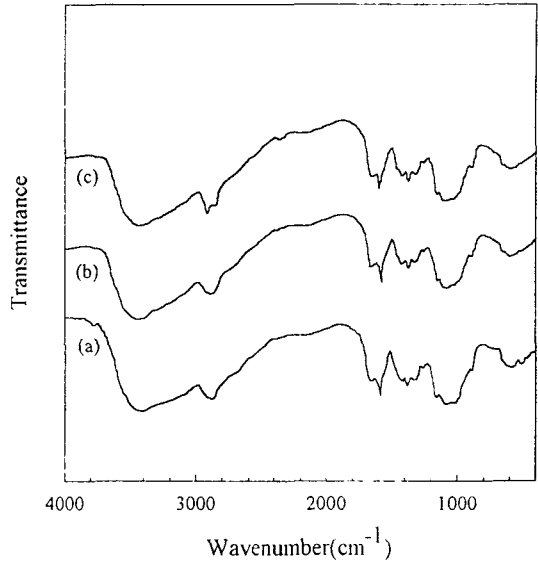


Fig. 2 IR spectra of chitosan series
 (a) 5cps, 90DAC
 (b) 50cps, 87DAC
 (c) 100cps, 85DAC

Fig. 3은 키토산의 탈아세틸화도를 직접 정량할 수 있는 적정법¹⁶⁾에 의해 5cps 키토산의 potentiometric titration curve를 구한 것으로 90%의 탈아세틸화도를 나타내었다. 적정 곡선에서 두 변곡점이 존재하는데 과잉의 HCl이 Na⁺Cl⁻로 바뀌면서 제 1 변곡점에서 중화가 끝나고 키토산 C₂ 위치의 -NH₃⁺Cl⁻가 -NH₂로 바뀌게 되는데 이어 NaOH에 의한 적정이 계속됨에 따라 제 2변곡점에서 이 -NH₂의 생성은 끝난다. 따라서 이 2개의 변곡점 사이에서 소비된 알칼리의 양은 용액 중의 자유 아미노기의 양을 나타낸다.

3.2 SCMK의 특성

Fig. 4는 양모와 SCMK의 적외선 스펙트럼이다. 양모는 Wool-CH₂-S-S-CH₂-Wool로 나타낼 수 있고 SCMK는 양모의 마이크로피브릴(microfibril) 성분으로 약 50%의 α-helix 구조를 갖는다. 따라서 SCMK의 적외선 스펙트럼의 흡수대 해석은 양모와 같고 단백질의 특징적인 양상을 나타내고 있다. (a), (b)에서 양모의 특성 피크인 1450cm⁻¹, 1380cm⁻¹ 부근의 C-H 변각진동에 의한 흡수와 1240cm⁻¹ 부근의 아미드 III 흡수대(CN 신축, NH 변각진동)

그리고 1175cm^{-1} 및 1080cm^{-1} 부근의 시스틴 산화 물에 의한 흡수를 보이고 있다¹⁴⁾. SCMK의 스펙트럼인 (b)의 흡수대는 (a)에 비해 폭이 좁고 뚜렷이 나타나고 있다. 그리고 표피층에 존재하는 아미드 I의 흡수대인 1700cm^{-1} 피크는 관찰되지 않는 것으로 보아 SCMK는 큐티클 성분이 포함되어 있지 않음을 알 수 있다.

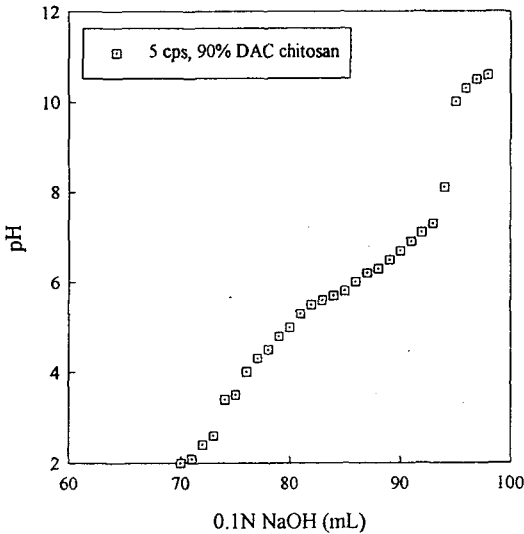


Fig. 3 Titration curve of a hydrochloric acid solution of chitosan with aqueous sodium hydroxide.

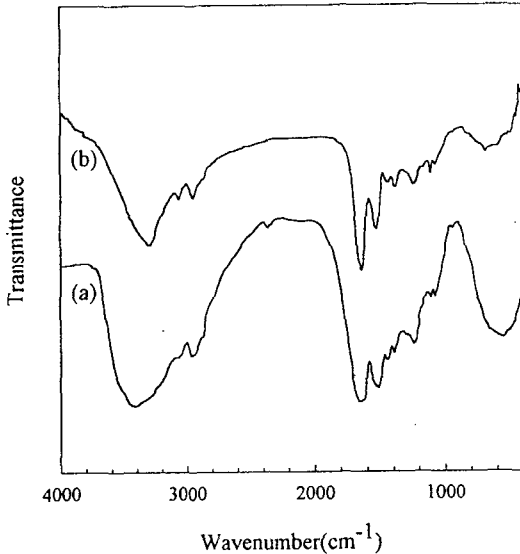


Fig. 4 Infrared spectra of (a) wool and (b) S-carboxymethyl keratein.

3.3 키토산 용액의 유변학적 특성

Fig. 5는 분자량이 다른 세 종류의 키토산 농도에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다. 농도에 따른 점도 증가의 폭은 키토산의 분자량에 따라 그 차이가 매우 크다. 일반적으로 습식방사가 가능한 방사액의 토출 점도는 20~5,000 poise의 범위에 들어야 한다¹⁵⁾. 5 cps 키토산의 경우 키토산 농도 6%까지는 점도의 변화가 크게 없었으나 8%부터 급격한 점도 증가를 나타내어 방사가능한 점도를 나타내었다. 50cps 키토산은 4%에서 방사가능한 점도를 보임에도 불구하고 예사성이 떨어져 방사하기가 어려웠으며 5%와 6% 용액이 약 19,000cps의 점도로 적당한 예사성과 유동성을 나타내어 방사하기 적당하였다. 100cps 키토산은 4~5% 용액이 방사하기 적합하였으며 그 이상의 농도는 점도가 너무 높아 48시간 이상 실온에 방치하는 경우에도 용액 안의 기포가 완전히 제거되지 못하여 방사시 절단되는 현상이 발생하였다.

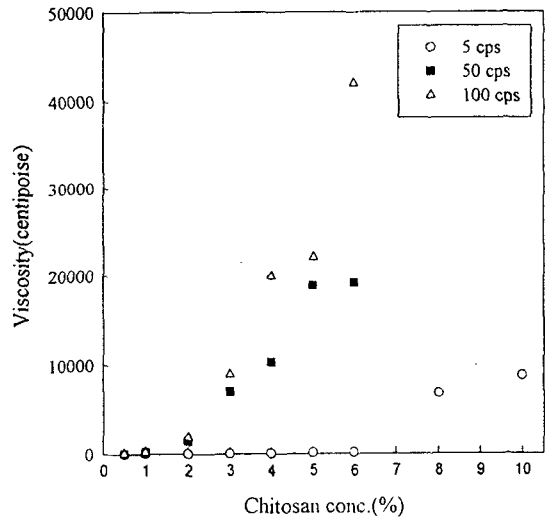


Fig. 5 Relationship between viscosity and concentration of chitosan series. (DAC 85~90%)

3.4 키토산 섬유와 SCMK 코팅 키토산 섬유의 구조와 물성

Fig. 6은 키토산 섬유와 SCMK를 코팅한 키토산 섬유의 IR 스펙트럼이다. (a)는 키토산 섬유의 스

펙트럼으로 키토산 분자와 비슷한 피크를 보이며 1,630cm⁻¹는 키토산 고분자를 아세트산 용액에 용해시켰을 때 형성된 NH₃⁺에 의한 비대칭 변각진동임을 나타낸다. (b)에서는 SCMK의 NH 신축진동에 의한 3288cm⁻¹와 3074cm⁻¹ 흡수대, SCMK의 C-H 변각진동에 해당되는 1450cm⁻¹과 1390cm⁻¹ 흡수대, 그리고 시스틴 산화물에 의한 1174cm⁻¹와 1080cm⁻¹ 흡수가 관찰되어 키토산 섬유에 SCMK가 코팅되었음을 확인할 수 있다. 그리고 키토산의 C=O 신축진동과 NH₂기에 의한 흡수대가 1655cm⁻¹와 1590cm⁻¹에 보여지고 있다. 이는 SCMK와 키토산 섬유가 화학적 결합이 아닌 단지 표면에 코팅된 상태이므로 각 고분자의 특성 피크를 유지하고 있다.

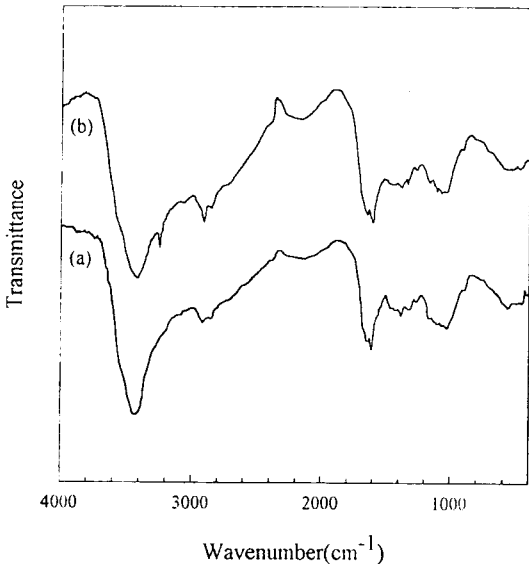


Fig. 6 IR spectra of chitosan fiber(a) and chitosan fiber coated with SCMK(b).

Fig. 7은 연신비에 따른 키토산 섬유 절단강도를 분자량별로 나타낸 것이다. 미연신사의 경우 0.48~0.60g/d로 아주 낮은 강도를 보이나 연신에 의해 약 1.5~2.5배의 강도가 향상되었다. 일반적으로 연신비가 증가할수록 사슬의 배향도가 증가되어 강도가 향상된다. 5cps 키토산으로 제조한 섬유는 연신비 2.3까지는 강도가 증가하였으나 그 이상 연신비에서는 강도가 다소 감소하였다. 이는 키토산의 분자량은 작는데 강한 연신에 의해 키토산 분자 배열

사이에 공간이 생겨 강도가 감소된 것으로 보여진다. 50cps 키토산으로 제조한 섬유는 연신에 의해 강도가 계속 증가하여 연신비 4.0에서 미연신사의 2.5배 강도를 지녔다. 100cps 키토산으로 제조한 섬유는 연신비 3.6인 경우 미연신사의 2배 강도를 나타냈다. 그리고 5cps와 100cps 키토산으로 제조된 섬유는 각각 연신비 3과 3.6 이상으로 높이면 절단 현상이 발생하여 방사가 불가능하였다. 같은 연신비일 때 분자량이 다른 키토산 섬유의 강도를 비교하면 50cps 키토산으로 제조된 섬유가 높은 강도를 보였다.

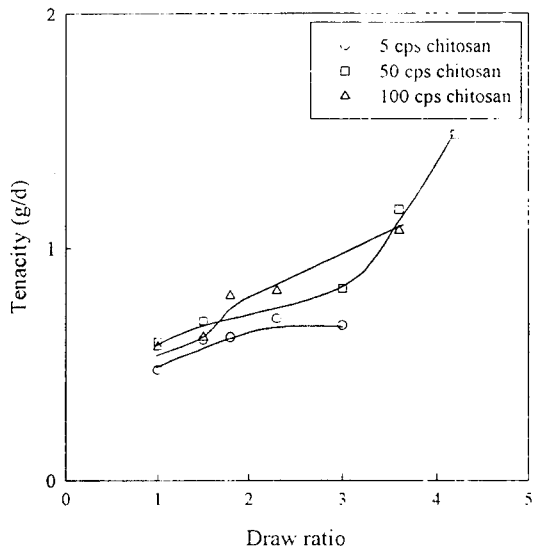


Fig. 7 Relationship between draw ratio and tenacity of chitosan fiber.

Fig. 8은 연신비에 따른 키토산 섬유의 신도를 분자량별로 나타낸 것이다. 연신비 증가에 따른 신도의 증가는 모든 시료에서 나타나지만 키토산 분자량에 따른 신도의 변화 경향은 뚜렷하지 않았다.

Table 2는 키토산 섬유와 SCMK가 코팅된 키토산 섬유의 물성 변화를 나타낸 것이다. 두 종류의 섬유 모두 연신비가 커질수록 섬유는 감소하고 강도와 신도는 증가하였다. 이는 연신에 의해 배향도가 증가되었기 때문으로 보인다. 키토산 섬유에 비해 SCMK가 코팅된 키토산 섬유의 강도가 더 크게 나타났으며 두 섬유의 강도 차이는 연신비가 낮을 때 두드러졌다.

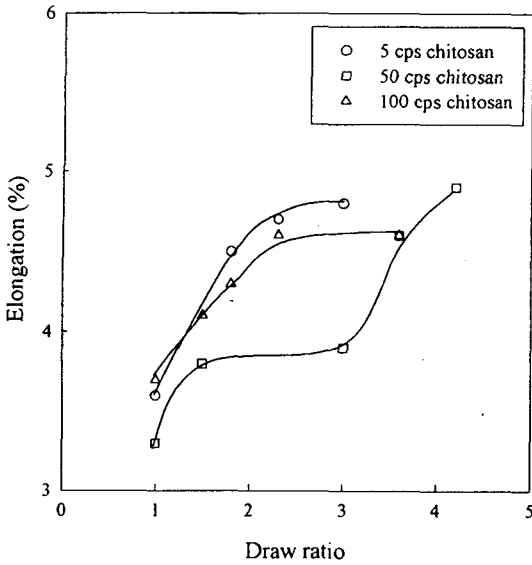
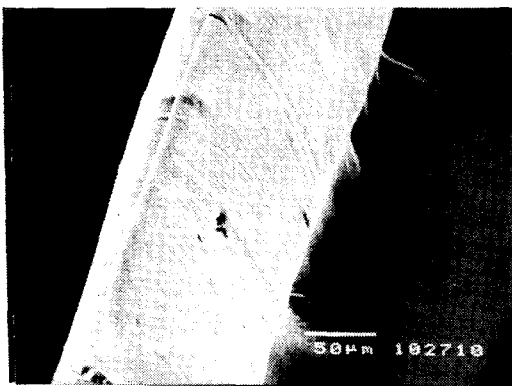
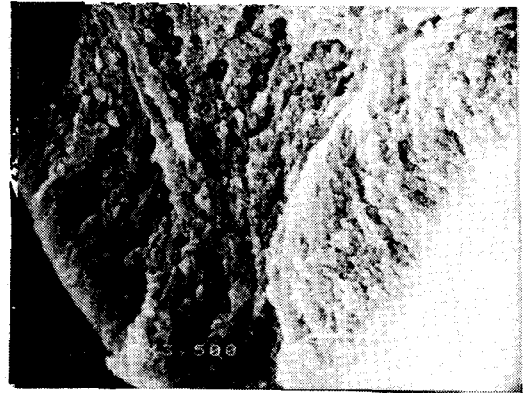


Fig. 8 Relationship between draw ratio and elongation of chitosan fiber.

Fig. 9는 SCMK를 코팅한 키토산 섬유를 1M NaOH 수용액으로 처리하여 SCMK를 제거한 후 섬유의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 단면구조에서 NaOH 수용액에 의한 SCMK 용해가 관찰되지 않음을 보아 SCMK 용액이 키토산 섬유 내부에 침투하지 않은 것을 알 수 있다. Fig. 10은 미연신사와 연신비 4.2인 키토산 섬유에 장력을 가해 끊어진 부분에 대한 SEM 사진으로서, 미연신의 경우 뭉툭하게 잘린 형태이나 연신비 4.2의 경우 섬유 내부에서 피브릴이 형성된 것을 보여주고 있다. 이러한 피브릴의 형성은 강도 증가와 관계가 있다.

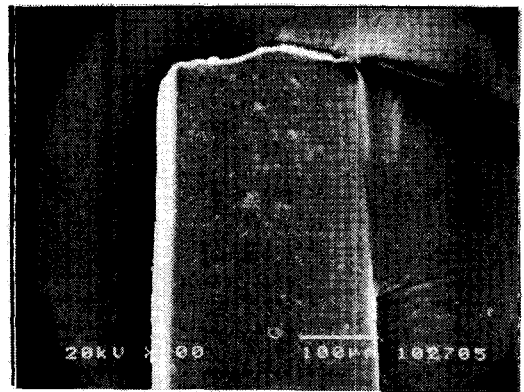


(a) Surface

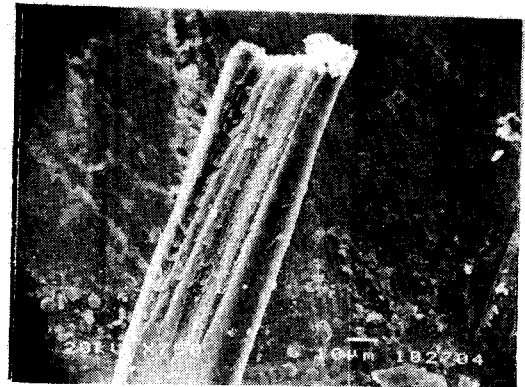


(b) Cross-section

Fig. 9 SEM micrographs of the chitosan fiber coated with SCMK after removing SCMK.



(a) draw ratio 1.0



(b) draw ratio 4.2

Fig. 10 SEM micrographs of fracture surface of chitosan fibers with different draw ratio.

Table 2. Tensile properties of chitosan fiber and chitosan fiber coated with SCMK

| Draw ratio | Chitosan fiber | | | Chitosan fiber coated with SCMK | | |
|------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|----------------|----------------|
| | Denier (d) | Tenacity (g/d) | Elongation (%) | Denier (d) | Tenacity (g/d) | Elongation (%) |
| 1.0 | 29.4 | 0.6 | 3.3 | 30.2 | 0.8 | 3.1 |
| 1.5 | 23.4 | 0.7 | 3.8 | 23.7 | 0.9 | 3.9 |
| 3.0 | 11.5 | 0.8 | 3.9 | 12.0 | 1.2 | 3.8 |
| 3.6 | 9.8 | 1.2 | 4.6 | 10.0 | 1.2 | 4.7 |
| 4.2 | 7.4 | 1.5 | 4.9 | 7.9 | 1.5 | 4.8 |

(spinning solution ; 5% concentration of 50 cps chitosan, solvent ; 2% acetic acid solution)

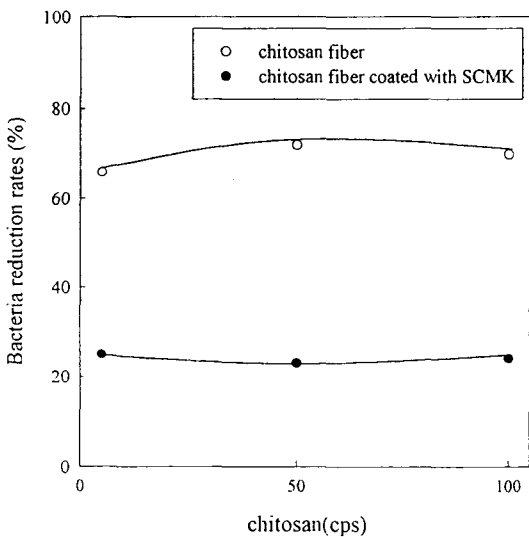


Fig. 11 Bacteria reduction rates of chitosan fiber and chitosan fiber coated with SCMK(*S. aureus*).

3.5 키토산 섬유와 SCMK 코팅 키토산 섬유의 항미생물성

Fig. 11는 키토산 섬유와 SCMK를 코팅한 키토산 섬유의 항미생물성을 분자량별로 나타낸 것이다. 키토산의 항미생물 메카니즘은 양이온으로 대전된 키토산의 아민기가 미생물의 세포벽을 구성하는 사이알산이나 인지질 등의 마이너스 전하와 이온적으로 서로 당겨서 생육저지를 일으키는 것으로 알려져 있다^{17~18)}. 5% 키토산 농도로 제조한 키토산 섬유의 균감소율은 66~72%로서 키토산을 직물에 후처리

한 경우¹⁹⁾보다 낮은 항미생물성을 나타내고 있다. SCMK를 코팅한 키토산 섬유의 균감소율은 21~25%에 불과하여 항미생물성이 없었다. 또한 두 섬유 모두 키토산 분자량의 변화에 따른 균감소율의 변화는 관찰되지 않았다.

4. 결 론

아세트산 수용액에 키토산을 용해하여 방사액을 제조한 후 습식방사로 키토산 섬유와 SCMK 코팅 키토산 섬유를 제조하였다. 키토산의 분자량 및 연신비에 따른 강신도의 변화와 항미생물성에 대하여 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 키토산 섬유는 50cps 키토산으로 제조한 경우가 가장 우수한 강도를 보였는데, 방사액의 적정 농도는 5%이었으며, 이 때 점도는 약 12,000 cps이었다.
2. 키토산 섬유와 SCMK 코팅한 키토산 섬유 모두 연신비가 증가할수록 섬도는 감소하였고, 배향도가 증가하여 강도와 신도가 증가하였다.
3. SCMK 코팅에 의해 키토산 섬유의 강도는 증가하였으며 연신비가 낮을 때 증가효과가 두드러졌다.
4. 키토산 섬유는 66~72%의 균감소율을 보였으나, SCMK 코팅 키토산 섬유는 균감소율이 25% 이하로서 항미생물성이 거의 없는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 신진연구인력 연구장려금(1997년) 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G.A.F. Roberts, "Chitin Chemistry", Macmillan Press Ltd., London, p. 6(1992).
2. T. Sannan, K. Kurita and Y. Iwakura, *Macromol. Chem.*, **177**, 358(1976).
3. R.A.A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, New York, p. 207(1977).
4. R.A.A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymer", Oxford, Pergamon Press, New York, p. 168(1973).
5. K. Kurita, *化學の領域*, **35**, 927(1981).
6. R.A.A. Muzzarelli, F. Tafani, and M. Imanuell, *Carbohydrate Res.*, **126**, 225(1984).
7. K. Sakurai, M. Takai, and T. Takahashi, *Sen-I Gakkaishi*, **40**(7), T 246(1984).
8. H. Seo, K. Mitsuhash and H. Tanibe, "Advances in Chitin and Chitosan", C. J. Brine, P. A. Sandford, and J. P. Zikakis, Eds., Elsevier Applied Science, London, p. 34(1992).
9. H. H. Lim, C. W. Nam, and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 444(1997).
10. Y. C. Wei and S. M. Hudson, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **30**, 2187(1992).
11. 배현숙, *창원대학교 생활과학연구*, 창간호, 91(1997).
12. K. Sakurai, M. Miyata, and T. Takahashi, *Sen-I Gakkaishi*, **46**(2), 79(1990).
13. G. C. East and Y. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1773(1993).
14. Y. J. Kim, J. Koga, M. Aki, and J. W. Kim, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **25**(3), 47(1988).
15. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", Part IV, John Wiley & Sons, New York, p. 250(1976).
16. T. Sannan, K. Kurita, and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **177**, 3589(1976).
17. 키친, 키토산 연구회編, "키친, 키토산의 應用", 技報堂出版, 東京, p. 72(1992).
18. 纖維製品의 抗菌防臭, *纖維製品消費科學*, **32**, 4(1993).
19. Y. Shin and K. Min, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 487(1996).