

키토산 가교 처리된 면직물의 태 변화에 관한 연구(II)

- 키토산 농도 및 분자량의 영향 -

김민지 · 이신희

경북대학교 의류학과

A Study on the Change of Hand of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics(II)

- Effect of Concentration and Molecular Weight of Chitosan -

Min-Ji Kim and Shin-Hee Lee

Dept. of Clothing & Textiles, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Abstract : This article describes the change in the hand value of chitosan-crosslinked cotton fabrics. The chitosan-crosslinked cotton fabrics were manufactured by mercerizing process using epichlorohydrin(ECH), 2% aqueous acetic acid and 20% aqueous sodium hydroxide. It proposed that the crosslinking and mercerizing were performed with the mixture of four different molecular weight chitosan and ECH in a single step. Cotton fabrics were dipped in the mixed solution of chitosan and ECH, picked up by mangle roller, pre-dried at 130°C, mercerized and crosslinked in NaOH solution and finally washed and dried. Mechanical and physical properties of the chitosan crosslinked fabric were measured on concentration and molecular weight by Kawabata Evaluation System(KES) and other instruments. As the concentration of chitosan solution increased, LT, WT, B, 2HB were increased. WT, B, 2HB, MIU, SMD, T₀, T_m were decreased when chitosan was depolymerized. On the other hand, RT was increased when chitosan was depolymerized.

Key words : chitosan, epichlorohydrin, mercerizing, crosslinking, molecular weight

1. 서 론

건강과 환경을 중시하며 질적인 만족을 지향함에 따라 의복의 기능적이고 감성적인 측면이 보다 강조되고 있다. 이에 따라 자원고갈문제, 환경공해문제 등을 해결하며 인체친화성, 환경친화성에 대한 요구에 부합하는 키토산이 천연가공제로서 새롭게 각광받고 있다. 키토산은 다당류의 일종으로 화학구조가 셀룰로오스/키틴과 매우 유사하며 키틴이 50% 이상 탈 아세틸화된 물질이다. 분자 내 아미노기와 수산기를 가지고 있으며 비결정 영역이 많아 키틴에 비해 친수성, 반응성이 우수하고 산성조건 하에서 쉽게 용해되어 섬유에의 응용 및 가공이 용이한 특성을 가지고 있다(Muzzarelli, 1957).

일반적으로 키토산을 섬유에 응용할 때에는 묽은 아세트산 수용액에 용해시켜 섬유나 직물에 표면 처리하는데 이 때 섬유와 키토산은 결합력이 약하여 세탁내구성 및 마찰견뢰도가 떨어지는 문제가 있으므로 부착된 키토산의 내구성 향상을 위해 가교제의 도입이 요구된다. 한편, 키토산은 천연고분자 화합물로 용해되었을 때 수용액 상태에서 고점성을 나타내어 섬유나

직물에 적용 시 공정과정이 어렵고 섬유표면의 촉감이 투박해지고 뻣뻣해져 물성이 저하되는 단점이 있다. 이때문에 키토산을 가수분해하여 저분자화 시킨 후 섬유에 적용하려는 연구가 진행되고 있으나 내구성이 현저히 감소하는 문제가 발생하여 실용화가 어려운 실정이다. 본 연구에서는 내구성 문제 해결을 위해 가교제 에피클로로히드린(ECH)을 선택하였고 키토산 수용액의 점성조절을 위해 고분자 키토산을 저분자화한 후 처리하여 그에 따른 직물의 물성변화 측정을 통해 이들 특성을 개선하고자 한다. ECH는 일반 염기촉매가교제로써 반응성이 높고 독성이 적은 장점을 가지고 있다. 면직물의 형태안정화 가공에 공업적으로 많이 사용되며 Lee 등에 의해 키토산 섬유의 가교에 의해 물성을 향상시킨 예도 보고되고 있다(Lee *et al.*, 2004; Mark *et al.*, 1971; Rouette, 2003; Wei *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2004).

본 연구에서는 과불산나트륨을 이용하여 키토산의 저분자화를 행하였으며 머서화 공정 중에 분자량이 다른 키토산을 처리 농도를 변화시키면서 직물에 가교 처리하였다. 가교 처리된 직물의 특성 변화는 KES에 의해 평가하여 기능성 부여 및 태 개선에 적합한 키토산 가공조건 및 분자량 특성을 고찰하였다.

Corresponding author; Shin-Hee Lee

Tel. +82-53-950-6221, Fax. +82-53-950-6219

E-mail: shinhee@knu.ac.kr

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료 및 시약

가교제 ECH, 초산, 수산화나트륨, 메탄올 등은 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다. 면직물은 시판하는 평직물의 표준 백포를 사용하였고 관련규격은 Table 1과 같다.

2.2. 키토산 제조

계 껍질에서 단백질 및 무기염을 제거한 뒤 추출한 키틴 플레이크를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도 110 ± 2°C에서 2시간 동안 질소가스를 8~100 ml/min의 속도로 주입하면서 키틴 대 수산화나트륨 수용액을 1:10으로 유지하며 균일하게 교반 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세, 건조하여 키토산을 제조하였다. 이렇게 제조된 키토산 플레이크(40 g/l)를 과불산나트륨 0.5% 수용액, 반응온도 65°C에서 0, 20, 40, 60분 동안 각각 균일 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세, 건조하여 저분자량의 키토산을 제조하였으며 각각 CHI-00, CHI-20, CHI-40 그리고 CHI-60으로 표기하였다.

2.3. 면직물의 키토산 가교처리

앞서 제조한 키토산 0, 0.25, 0.5, 1.0%(w/w), ECH 5 × 10⁻² M을 2% 초산수용액에 녹인 혼합 용액에 면직물을 1시간 동안 충분히 침지한 다음, mangle를 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유내부에 균일하게 침투시킴은 물론 pick-up을 100%로 일정히 하여 면직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. mangle roller를 통과한 직물은 50°C에서 2분간 긴장 건조한 후 20%(w/w)의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지하여 머서화, 형태안정화, 키토산의 가교화를 동시에 행하였다.

2.4. 측정 및 분석

키토산의 특성 : 키토산의 탈 아세틸화도 및 구조는 적외선 분광광도계(Jasco, Model FTS-65)를 이용한 base-line법에 의한 측정법으로 측정하였다. 적외선 분광광도계에 의한 측정은 FT-IR spectra로부터 1,655cm⁻¹에서 Amide I 피크, 2,867cm⁻¹에서

Table 1. Fabric specification

Fabric	Wave	Yarn number(tex)		Fabric count (threads/cm)		Weight (g/m ²)
		warp	weft	warp	weft	
Cotton	Plain	16.5	14	35	31	115 ± 5

Table 2. Characteristics of chitosan used in this study

Chitosans	Degree of deacetylation(%)	Molecular weight(Mv)	Ash content(%)	Protein content(%)
CHI-00	84.3	170,000	0.5 ↓	0.5 ↓
CHI-20	84.2	75,000	0.5 ↓	0.5 ↓
CHI-40	85.0	50,000	0.5 ↓	0.5 ↓
CHI-60	85.0	40,000	0.5 ↓	0.5 ↓

CH신축진동에 의한 피크가 탈 아세틸화도가 높더라도 변화가 적은 점을 고려하여 base line을 만든 후 흡광도의 비(Optical Density Ratio : ODR) 즉 1655cm⁻¹에서 흡광도에 대한 2867 cm⁻¹에서 흡광도의 비가 탈 아세틸화도와 직선관계에 있다는 것을 이용하여 측정하였다(戶倉, 1995) 한편, 점도 및 분자량 측정은 Ostwald형 점도계를 이용, 희박 키토산 용액의 유동시간을 측정하여 고유점도[η]를 계산하였으며, 점도평균분자량(Mv)은 Mark-Houwink Sakurada식 $[\eta] = k \cdot Mv_{\alpha}$ 에 의해 평가하였다. 본 연구에서는 k = 8.93 × 10⁻⁴ 및 α = 0.71를 사용하여 점도 평균분자량을 계산하였다(戶倉, 1995). 제조한 키토산의 특성은 Table 2에 요약하였다.

KES-FB(Kawabata Hand Evaluation System)에 의한 직물 물성 분석 : KES-FB1 tensile tester를 이용하여 최대인장하중을 500 gf/cm²까지 변화시켜 경·위사 방향으로 인장선형도(LT), 인장에너지(WT), 인장변형률(EM) 및 인장회복도(RT)를 측정하여 평균하였다. 직물의 굽힘특성은 최대 곡률이 2.5 cm⁻¹인 KES-FB2에서 경사·위사방향으로의 굽힘강성(B)과 굽힘 이력(2HB)을 측정, 평균하여 나타내었다. 시료의 전단특성을 해석하기 위하여 최대각 8°로 주어지는 KES-FB1에서 경사·위사방향으로의 전단강성(G), 전단각 0.5° 및 5°에서의 전단이력(2HG)을 측정, 평균하여 나타내었다. 직물의 표면특성은 KES-FB4에서 경사·위사방향으로의 마찰계수(MIU), 그리고 표면 거칠기의 평균편차(SMD)를 측정, 평균하여 나타내었다. 이 때 마찰특성은 접촉자를 사용하여 시료의 장력을 20gf/cm로 유지한 채 2 cm 간격을 0.1 cm/sec의 일정속도로 움직이면서 측정하였다. 직물의 두께특성은 최대압력 0.5 gf/cm² 및 50gf/cm²에서 두께 T₀, T_m을 측정하였다. 데이터는 각각 5회 측정 후 평균하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. KES에 의한 키토산 가교 면직물의 인장특성

키토산의 분자량과 농도 변화에 따른 면직물의 인장성질을 나타내는 역학적 특성치 LT(linearity), WT(tensile energy), EM(maximum value of tensile strain), RT(resilience)를 각각 Fig. 1에 나타내었다. 동일한 분자량의 키토산으로 처리한 경우 그 값이 작을수록 늘어지기 쉬움을 뜻하는 LT는 키토산의 농도가 증가함에 따라 초기에는 약간 감소하는 경향을 보였으나 이후 대체로 증가하였으며, 동일농도의 경우 분자량이 작을수록 감소하였다. 이에 따라 키토산의 분자량이 클수록 푸새효과

에 의한 뻣뻣함이 증가하여 직물이 잘 늘어나지 않음을 알 수 있다. 이는 키토산과 가교제 및 섬유 내 가교결합 형성으로 인한 분자 간 결합력 증가와 고분자 키토산 용액의 높은 점성으로 인한 실의 자유도 감소에 기인한 것으로 판단된다(Fig. 1(a)).

LT와 EM에 의해 결정되는 직물의 단위면적당 인장에너지 WT를 Fig. 1(b)에 나타내었다. WT는 키토산의 농도가 낮을 때에는 분자량에 따른 영향이 거의 없지만 키토산의 농도가 증가함에 따라 키토산의 분자량이 작을수록 낮게 나타나 키토산의 고유한 성질인 직물을 뻣뻣하게 하는 특성에 영향을 적게 주어 직물이 더 쉽게 늘어날 수 있음을 의미한다. 이것은 분자량이 큰 키토산 일수록 고 점성을 나타내는 키토산 용액이, 섬유에 침투되기보다는 직물 표면에 막을 형성하고 직물 내에 처리된 키토산이 구성 섬유를 결속시켜 직물 조직 내 실의 자유도가 감소되어 인장시키는데 많은 힘이 필요하기 때문인 것으로 판단된다.

직물에 일정한 최대하중을 주어 변형시킬 때의 변형률인 EM은 분자량에 따른 뚜렷한 경향을 보이지 않았으며 분자량과 무관하게 키토산의 농도가 증가함에 따라 현저한 감소 경향을 나타내어 처리한 키토산의 분자량보다는 농도에 더 큰 영향을 받

는 것으로 판단된다. EM은 직물의 유연성, 변형용이성의 척도이므로 키토산의 처리농도가 증가함에 따라 직물의 유연성이 감소한 것으로 판단된다(Fig. 1(c)).

직물에 일정한 최대하중을 주어 변형시킨 후 하중을 제거했을 경우의 회복도를 나타내는 RT는 키토산 처리된 면직물에서 전체적으로 높은 값을 나타내었으며 분자량이 작을수록 큰 값을 나타내었다(Fig. 1(d)). RT의 증가는 회복성이 증가하여 형태안정성과 치수안정성이 좋아짐을 의미하며 이것은 키토산 가교 처리에 의해 섬유 내 가교가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다. 그 결과 키토산 처리에 의해 키토산 자체 가교에 의한 내구성 증진은 물론 키토산과 셀룰로오스분자의 가교, 셀룰로오스 분자간의 가교에 의해 구김 회복성이 증진될 것으로 생각된다. 한편, 분자량이 큰 경우에는 고점성의 키토산 코팅에 의한 경직성으로 RT가 작게 나타난 것으로 생각되며, 분자량이 작을수록 더욱 긍정적인 형태안정성 개선 효과와 함께 인장 회복성 측면에서의 의미 있는 결과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

3.2. KES에 의한 키토산 가교 면직물의 굽힘특성

굽힘특성은 전단특성과 더불어 인체곡면과의 융합정도를 나

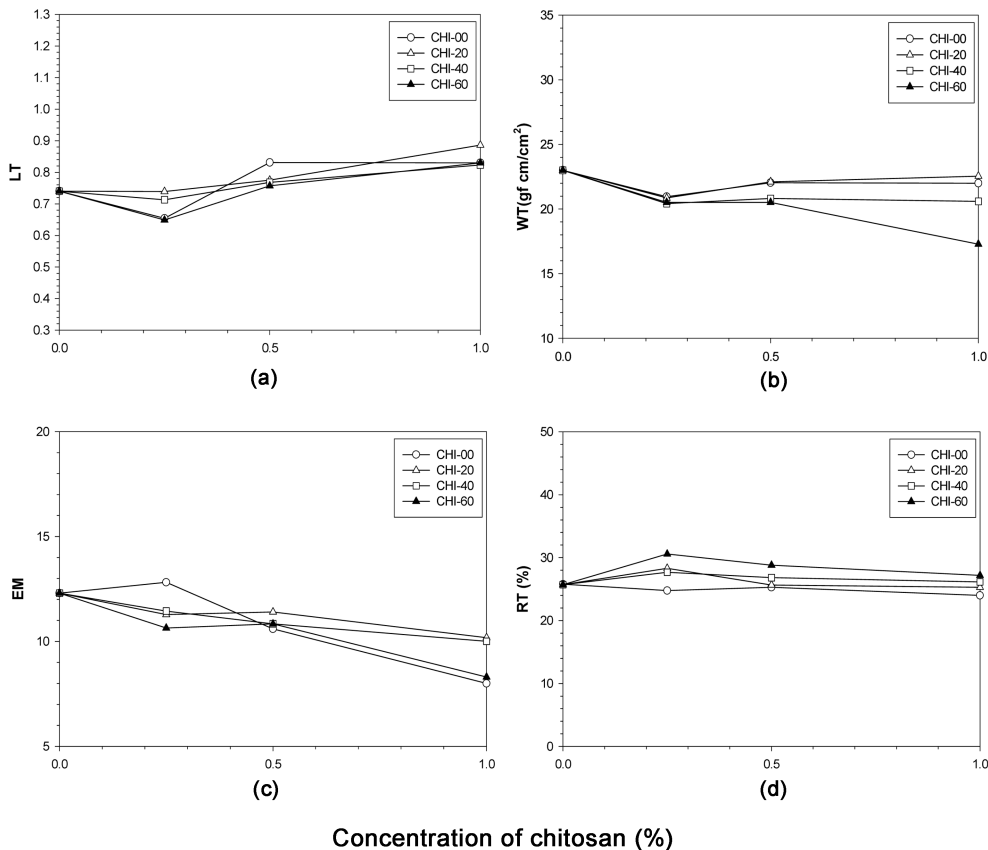


Fig. 1. Effects of epichlorohydrin concentration on tensile properties of cotton fabric : (a) LT(linearity), (b) WT(tensile energy), (c) EM(maximum value of tensile strain), (d) RT(resilience).

타내는 특성치로써 의복 착용 시에 관련되는 안정성, 드레이프 성, 구김성 등의 착용성능과도 관계가 깊다. 굽힘 특성은 구성 섬유와 역학적 특성과 집합상태, 섬유와 실의 굽힘특성, 섬유와 섬유사이의 마찰특성 등에 의해서 영향을 받는다. 키토산의 분자량과 농도 변화에 따른 면직물의 굽힘특성을 나타내는 역학적 특성치 B(bending rigidity)와 2HB(bending hysteresis)를 Fig. 2에 나타내었다.

키토산 가교 면직물의 경우, 키토산 가교로 인한 섬유 간 강한 결속력에 의해 B는 키토산 농도 증가와 함께 증가하였다 (Fig. 2(a)). 이는 키토산이 직물, 실, 섬유 사이에 가교결합되어 교차압력이 증가하였고 키토산이 직물표면에 코팅됨으로써 두께 증가와 함께 굽힘 변형에 대한 저항력이 커졌기 때문인 것으로 판단된다. 또한 분자량이 클수록 B가 증가하였으며 이러한 결과는 처리한 키토산의 농도가 증가함에 따라 더 분명하게 나타났다. B의 증가는 동일한 외력에 대해 변형과 주름의 양이 적게 발생함을 의미하므로 키토산의 분자량이 클수록 키토산의 표면 침착으로 인한 실과 섬유의 자유도 감소로 마찰 구속성이 커지면서 직물의 굽힘 변형에 대한 저항력이 큰 것으로 판단된다. 이와 같이 B가 키토산의 농도와 분자량에 영향을

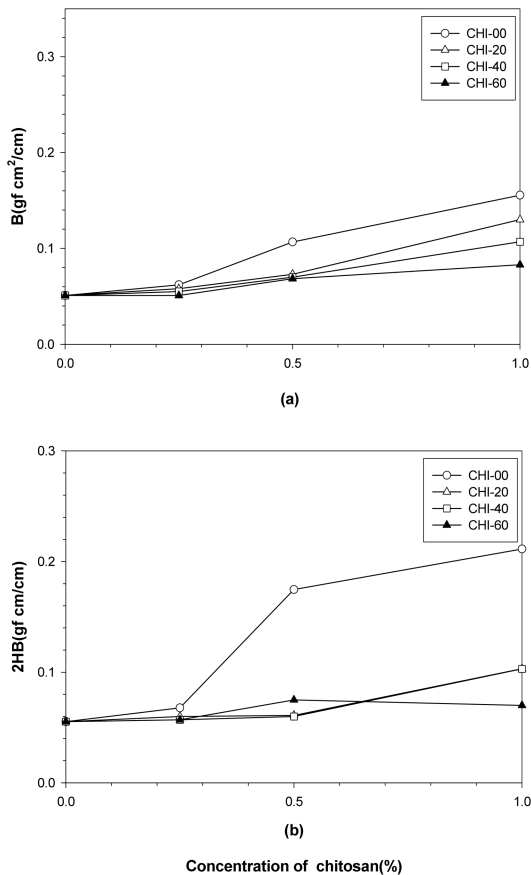


Fig. 2. Effects of chitosan concentration on bending properties of cotton fabric : (a)B(bending rigidity), (b)2HB(bending hysteresis).

많이 받고 있는 것으로부터 키토산의 농도와 분자량을 조절함으로써 B의 임의적 조절이 가능할 것으로 예측된다.

Fig. 2(b)에서의 2HB도 B와 유사한 거동을 나타내었다. 2HB가 크다는 것은 키토산의 분자량이 클수록 저항력이 점점 커져 굽힘 회복성이 감소하여 탄력성이 저하된 것을 의미하며 이는 굽힘 변형과 회복과정 중에 발생하는 에너지 손실 량이 상대적으로 큰 것을 나타낸다. 분자량이 클수록 B와 2HB값이 크게 나타난 것으로부터 키토산의 분자량이 시료의 굽힘 특성에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 따라서 키토산의 분자량 조절에 의해 직물의 물성이 지나치게 저하되는 것을 방지 하면서 어느 정도의 뽀뽀함을 유지시켜 고온 다습한 여름철 의복재료로서의 활용을 기대할 수 있다.

3.3. KES에 의한 키토산 가교 면직물의 전단특성

Fig. 3(a)는 키토산의 분자량과 농도변화에 따른 직물의 G (shear stiffness) 변화를 나타낸 것이다. 키토산의 처리농도 증가에 따라서는 직물에 부착된 키토산의 양이 증가함에 따라 섬유 간 부착에 의해 G는 미소하게 증가하는 경향을 나타내었으며 키토산의 분자량 차이에 따라서는 뚜렷한 경향성이 없었다.

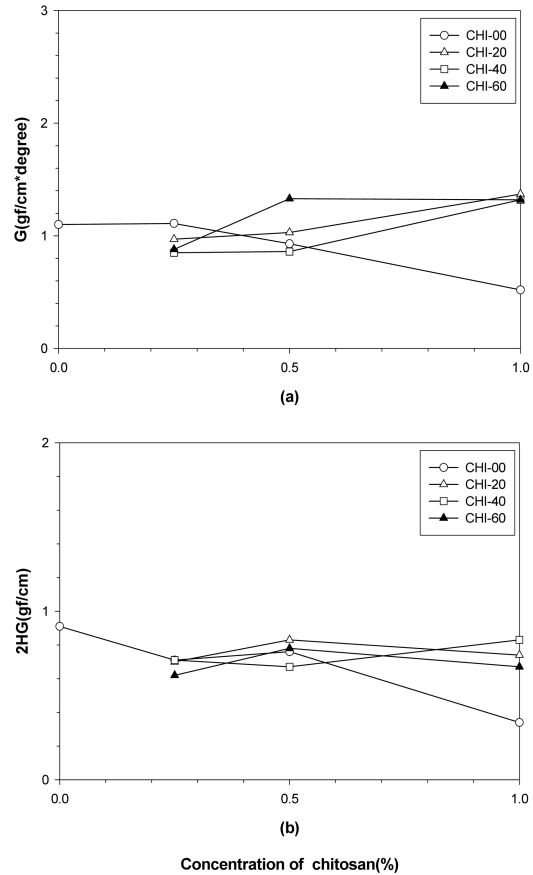


Fig. 3. Effects of chitosan concentration on shear properties of cotton fabric : (a) G(shear stiffness), (b) 2HG(hysteresis at shear angle 0.5 degree).

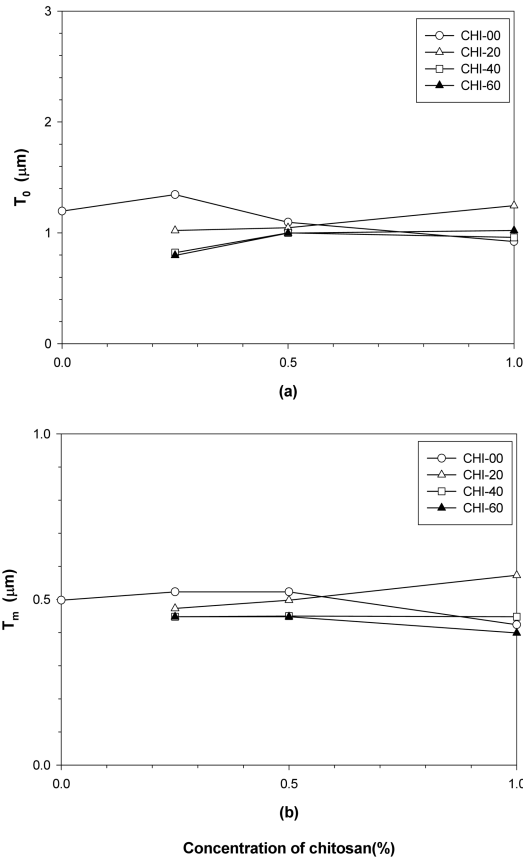


Fig. 4. Effects of chitosan concentration on thickness of cotton fabric : (a) thickness at pressure 0.5 gf/cm², (b) thickness at pressure 50 gf/cm².

G는 직물이 사선으로 외력을 받았을 때 경·위사 교차각의 변형 용이함의 척도가 되는 것으로 직물과 인체 곡면과의 조화, 의복의 드레이프성과 3차원적인 변형, 의복 착용 시 외관, 형태, 착용감과 밀접한 관계가 있으며 굽힘 특성과 함께 의복재료로 사용되는 직물의 기능평가에 중요한 역할을 한다. 전단강성이 큰 것은 키토산이 직물을 구성하는 섬유와 섬유사이, 실과 실 사이에 부착되어 마찰저항이나 경·위사 접촉압력 등에 영향을 주어 실의 전단변형을 어렵게 하기 때문이며 그 값이 작은 것은 반대로 직물의 사선으로의 변형이 용이하며 전단력에 의해 변형이 더 쉽게 일어남을 뜻한다(Kim et al., 1997).

Fig. 3(b)의 전단변형시의 변형 및 회복에 관계되는 특성인 2HG(shear hysteresis)도 G와 유사한 결과를 나타내었다. 2HG가 크다는 것은 회복 시 에너지 손실이 크며 회복되지 않은 변형이 큰 것을 의미하므로 회복특성 면에서 2HG가 작을수록 유리하다고 할 수 있다. 따라서 G 및 2HG가 작게 나타난 키토산으로 처리한 직물이 마찰에너지 손실이 적어 회복성이 좋으며 의복의 볼륨감 있는 실루엣 형성이 우수하다. 그러나 Fig. 3에서 알 수 있듯이 본 연구에서는 키토산의 분자량 및 농도가 직물의 전단특성에 뚜렷한 영향을 미친다고 판단하기 어렵다. 다만, 이로부터 키토산의 분자량과 처리 농도가 직물의 전단특

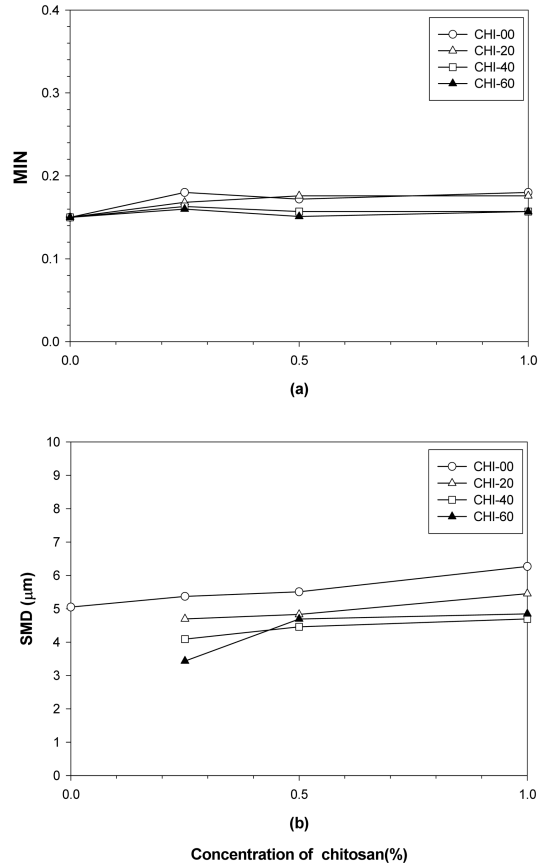


Fig. 5. Effects of chitosan concentration on surface properties of cotton fabric : (a) MIU(friction coefficient), (b) SMD(mean deviation of surface roughness).

성에 큰 악영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

3.4. KES에 의한 키토산 가교 면직물의 표면특성

KES에 의한 직물의 표면특성을 나타내는 역학적 특성치는 직물의 기본 물리특성은 물론 평활감과 관련해 태(handle)값에 중요한 영향을 미치는 요소들로서, 키토산의 분자량 및 농도에 따른 표면의 마찰특성인 MIU(friction coefficient)와 기하학적 요철 특성인 SMD(mean deviation of surface roughness)의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 키토산의 분자량이 증가할수록 MIU는 증가하였고 키토산 농도 증가에 따라서는 키토산 분자끼리의 가교 및 키토산 고분자 용액에 의한 후쇄효과로 인해 그 값이 증가할 것으로 기대했으나 큰 차이를 보이지 않았다. MIU값은 수치가 작을수록 표면이 매끈함을 의미하므로 저분자의 키토산 일수록 키토산 처리에 의한 직물의 표면 감촉변화에 적게 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서 키토산의 기능성을 부여하되 촉감에 있어서의 물성 저하를 방지하기 위해서는 키토산의 적절한 분자량 조절이 요구되어진다(Fig. 5(a)).

Fig. 5(b)에는 표면의 기하학적 요철, 즉 표면의 거칠기를 나타내는 SMD값을 나타내었다. SMD도 MIU와 마찬가지로 그

값이 작을수록 일반적으로 매끄러운 감촉을 나타내는 직물이라고 할 수 있으며 반대로 그 값이 클수록 거친 직물임을 뜻한다. SMD값도 처리한 키토산의 분자량이 작을수록 작은 값을 나타내었다. 따라서 키토산 코팅에 의해 표면 감촉이 저하되는 것을 방지하기 위해서는 저분자화 시킨 키토산을 이용하는 것이 바람직하다고 판단된다. 미처리 시 보다는 키토산 처리 시에 SMD값이 감소하여 표면마찰이 감소하는 경향을 보이는데 이는 직물 표면에 부출 되어있던 면섬유가 키토산에 의해 코팅되어 매끄럽게 되는 결과로 해석되며 키토산이 직물의 표면에 침착되거나 가교되어 직물을 매끈하게 하는데 기여했기 때문이다. 한편, 키토산 농도에 따라서는 농도가 증가함에 따라 그 값이 비례적으로 증가함을 볼 수 있는데 이는 키토산의 표면 침착량 증가와 함께 코팅에 의해 직물이 다소 불균일한 표면으로 바뀐 것을 의미한다. 이러한 결과로부터 직물에 여름철 의복으로 적당한 약간의 거침을 부여하기 위해서 키토산의 농도를 임의로 조절하는 것이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글 : 이 논문은 산업자원부 출연금으로 수행한 지역 산업진흥사업 공동기술개발사업의 연구결과의 일부입니다.

4. 결 론

머서화 공정 중에 면직물을 ECH 및 키토산 혼합용액에 침지하여 가교화, 형태안정화, 머서화를 동시에 시키며 이때 키토산의 농도와 분자량을 달리하여 그에 따른 키토산 가교 면직물의 KES에 의한 물리적 특성 및 제 특성을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 키토산 가교 처리 시 키토산의 농도가 증가함에 따라 인장 특성에서는 LT, WT가 증가하였고 EM, RT가 감소하였다. 또한, 분자량이 클수록 WT가 증가하였고 RT가 감소하였다.
2. 굽힘 특성에서는 키토산 농도가 증가할수록, 분자량이 클

수록 B, 2HB가 증가하였다.

3. 전단강성 및 전단이력은 키토산의 분자량 및 농도에 따른 뚜렷한 특성치 변화가 없었다.

4. 키토산 가교 처리 시 키토산 농도가 증가할수록 SMD가 증가하였고 분자량이 클수록 MIU와 SMD가 증가하였다. 또한 분자량이 증가할수록 두께 T_0 , T_m 가 증가하였다.

참고문헌

- Kim, J.J. and Jeon, D.W. (1997) A study on the change of hand of chitosan-treated fabrics -polyester/cotton blend fabric and polyester fabric-. *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 614-621.
- Kim, M.J., Park, J.W. and Lee S.H. (2004) A study on the change of hand of chitosan crosslinked cotton fabrics: Effect of concentration of epichlorohydrin and chitosan. *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **6**, 660-666.
- Lee, S.H. (2003) Ripening time and fiber formation of chitosan spinning dope. *J. of Applied Polym. Sci.*, **90**, 2870-2877.
- Lee, S.H., Park, S.Y. and Choi, J.H. (2004) Fiber formation and physical properties of chitosan fiber crosslinked by epichlorohydrin in a wet spinning system: The effect of the concentration of the crosslinking agent epichlorohydrin. *J. of Applied Polym. Sci.*, **92**, 2054-2062.
- Mark, H., Wooding N.S. and Atlas, S.H. (1971) "Chemical Aftertreatment of Textiles". Wiley Interscience, New York, p. 444.
- Muzzarelli, R.A.A. (1957) "Chitin". Pergamon Press, London, p.30.
- Rouette, H.K. (2003) "Encyclopedia of Textile Finishing". Springer, New York, pp.1343-1354.
- Wei, Y.C., Hudson, S.M., Mayer, J.M. and Kaplan, D.L. (1992) The crosslinking of chitosan fibers, part a: polymer chemistry. *J. of Polym. Sci.*, **30**, 2187-2193.
- 戶倉清一 (1995) "キチンキトサン 핸드ブック". 技報堂出版 (キチンキトサン研究會編), 東京, pp.260-266, 275-277.
- (2004년 12월 21일 접수)