

고 탈아세틸화도를 갖는 카이토산의 제조와 그의 특성에 관한 연구

배 현 숙

창원대학교 자연과학대학 의류학과

A Study on the Preparation and Characterization of Highly Deacetylated Chitosan

Hyun-Sook Bae

Dept. of Clothing and Textiles, College of Natural Science, Changwon National University
(1996. 4. 17 접수)

Abstract

A preparative method has been proposed for obtaining chitosan products which have a desired degree of deacetylation (DD, %) without much decrease in molecular weight. Deacetylation was prepared by two methods. The method I which was proposed by Domard etc. was that DMSO/thiophenol was used repeatedly only during the deacetylation, the method II was that DMSO/thiophenol was used after the alkali treatment. Then, effective deacetylation was performed by the method II. To determine the degree of deacetylation, potentiometric titration method was adopted. According to the increase of DD, the viscosity average molecular weight (\overline{M}_v) and the DP of the chitosan products were decreased. The intensity of FT-IR peak appeared at 1655 cm^{-1} , which was characteristic peak of amide I (N-acetyl secondary amide group), was gradually decreased with deacetylation. X-ray analysis showed that the lattice-spacing in the chitosan film increased with the degree of deacetylation, but the difference of the transparency of the chitosan products was not diverged significantly.

I. 서 론

천연 고분자인 카이틴은 polysaccharide로서 계, 새우등 갑각류¹⁾의 외골격과 균류, 버섯, 조류²⁾같은 식물의 세포벽에 함유되어 있다. 이것은 셀룰로오스의 C₂ hydroxyl group 대신에 acetylamino group이 붙은 것으로 셀룰로오스와 같은 다당류이며 셀룰로오스와 화학구조가 비슷하나 물리적, 화학적 성질이 다른

heteropolymer로서 셀룰로오스 다음으로 자원이 풍부하지만 그것 만큼 연구와 이용이 되지 못하고 있는 실정이나 최근에 와서는 식품, 의약품³⁾, 폐기물처리와 환경오염등의 측면에서 점차 연구가 이루어지고 있다⁴⁾.

카이틴은 분자내 또는 분자간 수소결합 때문에 높은 결정성 구조를 가지고 있어 강산이나 DMAc-LiCl 등을 이용한 몇몇 혼합용매 이외에는 잘 녹지않는다⁵⁾. 따라서 카이틴을 부분적으로 탈아세틸화(deacetylation, DA)⁶⁾시킨 카이토산은 카이틴과는 달리 묽은 산용액에

서 polycation으로 되어 용매화작용에 의해 용해성이 향상된다. 그리고 이들은 분자구조가 각각 다른 형태의 화학결합이 가능한 다관능 물질이므로 여기에 관능기를 결합시켜 산업분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 특히 카이토산은 생체적합성과 효소에 의한 생분해성이 좋고, 독성이 적어 인공피부를 비롯한 의료용 고분자^{1),6)}, 단백질 응집제^{1),6),7)}, 혈액응고방지제⁸⁾, 식품 포장필름, 식품첨가제⁹⁾ 뿐만 아니라 폐수처리제^{1),6)}, 섬유제조¹⁰⁾에 이용되는 등 그 용도가 다양하다.

카이토산의 구조를 보면 2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucopyranose (GlcNAc) 와 2-amino-2-deoxy-β-D-glucopyranose (GlcN) residue로 되어있는 이성분 다당류이다⁵⁾(Fig. 1). 그런데 카이토산의 GlcN

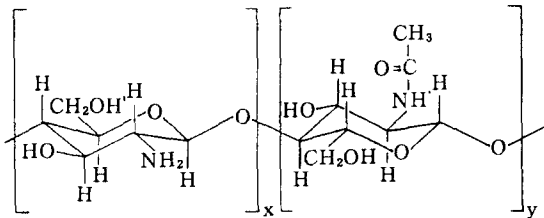


Fig. 1. Structural repeat units for chitin ($x < 50\%$) and chitosan ($x > 70\%$).

unit는 산성 매질에서 강하게 하전되어 양이온성을 띠게 되므로 불균일한 구조를 가진 양이온성 고분자 복합체가 된다. 이때 카이토산은 탈아세틸화도(DD, %)에 따라 산 수용액에 용해되는 정도가 다르며 이것이 카이토산의 중요한 특성이 된다. 카이틴을 탈아세틸화시킨 카이토산은 DD에 따라 이화학적 성질이 달라지며, 이를 이용한 고분자의 용도도 달라지게 된다. 또한 반응성이 좋은 amino group으로 인해 셀룰로오스의 반응성에 amino group의 반응성이 합쳐져 있기 때문에 화학반응에 의해 기능성재료로서 가치가 있다.

카이틴의 탈아세틸화는 1936년 Rigby¹¹⁾가 카이틴을 NaOH 수용액으로 110°C에서 4시간 처리하여 DD가 80%인 카이토산을 얻은 이후 Miya⁵⁾, Wu¹²⁾, 등에 의해 연구되었는데, 대개 친한 알칼리 수용액과 함께 장시간 처리한 결과 분자량이 심하게 저하되고, 고분자로서의 성능이 떨어지는 등의 문제점이 제기되었다. 더욱이 이들은 탈아세틸화도가 아주 높은 카이토산을 얻기

위해 알칼리 처리 횟수나 시간, 온도 등을 증가시켜 반응시킴으로써 비효율적이며, 비경제적으로 카이토산을 제조하였다. 그런데 heteropolymer인 카이토산은 counterion의 상호작용 mechanism 해석시 어려움이 있으므로 이를 피하기 위해 Domard¹³⁾은 2~3단계의 탈아세틸화 반응으로 분자량의 저하가 적으며 거의 100% 탈아세틸화도를 갖는 카이토산을 제조하였다. 그러나 실제로 본 연구에서 Domard¹³⁾의 방법을 사용하여 시판 카이토산을 더 탈아세틸화 시키고, 그 특성을 분석해 보면 기존의 보고와는 달리 원하는 정도의 DD를 갖는 탈아세틸화 카이토산을 얻기 위해서는 상당히 복잡한 과정을 거치며, 고 탈아세틸화도를 갖는 카이토산의 제조가 용이하지 않았다. 따라서 탈아세틸화도가 높은 카이토산을 효율적으로 제조하면서 탈아세틸화도가 다른 카이토산을 만들어 이의 특성을 파악한다면 탈아세틸화도가 다른 카이토산을 선별하여 사용할 수 있으며, 이를 이용한 고분자의 성능개선에 큰 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구에서는 시판 카이토산에 이용하여 탈아세틸화도가 높은 카이토산을 효율적으로 제조하기 위해 기존에 보고된 Domard¹³⁾의 방법과 이의 개선방법을 비교하고, 탈아세틸화도에 따른 카이토산의 특성을 분석하므로써 용도에 맞는 카이토산을 효과적으로 이용하기 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

II. 실험

1. 시 료

카이토산은 Pronova Inc. [lot # 720327G]으로 부터 공급받아 사용하였고, 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of Pronova chitosan

Chitosan lot No.	720327G
Raw material source	Shrimp shell
Particle type	Course flake
Viscosity of 1% sol'n	2020 cps
Degree of deacetylation	71.5%
Weight loss on drying	7.5%
Insolubles	0.43%
Turbidity	22 NTUs
Ash content	0.23%
N/C ratio	0.18

2. 실험방법

2-1. 고 탈아세틸화도를 갖는 카이토산의 제조

탈아세틸화도가 높은 카이토산을 제조하고 그의 특성을 비교하기 위하여 두가지 다른 방법으로 카이토산의 탈아세틸화 반응을 시켰다. 방법 I 은 Domard등¹³⁾이 제안한 방법으로 카이토산 0.6g을 5%(W/V) acetic acid에 충분히 용해시켜 dimethylsulfoxide(DMSO) 80 ml와 소량의 NaOH 수용액(2g NaOH/2ml H₂O)에 넣은 후 thiophenol을 촉매로 하여 100°C에서 1시간 동안 반응시킨 다음 증류수와 메탄올로 3회 이상 수세하고 50°C 이하에서 진공 건조하였다. 계속해서 DD를 높이기 위해 상기과정을 2번 반복하여 3차 탈아세틸화 카이토산을 얻었다. 방법 II는 50%(W/V) NaOH 수용액 500 ml에 시판 카이토산 50g을 넣고 질소 기류하에서 110°C로 2시간 동안 교반하면서 반응시킨 후 증류수와 메탄올을 사용하여 수세하였다⁵⁾. 이를 50°C 이하의 진공오븐에서 건조하여 1차 탈아세틸화 카이토산을 얻었고, 이어서 방법 I에서와 같이 DMSO/thiophenol 용액을 사용하여 2차 탈아세틸화 카이토산을 제조하였다.

2-2. 탈아세틸화도의 측정

카이토산의 탈아세틸화도는 potentiometric titration method¹⁴⁾로 구하였다. 즉, 무게를 이는 건조시료를 과량의 0.1N HCl에 완전히 용해시키고, 0.1M NaCl 350 ml를 첨가한 후, 표준 NaOH 용액으로 적정하여 소모된 NaOH 용액의 부피에 대한 pH의 변화로부터 potentiometric titration curve를 그리고, 두개의 변곡점을 찾아 이로부터 GlcN residue의 함량을 계산하여 카이토산의 탈아세틸화도를 산출하였다.

2-3. 분자량 측정

완전히 건조된 제조 카이토산을 0.2M CH₃COOH/0.1M CH₃COONa에 완전히 용해한 후 Cannon-Ubbelohde semi-micro viscometer (size 100, No. L 57, constant 0.01365 mm²/s²(cst/s)를 사용하여 30.0 ± 0.05°C에서 측정된 환원점도를 농도 0%로 외삽하여 고유점도 $[\eta]$ 를 구한 후, 다음의 Mark-Höuwink 식을 이용한 Wang의 방법에 따라 점도평균분자량으로 환산하였다¹⁵⁾.

$$[\eta] = k \times \bar{M}^a \quad (1)$$

$$k = 1.64 \times 10^{-30} \times DD^{14} \quad (2)$$

$$\alpha = -1.02 \times 10^{-2} \times DD + 1.82 \quad (3)$$

2-4. Brookfield 점도 측정

Brookfield 점도는 카이토산을 5%(W/V) acetic acid에 완전히 용해하여 5% 용액으로 만든 후 brookfield syncho-lectic viscometer (model: RVT)를 사용하여 spindle size #6을 써서 상온에서 측정하였다.

2-5. FT-IR 분석

Nicolet 510P FT-IR spectrophotometer를 사용하여 탈아세틸화도에 따른 FT-IR의 특성피크를 2.0 cm⁻¹의 해상도로 분석하였다. 이때 스펙트럼의 피크를 보다 명확히 살펴보기 위해 카이토산 필름을 사용하였다. 이는 건조시료를 5%(W/V) acetic acid에 용해하여 polycarbonate 판위에서 필름상으로 만들고, 이를 0.5M NaOCH₃/CH₃OH 용액에 24시간 이상 침지 후 CH₃OH로 세척하고 자연 건조하여 카이토산 필름을 얻었다.

2-6. ¹³C-N.M.R. 분석

Bruker ¹³C-NMR을 사용하여 고체 분말상태로 분석하여 화학반응에 따른 카이토산의 특성피크를 비교하였다.

2-7. X-ray 분석

탈아세틸화도에 따른 카이토산의 결정상태를 살펴보기 위하여 카이토산 필름으로 nickel-filtered CuK_α radiation을 갖는 Siemens type F, X-ray diffractometer를 사용하여 5°에서 40°까지 5°/min의 scan rate로 wide angle X-ray diffraction(WAXD) patterns을 얻었다.

2-8. UV-VIS 분석

UV-VIS 스펙트럼은 Cary 3E UV-Visible spectrophotometer를 사용하여 카이토산 필름으로 scan rate 710 nm/min, scan range 190~800 nm에서 측정하여 얻었고, 기준은 ASTM D1746-92에 따랐다.

III. 결과 및 고찰

Domard등¹³⁾은 DMSO/thiophenol을 2~3회 반복 사용하고, 극히 적은양의 알칼리로 비교적 짧은시간에 탈아세틸화도가 거의 100%에 가까우면서 중합도의 저하가 적은 카이토산을 제조하였다고 보고하였다. 따라

서 본 연구에서는 이 방법에 의해 카이토산을 제조한 후, 이를 토대로 보다 개선된 방법에 의해 카이토산을 제조하여 그 특성을 검토하였다. Table 2는 potentiometric titration에 의해 카이토산의 탈아세틸화도를 측정 한 후, 이의 분자량과 중합도를 산출한 것이다. 이에 의하면 방법 I에 의해 얻은 카이토산은 3차 탈아세틸화에서 DD가 91.2%이고, 분자량이 6.32×10^5 인 카이토산을 얻은 반면, 방법 II에 따라 제조된 카이토산은 2차 탈아세틸화에서 DD가 96.6%, 분자량이 9.47×10^5 인 카이토산을 얻었다. Domard¹³⁾ 등은 2~3단계의 탈아세틸화로 fully deacetylated chitosan을 제조할 수 있다고 하였으나, 본 실험 결과 3차의 탈아세틸화 반응시 DD가 91.2%로 이들의 보고와는 상이한 결과를 보였다. 따라서 방법 II가 시판 카이토산을 탈아세틸화 하는데 있어 효과적임을 알 수 있다. 그리고 DMSO/thiopenol만을 사용하여 얻은 카이토산은 1차 탈아세틸화반응에서 방법 II에 의한 1차 제조 카이토산에 비해 DD는 작으나 분자량이 더 컸으며, 이에 따라 중합도의 저하도 적게 나타났다. 결국 Domard 등¹³⁾이 제안한 방법은 탈아세틸화 과정을 여러번 되풀이하면 DD가 아주 높은 카이토산을 얻을 수 있겠지만 다량으로 고탈아세틸화도를 갖는 카이토산을 제조하기 어려우며, 과정이 여러번 반복되므로 분자량의 저하가 심하고 시간이 많이 드는 비효율적인 방법이라고 사료된다.

한편, 고분자로서의 성능을 살펴보기 위하여 카이토산을 0.2 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0.1 \text{ M } \text{CH}_3\text{COONa}$ 에 완전히 용해시킨 후 점도를 측정하여 분자량과 중합도를 산출하였다. 여기서 CH_3COONa 를 사용한 이유는 CH_3COONa 가 카이토산의 고분자 사슬에 있는 이온기들의

정전기적 반발력을 걸러주기 때문이다¹⁵⁾. 여기서 보면 두 방법의 2단계 탈아세틸화 반응 결과 분자량은 거의 비슷하나 방법 II에 의한 카이토산의 DD가 훨씬 크다. 즉, 탈아세틸화 반응시 먼저 알칼리를 사용하는 것이 비슷한 분자량에 더 높은 DD를 갖는 카이토산을 제조할 수 있는 방법으로 나타났다. 그런데 탈아세틸화 반응으로 분자량과 중합도가 저하되는 것은 카이토산이 묽은 산용액하에서 양이온을 띄는 고분자 전해질이 되므로 전하밀도가 커지며 coil의 확장으로 인해 고유점도가 변화하고, 탈아세틸화 반응에 의해 protonated amine group과 C_6 hydroxy group 간에 형성된 수소결합이 많이 끊어지며, amido group의 질소원자는 protonation으로 수소결합이 불가능해진다. 결국 식 (1)에서 α 는 감소하고 k 는 증가하게 된다¹⁵⁾. 또한 고분자 전해질에 있는 이온기들의 정전기적 반발력이 증가하여 분자사슬들의 rigidity가 감소하기 때문이다¹⁵⁾. 한편, 고분자용액의 점도는 카이토산을 용액으로 만들어 섬유나 필름으로 제조시 중요한 인자가 되므로 5% (W/V) acetic acid로 5% (W/V) 카이토산 용액을 만들어 brookfield 점도를 측정하였다. Table 2에 의하면 DD가 증가함에 따라 분자량이 감소하였고, 아울러 용액의 점도도 감소하였다. 특히 방법 I로 제조한 카이토산의 경우 감소정도가 컸다. 그러므로 카이토산 섬유나 필름의 강도와 굵기, 두께 등을 조절하기 위해서는 용액의 농도와 탈아세틸화도를 적절히 조절한 카이토산 용액이 필요하므로 용도에 맞는 카이토산 제조 방법을 선택해야 된다. 다시 말해 DD가 그다지 크지 않으면서 비교적 강도가 큰 카이토산 제조시에는 방법 I을 사용하여 한번의 탈아세틸화로 원하는 성능을 가진 고분자를 얻을 수 있고, 아주 높은 DD를 갖는 카이

Table 2. Characteristics of N-deacetylated chitosan

Method	Sample	DD(%)	\bar{M}_v	Viscosity(CPS)	DP
I	Pronova chitosan	71.5	2.93×10^6	3.18×10^5	1.82×10^4
	1st DA chitosan	81.2	1.93×10^6	1.97×10^5	1.20×10^4
	2nd DA chitosan	86.0	8.39×10^5	8.43×10^4	5.21×10^3
	3rd DA chitosan	91.2	6.32×10^5	7.12×10^4	3.93×10^3
II	Pronova chitosan	71.5	2.93×10^6	3.18×10^5	1.82×10^4
	1st DA chitosan	90.5	1.03×10^6	1.04×10^5	6.40×10^3
	2nd DA chitosan	96.6	9.47×10^5	9.53×10^4	5.92×10^3

토산 제조에는 방법 II가 효과적이다. 그리고 비슷한 정도의 DD를 가지면서 분자량의 감소를 줄이기 위해서는 알카리로 1회 처리하는 방법이 효과적이며 여기에 분자량의 저하를 최소화하면서 DD를 더 높으려면 DMSO/thiopenol을 사용하여 2차 또는 3차의 탈아세틸화반응을 시키는 것이 효과적이다.

이상에서 제조된 카이토산의 특성을 보다 명확히 분석하기 위해 먼저, 방법 I과 방법 II에 의해 제조된 카이토산의 구조를 FT-IR로 살펴보았으며, 이의 스펙트럼은 Fig. 2와 Fig. 3이다. 이때 특성피크를 보다 명확히 검토하기 위하여 시료는 필름상으로 만들어 분석하였다. 카이토산은 DD의 정도에 따라 흡수피크의 정도가 다르다. Fig. 2와 Fig. 3에 의하면 1655 cm^{-1} 에서 카이틴에 있던 N-acetyl secondary amide group (amide I)의 피크가 점점 약해져 3차 탈아세틸화 카이토산의 경우 아주 약하게 나타났다. 그리고 3400 cm^{-1} 에서 O-H stretching에 의한 넓은 피크가 나타났다. 또한 $2800\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 methylene group의 C-H stretching vibration에 의한 피크와 3450 cm^{-1} 에서 O-H stretching vibration에 의한 피크를 보인다. 특히 methylene group은 internal normalization peak로써 100% DD 카이토산의 calibration constant로 쓰이는 피크들이다. 그리하여 FT-IR 피크상의 A_{1655}/A_{2878} 비율로서 DD를 구할 수 있는

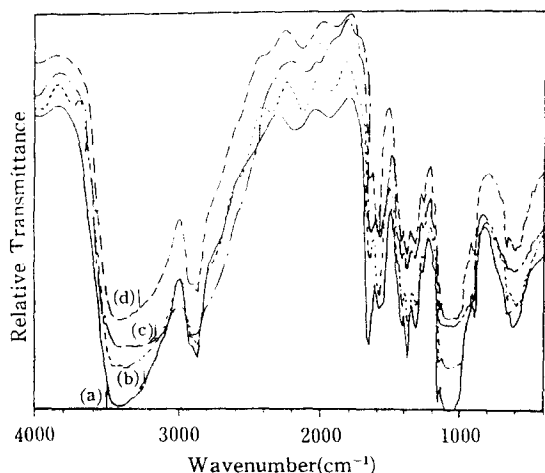


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) original chitosan, (b) 1st DA chitosan, (c) 2nd DA chitosan, (d) 3rd DA chitosan by method I.

데 이때 DD가 90% 이상인 경우에 상관관계가 높다¹⁶⁾. 본 실험에서 방법 I에 의한 3차 탈아세틸화 카이토산과 방법 II에 의한 2차 탈아세틸화 카이토산의 DD를 I.R. 분석으로 구하면 각각 87.6%, 94.7%로 potentiometric titration method로 구한 결과보다 다소 적었지만 potentiometric titration method와 I.R. analysis method가 상당히 상관관계가 높음을 알 수 있었다. 그리고 amide I의 피크가 감소하면서 1580 cm^{-1} 근처에서 NH_2 deformation에 의한 primary amine의 피크가 증가하였는데 이 현상은 방법 II에 의한 카이토산의 FT-IR 스펙트럼(Fig. 3)에서 더 뚜렷하였다. 그런데 균일계에서 만들어진 카이토산은 GlcNAc와 GlcN이 random type copolymer가 되나, 불균일계에서 만들어진 카이토산은 N-acetyl group이 포문에 가까운 부분부터 제거되어 N-acetylglucosamine과 glucosamine의 block copolymer가 생성되기 때문에 더 차단된 형태의 분포를 보인다¹⁷⁾. Fig. 4와 Fig. 5는 탈아세틸화 카이토산의 분자구조를 보다 명확히 살펴보기 위해 ^{13}C -N.M.R. 분석을 한 것이다. 이에 의하면 카이토산의 탈아세틸화로 amine group이 붙은 C_2 가 다소 전이되었고, 탈아세틸화도를 나타내는 35 ppm 근처는 acetyl group에 의한 피크이고, 173.8 ppm 근처는 carbonyl group에 의한 피크로서 DD가 증가할수록 이 피크들이 감소하

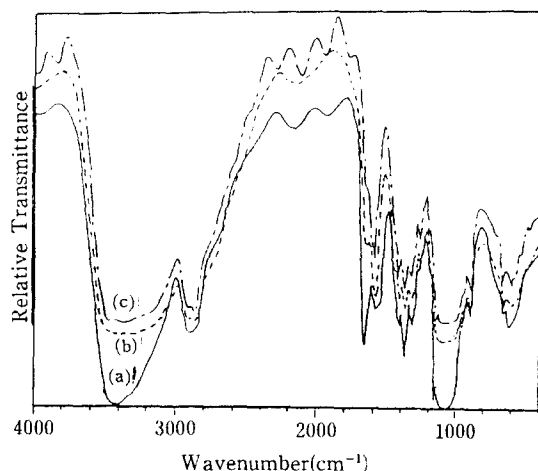


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) original chitosan, (b) 1st DA chitosan, (c) 2nd DA chitosan by method II.

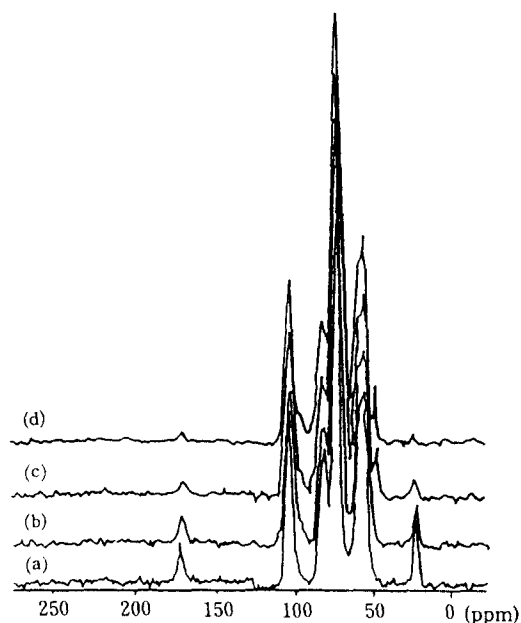


Fig. 4. ^{13}C -N.M.R. spectra of (a) original chitosan, (b) 1st DA chitosan, (c) 2nd DA chitosan, (d) 3rd DA chitosan by method I.

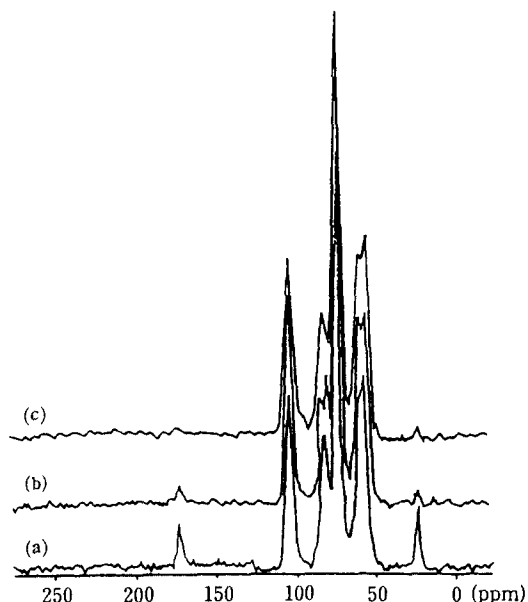


Fig. 5. ^{13}C -N.M.R. spectra of (a) original chitosan, (b) 1st DA chitosan, (c) 2nd DA chitosan by method II.

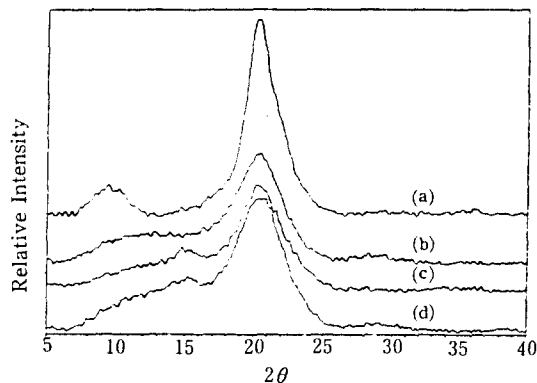


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of deacetylated chitosan with (a) 71.5% DD, (b) 81.2% DD, (c) 86.0%, (d) 96.6% DD.

였다. 특히 Fig. 5에서 보면 DD가 96.6%인 카이토산의 경우 carbonyl group에 의한 피크가 거의 나타나지 않아 탈아세틸화도가 상당히 높음을 알 수 있었다. 결국 ^{13}C -N.M.R.에서는 FT-IR에서 명확히 나타나지 않았던 acetyl group과 carbonyl group을 확실히 찾을 수 있었다. Fig. 6은 탈아세틸화도에 따른 카이토산의 결정구조를 살펴보기 위해 X-ray 분석을 한 것이다. 이에 의하면 DD가 71.5%인 카이토산의 X-ray diffraction pattern에서 001($2\theta=9.4$), 100($2\theta=15.5$), 002($2\theta=20.3$)의 결정면을 보였는데, 카이토산의 DD가 증가할수록 001면의 2θ 가 13.0, 14.8, 15.2로 전이되면서 100면과 거의 합치되어 결정화도가 감소하는 경향을 보였다. 그러나 DD가 80% 정도 이상이 되면 DD에 따른 결정화도의 차이는 크게 나지 않아 1단계 탈아세틸화에서 결정화도가 감소한 이후 2단계 부터는 탈아세틸화로 인한 결정화도 감소량이 뚜렷하지 않아 탈아세틸화 반응의 영향을 별로 받지 않은 것으로 사료되며, 이는 Sakurai의 보고⁹⁾와도 일치하는 것이다. 한편, 고 탈아세틸화도를 갖는 카이토산의 투명성을 비교해 보기 위하여 카이토산을 필름으로 만들어 UV-VIS 분석을 한 것이 Fig. 7이다. 이에 의하면 단파장(자외선)의 영역에서는 DD가 증가할수록 투명도가 감소하였으나, 가시광선 영역에서는 필름이 거의 투명하고 DD에 따른 큰 차이가 없었다. 따라서 탈아세틸화도와 관계없이 투명한 카이토산 필름을 만들 수 있

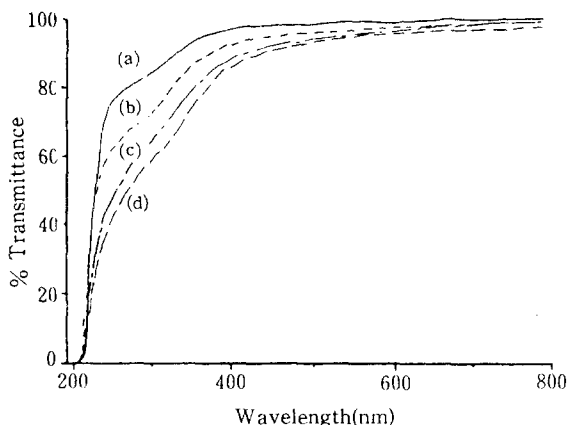


Fig. 7. UV-VIS transparency of deacetylated chitosan with (a) 71.5% DD, (b) 81.2% DD, (c) 86.0%, (d) 96.6% DD.

음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

카이토산의 탈아세틸화도를 높이고 분자량의 저하를 최소로 하면서 경제적인 측면을 고려한 효율적인 탈아세틸화 카이토산의 제조방법을 제시하고, 제조된 카이토산의 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소량의 알칼리와 DMSO/thiophenol 만을 반복 사용하여 fully deacetylated chitosan 을 제조한 Domard 등의 방법은 고 탈아세틸화도를 갖는 카이토산의 제조방법으로 비효율적이며, 비경제적이다.

2) DD가 높은 카이토산의 제조는 알칼리로 1차 처리한 후 DMSO/thiophenol 을 사용한 방법 II 가 더 효과적이며, DD의 향상보다 분자량의 저하를 줄이는 것이 목적이라면 방법 I 의 1 단계만 탈아세틸화하는 방법이 효과적이었다.

3) DD가 증가함에 따라 pKa가 증가하였고, 방법 II에 의한 potentiometric titration curve에서 첫번째 변곡점을 더 용이하게 찾을 수 있었다.

4) DD가 증가함에 따라 FT-IR 스펙트럼에서 N-acetyl secondary amide group(Amide I)의 피크는 점점 약해졌고, ^{13}C -N.M.R. 스펙트럼에서 acetyl group과 carbonyl group에 의한 피크가 감소하여 DD가 100%에 가까울수록 이 피크들을 찾을 수 없었

다.

5) 카이토산의 탈아세틸화도가 증가하면 결정화도가 감소하나, DD의 변화에 따른 카이토산 필름의 투명도에는 크게 영향을 미치지 않았다.

참 고 문 헌

- Muzzarelli, R.A.A., "Chitin", Oxford, Pergamon Press, New York, 1977.
- Allan, G.G. and Crosby, G.D., "Fiber-Water Interactions Paper-Making Trans. Symp.", Vol. 2, p. 765, 1978.
- Hirano, S. and Tokura, S., Eds., Chitin/Chitosan. Proceedings of the Second International Conference on Chitin and Chitosan, The Japanese Society of Chitin and Chitosan, Tottori, Japan, 1982, recited in *Carbohydrate Poly.*, 5, 461 (1985).
- Tokura, S., Nishimura, S., Nishi, S., Nakamura, K., Hasegawa, O., Sashiwa, H., and Seo, H., Preparation and Some Properties of Variously Deacetylated Chitin Fibers, *Sen-I Gakkaishi*, 43(6), 288 (1987).
- Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R. and Yoshikawa, S., Highly Deacetylated Chitosan and Its properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1909 (1983).
- Muzzarelli, R.A.A., "Natural Chelating Polymer", Oxford, Pergamon Press, New York, 1973.
- Kurita, K., 化學の 領域, 35, 927 (1981).
- Muzzarelli, R.A.A., Tanfani, F. and Imanuell, M., *Carbohydrate Res.*, 126, 225 (1984).
- Sakurai, K., Takai, M. and Takahashi, T., Crystal Structure of Chitosan. I. Unit Cell Parameters, *Sen-I Gakkaishi*, 40(7), T-246 (1984).
- Tokura, S. and Noguchi, J., Studies on Chitin III: Preparation of Chitin Fibers, *Polymer J.*, 11(10), 781 (1979).
- Rigby, G.W., U.S. Pat. 2,040,879 (1936).
- Wu, A.C.M. and Bough, W.A., in Proceedings of the 1st International Conference of Chitin/Chitosan, Muzzarelli, R.A.A. and Pariser, E.R., eds. MIT, Cambridge, Mass., p. 88, 1978
- Domard, A. and Rinaudo, M., Preparation and Characterization of Fully Deacetylated Chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.*, 5, 49 (1983)
- Gummow, B.D., Roberts, G.A.F., *Makromol. Chem.*, 186, 1239 (1985)
- Wang, W., Bo, S., Qin, W., Determination of the

- Mark-Höwink Equation for Chitosan with Different Degrees of Deacetylation, *Int. J. Biol. Macromol.*, **13**, 281 (1991)
- 16) Miya, M., Iwamoto, R., Yoshikawa, S. and Mima, S., I.R. Spectroscopic Determination of CONH Content in Highly Deacetylated Chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2**, 323 (1980)
- 17) Kurita, K., Sannan, T. and Iwakura, Y., *Makromol. Chem.*, **178**, 3197 (1977)