

키토산/*Bombyx mori* 견 피브로인 블렌드 필름의 구조와 특성

김동건 · 김홍성[†]

밀양대학교 이공대학 응용고분자공학과
(2005년 5월 6일 접수, 2005년 6월 16일 채택)

Structure and Characteristic of Chitosan/*Bombyx mori* Silk Fibroin Blend Films

Dong Keon Kim and Hong Sung Kim[†]

Department of Applied Polymer Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

(Received May 6, 2005; accepted June 16, 2005)

초록 : 생체재료로 이용하기 위하여 키토산을 기질로 하여 *Bombyx mori*로부터 추출한 견 피브로인을 블렌드한 필름에 대한 구조와 특성을 X선 회절분석, 열분석, 적외선 분광분석, 전자현미경 관찰, 접촉각 측정, 흡수율 측정으로 조사하였다. 0~30 wt% 피브로인을 포함하는 블렌드 필름은 리튬이온을 포함하는 초산수용액으로 제조되었다. 키토산/피브로인 블렌드 필름은 키토산의 아미노기와 피브로인의 카보닐기 사이의 수소결합과 같은 분자간 상호작용의 형성에 의해 결정성이 감소되었다. 피브로인의 비율이 증가할수록 키토산의 무수형 결정상은 소실되었고, 수화형 결정상은 감소되었으며, 피브로인의 β 형 결정이 형성되어 혼재된 결정구조를 이루었다. 표면 친수성과 수분 흡수성은 피브로인의 비율이 클수록 증가되었으며, 20 wt% 이상에서 수화젤 상의 필름을 형성하였다. 전자현미경에 의한 블렌드 필름의 표면과 단면은 균일한 상을 나타내었다.

Abstract: Structure and characteristic of the films blended chitosan matrix with silk fibroin, extracted from *Bombyx mori*, were studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, FT-IR spectra analysis, SEM photographs, contact angle measurement, and water absorbency in order to use as biomaterials. The blend films of 0~30 wt% fibroin content were prepared in acetic solution with Li^+ ion. It was found that the crystallinity of chitosan/fibroin blend films was decreased by the presence of intermolecular interactions such as hydrogen bonding between amino groups of chitosan and carbonyl groups of fibroin. As the proportion of fibroin in the blend increased, anhydrous crystalline phase of chitosan disappeared, and hydrated crystalline phase decreased, and β -structure crystalline phase of fibroin was formed. Therefore the blend films were crystallized into two different crystalline region of chitosan and fibroin. Surface hydrophilicity and water absorbency increased with blending fibroin. Above 20 wt% fibroin content, hydrogel film was formed. The surface and section of the film showed uniform microstructure on SEM photographs.

Keywords: chitosan, silk fibroin, blend film, microstructure, hydrogel.

1. 서론

키토산은 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose로 구성되어 있으며 게 등의 갑각류로부터 얻어지는 천연고분자인 키틴을 탈아세틸화 반응시켜 생성한다. 이러한 키토산은 생체적합성, 생분해성, 항미생물성 등이 인정되는 다당류의 고분자로서 인체 당단백의 glycosaminoglycan과 같은 monosaccharide 분자구조를 가지므로 최근 첨단 소재의 수요 증대와 더불어 의약품 및 생체재료 분야에서 이용이 검토되고 있으며,^{1,3} 또한 여러 고분자 화합물과 블렌드하여 해당 재료에 키토산의 기능성을 추가하거나 보완하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,7}

Hasegawa 등은⁸ trifluoroacetic acid를 용매로 셀룰로오스에 키토산을 블렌드하여 필름화하고 그 미세구조와 물성을 조사한 결과, 키토산의 함량이 증가할수록 셀룰로오스의 결정성이 감소하는 경향을 보고하였

으며, 키토산이 30% 함유되었을 때 기계적 성질이 가장 높게 나타났다고 보고하였다. Kim 등은⁹ 폴리(비닐 알코올)와 키토산의 블렌드를 glutaraldehyde를 사용하여 가교한 필름에 대한 특성을 조사한 결과, 팽창도가 감소하고 결정성이 낮아지는 반면에 기계적 성질은 향상된다고 보고하였다. 이는 Miya 등이¹⁰ 보고한 폴리(비닐 알코올)과의 블렌드에 의한 분자간 상호작용을 FT-IR로 연구한 결과와 같은 경향을 나타내었다.

한편, 견 피브로인은 비극성인 alanine과 glycine, 그리고 수산기를 가진 serine 아미노산이 주종을 이루는 선형단백질 고분자로 인체 세포 외기질인 교원질(collagen)과 유사한 구조를 가짐으로써 인조피부 등 생체재료로서의 활용이 기대되고 있다. 근래 피브로인 필름의 미세구조와 그 변화에 대한 연구가 보고되었으며,¹¹⁻¹³ 특히 피브로인 필름의 산소투과성과 역학적 물성 등의 개선을 목적으로 키토산과의 블렌드가 연구되고 있다.^{14,17} 이와 같은 일련의 연구는 주로 피브로인을 비롯한 각종 합성고분자를 기질(matrix)로 하여 키토산의 기능성을 부

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: drhskim@mnu.ac.kr

가하고자 하는 목적으로 이루어지고 있다.

본 연구는 polysaccharide인 키토산 고분자를 생체 접착제, 치료용 드레싱소재 등의 생체재료로서 활용할 목적으로 키토산을 기질로 하여 *Bombyx mori*로부터 추출한 견 단백질인 피브로인을 Li염의 존재 하에 블렌드하여 제조한 필름에 대한 미세구조와 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

키토산은 태훈바이오테크에서 제공받아 순도, 평균분자량, 탈아세틸화도를 측정한 후 별도의 정제없이 사용하였다. HPLC에 의해 측정된 중량평균분자량은 약 400000이었으며, 0.0025 N polyvinyl sulfate potassium과 toluidine blue-O를 이용한 콜로이드 적정법으로 구한 탈아세틸화도는 97%였다.¹⁸ 용액 제조에 사용한 초산 등의 시약은 특급 또는 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 키토산/피브로인 블렌드

2 wt%의 키토산을 2 wt% acetic acid 수용액에 천천히 저으면서 용해시켜 키토산 산성수용액을 제조하였으며, 피브로인은 *Bombyx mori*로부터 생산된 생사를 마르세유 비누에 의해 정련율 22 wt%로 정련하여 세리신을 제거한 다음, LiBr 14.3 mol/L의 포화수용액에 정련된 피브로인 10 wt%를 넣고, 30 °C에서 72시간 저으면서 완전 용해시켜 수용액으로 제조하였다. 키토산/피브로인 블렌드는 키토산에 대한 피브로인의 비율로 0, 10, 20 및 30 wt%에 해당하는 피브로인 수용액을 키토산 수용액에 균일하게 혼합하여 준비하였다.

2.3 필름 제조

블렌드 필름은 키토산/피브로인 혼합용액을 유리판 위에 부은 후, 메탄올에 2시간 침지하여 투석시켜 응고하였으며, 고화한 필름은 다수의 메탄올로 세척하여 잔유 부산물을 제거하고 실온에서 건조시켜 두께 0.06(±0.01)mm의 투명한 필름으로 제조하였다.

2.4 특성분석

X선 회절분석은 Rigaku, DMAX2000V X-선 회절측정기에 의해 니켈필터로 여광한 Cu-Kα 선을 사용하였으며 가속전압 40 kV, 전류 30 mA로 하여 반사법으로 측정하였다. 계수된 산란광은 0.01° 간격으로 수집하여 공기와 백그라운드 산란을 제거하였다.

열분석은 Seiko, DSC-5200 MII 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 유속 20 mL/min의 질소 기류에서 승온속도 10 °C/min에서 350 °C까지 측정하였다.

Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) 분광분석은 Nicolet Impact 400D를 이용하여 필름범으로 500~4000 cm⁻¹ 범위에서 0.125 cm⁻¹ 해상도로 측정하였다.

표면접촉각은 Mirero system, AMS2001 G-1 정적 접촉각 측정기를 사용하여 15 °C에서 4 μL의 탈이온수 droplet으로 측정하였으며, 시료 내부로 수분의 침투를 억제하기 위하여 필름상의 시료 배면을 측정면 위에 접착시켜 사용하였다.

수분 흡수시험은 시료 필름을 50 °C에서 1시간 탈이온수에 침지하여 팽윤시켰으며, 이렇게 팽윤된 필름은 표면에 부착된 수분을 흡습지로 흡입하여 제거한 후 무게를 재어 흡수증량을 측정하였고, 흡수시험 전후의 시료를 40 °C에서 3시간 감압 건조한 후 무게를 측정하여 다음 식에 의해 흡수율과 중량 감소율을 산출하였다.

$$\text{흡수율} = \frac{\text{흡수무게}}{\text{건조무게}}$$

$$\text{중량 감소율} = \frac{\text{흡수 전 건조무게} - \text{흡수 후 건조무게}}{\text{흡수 전 건조무게}}$$

시료의 표면 관찰을 위하여 20 mA 부하전류로 시료 표면과 단면을 Pt로 증착하여 Hitachi, S-2460N 주사식 전자현미경(SEM)으로 가속전압 10 kV에서 2차 전자상을 촬영하였으며, OLYMPUS BX50 광학현미경(OM)으로 수분흡수에 의해 팽윤된 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 X-선 회절분석에 의한 특성

키토산과 피브로인의 수용액을 일정한 비율로 혼합하여 제조한 필름의 X-선 회절분석의 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)의 키토산만으로 제작한 필름에서는 회절각 8° 부근에서 결정면 (020)에 해당하는 강한 회절피크와 15° 부근에서의 (120)에 기인하는 약한 회절피크, 그리고 20° 부근에서의 (130)의 강한 회절피크를 나타내었다. 키토산의 결정구조는 시료 내에 존재하는 수소결합의 영향으로 결정격자에 있어서 키토산 분자 사이의 밀착 정도에 따라 수화형 결정과 무수형 결정구조로 나눌 수 있으며, 수화형 결정에서는 11.05 Å의 (020)면에 따른 강한 회절피크를 나타내는 반면에 무수형 결정에서는 5.91 Å의 (120)면에 따른 강한 회절피크를 나타낸다.^{19,20} 따라서 본 연구에서 제조한 키토산 필름의 결정구조는 (020)과 (130)의 강한 회절피크를 나타내고 있어 키토산의 수화형 결정을 가지고 있으며, 여기에 무수형 결정의 (120)의 약한 회절피크도 함께 나타내고 있으므로 수화형 결정상에 무수형 결정상이 혼재된 결정구조인 것을 알 수 있다.

그리고 Figure 1(b)에 보인 바와 같이 (120) 회절은 10% 피브로인 블렌드 필름에서는 약화되었으며, 그 이상의 피브로인 블렌드 필름에서는 나타나지 않으므로 키토산의 무수형 결정상은 피브로인과의 블렌드에 의해 붕괴되거나 수화형 결정상으로 전이되는 것으로 나타났다.

한편, 피브로인의 비율이 증가함에 따라 (020) 회절은 점점 그 강도가 약해진 반면, 24° 부근에서의 회절이 폭넓게 나타났다. 이는 산성수용액의 환경에서 강직한 키토산 고분자사슬과의 이차결합의 영향으로 피브로인 분자는 펼쳐진 사슬구조로 결정화하는 것으로 생각되는

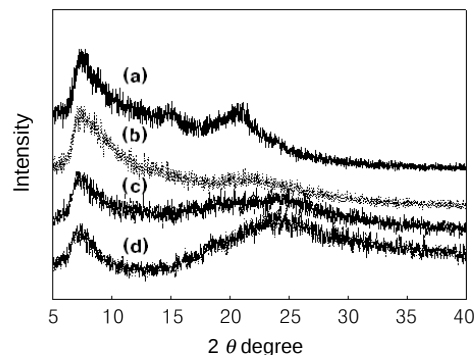


Figure 1. X-ray diffraction curves of chitosan films blended with various proportions of fibroin; (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 30 wt%.

β 형 결정구조에^{11,12} 의한 3.81 Å의 (201)면의 회절과 더불어 키토산의 (130)면의 회절이 중첩되어 나타난 것이며, 따라서 블렌드 필름에서 피브로인의 비율이 높아지면 키토산의 수화형 결정상과 피브로인의 β 형 결정상이 혼재되어 있다는 것을 나타내었다. 또한 블렌드 필름에서 전반적으로 회절피크의 폭이 증가하는 동시에 회절 강도는 감소하는 경향을 나타내므로 전체적으로 결정성이 낮아지는 것을 시사하였다.

3.2 열분석에 의한 특성

Figure 2는 키토산 필름(a)과 피브로인을 블렌드한 필름(b, c, d)의 DSC에 의한 열분석 결과를 나타낸 것이다. 키토산 시료의 열적 거동은 260 °C에서 열분해를 나타내었으며, 80~100 °C 부근의 흡열거동은 시료 필름에 흡수된 수분의 이탈에 의한 것으로 생각된다. 이는 키토산의 열적 안정성과 열분해에 대한 이전의 보고와^{17,21} 같은 경향으로 나타났다. 블렌드 시료에 있어서 피브로인의 혼입비율이 증가함에 따라 열분해 온도가 260 °C에서 249 °C로 점차 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 Kim 등의⁹ 폴리(비닐 알코올)의 블렌드에서와 같이 피브로인의 블렌드 비율이 높아질수록 키토산의 결정성은 감소하며, 이와 동시에 X-선 회절분석에 의한 특성에서와 같이 비교적 느슨한 결정 내 분자사슬구조(relaxed two-fold chain structure)²⁰ 수화형 결정구조를 하기 때문인 것으로 생각된다.

3.3 FT-IR Spectra 분석에 의한 특성

Figure 3은 키토산 필름(a)과 피브로인을 블렌드한 필름(b, c, d)의 FT-IR 흡수스펙트럼을 나타내었다. Figure 3(a)의 키토산 필름에 있어

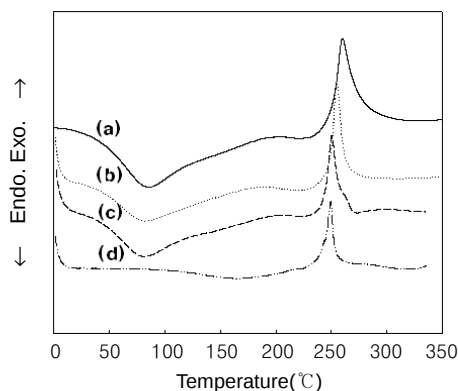


Figure 2. DSC thermograms of chitosan films blended with various proportions of fibroin; (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%.

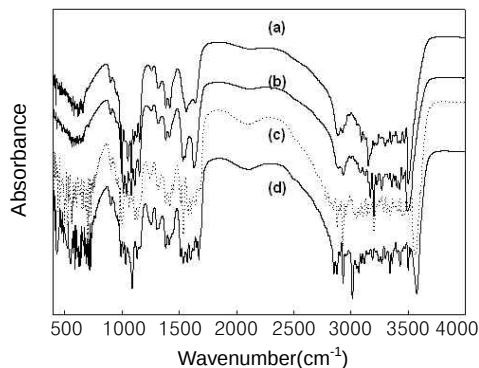


Figure 3. FT-IR spectra of chitosan films blended with various proportions of fibroin; (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%.

서는 3460 cm^{-1} 에서 OH 신축진동에 해당하는 흡수대와 1560 cm^{-1} 부근에서 NH_2 신축진동에 해당하는 흡수대, 그리고 1090 cm^{-1} 부근에서 C-O 신축진동에 해당하는 흡수대를 나타내는 전형적인 흡수스펙트럼을^{5,9,10} 보이고 있다. Figure 3(b)의 10% 피브로인을 블렌드한 시료에서는 1635, 1245 및 965 cm^{-1} 의 부근에서 피브로인의 amide I, III 및 IV에 해당하는 흡수대가 나타나기 시작하며, 이는 피브로인의 특성 흡수스펙트럼에^{11,12} 있어서 안정한 β 형 결정구조가 형성되고 있는 것을 나타낸다.

블렌드 시료의 스펙트럼은 키토산 amino group의 1560 cm^{-1} 와 C-O 신축진동의 1090 cm^{-1} 의 흡수대가 저파수 방향으로 이동하는 경향을 나타내었으며, 20%와 30%의 피브로인을 블렌드한 시료의 1560 cm^{-1} 흡수대는 1540 cm^{-1} 에서 나타났다. 이와 동시에 피브로인의 amide I에 해당하는 흡수대도 1630 cm^{-1} 로 낮아지는 현상을 나타내었다.

이러한 흡수대의 이동현상으로 볼 때 블렌드 시료에서 키토산의 amino group과 피브로인의 amide group의 C=O 사이의 또는 이웃하는 분자의 amide group의 NH와 C=O 사이의 수소결합에 의하여 적외선 진동 흡수대가 낮아지는 것으로 생각된다. 따라서 이와 같은 키토산 분자와 피브로인 분자 사이의 상호작용은 기질인 키토산의 결정성을 저해하게 되며, 이는 앞서 X-선 회절분석에 의한 특성과 열분석에 의한 결과와 일치한다.

3.4 블렌드 필름의 친수성

키토산 기질에 피브로인을 혼입한 블렌드 필름에 있어서 표면 친수 특성을 살펴보기 위하여 탈이온수를 사용한 sessile drop method에 의해 정적 접촉각을 측정하였고, Young의 모델로 표면에너지를 구하여 Table 1에 나타내었다. Figure 4에 보인 바와 같이 피브로인의 비율이 증가될수록 접촉각은 낮아졌으며 표면에너지는 증가되었다. 이는 피브로인의 혼입비율이 증가될수록 시료 표면의 친수성이 증가됨을 의미하며, 블렌드 필름에서 피브로인의 함량의 증가는 serine 등 친수성이 큰 아미노산 결사슬의 증가와 더불어 앞서 여러 분석에 의한 특성에서와 같이 두 종류의 고분자 사이의 상호작용으로 비결정성이 증가되었기 때문으로 생각된다.

시료의 흡수성에 대한 더 뚜렷한 결과는 수분흡수율의 측정에서 나타났다. 탈이온수 용액에서 블렌드 필름의 수분흡수율과 중량감소율을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 0.06 mm 두께로 제조된 블렌드 필름에서 피브로인의 비율이 높아질수록 흡수율이 증가되어 20 wt% 이상에서 자중의 약 40배의 수분흡수율을 나타내었다. 수분흡수 전의 블렌드 필름의 현미경 사진인 Figure 5(a)와 수분흡수 후의 팽윤된 블렌드 필름의 사진인 Figure 5(b)에서 비교하여 보인 바와 같이 수분흡수 후의 블렌드 필름은 수화젤 상태의 필름을 형성하였다. 이와 같은 수화젤 흡수거동을 Chen 등은²² 키토산/피브로인 복합체의 IPN(interpenetrating polymer network) 현상으로 설명하고 있다.

한편 수용성인 피브로인은 수용액 중에서 젤화되면서 용해되어 얇

Table 1. Contact Angles and Surface Energy of Chitosan Films Blended with Various Proportions of Fibroin

Fibroin proportions	Contact angles (degree)	Surface energy (mN/m)
0 wt%	86.9°	77.5
10 wt%	79.6°	86.8
20 wt%	74.9°	92.6
30 wt%	61.4°	108.7

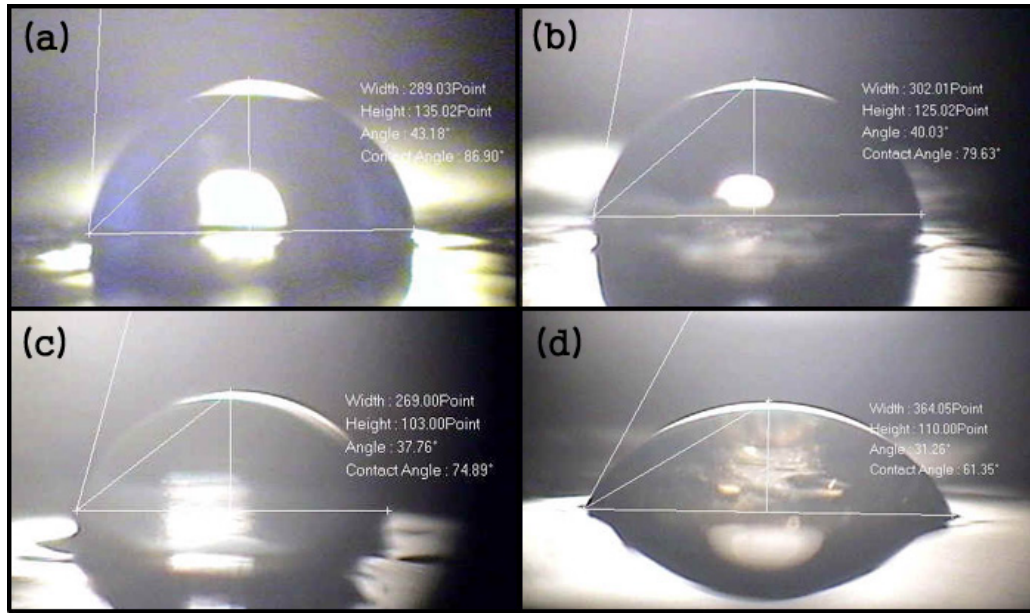


Figure 4. Contact angle images of chitosan films blended with various proportions of fibroin; (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, and (d) 30 wt%.

Table 2. Water Absorption Ratios and Weight Loss Ratios of Chitosan Films Blended with Various Proportions of Fibroin

Fibroin blend	Ratios of water absorption	Weight loss
0 wt%	2.2	0.00
10 wt%	19.8	0.05
20 wt%	46.3	0.11
30 wt%	38.7	0.15

건조한 블렌드 필름(Figure 5(b)의 시료를 건조한 것)의 표면과 단면의 SEM사진이다. 이들 사진에 보이는 바와 같이 수분흡수 전의 블렌드 필름은 30 wt% 피브로인 이하의 모든 시료의 2만 배까지의 관찰에서 균일한 표면과 단면의 미세구조를 보였으며, 상분리에 따른 구조형상은 관찰되지 않았다. 그리고 피브로인을 용출시킨 후 건조된 필름의 영상에서도 균일하고 평활한 미세구조를 보임으로써 30 wt% 이하의 피브로인 블렌드는 키토산 기질에 대하여 상용성이 있는 것으로 생각된다.

4. 결론

키토산을 기질로 견 피브로인을 0~30 wt%로 혼합하여 제조한 블렌드 필름에 대한 구조와 특성에 대하여 조사하였다. 리튬이온을 포함하는 초산수용액으로 제조된 키토산 필름은 수화형 결정상에 일부 무수형 결정상이 포함된 미세구조를 하였다. 키토산/피브로인 블렌드 필름은 키토산의 아미노기와 피브로인의 아미드기의 카보닐 사이의 수소결합과 같은 분자간 이차결합의 영향으로 전체 결정성은 낮아졌으며, 피브로인의 비율이 증가할수록 키토산의 무수형 결정상은 소실되어 수화형 결정구조를 형성하였다. 또한 피브로인은 이웃하는 키토산 분자의 영향으로 펼쳐진 사슬을 형성함으로써 β형 결정구조를 형성하였다. 따라서 블렌드 필름에서는 키토산의 무수형 결정상과 피브로인의 β형 결정상이 혼재된 결정구조를 보였다. 블렌드 필름에서 피브로인의 비율이 높아질수록 표면 친수성이 증가되었으며, 20 wt% 이상의 피브로인 블렌드에서는 다량의 수분을 흡수하여 수화젤 상의 필름을 형성하였다. 수용성인 피브로인은 수용액상에서 혼입된 중량의 약 반 정도가 수화젤을 형성하면서 용출되었다. 키토산 기질에 대하여 30 wt%까지 피브로인을 블렌드한 필름은 전자현미경을 이용한 표면 및 단면관찰에서 상분리 구조형상은 발견할 수 없었으며, 균일한 미세구조를 보였다.

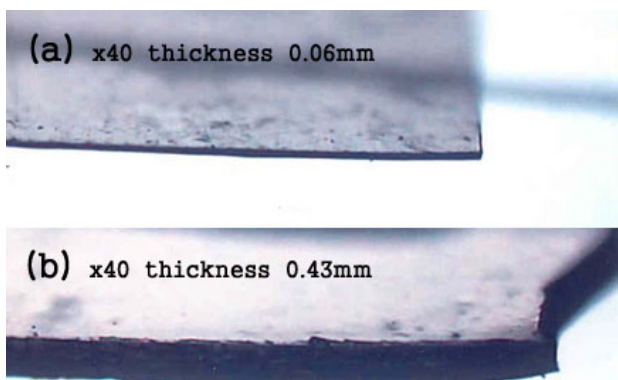


Figure 5. Optical microphotographs of chitosan film blended 30 wt% fibroin; (a) dehydrated film before swelling, (b) hydrogel film after swelling.

은 막 형태의 블렌드 필름으로부터 용출되었다. 흡수 전후의 시료중량비로 계산한 용출량 역시 피브로인의 비율이 증가될수록 증가되었고, 혼입된 피브로인 중량의 약 50%가 용출되었다.

Figure 6의 (a), (c), (e)는 수분흡수 전의 블렌드 필름(Figure 5(a)와 동일 시료)의 표면과 자른 단면을 각각의 배율로 촬영한 SEM 사진이며, Figure 6 (b), (d), (f)는 수분흡수 과정에서 피브로인이 용출된 후에 진공

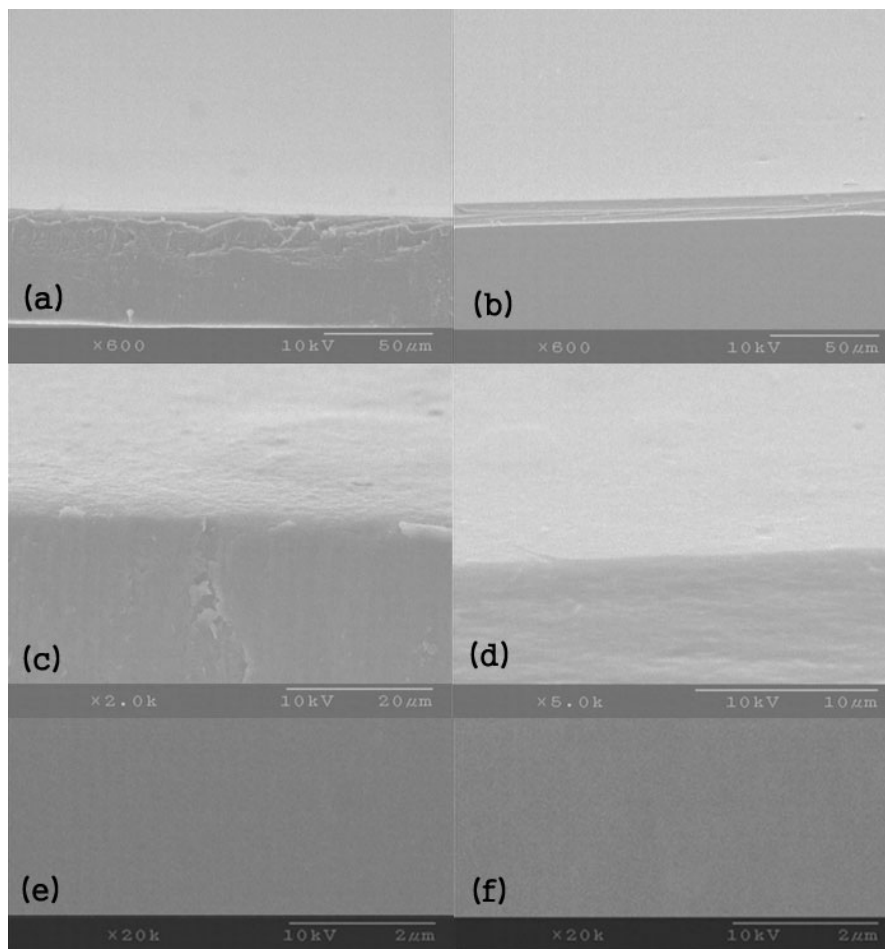


Figure 6. Scanning electron microphotographs of surface and section of chitosan film of 30 wt% fibroin; (a, c, e) images of film before swelling, (b, d, f) images of film after elution of fibroin; (a, b) x600, (c) x2000, (d) x5000, (e) x20000, (f) x20000. The upper part of (a, b, c, d) of images is film surface, and the lower part is cutting section. (e, f) images are all surface.

참고문헌

1. T. Koyano, N. Minoura, M. Nagura, and K. Kobayashi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **39**, 486 (1998).
2. J. H. Park, Y. W. Cho, H. Chung, I. C. Kwon, and S. Y. Jeong, *Biomacromolecules*, **4**, 1087 (2003).
3. J. H. Park, S. Kwon, J. Nam, R. Park, H. Chung, S. B. Seo, I. Kim, I. C. Kwon, and S. Y. Jeong, *J. Control. Release*, **95**, 579 (2004).
4. S. Nakatsuka and A. L. Andrad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 17 (1992).
5. K. D. Yao, J. Liu, G. X. Cheng, X. D. Lu, H. L. Tu, and J. A. L. D. Silva, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 279 (1996).
6. J. A. Ratto, C. C. Chen, and R. B. Blumstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1451 (1996).
7. G. D. Kang, K. H. Lee, C. S. Ki, J. H. Nahm, and Y. H. Park, *Macromol. Res.*, **12**, 534 (2004).
8. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, M. Usuda, and R. H. Atalla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1873 (1992).
9. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee, and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1711 (1992).
10. M. Miya and R. Iwamoto, *J. Polym. Sci.; B: Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149 (1984).
11. M. Tsukada, G. Freddi, Y. Gotoh, and N. Kasai, *J. Polym. Sci.; B: Polym. Phys. Ed.*, **32**, 1407 (1994).
12. H. Y. Kweon and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2887 (1999).
13. G. Freddi, P. Monti, M. Nagura, Y. Gotoh, and M. Tsukada, *J. Polym. Sci.; B: Polym. Phys. Ed.*, **35**, 841 (1997).
14. X. Chen, W. Li, and T. Yu, *J. Polym. Sci.; B: Polym. Phys. Ed.*, **35**, 2293 (1997).
15. S. J. Park, K. Y. Lee, W. S. Ha, and S. Y. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2571 (1999).
16. H. Kweon, H. C. Ha, I. C. Um, and Y. H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 928 (2001).
17. H. Y. Kweon, I. C. Um, and Y. H. Park, *Polymer*, **42**, 6651 (2001).
18. H. S. Kim and S. J. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **41**, 342 (2004).
19. K. Okuyama, K. Noguchi, M. Kanenari, T. Egawa, K. Osawa, and K. Ogawa, *Carbohydr. Polym.*, **41**, 237 (2000).
20. K. Ogawa, T. Yui, and K. Okuyama, *Int. J. Biol. Macromol.*, **34**, 1 (2004).
21. F. Jiang, W. Su, S. Caracci, T. J. Bunning, T. Cooper, and W. W. Adams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1163 (1996).
22. X. Chen, W. Li, W. Zhong, Y. Lu, and T. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2257 (1997).