

트리메틸실릴 키틴의 합성과 특성

서 상 봉* · 김 선 정 · 이 영 무[†] · 김 재 진*

한양대학교 공대 공업화학과, *한국과학기술연구원 고분자연구부
(1994년 6월 29일 접수)

Synthesis and Characteristics of Trimethylsilyl Chitin

S. B. Suh*, S. J. Kim, Y. M. Lee[†], and J. J. Kim*

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

*Div. of Polymer Science and Engineering, KIST, Seoul, 130-650, Korea

(Received June 29, 1994)

요 약: 키틴에 실릴기를 도입시킨 트리메틸실릴 키틴(TMSC)을 합성하였다. FT-IR과 고체 CP/MAS ^{13}C -NMR으로 글루코사민 단위의 6번 탄소 위치에 실릴기가 치환된 것을 확인하였다. TMSC 필름을 제조하여 유기용매에 대한 용해성을 실험한 결과, 실험에 사용된 유기용매들에서 키틴보다 팽윤성과 용해성이 증가되는 결과를 얻었다. 생분해성 실험은 *in vitro* 하에서 생체조건과 유사한 체액을 제조하여 라이소자임효소를 넣어 행하였으며, 그 결과 pH 7.4의 체액 범위와 pH 8.2의 소화장액 범위에서 보다는 pH 6.7의 담즙액 범위에서 무게 감소율과 인장강도의 감소율이 크게 나타났다.

Abstract: Trimethylsilyl chitin(TMSC) was synthesized by chemically introducing silyl groups on chitin. FT-IR and solid state CP/MAS ^{13}C -NMR data show that silyl group has been introduced at the C-6 position of the glucosamin unit of chitin. The solubility of trimethylsilyl chitin film in solvents was investigated. From the solubility measurement, it was shown that trimethylsilyl chitin was better soluble or swollen in some solvents than that chitin was. The biodegradation of TMSC by lysozyme was investigated *in vitro* in pseudo-extracellular fluid. The results showed that the weight loss and the decrease in tensile strength were more severe in human bile at pH 6.7 than in extracellular fluid of pH 7.4 or human pancreatic juice of pH 8.2.

Keywords: Trimethylsilyl chitin, biodegradation, solubility.

서 론

천연재료로서 키틴은 게와 새우 등의 껍질, 갑오징어의 뼈, 곤충 등의 갑피, 버섯 그리고 세균의 세포벽 등에 넓게 분포된 다당류로서 단백질, 탄산칼슘등과 더불어 생물의 지지조직을 형성한다. 곤충의 갑피에는 키틴이 약 20~30% 함유되어 있으며 상업성이 높은 것으로는 게와 새우의 껍질과 갑오징어의 뼈 등이 있으며 특히 게 껍질의 키틴 함

량은 30% 정도나 된다.¹ 키틴은 화학적으로는 2-acetyl-amido-2-deoxy- β -D-glucose 단위로 이루어진 다당류로 셀룰로오스와 유사한 구조를 갖는다. 화학구조적 차이점으로는 셀룰로오스의 glucopyranose C-2 위치의 -OH기 대신에 *N*-acetylamide(-NHCOCH₃)기가 치환되어 있는² *N*-acetylglucosamine(β -1,4 결합)이 무수히 결합된 다당류로 고분자를 형성하고 있다. 이 키틴을 탈아세틸화 시킨 화합물을 키토산이라고 한다.

키틴의 공식 명칭은 (1→4) 2-acetylamido-2-deoxy- β -D-glucan이고 키토산의 공식 명칭은 (1→4) 2-amino-2-deoxy- β -D-glucan이다.³ 키틴과 키토산은 초산과 포름산에 대하여 용해도 차이를 보이는데 키토산은 위의 유기산에 잘 용해된다. 자연계에서 키틴은 그 추출 원료에 따라서 분자의 결정구조가 다르다. 이것은 X-Ray 회절 결과 α , β , γ 의 polymorphic 형태로 존재하는 것으로 알려져 있는데^{4,5} 이들 3가지 형태의 키틴은 생물의 종류와 그 기능 부위에 따라서도 다르게 형성되어 있다.⁶ 자연계에 가장 널리 분포해 있는 α -키틴은 사슬들이 서로 교대된 형태로 배열하고 수소결합이 많으며 치밀하게 응결된 사방정계의 결정구조를 이루고 있고, β -키틴은 평행 형태로 배열되어 α -형태보다 느슨하게 연결 되어 있으며 단사정계 결정구조를 갖는다. 또한 α, β -형태는 용해성에서도 차이를 보인다. γ -키틴은 2개의 위로 향한 사슬마다 1개의 사슬이 아래로 향하게 배열되어 있다.⁷

수산계 폐기물인 게, 새우의 껍질속에는 키틴과 탄산칼슘, 색소, 단백질 등이 포함되어 있으므로 화학적 처리를 하여 키틴으로 얻는데 그 방법으로는 Hackman,⁸ Horowitz,⁹ Broussignae,¹⁰ Whistler,¹¹ Foster,¹² Takeda,¹³⁻¹⁴ Rigby¹⁵법 등이 있다. 이렇게 biomass로서 얻어진 키틴은 셀룰로오즈 다음으로 풍부하며 그 양은 지구상에서 연간 수십억톤 이상이 생합성되고 있으며 그용도는 식품분야, 화장품분야, 농업분야, 폐수처리분야, 의료 및 의학분야에 이르기까지 그 용도가 매우 다양하고 광범위하다.¹⁶ 그러나 현재까지 보고된 키틴을 녹일수 있는 용매는 그 수가 몇가지 되지 않는다. 이 점이 키틴의 공업적 이용을 매우 힘들게 하고 있다. 유사한 연구로 셀룰로오스에 여러가지 유도체를 치환¹⁷시켜 가공성을 향상시키려는 시도가 보고된 바 있다.

키틴 유도체는 유기용매에 대한 용해성 및 산업적 응용범위가 넓어 본 연구에서는 가공성과 유기용매에 대한 용해성을 향상시킬 목적으로 키틴에 트리메틸실릴기를 도입시킨 키틴 유도체, 트리메틸

실릴 키틴(TMSC)을 제조하고 이것을 FT-IR과, solid state CP/MAS ¹³C-NMR spectrum으로 키틴의 글루코사민 단위에 치환 위치를 확인하고, 유기용매에 대한 용해도 시험과 키틴의 분해효소인 라이소자임에 의한 생분해성을 측정하고자 하였다.

실험

시 약. 키틴(일본 동경화성)은 게 껍질로부터 얻어진 α -형태의 60 mesh 분말을 60℃, 48hrs 동안 진공오븐에서 감압건조시켜 사용하였다. 수산화나트륨(일본 덕산화학)은 일급시약을 사용하였고, 트리메틸클로로실란(Aldrich Chemical Co.)은 특급시약을 사용하였다. 키틴 분해효소로서 라이소자임(Sigma Chemical Co.)은 계란의 흰자위로 부터 추출한 58,100 unit/mg를 사용하였고 그 외의 시약들은 1급 시약을 사용하였다.

분석기기. α -키틴으로부터 합성한 트리메틸실릴 키틴의 구조확인에는 FT-IR 분광기(Nicolet Model 5DX)를 사용하여 KBr pellet 법으로 분석하였으며, 고체 CP/MAS ¹³C-NMR(Bruker ARX-300)을 이용해 분말형태의 시료를 MAS spin rate 4kHz, NS(number of scanning) 512 그리고 AQ(aquisition time) 0.043 sec의 조건으로 분석하였다. 치환도의 측정은 원소분석(Carlo Erba Model 1108)으로 연소온도 1000℃와 헬륨가스 유속 100ml/min에서 측정하였고, 또한 Molybdenum Blue Method를 사용해 측정하였다. X-선 회절 분석기(Rigaku Denki RAD-C)는 측정조건 50kV, 180mA에서 Ni-필터, Cu-K α 를 이용해 $2\theta=5\sim 30^\circ$ 의 범위에서 키틴 유도체의 결정성 정도를 측정하였고 열분석기(TGA, DuPont 910)는 승온속도 10℃/min와 질소가스 유속 50ml/min의 측정조건으로 분석하였다.

트리메틸실릴 키틴의 합성. 500ml 삼구플라스크에 100ml 디메틸아세트아미드/리튬클로라이드(5 wt%) 용액을 넣고 환류 냉각기를 장치한 후 N₂ 가스를 주입하면서 반응온도를 50℃로 맞추었다.

5g 키틴을 반응플라스크에 넣어 교반시킨 후 50% NaOH 수용액 60ml를 약 30분 동안 반응플라스크에 적하시켰다. 1시간 정도 교반시킨 후 25ml 트리메틸클로로실란을 30분 동안 동안 적하시켰다. 그리고 환류냉각기와 교반시키면서 반응시간을 변화시켰다. 반응이 끝난 반응액을 상온으로 냉각시킨 후 500ml의 에탄올에 침적시켜 1시간 동안 교반시켰다.

그리고 반응액을 염산을 사용해 pH를 7로 조절 한 후, 생성물을 유리필터(2G3)를 사용해 여과시키고 아세톤과 증류수로 여러번 세척하여 미반응물이나 불순물을 제거하였다. 여과 세척한 후 60℃로 유지되는 진공오븐에서 건조시켰다.

용해성시험. 키틴과 트리메틸실릴 키틴의 용해성 시험은 각각의 시험관(10ml)에 5ml의 용매와 0.1g 시료를 넣어 25℃의 오븐에서 7일 동안 저장하여 용해정도를 알아보았으며 용매는 산성용매, 유기용매 그리고 수용성 유기용매로 분류하여 시험하였다.

팽윤도 및 분해도 측정. 제조한 키틴 유도체의 생분해 정도와 관련하여 팽윤도는 유사체액에 시료를 침적시켜 37℃를 유지한 배양기에서 1일이 경과한 후 시료의 무게의 비로 측정하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{(B-A)}{A} \times 100$$

A : 건조시의 시료 무게

B : 팽윤시의 시료 무게

그리고 생분해 정도는 각각의 시험관에 라이소자임 1mg/ml 농도의 용액을 넣고 pH 1.2, 6.7, 8.2 그리고 유사체액(pH 7.4)의 용액으로 제조하여 각각의 효소용액을 시험관에 시료를 넣어 배양기를 37℃를 유지하며 시간의 변화에 따른 효소분해 정도를 시료의 초기무게에 대한 무게 감소의 비율로 측정하였다.

생분해 정도에 따른 기계적 성질의 측정. 기계적 성질을 측정하기 위해 시료를 필름으로 제조하여

각각의 여러 가지 pH 조건에서 라이소자임에 의해 시간의 경과에 따라 생분해된 필름의 기계적 성질 변화를 알아보기 위해 Universal Testing Machine(Instron Co. Model 4201)으로 인장강도와 신장율을 측정하였다.

결과 및 고찰

키틴 유도체의 합성과 분석. 키틴 유도체의 합성은 키틴과 유사한 화학구조를 갖는 셀룰로오스의 유도체들의 합성 보고¹⁶를 참고하였으며 키틴에 NaOH 수용액을 반응시켜 글루코사민 단위의 히드록시기에 알콕시드를 형성시킨 알칼리 키틴을 합성한 후, 여기에 트리메틸클로로실란을 적하시킨 후 반응시간을 1, 3, 6, 12 그리고 24시간 등으로 변화시켜 각각의 유도체들을 합성하였고, 합성한 유도체의 화학적 구조식은 Fig. 1에 나타났다.

Fig. 2는 키틴과 트리메틸실릴 키틴의 FT-IR 스펙트럼이다. 키틴은 3400cm⁻¹의 히드록시기와 2970cm⁻¹의 saturated aliphatic C-H stretching에 기인하는 흡수가 나타났고 아미드 I 밴드의 피크가 1660과 1620cm⁻¹로 분리되어 나타난 것으로 보아 α-키틴임을 알 수 있었다.

합성한 TMSC는 Si 관련 특성피크인 850cm⁻¹에서 Si-O의 deformation 피크와 1070cm⁻¹에서 Si-O의 vibration 피크가 나타났고, 1180cm⁻¹에서 Si-C의 stretching 피크가 나타난 것으로 보아 키틴에 실릴기가 치환됨을 알 수 있었다.

그리고 합성한 키틴 유도체의 치환정도를 알아보기 위해 원소분석과 Molybdenum Blue Method

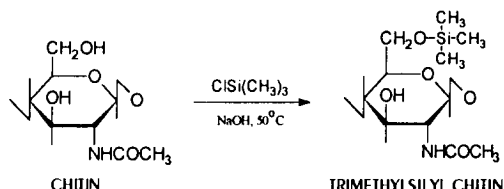


Fig. 1. Schematic representation of chitin and trimethylsilyl chitin.

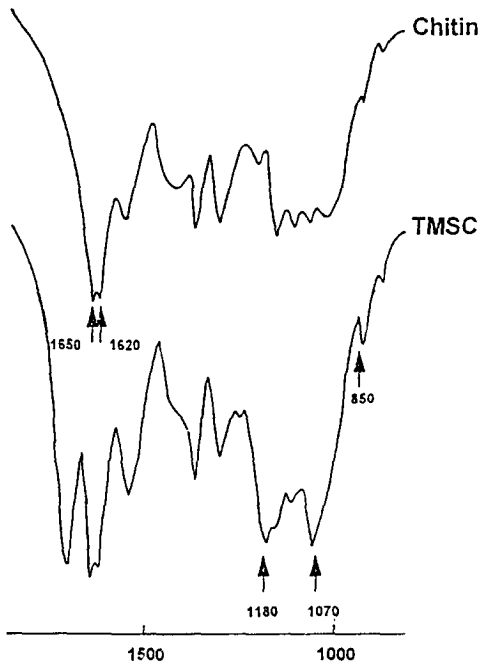


Fig. 2. FT-IR spectra of chitin and trimethylsilyl chitin.

를 사용해 분석하였고, 이를 Table 1에 나타내었다. 키틴에 트리메틸클로로실란의 반응시간에 따른 글루코사민 단위당 N 원소의 1개에 대한 Si 원소의 치환율(%)은 반응시간이 6시간 이후로 거의 일정한 치환율을 나타냈다. Si 원소의 치환율이 저조한 것은 키틴의 분자구조내 많은 수소결합이 존

재하므로 유기용매에 대한 용해성이 낮기 때문인 것으로 사료된다. 본 합성에서는 용매로서 DMAc/LiCl를 이용한 heterogeneous reaction을 시도하였다. 따라서 분자구조의 특성상 용해성과 반응성이 낮아서 치환율이 저조한 것으로 사료된다. 본 실험에서 사용한 시료는 치환율이 2.19%인 TMS 3을 선택하여 각종 분석 및 시험을 행하였다.

Fig. 3은 키틴과 트리메틸실릴 키틴의 고체 CP/MAS ^{13}C -NMR 스펙트럼의 chemical shifts의 피크를 나타냈다. 키틴(Fig. 3(a))은 3번 위치 탄소의 피크가 172.8ppm, 4번 위치 탄소의 피크가 22.3ppm 그리고 아세트아미노 글루코사민 단위에 6번 탄소, 즉 8번 위치의 탄소는 60.4ppm에서 나타났으며 전체적으로 8개의 탄소 특성 피크가 나타났다. 5번 탄소와 7번 탄소의 특성 피크가 75.1과 72.9ppm에서 명확하게 갈라진 2개의 피크로 나타났다. 이것은 α -키틴 구조에서 특징적으로 나타나는 피크이며, β -키틴은 74.7ppm에서 중첩된 완만한 단일 피크로 나타난다. 트리메틸실릴 키틴(Fig. 3(b))은 글루코사민 6번 탄소위치에 트리메틸실릴기를 도입함에 따라 Si-C에 기인하는 특성 피크가 -5ppm 부근에서 관찰되었다.

Fig. 4는 합성한 키틴 유도체와 키틴의 결정성 정도의 비교로서 α -키틴은 $2\theta = 9.8^\circ, 19.5^\circ$ 그리고 25° 에서 X-선 회절에 의한 산란각 피크가 나타났고, 9.8° 부근의 피크는 (020) 결정면, 19.5° 부근의 피크는 (110), (040) 결정면 그리고 25°

Table 1. Elemental Analysis Results and Degree of Substitution

Sample	Reaction Time (hr)	Elemental Analysis (%)			Molybdenum Blue Method (%)	Degree of Substitution (%)
		C	H	N		
Chitin	-	43.1	6.34	6.38	-	-
TMS 1	1	44.5	6.87	6.06	0.09	0.74
TMS 2	3	46.2	6.36	6.39	0.18	1.41
TMS 3	6	46.3	6.40	6.63	0.29	2.19
TMS 4	12	46.0	6.59	7.04	0.27	1.92
TMS 5	24	46.4	6.58	6.85	0.30	2.19

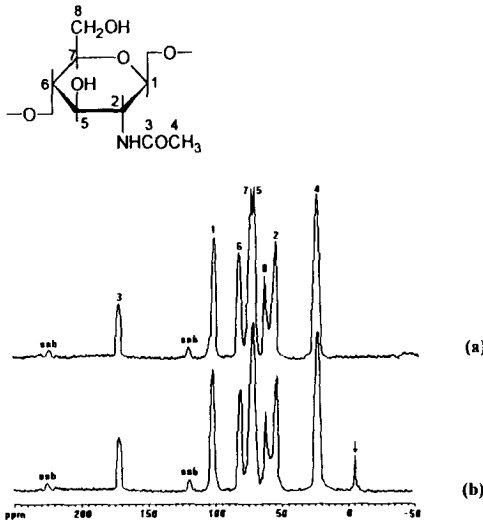


Fig. 3. Solid state CP/MAS ^{13}C -NMR spectra of (a) chitin and (b) trimethylsilyl chitin.

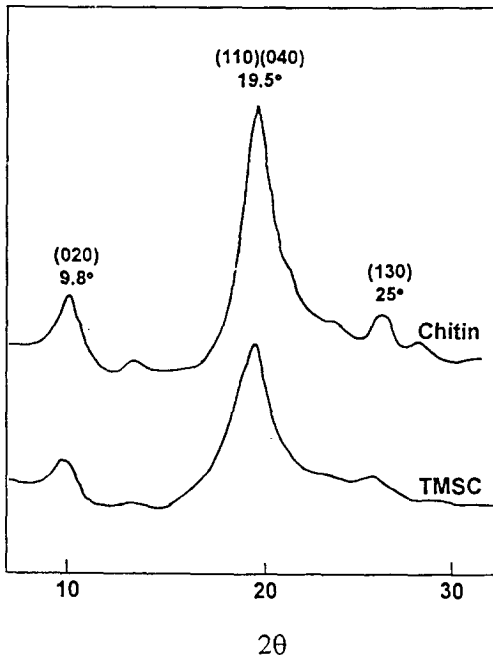


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of chitin and trimethylsilyl chitin.

부근의 피크는 (130) 결정면으로 나타났다. 그리고 합성한 키틴 유도체는 키틴의 결정성 피크 강도의 크기에 비해 상대적으로 감소된 것을 알 수 있

었다. 이것은 α -구조를 갖는 키틴은 결정구조상^{2,6} 분자 사슬이 교대배열을 이루기 때문에 글루코사민 단위의 5번과 3번 탄소의 분자내 수소결합, 6번 탄소의 분자간 수소결합과 6번 탄소와 카르보닐기의 분자내 수소결합 등 모든 히드록시기들의 수소결합을 형성하지만 α -키틴이 트리메틸실릴 키틴으로 되는 과정에서 히드록시기의 수소결합이 일부 파괴되고 또한 bulky한 치환체가 도입되어 결정성 부분이 감소한 것으로 생각된다.

TMSC의 외관은 실리콘기의 도입으로 더욱 매끄러운 표면을 나타내어 광택도가 증가하였고 필름 형성을 잘 할 수 있음을 관찰하였다.

키틴 유도체의 용해성 평가. 키틴 유도체의 용해성시험 중에서 Table 2는 산성용매의 pKa값에 따른 용해성 정도를 나타냈다. 순수한 α -키틴은 산성용매에서 일정기간 1주일을 기준으로 용해성 시험할 때, 불용 또는 팽윤정도를 나타냈지만 합성한 트리메틸실릴 키틴은 황산과 염산 등의 강산에 용해되는 동시에 점성도가 감소된 용액이 되었다. 이것은 산 가수분해에 의해 키틴의 분자 사슬이 분해되었기 때문이다. 산성용매로 포름산(pKa=3.7)¹⁸에 가장 좋은 용해성을 나타냈고 외관상으로 볼 때 완전히 용해된 상태였으며 2주일이 지난 후에도 점성도의 변화가 없었다. 따라서 본 실험의 용매로 택하여 필름의 제조시 사용하였다.

Table 3은 Table 2의 산성용매 중에서 가장 좋은 용매 효과를 나타낸 포름산 [$\delta=12.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]¹⁹과 비슷한 용해도 파라미터의 용매들을 선택하여 1주일이 지났을 때 용해도 시험 결과이다.

Table 2. Solubility of Chitin and Trimethylsilyl Chitin in Acids

Solvents	pKa	Chitin	TMSC
Propionic acid	4.9	I	W
Acetic acid	4.8	I	W
Formic acid	3.7	W	S
Sulfonic acid	-5.2	W	S
Hydrochloric acid	-7.2	W	S

* I=insoluble, W=swelling and S=soluble

Table 3. Solubility of Chitin and Trimethylsilyl Chitin in Organic Solvents

Solvents	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	Chitin	TMSC
Acetic anhydride	10.3	I	W
1,3-Butanediol	11.6	I	W
Acetonitrile	11.9	I	W
η -Propyl alcohol	11.9	I	W
Acrylic acid	12.0	I	W
Diethylene glycol	12.1	I	W
Dimethyl sulfoxide	12.0	I	W
Dimethylformamide	12.1	I	W
Nitromethane	12.7	I	W
Ethyl alcohol	12.7	I	W
Dimethylacetamide	10.8	I	W
*DMAc/LiCl(5wt %)		W	S

* I = insoluble, W = swelling and S = soluble

대부분의 유기용매에서 키틴은 불용이었지만 키틴 유도체에서는 팽윤되는 경향을 나타냈다. 특히 디메틸아세트아미드의 경우 DMAc/LiCl(5wt %)는 McCormick의 연구 보고²⁰에 의하면 DMAc와 LiCl가 용액상태에서 complex를 형성하는 용매효과로 인해 Cl⁻이온이 수소결합력을 약화시킨다고 하였다. 이러한 이유로 인해 DMAc/LiCl(5wt %)에 TMSC는 용해되는 결과를 나타냈다.

좋은 용해성을 나타낸 포름산의 경우 농도에 따른 포름산의 용해성을 Table 4에 나타냈으며 이것은 3일이 경과되었을 때 99% 포름산에서 키틴 유도체는 용해되었고, 7일이 되었을 때 70% 포름산에 용해되는 현상이 나타났지만 99% 포름산보다 완전히 용해되지 않았다. 그 이하의 농도에서도 더 많은 시간이 경과하면 팽윤 상태를 지나 용해될 것으로 추측된다.

키틴 유도체의 생분해성 평가 (in vitro). 인체의 각 부분의 pH와 유사한 조건으로 in vitro 생분해성 시험을 하고자 위에서 분비되는 위액의 pH 1.2, 담즙액의 pH 6.7, 소화장액의 pH 8.2와 같은 완충용액을 제조하였고 생리체액과 유사한 이온 농도를 갖는 pH 7.4의 유사체액을 제조하였다.²¹

Table 4. Solubility of Chitin and Trimethylsilyl Chitin in Formic Acid in Various Concentration Measured for 3 days

Conc.(wt %)	TMSC
99	S
70	S
50	W
30	W
10	W

* W = swelling and S = soluble

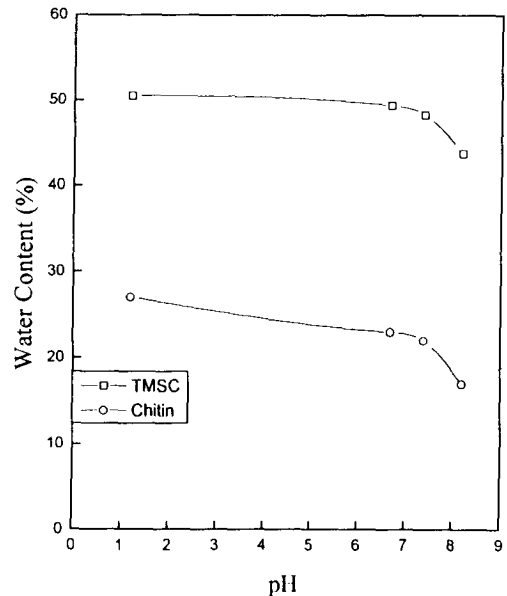


Fig. 5. Swelling degree of chitin and trimethylsilyl chitin under various pH ranges at 37°C.

생분해성 시험은 α -구조의 키틴으로부터 제조한 트리메틸실릴 키틴을 합성하였고 포름산을 용매로 고분자 용액을 제조해 유리판에 필름을 유연시켜 60°C의 오븐에서 건조시킨 후 에탄올에 침지시켜 필름을 유리판에서 분리시킨 후, 암모니아수에 다시 넣어 pH를 중성영역으로 조절한 후 수차례 증류수로 세척하여 제조하였다.

Fig. 5는 pH의 변화에 따른 키틴과 트리메틸실릴 키틴의 팽윤 정도를 나타냈다. pH의 범위는 인

체의 각부분의 pH를 맞추어 생체적합성 재료의 특성을 고려하였고 체온과 같은 조건인 37℃에서 유사체액에서 1일이 경과되었을 때 그 값은 산성영역이 다른영역보다 감소하였다. 이것은 일반적으로 분자내 아세트아미노기의 존재로 인해 산성영역에서 용해되는 현상과 관련된다. 순수한 키틴은 분자구조내 많은 수소 결합으로 인한 강한 미셀 구조를 이루므로 유기용매에 대해 용해성이 낮을 뿐만 아니라 물에 팽윤 정도가 매우 낮다. 그러나 키틴유도체(TMSC)는 bulky한 치환체의 도입으로 순수 키틴보다는 팽윤정도가 증가하였고 pH에 따라 순수 키틴과 TMSC 모두 유사한 경향을 나타내었으며, 키틴의 특성상 염기성 영역보다 산성영역에서 팽윤도가 두시료 모두 크게 나타났다.

키틴의 분해 대사작용의 과정을 키틴 분해효소의 하나인 라이소자임에 의해 β -1,4 결합의 1번 탄소 위치와 에테르 산소 결합이 가수분해되어 올리고키틴으로 되고 더욱 분해가 진행되어 N-아세틸글루코사민으로 변환된다. 이와 같은 분해작용으로 키틴은 최종적으로 체내의 대사작용에 의해 생체내 글리코젠이나 글리코프로테인으로 흡수되게 되고 이산화탄소 등으로 체외로 배출된다.

Fig. 6은 합성한 트리메틸실릴 키틴을 생체내의 여러가지 pH 조건에서 시간의 경과에 따른 분해 정도를 나타냈다. pH 6.7에서는 초기부터 1주일 까지 40% 정도가 분해되어 급격한 분해율을 나타냈고, 3주일이 되었을 때는 60% 정도가 분해되었다. 그리고 pH 7.4와 8.2는 pH 6.7보다는 분해 정도는 감소되었지만 그것들과 유사한 분해 경향을 나타냈다. 그러나 pH 1.2에서는 2주일이 경과되었을 때 18%의 분해도를 나타내 다른 pH 조건보다 분해도가 상당히 감소하였다. 이것은 라이소자임의 활동도가 pH 1.2에서 크게 감소했기 때문이다. 그리고 pH 1.2에서는 산성영역에서 2주일이 되었을 때 시료가 일부 용해되고 초기 시료형태의 변형으로 더 이상의 무게 측정이 실험적으로 불가능 하였다.

Fig. 7은 라이소자임에 의해 경시적으로 분해된 시료들의 인장강도 측정 결과로서 분해율이 급격히

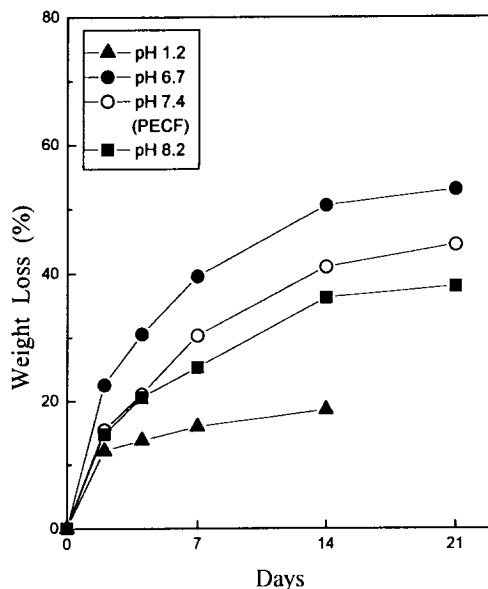


Fig. 6. *In vitro* biodegradation kinetics of trimethylsilyl chitin by lysozyme in various solutions at 37°C.

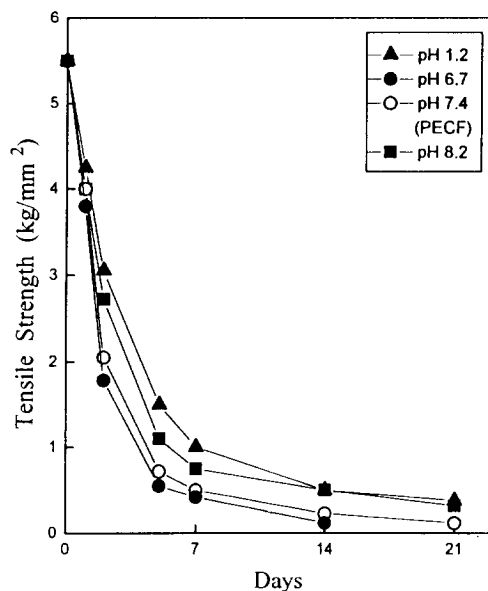


Fig. 7. Effect of *in vitro* biodegradation kinetics on tensile strength of trimethylsilyl chitin by lysozyme in various solutions at 37°C.

증가한 초기부터 1주일까지 인장강도가 상당히 감소하였다. 그리고 분해 정도가 가장 큰 pH 6.7에서 인장강도가 다른 영역보다는 작았다.

이같은 TMSC의 라이소자임에 의한 생분해정도 경향은 α -프로피오닐키틴, α -히드록시프로필키틴, α -디히드록시 프로필키틴등의 생분해정도 경향과 거의 유사한 경향을 보였다.²²

결 론

키틴의 용해성을 향상시키기 위해 키틴의 유도체인 트리메틸실릴 키틴을 합성하였고, FT-IR과 고체 CP/MAS ¹³C-NMR 스펙트럼으로 글루코사민 단위의 6번 탄소에 치환체가 치환된 것을 확인하였다. 용해성 시험에서 트리메틸실릴 키틴은 유기용매에서 팽윤되거나 용해되었고 포름산에서 잘 용해 되었으며 순수한 키틴에 비해 유기용매에 용해성이 향상되었다. 키틴의 분해효소인 라이소자임에 의한 *in vitro*의 인체의 각 부분에 유사한 pH 조건에서 생분해성 시험을 하였고 pH 6.7에서 3주일이 경과되었을 때 분해 정도는 60% 이었고 초기 1주일 동안 급격한 분해율을 나타냈으며 pH 7.4와 8.2에서는 pH 6.7보다는 분해 정도는 감소하였지만 유사한 분해 경향을 나타내었다. 그리고 생분해에 따른 인장강도의 변화에는 분해 정도가 큰 pH 6.7이 가장 큰 인장강도의 감소를 나타냈고 초기 1주일 동안 급격히 인장강도가 감소되었다.

감사의 글 : 본 논문은 1994년 교육부 신소재연구비의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. キチン,キトサン研究會編, “キチン,キトサンの應用” 技報堂出版 (1990).
2. K. M. Rudall and W. Kenchington, *Biol. Rev.*,

- 48, 594-597 (1973).
3. R. A. A. Muzzarelli, “Chitin”, Pergamon Press, New York, 1977.
4. Z. Tamura, M. Miyasaki, and T. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 333 (1965).
5. K. M. Rudall, “Conformation of Biopolymers”, Academic Press, London, 1967.
6. K. M. Rudall, *Adv. Insect Physiol.*, **1**, 257 (1963).
7. K. M. Rudall and W. Kenchington, *The Chitin & System, Biol. Rev.*, **48**, 594 (1973).
8. R. H. Hackman, *J. Biol. Sci.*, **7**, 166 (1954).
9. S. T. Horowitz, S. Roseman, and H. J. Blumenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5046 (1957).
10. P. Broussingnac, *Chim. Ind. Cenie Chim.*, **99**, 1241 (1968).
11. R. S. Whister and J. N. BeMiller, *J. Org. Chem.*, **27**, 1161 (1962).
12. A. B. Foster and R. H. Hackmann, *Nature*, **180**, 4041 (1957).
13. M. Takeda and E. Abe, *Norisho Suisan Koshosho Kenkyu Hokoku*, **II**, 339 (1962).
14. M. Takeda and H. Katsuuna, *Suisan Daigaku Kenkyu Hokoku*, 109 (1964).
15. G. W. Rigby, U.S. Patent 2072771 (1936).
16. O. Somorin, N. Nishi, S. Tokura, and J. Noguchi, *Polym. J.*, **11**(5), 391 (1979).
17. W. P. Pawlowski, S. S. Sankar, and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **25**, 3355 (1987).
18. S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cramand, and G. S. Hammond, “Organic Chmistry”, 4th Ed, pp. 199-203. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1980.
19. B. Immergut, “Polymer Handbook”, 3rd Ed, pp. VII/519-546, Chichester and New York, John Wiley & Sons, 1989.
20. C. L. McCormick, P. A. Callais, and B. H. Hutchinson, *Macromolecules*, **18**, 2394 (1985).
21. C. A. Homsy, *J. Biomed. Mater. Res.*, **4**, 341 (1970).
22. S. J. Kim and Y. M. Lee, *J. of KOSOMBE*, **15** (1), 89-95 (1994).