

研究報告

幾丁聚醣之溶解特性及溶解處理對其性質之影響

李垣勳¹ 李韶郁² 李文昭^{1*}

【摘要】本研究以一般幾丁聚醣 (Chitosan ; CS) 及水溶性幾丁聚醣 (Water soluble chitosan ; WCS) 為原料，以去離子水、濃度1%、2%、3%之冰醋酸水溶液 (Glacial acetic acid aqueous solution ; GAA_(aq)) 及重量混合比95/5、50/50之二甲基乙醯胺/GAA_(aq) 為溶解試劑，探討幾丁聚之溶解特性，並進一步以FTIR、DSC、TGA分析GAA_(aq) 溶解處理對幾丁聚醣性質之影響。由結果可知，GAA_(aq) 對CS及WCS均具備良好的溶解能力。幾丁聚醣GAA_(aq) 溶液之性質主要受幾丁聚醣種類所影響，提高GAA_(aq) 濃度可降低CS溶液之黏度，然對WCS溶液則無明顯影響。FTIR分析結果顯示CS之分子結構中仍存在部分乙醯胺基，DSC及TGA分析結果則顯示，GAA_(aq) 溶解處理將造成幾丁聚醣結構之降解，經溶解處理之幾丁聚醣其熱活動性提高，熱抵抗性則降低。

【關鍵詞】幾丁聚醣、熱示差掃描卡量、冰醋酸、熱重分析、水溶性幾丁聚醣。

Research paper

Dissolving characteristics of chitosan and the effect of dissolving treatment on its properties

Yuan-Hsyun Li¹ Shau-Yu Lee² Wen-Jau Lee^{1*}

【Abstract】In this study, normal chitosan (CS) and water soluble chitosan (WCS) were used as raw materials. Deionized water, glacial acetic acid aqueous solution (GAA_(aq)) with 1%, 2% and 3% concentration, and dimethyl acetamide/GAA_(aq) mixed with the weight ratio of 95/5 and 50/50 were used as the dissolving reagents. The dissolving characteristics of chitosan were investigated. In addition, the effect of GAA_(aq) dissolved on the properties of chitosan were also detected with FTIR, DSC and TGA analysis. The results showed that GAA_(aq) had good dissolving capability for both CS and WCS. The properties of chitosan/GAA_(aq) solutions were mainly depended on the kind of chitosan. Increasing the concentration of GAA_(aq) would decrease the viscosity of CS solution, but had no effect on WCS solution. The results of FTIR analysis indicated that some acetamido-groups were still existed in the molecular structure of CS.

1. 國立中興大學森林學系，台中，台灣。

Department of Forestry, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan.

2. 國立清華大學分子與細胞生物研究所，新竹，台灣。

Institute of Molecular and Cellular Biology, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan.

* 通訊作者

Corresponding author, 250, Kuo Kuang Rd., Taichung, Taiwan.

E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

The results of DSC and TGA analysis showed that GAA_(aq) dissolving treatment caused a degradation of the molecular structure of chitosan. After dissolving treated, the heat activity of the chitosan increased and the thermal resistance decreased.

【Key words】Chitosan, Differential scanning calorimetry, Glacial acetic acid, Thermal gravimetric analysis, Water soluble chitosan.

一、前言

幾丁質 (Chitin) 為大自然中最豐富的自然含氨基多醣類，為構成蝦、蟹之甲殼、昆蟲之外殼及某些菌類細胞壁之重要組成分之一，其結構乃由N-乙醯-2-氨基-2-脫氧-D-葡萄糖藉由 β -1,4連結而形成之長鏈狀聚合物(β -(1,4)-2-acetamino-2-deoxy-D-glucose)，在C2位置具備乙醯胺基。而幾丁聚醣 (Chitosan) 為幾丁質之衍生物，乃將幾丁質以強鹼進行脫乙醯 (Deacetylation) 處理所得之聚葡萄糖胺 (Polyglucosamine)，由於幾丁聚醣之分子結構中含有一級胺基與一級及二級羥基，因此較一般的聚醣類具備更高之反應活性。然幾丁聚醣不溶於水及一般溶劑，此將限制其應用領域，陳榮輝 (2001) 指出藉由梅納反應 (Maillard reaction)、酵素蛋白處理 (Enzyme protein treatment) 或以各種物理及化學方法處理則可使幾丁聚醣降解而形成水溶性幾丁聚醣。

Rinaudo (2006) 曾就幾丁質及幾丁聚醣之特性及應用發表綜合性論述，其文中指出幾丁聚醣可應用於食品工業、化妝品製造、生醫材料、製藥工業等許多產業，並可應用於水凝膠 (Hydrogels)、薄膜 (Films)、纖維 (Fibers) 及泡棉 (Sponges) 等產品製造。林佳奴等人 (2001) 指出幾丁聚醣具有良好的成膜性及成纖性質，且為一種生物可吸收性高分子，而其溶液及薄膜對多種細菌及真菌則具備生長抑制效應，因此可將其應用於生醫材料開發，其中諸如人工皮膚及傷口覆材、人工腎臟及抗凝血材料、藥物及生物活性物質之包覆基質等。Rabea等人 (2003) 曾收集整理有關幾丁聚醣之生物活性及

運轉機制之相關文獻，並指出幾丁聚醣及其衍生物可做為抗真菌、細菌和病毒的抗微生物試劑，並可應用於植物防禦誘導劑之開發。Cota-Arriola等人 (2013) 則彙整幾丁聚醣在農業用途之相關文獻，其文中指出幾丁聚醣為具備生物降解性、生物相容性及無毒性的天然抗微生物化合物，利用幾丁聚醣結合抗微生物試劑之奈米顆粒則可開發新型環保之農藥用途。

而將幾丁聚醣應用於高分子材料開發亦為目前研究主題之一，Wei等人 (1992) 指出幾丁聚醣可與環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin) 反應而提高幾丁聚醣纖維之強度。Ko等人 (1997) 指出幾丁聚醣與聚醯胺 (Polyamide) 可藉由兩種物質無定型區域之醯胺基間產生氫鍵引力而具備相容性。Welsh和Price (2003) 認為幾丁聚醣可與水性聚胺基甲酸酯 (Water-borne polyurethanes; WPU) 作用而應用於薄膜及水凝膠製作。Lin等人 (2007) 利用二苯基甲烷二異氰酸酯 (4,4- diphenylmethane diisocyanate)、聚己二酸丁二醇酯 (Polybutylene adipate) 為原料，N-甲基二乙醇胺 (N-methyldiethanolamine) 為鏈延長劑合成WPU樹脂，並將脫水乾燥之WPU與幾丁聚醣混合，結果指出此混合物可溶於乙酸水溶液而應用於PU薄膜製作，隨幾丁聚醣混合比例增加，其薄膜之拉伸強度、熱安定性及生物相容性提高。

幾丁聚醣固體不溶於水及一般溶劑，但可溶解於酸性水溶液，一般多以稀酸水溶液為溶劑加以溶解後再應用 (Leffler & Müller, 2000)。因此，本研究將先探討幾丁聚醣溶解特性，進一步則以FTIR、DSC、TGA分析酸溶液對幾丁

聚醣性質之影響。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

幾丁聚醣 (Chitosan ; CS ; 誠麗實業股份有限公司), 白色粉末, 粒度 100 mesh, 脫乙酰度92.5%, 分子量約300000, 含水率10.3%, 灰分1.58%。水溶性幾丁聚醣 (Water soluble chitosan ; WCS ; 誠麗實業股份有限公司), 淡黃色粉末, 粒度 100 mesh, 脫乙酰度85%, 分子量 < 30000, pH 3.8, 含水率11.1%, 灰分0.18%。化學藥品包含冰醋酸 (Glacial acetic acid ; GAA)、二甲基乙醯胺 (Dimethyl acetamide ; DMAc)、去離子水等。

(二) 幾丁聚醣溶液調配

以去離子水、重量百分濃度1%、2%、3%之GAA_(aq)、DMAc及重量混合比95/5、50/50之DMAc/GAA為溶解試劑, 取25 mL溶解試劑於50 mL玻璃燒杯, 分別加入溶解試劑重1%、2%、3%、6%之CW及WCS, 攪拌10 min使混合均勻, 靜置過夜, 觀測其溶解性。

(三) 幾丁聚醣溶液之性質分析

以單一圓筒迴轉式黏度儀 (Viscometer ; Brookfield DV-E) 於樣品溫度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 條件下測定黏度。以酸鹼度計 (pH meter ; SUMTEX SP-701) 測定pH值。以表面張力計 (Surface tension meter ; FACE CBVP-A3) 於樣品溫度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 條件下測定表面張力。以上試驗均進行三重複。

(四) 幾丁聚醣溶液之乾燥處理

取CS及WCS之GAA_(aq)溶液於鐵氟龍容器, 於室溫下放置7天, 隨後以 60°C 加熱2 h使完全乾燥, 所得乾燥CS及WCS分別以R-CS及R-WCS代表。

(五) 幾丁聚醣之性質分析

以傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy ; FT-IR ; Perkin Elmer Spectrum 100) 進行結構分析, 測定時採用單點全反射 (Attenuated total reflection ; ATR) 檢測模式, 測定之光譜範圍 $650 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 解

析度 4 cm^{-1} , 掃描次數16次。以熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter ; DSC ; Perkin-Elmer DSC-7) 分析熱活動性, 測定時採用動態熱掃描模式, 測試樣品重約3 mg, 加熱槽內流動氣體為氮氣, 升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 測定溫度範圍 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ 。隨後以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 降溫至 30°C , 再次以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 250°C 。以熱重分析儀 (Thermal gravimetric analyzer ; TGA ; Perkin-Elmer Pyris 1) 分析其熱抵抗性, 將5~10 mg試樣置於樣品盤, 測試環境氣體為氮氣, 升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 測定溫度範圍 $50 \sim 600^\circ\text{C}$, 記錄加熱過程中之熱重損失曲線 (TG) 及其導數熱重曲線 (DTG)。

三、結果與討論

(一) 幾丁聚醣之溶解性

幾丁質主要由蝦、蟹等甲殼類生物之外殼提煉而得, 一般處理過程乃先將蝦、蟹等之外殼利用稀鹼溶液去除蛋白質, 再以稀酸溶液去除碳酸鈣或礦物質, 續以乙醇去除脂質與色素, 所得幾丁質為含氮多糖類生物性高分子, 由N-乙醯葡萄糖胺及葡萄糖胺以 β -1,4鍵結而成, 而將此幾丁質以高濃度鹼液加熱進行去乙酰化處理則可得幾丁聚醣 (吳彰哲和黃瀚寧; 2010)。幾丁聚醣不溶於水而溶於酸液, 一般藉由降解處理使其分子量降低而具備水溶性 (陳榮輝; 2001)。Rinaudo等人 (1999) 指出, 幾丁聚醣在酸溶液中其胺基發生質子化而形成水可溶之離子態, 而質子化程度將決定其溶解能力。表1為濃度1%及2%之GAA_(aq)對CS及WCS兩種幾丁聚醣之溶解特性, 由表可知GAA_(aq)對兩種幾丁聚醣均具有良好的溶解能力, 在幾丁聚醣濃度達6%時仍可將其完全溶解。

表2進一步分析CS及WCS兩種幾丁聚醣在不同種類溶解試劑中之溶解性, 測定時幾丁聚醣濃度為6%, 其中WCS可溶於去離子水及不同濃度GAA_(aq), CS可溶解於GAA_(aq), 然無法溶於去離子水。Kubota等人 (2000) 指出DMAc水溶液可溶解低分子量幾丁聚醣, 且分子量愈

表1. 幾丁聚醣在GAA水溶液中之溶解性¹

Table 1. Solubility of chitosan in GAA aqueous solution

Concentration of chitosan (%)	1% GAA		2% GAA	
	WCS ²	CS ²	WCS	CS
1	+	+	+	+
2	+	+	+	+
3	+	+	+	+
6	+	+	+	+

¹ 「+」代表可溶解。

² WCS及CS分別為水溶性幾丁聚醣及一般幾丁聚醣。

表2. 不同溶解試劑對幾丁聚醣之溶解性¹

Table 2. Solubility of chitosan with different dissolvents

Chitosan ²	Deionized water	GAA _(aq)			DMAc	DMAc/GAA ³ (wt/wt)	
		1%	2%	3%		95/5	50/50
CS	-	+	+	+	-	-	-
WCS	+	+	+	+	-	-	±

¹ 「+」、「±」、「-」分別代表溶解、膨潤及不溶解。

² 幾丁聚醣濃度6%。

³ GAA為1%之水溶液。

低，其溶解效果愈佳。然表2中兩種幾丁聚醣均無法溶於純的DMAc液體中，而將DMAc與1%濃度GAA_(aq)以重量比50/50 (wt/wt) 混合則可使WCS產生膨潤現象，但仍無法使之完全溶解。又由實驗觀察得知，WCS以GAA_(aq)為溶解試劑時，其混合液經攪拌10 min後已可完全溶解，但CS則需放置過夜才能完全溶解，上述結果顯示分子量大小將影響幾丁聚醣之溶解特性 (Rinaudo, 2006)。

(二) 幾丁聚醣溶液之性質

表3為不同條件所調配幾丁聚醣溶液之性質，由表可知，以GAA_(aq)為溶解試劑之幾丁聚醣為酸性溶液，其中WCS溶液之pH較低，且隨幾丁聚醣濃度提高其pH質略為降低，此乃因本研究採用WCS本身即為酸性物質所致。而

CS為鹼性物質，故其CS溶液之pH值隨幾丁聚醣濃度增加而明顯提高。

WCS及CS兩種幾丁聚醣溶液之黏度比較，CS溶液之黏度明顯大於WCS溶液，此乃因WCS為經過降解之較低分子量幾丁聚醣，故其溶液之黏度較低。而隨幾丁聚醣濃度提高，其溶液之黏度增大，此現象對CS溶液尤為明顯。以1% GAA_(aq)為溶解試劑時，幾丁聚醣濃度1%之CS溶液之黏度為15.6 cps，幾丁聚醣濃度提高至3%時其黏度387.6 cps，幾丁聚醣濃度6%時則黏度過高而無法測定。而以2% GAA_(aq)為溶解試劑者，其黏度較採用1% GAA_(aq)為溶劑者降低，顯示提高GAA_(aq)之濃度有助於CS之溶解，然隨幾丁聚醣濃度增加，其溶液之黏度亦有提高之趨勢，在幾丁聚醣濃度6%時其

表3. 不同條件製備幾丁聚醣/GAA水溶液之性質¹

Table 3. Properties of chitosan/GAA aqueous solution prepared with different conditions

Properties	Concentration of chitosan (%)	WCS			CS		
		GAA _(aq)			GAA _(aq)		
		(1%)	(2%)	(3%)	(1%)	(2%)	(3%)
pH	1	2.6	2.4	×	3.8	3.5	×
	2	2.3	2.3	×	4.2	3.7	×
	3	2.2	2.3	×	4.7	3.8	×
	6	2.3	2.2	2.0	—	—	—
Viscosity (cps)	1	2.4	3.1	×	15.6	10.5	×
	2	3.8	4.5	×	60.2	37.3	×
	3	6.0	6.6	×	387.6	162.1	×
	6	27.8	28.3	27.1	—	25400	11150
Surface tension (dyne/cm)	1	41.1	48.2	×	49.2	39.9	×
	2	45.2	46.2	×	39.5	40.1	×
	3	41.1	47.1	×	40.8	39.6	×
	6	48.6	49.8	45.1	—	—	33.3

¹ 「×」未測定，「—」黏度過高，無法測定。

黏度達25400 cps。而提高溶解試劑GAA_(aq)之濃度至3%時則可進一步降低其黏度。綜合上述，幾丁聚醣之性質為影響其溶液之最主要因子，增加幾丁聚醣濃度將使其溶液黏度提高，而提高GAA_(aq)之濃度可降低CS溶液之黏度，然對具備水溶性之WCS溶液則無明顯影響。

另由表3顯示WCS及CS溶液之表面張力在33.3~49.8 dyne/cm，惟不同條件所調配幾丁聚醣溶液之表面張力之間並無明顯之變化規律，然將其與水之表面張力(約72 dyne/cm)比較則較低。此結果顯示溶液中存在之幾丁聚醣分子將破壞水分子之凝聚力，進而降低其溶液之表面張力。

(三) 幾丁聚醣之FTIR分析

圖1為CS、WCS及經GAA_(aq)溶解再乾

燥之R-CS及R-WCS之FTIR光譜圖，由於N-H及O-H之伸縮振動吸收值相近，因此在3000~3600 cm⁻¹附近形成一個寬廣吸收帶。2900 cm⁻¹附近出現幾丁聚醣環上CH₂之不對稱(高波數側)及對稱(低波數側)伸縮振動吸收峰，1420 cm⁻¹則為其彎曲振動吸收峰，R-CS與R-WCS屬於CH₂對稱伸縮振動之吸收峰有向高波數側偏移之現象。CS除1591 cm⁻¹出現幾丁聚醣一級胺基(-NH₂)之吸收峰外，1658 cm⁻¹與1319 cm⁻¹分別出現醯胺基(-NHCO)之C=O及C-N伸縮振動吸收峰，1376 cm⁻¹則出現CH₃之對稱彎曲振動吸收峰，此結果顯示CS中仍存在部分乙醯胺基結構(Kathleen & Paul, 2004; Paulino et al., 2006; Paluszkiwicz et al., 2011; Corazzari et al., 2015)。而在1151-900 cm⁻¹處

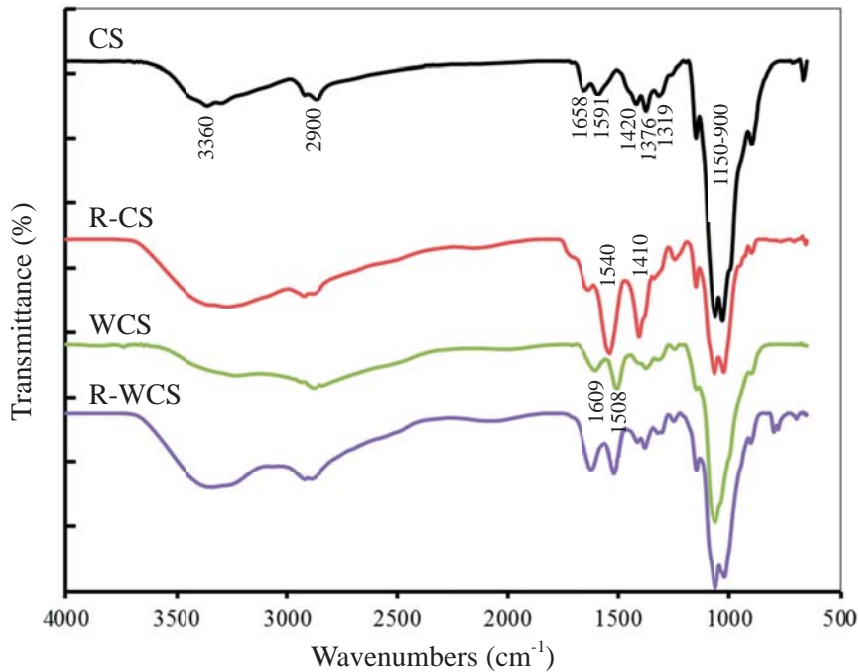


圖1. 幾丁聚醣之FTIR光譜圖。

Fig. 1. FT-IR spectra of chitosan.

明顯之吸收峰則為幾丁聚醣主鏈結構配糖體之C-O及C-O-C之伸縮振動吸收峰 (Xie et al., 2002)。WCS則1658及1591 cm^{-1} 吸收峰消失，並於1609 cm^{-1} 出現醯胺之C=O與一級胺基-NH₂之合併吸收峰，另於1508 cm^{-1} 新增之吸收峰則推測為CS降解時所採用藥劑之特性吸收峰。而經GAA_(aq)溶解後再乾燥之R-WCS與WCS有相似之光譜圖，然R-CS與CS之光譜圖則有明顯之改變，其中1540及1410 cm^{-1} 出現兩個明顯吸收峰，此結果顯示CS以GAA_(aq)酸溶液進行溶解處理將破壞其結構，而WCS為經降解之幾丁聚醣，故GAA_(aq)溶解處理對其進一步之影響較不明顯。

(四) 幾丁聚醣之DSC分析

圖2為CS、WCS、R-CS及R-WCS之DSC熱分析圖，表4為其熱流變化曲線分析所得之相關參數。由圖顯示各試樣在熱掃描過程均出現熱活動之吸熱峰，其中CS呈現一個寬廣吸熱峰，此吸熱峰起始溫度112°C，最高峰Peak溫

度152°C，吸熱量 ΔH 為225 J/g。此溫度範圍與Kittur等人 (2002) 就不同去乙醯度之幾丁聚醣進行DSC分析所得結果相似。而WCS為經過降解之幾丁聚醣，其吸熱現象較CS明顯，顯示其

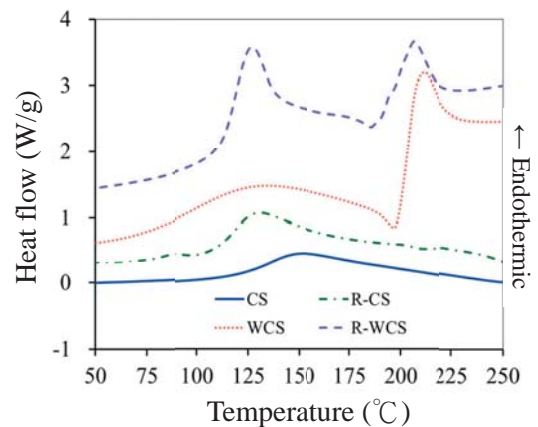


圖2. 幾丁聚醣之DSC熱掃描圖。

Fig. 2. DSC thermal scanning curves of chitosan.

表4. 幾丁聚醣之DSC熱分析參數

Table 4. DSC Thermal analysis parameters of chitosan

Chitosan ¹	Peak I ²				Peak II ²			
	Onset (°C)	Peak (°C)	Peak height (W/g)	Δ H (J/g)	Onset (°C)	Peak (°C)	Peak height (W/g)	Δ H (J/g)
CS	112	152	0.47	225	-	-	-	-
WCS	66	134	0.90	495	198	212	2.62	440
R-CS	104 (80) ³	131 (90) ³	0.77 (0.06) ³	351 (4.7) ³	-	-	-	-
R-WCS	108	127	2.19	709	186	207	2.27	412

¹ R-CS及R-WCS分別為溶解後再乾燥之CS及WCS。

² Onset、Peak、Peak height、Δ H分別為吸熱峰起始溫度、最高峰溫度、吸熱峰高度及吸熱量。

³ 70~100°C出現之吸熱峰。

具備較大之熱活動性；且在DSC熱掃描過程中出現兩個明顯吸熱峰，推測其在降解過程中形成不同分子量大小之組成分，其中低溫側之寬廣吸熱峰為經過降解之較低分子量幾丁聚醣之熱活動，而高溫側之吸收峰則為較高分子量幾丁聚醣之熱活動。

經GAA_(aq) 溶解再乾燥之R-CS及R-WCS之熱流曲線則分別與CS及WCS相似，其中R-CS之吸熱峰較CS明顯，且最高峰溫度向低溫側偏移，其吸熱量 (ΔH) 由225 J/g增加至351 J/g，並在80°C附近另出現一個較小波峰，推測為CS在GAA_(aq) 溶解過程中進一步造成部分分子鏈斷裂，熱活動性提高所致。而R-WCS則低溫側之吸熱峰面積增大，其ΔH由495 J/g增加至709 J/g，高溫側之吸熱峰高度及面積則減少，此結果亦顯示大分子組成減少，而較小分子組成則增加。

圖3則為CS及WCS之第一次DSC熱分析圖及經20°C/min降溫至30°C後再進行第二次熱掃描之熱流變化圖，前述兩種幾丁聚醣在第一次熱掃描時均出現明顯之吸熱現象，然第二次熱掃描過程中此吸熱現象不明顯。推測在慢速冷卻 (Annealing) 過程中使分子鏈重新排列，並形成較規則之排列而提高其結晶性，進而降低

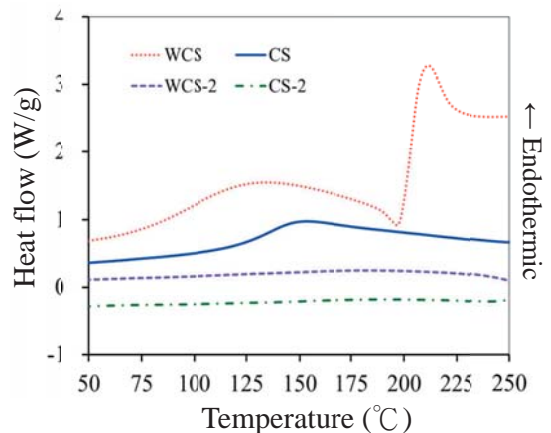


圖3. 幾丁聚醣第一次 (WCS、CS) 及第二次 (WCS-2、CS-2) DSC熱掃描圖。

Fig. 3. First time (WCS, CS) and second time (WCS-2, CS-2) DSC thermal scanning curves of chitosan.

其熱活動性所致 (Frick & Rochman, 2004)。

(五) 幾丁聚醣之TGA分析

Paulino等人 (2006) 曾比較幾丁質及幾丁聚醣之熱性質，其結果指出幾丁質經脫乙酰形成幾丁聚醣後之熱抵抗性降低。Corazzari等人 (2015) 曾利用TGA-FTIR及TGA-GCMS探討

幾丁聚醣之熱降解特性，其結果指出幾丁聚醣之熱裂解包含三個階段，圖4為CS、WCS及R-CS、R-WCS之TGA熱重分析圖，表5為其熱分析所得之相關參數，由圖4 (A) 之TG圖亦可將其熱裂解區分為三階段。其中CS第一階段熱重損失發生在50~100°C之間，此階段重量損失2.8%，主要為吸著水之蒸散；第二階段之重量損失發生在264~325°C，此階段出現急遽之熱重損失，其損失率達42.4%，並在圖4 (B) 形成一個明顯之重量損失速率波峰，此波峰之最高峰溫度297°C，在此溫度之重量損失速率為8.0 %/min，此階段主要為幾丁聚醣主鏈

結構之熱裂解，並形成H₂O、NH₃、CO、CO₂和CH₃COOH等低分子量物質釋出所造成之重量損失 (Corazzari et al. 2015)；第三階段熱重損失發生在325°C以上，此階段重量損失較緩和，其重量損失率為12.2%，此階段主要為碳化結構之脫氫作用所造成之重量損失，加熱至600°C之焦炭率為42.6%。而水溶性WCS之TG曲線明顯向低溫側偏移，其中第一階段之熱重損失達9.4%，此可能因CS在形成WSC之降解處理過程產生低分子量組成分，且其第二階段及第三階段起始熱重損失之溫度分別偏移至195°C及295°C，顯示其熱抵抗性降低。

表5. 幾丁聚醣之TGA熱重分析參數

Table 5. Thermal gravimetric analysis parameters of chitosan

Chitosan ¹	Stage I		Stage II		Stage III		Char yield (600°C) (%)	
	WL ¹ (%)	Onset ¹ (°C)	Peak ¹ (°C)	Max. WL rate (%/min)	WL ¹ (%)	Onset (°C)		WL (%)
CS	2.8	264	297	8.0	42.4	325	12.2	42.6
WCS	9.4	195	201	7.6	34.9	295	21.7	34.0
R-CS	17.3	245	271	4.4	36.5	354	10.7	35.5
R-WCS	10.9	188	200	15.6	42.4	310	12.1	34.6

¹ R-CS及R-WCS分別為溶解後再乾燥之CS及WCS。

² Onset、Peak及WL分別代表起始熱裂解溫度、最快速熱裂解溫度及重量損失率。

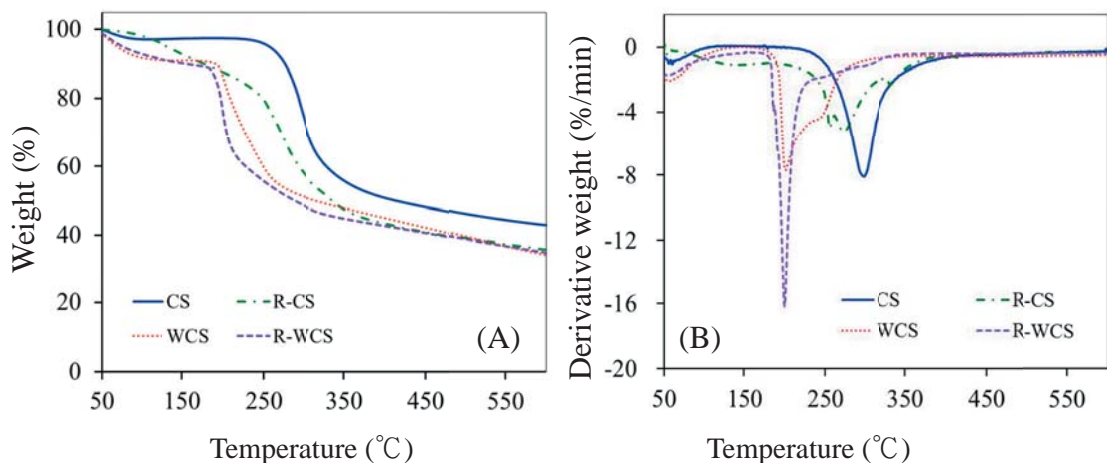


圖4. 幾丁聚醣之TGA熱分析圖；(A) TG，(B) DTG。

Fig. 4. TGA thermal analysis curves of chitosan; (A) TG, (B) DTG.

經GAA_(aq) 溶解再乾燥之R-CS及R-WCS之TG曲線亦向低溫側偏移，顯示幾丁聚醣在GAA_(aq) 酸溶液中部份分子結構發生降解作用，並導致熱抵抗性降低。其中R-CS第一階段之熱重損失量達17.3%，顯示其中含有大量低分子量之降解組成分，另其中所含GAA的分解、氯化亦可能提高此階段之熱重損失。而R-WCS之TG曲線雖亦向低溫側偏移，然與WCS之差異較小，此推測為WCS本身即為經過降解之較低分子量幾丁聚醣，故GAA_(aq) 酸溶液對其結構進一步之影響較小。

四、結論

本研究以CS及WCS兩種幾丁聚醣為原料，探討其溶解特性，並進一步以FTIR、DSC、TGA等分析GAA_(aq) 溶解處理對幾丁聚醣性質之影響。由結果可知，GAA_(aq) 對CS及WCS兩種幾丁聚醣均具備良好的溶解能力，其中WCS可溶於去離子水，並可在DMAc/GAA_(aq) 混合液中發生膨潤現象。幾丁聚醣之GAA_(aq) 溶液之性質主要受幾丁聚醣種類所影響，而增加幾丁聚醣濃度將使其溶液黏度提高，提高GAA_(aq) 濃度則可降低CS溶液之黏度，然對WCS溶液則無明顯影響。FTIR分析顯示CS之分子結構中仍存在部分乙醯胺基，GAA_(aq) 溶解處理對CS結構之破壞較明顯，對WCS之影響則較小。CS在DSC熱熱掃描過程出現一個寬廣之吸熱峰，WCS則於高溫側出現第二吸熱峰，GAA_(aq) 溶解處理將使其吸熱峰較明顯，且最高峰溫度向低溫側偏移。TGA熱分析結果顯示，幾丁聚醣之熱重損失包含三個階段，其中CS之熱安定性大於WCS，而GAA_(aq) 溶解處理將導致其熱安定性降低。

五、參考文獻

吳彰哲、黃瀚寧 (2010) 蝦蟹殼中的寶貝-幾丁質。科學發展月刊 448, 12-19。
林佳妏、張曉婷、吳柏昇、林睿哲 (2001) 幾丁聚醣於生醫材料之應用與特性。化工

48(2), 84-91。

- 陳榮輝 (2001) 幾丁質、幾丁聚醣的生產製造、檢測與應用。科學發展月刊 29(10), 776-787。
- Corazzari, I., Nisticò, R., Turci, F., Faga, M. G., Franzoso, F., Tabasso, S., & Magnacca, G. (2015) Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. *Polymer Degradation and Stability*, 112, 1-9.
- Cota-Arriola, O., Cortez-Rocha, M. O., Burgos-Hernández, A., Ezquerro-Brauer, J. M., & Plascencia-Jatomea, M. (2013) Controlled release matrices and micro/nanoparticles of chitosan with antimicrobial potential: development of new strategies for microbial control in agriculture. *Journal of Science Food Agriculture*, 93, 1525-1536.
- Frick, A., & Rochman, A. (2004) Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). *Polymer Testing*, 23, 413-417.
- Kathleen, V. V., & Paul, K. (2004) Structure analysis and degree of substitution of chitin, chitosan and dibutylchitin by FT-IR spectroscopy and solid state ¹³C NMR. *Carbohydrate Polymers*, 58, 409-416.
- Kittur, F. S., Prashanth, K. V. H., Sankar, K. U., & Tharanathan, R. N. (2002) Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 46, 185-193.
- Ko, M. J., Jo, W.H., Kim, H. C., & Lee, S.C. (1997) Miscibility of chitosans/polyamide 6 blends. *Polymer Journal*, 29, 997-1001.
- Kubota, N., Tatsumoto, N., Sano, T., & Toya, K. (2000) A simple preparation of half

- N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. *Carbohydrate Research*, 324, 268-274.
- Leffler, C. C., & Müller, B.W. (2000) Influence of the acid type on the physical and drug liberation properties of chitosan-gelatin sponges. *International Journal of Pharmaceutics*, 194, 229-237.
- Lin, Y. H., Chou, N. K., Wu, W. J., Hsu, S. H., Whu, S. W., Ho, G. H., Tsai, C. L., Wang S. S., Chu, S. H., & Hsieh, K. H. (2007) Physical properties of water-borne polyurethane blended with chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 2683-2689.
- Paluszkiewicz, C., Stodolak, E., Hasik, M., & Blazewicz, M. (2011) FT-IR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 784-788.
- Paulino, A. T., Simionato, J. I., Garcia, J. C., & Nozaki, J. (2006) Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. *Carbohydrate Polymers*, 64, 98-103.
- Rabea, E. I., Badawy, M. E. T., Stevens, C. V., Smaghe, G., & Steurbaut, W. (2003) Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromolecules*, 4, 1457-1465.
- Rinaudo, M. (2006) Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632.
- Rinaudo, M., Pavlov, G., & Desbrières, J. (1999) Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, 40, 7029-7032.
- Wei, Y. C., Hudson, S. M., Mayer, J. M., & Kaplan, D.L. (1992) The crosslinking of chitosan fibers. *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry*, 30, 2187-2193.
- Welsh, E. R., & Price, R. R. (2003) Chitosan cross-linking with a watersoluble, blocked diisocyanate. 2. Solvates and hydrogels. *Biomacromolecules*, 4, 1357-1361.
- Xie, W., Xu, P., Wang, W., & Liu, Q. (2002) Preparation and antibacterial activity of a water-soluble chitosan derivative. *Carbohydrate Polymers*, 50, 35-40.