

<研究論文(學術)>

크롬유혁(鞣革)의 인공땀액 처리에 의한 물성변화

윤정아 · 최석철 · 이양헌* · 천태일**

부산대학교 의류학과
*동아대학교 의류학과
**동의대학교 의류학과
(1995년 8월 28일 접수)

Changes on Physical Properties of Chrome Leather by Treatment with Artificial Perspiration

Jeong Ah Yoon, Suk Chul Choi, Yang Hun Lee*, Tae Il Chun**

Dept. of Clothing and Textiles, Pusan National Univ., Pusan, Korea
**Dept. of Clothing and Textiles, Dong-A Univ., Pusan, Korea*
***Dept. of Clothing and Textiles, Dong Eui Univ., Pusan, Korea*
(Received August 28, 1995)

Abstract—This study was carried out to examine the influences of fatigue and perspiration on the deterioration of chrome leather for shoes. The samples were treated with acidic and alkaline artificial perspirations and applied cyclic tensile stress, and the elastic recovery from fatigue strain, tensile strength and elongation, stiffness etc. by regions and directions were determined.

The physical properties generally indicate considerable difference by regions and directions due to the thickness, entangling state, and arrangement direction of fiber bundles within the leather.

By the treatment of artificial perspirations, the length, weight, strength, elastic recovery from fatigue of the leather are decreased and the thickness, elongation, and stiffness are increased; and their extents by the alkaline perspiration are higher than those by the acidic one. The elastic recovery from fatigue of samples are decreased with increasing fatigue cycle; and indicate regressive relations against the logarithm of the elapsed time, and the means of regression coefficients are $2.73 > 2.55 > 2.22$ for samples treated by the acidic perspiration, untreated, and treated by the alkaline perspiration, respectively. The tensile strength is decreased and elongation is increased by fatigue, but the changes are diminished likely due to a rearrangement of fiber bundles with increasing fatigue cycle. And the samples become a little flexible immediately after fatigue; but stiffen again with elastic recovery from fatigue strain, consequently for some cases their stiffness after recovery are rather greater than those before fatigue.

1. 서 론

구두용 가죽으로 사용되는 크롬유혁은 보행시 반복되는 신장 및 굴곡 등의 기계적 변형뿐만 아니라 일광, 수분, 땀 등의 작용에 의해 점점 약해지게 되고 결국 파손되게 된다¹⁾. 즉, 구두를 구성하고 있는 가죽의 열화(劣化)는 기계적 피로와 함께

외부환경의 화학적 영향이 동시에 작용하여 발생하게 되는 것이다.

坪倉등²⁾은 착용시험에 의해 인장 및 인열강도는 저하되며, 그 열화의 정도는 가죽의 pH가 낮을수록 크게 나타났고, 구두의 발등부분에 비해 땀이 집중되는 바닥 주변이나 발톱부분이 더 심하게 나타난다고 보고하였다.

白井등³⁾은 착용에 의하여 파손된 볼링화(bowling shoes)를 해체하여 그 가죽의 기계적 성질을 검토한 결과, 인장 강신도가 현저하게 저하되었으며 이것의 화학적인 분석을 통하여 pH NaCl 함유량, 휘발성 질소 함유량 등이 현저하게 증가함을 확인함으로써 가죽의 열화와 땀 사이에는 밀접한 관계가 있다고 하였으며 직접 인공땀액 처리시험을 통하여 이를 확인한 바 있다.

한편, 가죽은 소의 종류와 건강상태, 도살시기 및 처리방법, 그리고 한마리 소에서 나온 것이라 하더라도 부위별로 구성하고 있는 콜라겐 섬유들의 섬유장, 밀도, 엷힘상태 등의 차이에 따라 그 품질과 물성이 달라지게 된다^{4,5)}. 또한 소의 활동시 표피의 움직이는 방향을 따라 가죽 전체에 걸쳐 Fig. 1과 같이 섬유의 일정한 흐름이 있는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 따라서 가죽의 부위와 방향에 따라서 열화의 양상도 달라질 것으로 생각된다.

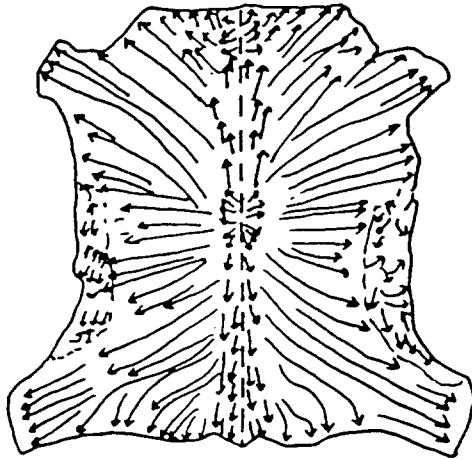


Fig. 1. Direction of fiber bundle in a raw leather.

元吉등⁶⁻⁸⁾은 가죽의 기계적 성질은 부위간에 유의차가 있으며, 인장강도 및 신도는 전체적으로 등선을 기준으로 좌우가 거의 일치한다고 보고하였다. 大野^{9,10)}는 동일한 부위에서 발과 구두의 치수 차이로 인한 구두의 긴장부위를 찾아내어, 보행시 발이 구두에 의해 받는 압력을 각각 측정함으로써

발에 적합한 구두의 설계를 위한 기초자료를 마련한 바 있다.

이상의 선행 연구들을 보면 주로 크롬유혁의 부위별 기계적 성질의 차이, 일정한 pH를 갖는 땀의 영향, 또는 구두에 의해 압력이 가해지는 발의 부위 등에 관한 것들이다. 그러나 인간의 땀은 개인에 따라 pH의 차이가 있으며, 구두를 구성하고 있는 가죽의 열화는 땀의 영향뿐 아니라 반복되는 기계적 외력에 의한 피로현상의 영향을 동시에 받게 되므로, 땀액처리 전후의 피로현상을 중심으로 한 여러 기계적 성질들을 가죽의 부위별, 방향별로 검토해 보는 것이 구두 각 부위에 적합한 가죽의 부위와 방향을 결정하는데 큰 도움이 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 크롬유혁에 대한 산성 및 알칼리성 인공땀액 처리 전후의 반복응력에 대한 탄성회복율, 강연도, 인장특성 등을 가죽의 부위별, 방향별로 검토해 보았다.

2. 실험

2.1 시 료

본 실험에 사용한 시료는 구두 제조에 사용되는 시판 크롬유혁, 즉 소가죽을 크롬 무두질하여 광택처리한 가죽 반장으로 등선길이 2,300mm, 등선에 수직방향의 최단 길이 800mm의 크기를 갖는 것이다. 시료의 방향은 등선에 평행한 방향을 세로(vertical : V), 등선에 직각 방향을 가로(horizontal : H)로 정하였고, 부위는 Fig. 2와 같이 흔히 알려져 있는 shoulder, butt, belly 등의 3부위를 기준으로 shoulder부위를 A, butt부위를 3등분하여 B, C, D, 그리고 belly 부위를 E로 표시하였다. 시료는 각 부위 및 방향별로 10×130mm의 크기로 준비하여 48시간 이상 컨디셔닝한 후 각종 실험에 사용하였다.

2.2 인공땀액 처리

인공땀액은 JIS L 0848의 6.2와 6.3의 방법에 준하여, 다음과 같은 조성으로 산성 및 알칼리성 땀액을 각각 제조하였다.

산성땀액 : 염화나트륨 10g, 젯산 1g, 인산2나트륨 (12수화물) 2.5g에 증류수를 가하여 1,000ml가 되

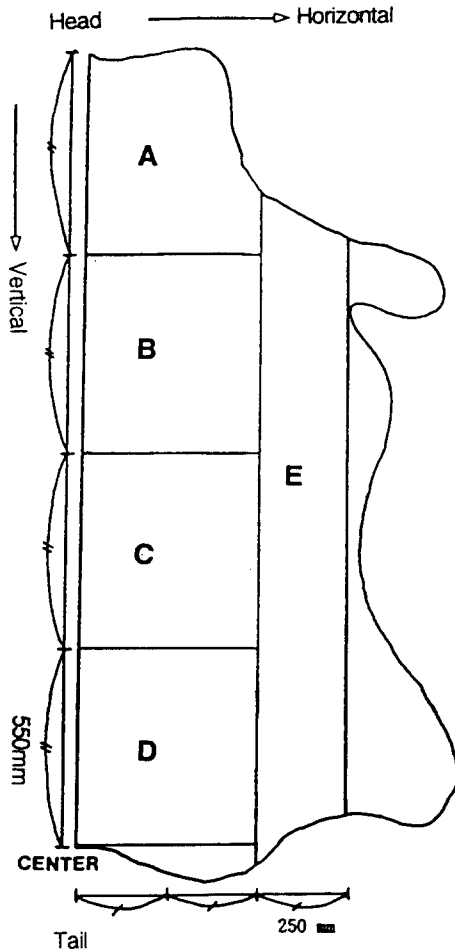


Fig. 2. Regions of specimen.

도록 하였다.(pH 4.5)

알칼리성 땀액 : 염화나트륨 10g, 탄산암모늄 4g, 인산2나트륨(12수화물) 2.5g에 증류수를 가하여 1,000ml가 되도록 하였다.(pH 8.7)

시료에 대한 땀액처리는 白井등³의 방법으로 하였다. 즉, 시료 무게의 10배량의 땀액에 시료를 침지하여 40°C의 열풍 순환식 건조기 속에서 2일간 건조하였으며, 본 실험에서는 땀액처리를 2회 실시하였다.

2.3 피로시험

일반적으로 피로현상은 여러 측면에서 검토될 수 있겠지만, 구두의 경우 실제 착용에 의한 영구변형이 주된 문제라고 할 수 있으므로 본 실험에서는 반복되는 응력에 의한 인장변형에 대한 회복 경향을 검토해 보았다.

피로시험은 일정 속도로 반복적인 인장응력을 가할 수 있도록 Fig. 3과 같은 구조를 갖는 시험기를 제작하여 사용하였다. 시험기의 클램프에 파지거리 100mm로 미처리 및 땀액처리 시료를 각각 파지하고 클램프 사이의 최단거리 80mm, 최장거리 130mm로 조정한 다음 120 cycle/min의 속도로 반복 응력을 각각 1,100, 1,000, 10,000회 가하였다. 이렇게 하여 피로전 100mm의 길이였던 것이 130mm로 변형된 시료를 자연스럽게 방치하여 일정시간(1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180분, 1, 2, 5, 7일) 경과한 후의

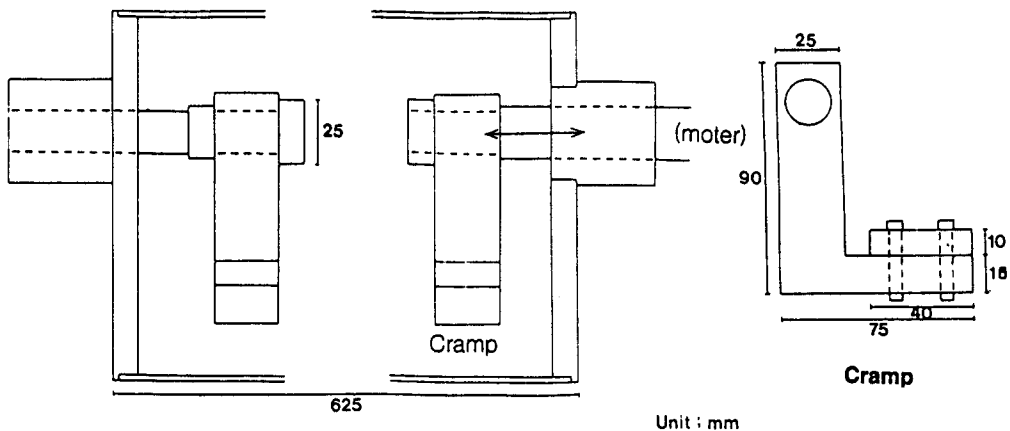


Fig. 3. Schematic diagram of the fatigue tester.

시료길이(L mm)를 측정하여 다음 식에 의하여 피로탄성회복율(FR %)을 산출하였다.

$$R = \frac{130 - L}{130 - 100} \times 100$$

2.4 인장 강신도

인장 강도 및 신도는 일본 Shimadzu제 Autograph S-500을 이용하여 하중-신장 곡선을 작성하여 측정된 다음 구하였다. 이때 클램프에 파지되는 부분의 시료 크기를 10×30mm로 하였으며 full scale을 50kg, crosshead 및 chart speed를 각각 50mm/min로 하였다.

2.5 강연도

강연도는 KS K 0815의 Slide법에 준하여, 시료의 크기를 10×100mm로 하여 피로전, 피로후 1분 및 1주일 경과한 시료들에 대하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인공땀액 처리에 의한 물성변화

3.1.1 원시료의 부위별 방향별 물성

먼저 육안으로 관찰되는 가죽을 구성하고 있는 섬유속의 양상을 대표적인 부위별로 살펴보면 다음과 같다. shoulder부에 해당되는 A부위의 섬유속은 가늘며 섬유속들 사이가 치밀하게 얽혀 있어서 섬유속의 밀도가 높은 반면, butt부를 대표하는 C부위에서는 굵은 섬유속들이 엉성하게 얽혀 있는 사이 사이에 가는 섬유속들이 얽혀들어 가 있고,

belly부에 해당하는 E부위는 전반적으로 섬유속이 가늘며 섬유속들 사이의 간격이 크게 나타나서 일반적으로 알려져 있는 경향¹¹⁾과 같은 것으로 나타났다. 또한 섬유속들의 배열상태도 일반적으로 알려져 있는 Fig. 1과 거의 같은 것으로 보였다.

이와 같은 가죽의 부위에 따른 섬유속의 굵기, 엉킴상태, 배열상태 등의 차이는 당연히 부위별 물성의 차이를 나타내게 되는데, 본 실험의 경우도 원시료의 각종 물성을 나타낸 Table 1과 같이 부위별로 상당한 차이를 나타내었다. 즉, 무게는 섬유속이 가늘면서 엉성하게 얽혀있는 E부위가 가장 작게 나타났고 강도는 섬유속이 치밀하게 얽혀있는 C부위, 특히 섬유속의 배열방향인 세로방향에서 가장 크게 나타났으며, 방향별로 보면 무게가 큰 방향이 강도도 크게 나타났다. 신도는 평균치에서는 큰 차이가 없으나 섬유속 배열상태가 매우 뚜렷한 C부위에서 방향별 차이가 매우 크게 나타나는 특징을 보였으며 각 부위 내에서 방향별로 강도와 신도 사이에는 상관성 없게 나타나서 元吉등¹²⁾의 보고와 일치하였다. 강연도는 섬유속 엉킴이 엉성한 A 및 E부위에서 상대적으로 작은 값을 나타내었으며, 방향별로 비교해 보면 섬유속의 배열방향 쪽이 대체로 작은 값을 나타내었고 배열방향이 일정하지 않은 E부위에서는 양방향의 강연도가 거의 같게 나타났다.

한편 부위별 강도와 신도의 비교를 위한 Fig. 4에서 보면, 비교적 배열상태가 좋고 충진 밀도가 큰 A 및 C부위에서는 신도에 비해 강도가 크고 그 이외의 부위, 특히 C부위에서는 강도에 비해 신도가 큰 경향을 나타내었다.

Table 1. Physical properties of the original sample

Region	Item Direction	Weight (g)			Tensile strength (kg)			Elongation (%)			Stiffness (g · cm)		
		V	H	Ave.	V	H	Ave.	V	H	Ave.	V	H	Ave.
A		1.04	1.02	1.03	18.4	17.9	18.2	60.0	51.0	55.5	17.6	13.9	15.8
B		1.05	1.09	1.07	14.3	19.4	16.9	61.7	56.7	59.2	12.3	15.9	14.1
C		1.11	1.05	1.08	30.6	19.7	25.2	104.3	43.7	74.0	13.5	15.0	14.3
D		1.16	1.28	1.22	19.7	18.8	19.3	69.0	61.0	65.0	14.4	18.4	16.4
E		0.94	0.96	0.95	14.3	15.4	14.9	74.7	51.3	63.0	12.3	12.5	12.4

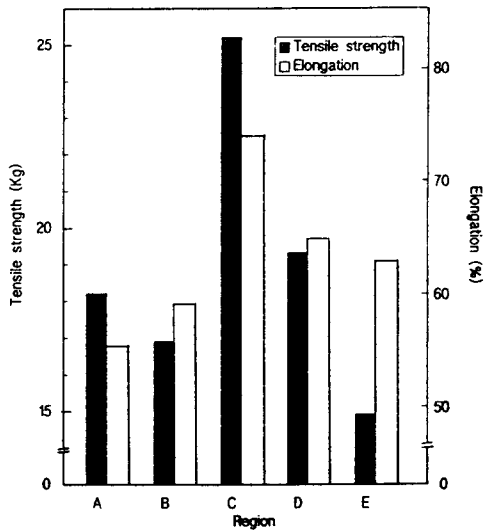


Fig. 4. Tensile strength and elongation of untreated sample.

3. 1. 2 인공땀액 처리후의 강도 및 신도

인공땀액의 가죽에 대한 영향을 알아보기 위해 원시료, 증류수 및 인공땀액 처리 시료를 물성을 측정 한 결과의 평균치를 Table 2에 나타내었다.

전반적으로 보면, 가죽은 증류수 및 땀액 처리에 의한 두께 팽윤과 함께 길이 수축이 발생하였으며, 가죽내의 일부 용해성 물질들이 용출되기 때문으로 추정되는 무게의 감소가 나타남을 알 수 있다. 또한 무게 감소가 주된 원인으로 생각되는 인장강도의 감소와 두께 증가가 주된 원인으로 생각되는 강연도의 증가(산성땀액에서는 감소)현상도 나타났다. 그러나 신도의 경우는 일관성 없는 변화를 보여서 증류수 처리에 의해서는 큰 감소를, 땀액 처리에 의해서는 약간의 증가현상을 나타내었다. 이와 같이 일부 복잡한 변화양상을 보이는 것은, 부위 및 방향별로 차이가 크데도 불구하고 각 부위 및 방향의 값들을 평균한 값으로 나타내었기

때문이라 생각된다.

한편, 땀액처리보다 증류수처리에 의한 변화가 대체로 더 크게 나타남을 알 수 있는데, 이것은 증류수의 경우는 처리후 건조과정에 의해서 수분이 모두 증발되어 버리지만 인공땀액의 경우는 땀액 성분이 가죽내에 남아 있어서 무게 감소가 적어질 뿐만 아니라 이들이 섬유속간에 접착제 역할을 하게 되어서 물성저하를 억제하기 때문이라 생각된다. 또한 알칼리성 땀액보다 산성 땀액에 의한 변화가 작게 나타났는데, 가죽은 산성용액에서는 pH가 낮을수록, 알칼리성 용액에서는 pH가 높을수록 팽윤이 커지고 섬유간의 분리가 촉진되는데^{2,13)}, 본 실험에서는 가죽 자체의 pH가 3.3으로서 산성땀액의 pH 4.5보다 오히려 더 강한 산성을 띠고 있기 때문에 그 영향을 적게 받은 것이라 여겨진다.

3. 2 인공땀액처리에 의한 피로 탄성회복률의 변화

3. 2.1 부위 및 방향별 변화

인공땀액에 의한 피로 탄성회복률의 부위별, 방향별 변화를 알아보기 위해, 원시료 및 인공땀액 처리시료에 각각 100회의 인장응력을 가한 다음 1주일 후의 탄성회복률을 Table 3에 나타내었다.

먼저 양방향 평균치를 부위별로 도시한 Fig.5와 함께 보면, 모든 부위에서 인공땀액에 의해 피로 탄성회복률이 저하하며 그 정도는 알칼리성 땀액의 경우가 더욱 크게 나타나서 전술되었던 인장 강신도의 변화와 동일한 경향임을 알 수 있었다. 원시료의 경우 butt(B,C,D) > belly(E) > shoulder (A)부위의 순서를 나타내면서도 그 차이가 그리 크지 않지만, 땀액처리 후에는 이들간의 차이가 커지며 특히 A부위의 저하가 심해지는 것을 알 수 있다.

Table 2. Change on physical properties by the treatment of artificial perspiration

Treatment	Item	% Thickness	% Length	% Weight	Tensile strength (kg)	Elongation (%)	Stiffness (g · cm)
Untreated		100	110.0	100.0	18.9	63.3	14.6
Distilled water		118	95.8	93.2	16.6	47.8	15.2
Acidic perspiration		114	97.6	97.2	17.3	66.3	13.8
Alkaline perspiration		118	96.0	95.3	16.9	64.3	17.7

Table 3. Elastic recovery after 1 week from fatigue strain by cyclic tensile stress of 100 times

Region	Treatment Direction	Untreated			Acidic perspiration			Alkaline perspiration		
		V	H	Ave.	V	H	Ave.	V	H	Ave.
A		69.4	69.8	69.6	63.4	64.9	64.2	56.4	57.5	57.0
B		75.3	68.6	72.0	68.6	64.1	66.4	64.2	60.2	62.2
C		76.2	69.5	72.9	73.3	69.0	71.2	65.8	61.8	63.8
D		73.4	74.0	73.7	70.1	70.3	70.2	63.4	62.3	62.9
E		67.7	72.6	70.2	65.1	69.9	67.5	60.3	61.1	60.7
Ave.		72.4	70.9	71.5	68.1	67.6	67.9	62.0	60.6	61.3

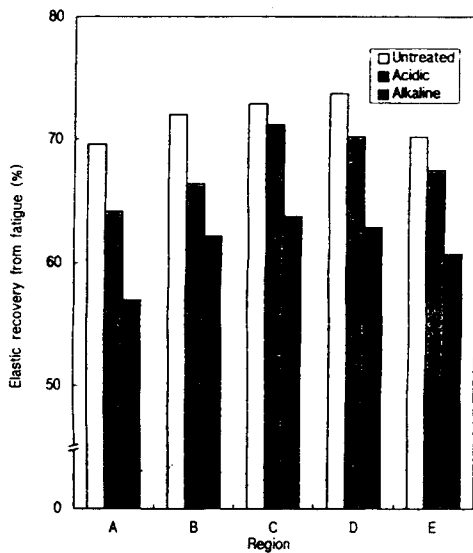


Fig. 5. Elastic Recovery after 1 week from fatigue strain by cyclic tensile stress of 100 times.

방향별로 보면, 양방향 모두 피로 탄성회복률이 감소하며 알칼리성 땀액에 의한 감소가 더 크다는 점은 마찬가지로 나타났다. 부위별로 보면, 섬유속이 가로방향에 가깝게 배열되어 있는 A, E 부위에서는 가로방향이, 섬유속 배열이 세로로 되어 있는 B, C, D 부위에서는 세로방향에 대체로 크게 나타난다는 것을 알 수 있다.

3.2.2 피로정도의 영향 및 회복속도의 변화

3.2.1에서 보았듯이 땀액은 가죽의 피로 탄성회복률에 대해 부위 및 방향별로 큰 차이가 없이 대체로 동일한 영향을 미친다고 볼 수 있으므로,

모든 부위 및 방향의 피로 탄성회복률 평균치를 피로 반복횟수별로 산출한 결과를 회복시간의 대수치와 플롯하고 각각의 회귀직선식을 구하여 Fig. 6-a, b, c에 나타내었다.

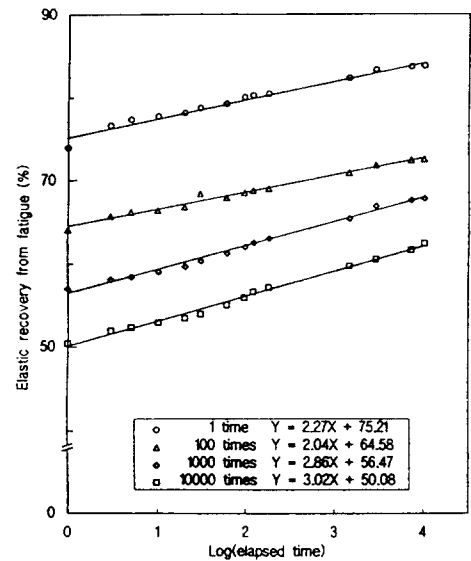


Fig. 6-a. Relationship between elastic recovery from fatigue of untreated sample and logarithm of elapsed time.

전반적으로 보면 피로 반복횟수가 클수록 피로 탄성회복률이 작아짐을 각 그림내에서 알 수 있으며, 동시에 알칼리성땀액 처리시료 > 산성땀액 처리시료의 순으로 피로 탄성회복률의 저하가 나타남을 각 그림간을 비교해 봄으로써 다시 확인할 수 있다.

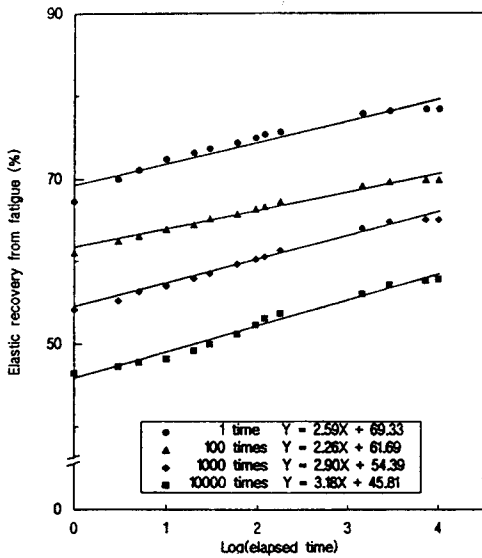


Fig. 6-b. Relationship between elastic recovery from fatigue of sample treated with acidic perspiration and logarithm of elapsed time.

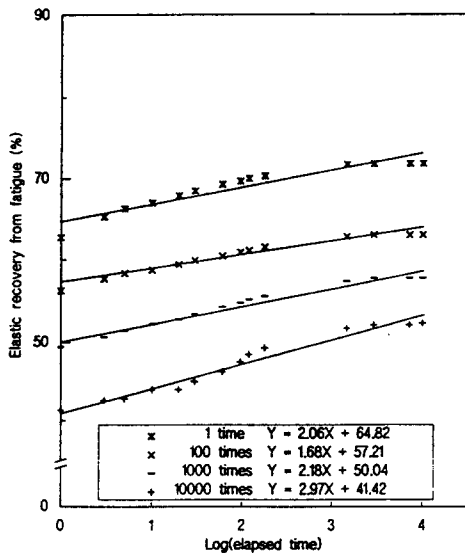


Fig. 6-c. Relationship between elastic recovery from fatigue of sample treated with alkaline perspiration and logarithm of elapsed time.

피로후의 회복속도에 대한 땀액의 영향을 살펴 보기 위해서 각 그림별로 회귀계수의 평균을 산출해 본 결과, 산성땀액 처리시료(2.73) > 미처리시료(2.

55) > 알칼리성땀액 처리시료(2.22)의 순으로 나타나서 전반적인 탄성회복률 자체의 순서와 다른 양상을 보였다.

3.3 인공땀액과 피로에 의한 물성의 변화

3.3.1 인장 강도 및 신도

Table 4는 피로 반복횟수별 인장강도 및 신도의 평균치를 나타낸 것이다.

인장강도를 보면, 전반적으로 피로전의 강도에 비해 피로후의 강도가 감소하는 경향을 보이지만, 미처리 및 산성땀액처리 시료의 경우는 피로 반복횟수의 증가에도 불구하고 그 변화가 매우 적은 반면, 땀액처리에 의해서 강도가 가장 많이 감소 하였던 알칼리성땀액 처리시료의 경우는 피로 반복횟수의 증가와 함께 강도가 점차 증가하여 결국 피로전의 강도와 산성땀액 처리시료의 강도보다도 오히려 커지는 현상을 보였다. 신도는 피로에 의하여 그 값이 전반적으로 증가하며, 뚜렷하지는 않지만 피로 반복횟수가 증가할수록 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이상과 같이 피로 반복횟수의 증가에 따라 강도가 증가하고 신도가 감소하는 것은 반복되는 인장응력에 의해 인장방향으로의 섬유속 배열이 진행되었기 때문이라 생각된다.

3.3.2 강연도

피로 반복횟수 증가에 따른 강연도의 변화는 일정한 경향을 나타내지 않았다. 따라서 Table 5 에는 각 피로횟수별로 피로 1분후 및 1주일후의 강연도를 측정하여 평균한 값을 나타내었다. 전체 적으로 피로 1분후에는 강연도가 약간 감소하여 피로에 의해 부드러워지지만 1주일 후에는 상당히 증가하여 미처리나 산성땀액 처리시료의 경우는 피로전 보다도 오히려 커지는 특이한 양상을 나타내었다.

4. 결 론

구두제작에 주로 이용되는 가죽의 착용에 의한 열화에 미치는 가죽자체의 피로와 땀의 영향을 검토하기 위하여, 시판 크롬유혁에 산성 및 알칼리성 땀액처리 및 반복 인장응력을 가하여, 부위 및

Table 4. Mean of tensile strength and elongation after fatigue

Items Fatigue cycle	Tensile strength (kg)				Elongation (%)			
	1	100	1,000	10,000	1	100	1,000	10,000
Untreated	16.3	16.7	16.6	16.6	76.7	80.0	73.3	70.0
Acidic perspiration	15.7	15.8	15.0	15.8	86.7	80.0	80.0	76.7
Alkaline perspiration	16.6	17.3	17.5	17.9	80.0	76.7	73.3	73.3

Table 5. Mean of stiffness after fatigue

Treatment Elapsed time	Untreated			Acidic perspiration			Alkaline perspiration		
	Before fatigue	1 min	1 week	Before fatigue	1 min	1 week	Before fatigue	1 min	1 week
Mean of stiffness (g · cm)	14.6	14.2	17.6	13.8	13.5	15.0	17.7	15.2	17.1

방향별로 피로탄성회복률, 강신도, 강연도 등의 물성을 중심으로 검토하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가죽의 물성은 대체로 섬유속의 굵기, 영킴 상태, 배열방향 등의 영향으로 부위별, 방향별로 차이를 나타내었다.

2) 인공땀액 처리에 의하여 가죽의 길이 수축, 두께 증가, 무게 감소와 함께, 강도 및 피로 탄성회복률의 감소, 신도 및 강연도의 증가가 초래되었으며, 그 정도는 알칼리성 땀액처리가 산성 땀액처리보다 크게 나타났다.

3) 가죽의 피로 탄성회복률은 피로 반복횟수가 클수록 감소하였으며, 피로후 회복시간의 대수치에 대하여 회귀관계를 나타내었으며 그 회귀계수의 평균치는 산성땀액 처리시료(2.73) > 미처리시료(2.55) > 알칼리성땀액 처리시료(2.22)의 순이었다.

4) 가죽의 피로후 인장강도는 감소하고 신도는 증가하지만, 피로 반복횟수가 증가할수록 섬유속의 재배열에 의한 강도의 증가, 신도의 감소가 나타났다.

5) 가죽은 피로에 의해 일단 부드러워지지만,

피로가 회복되면서 강연도가 증가하여 피로 전보다 오히려 커지는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 日本皮革技術協會, “皮革科學”, p. 13-7.
2. 坪倉浩一, 久保善信, 久保知義, 皮革化學, 20, 109(1974).
3. 白井邦郎, 諸橋悠紀治, 岡村 浩, 皮革化學, 16, 44(1970).
4. 韓桓洙, “製革技術”, p. 21, 正賢社(1988).
5. 大木喜九壽, 原料皮, 皮革技術, 1, 71(1956).
6. 元吉治雄, 岡村 浩, 皮革化學, 19, 233(1973).
7. 元吉治雄, 岡村 浩, 皮革化學, 17, 82(1971).
8. 元吉治雄, 岡村 浩, 皮革化學, 17, 144(1971).
9. 大野 靜枝, 家政學雜誌, 30, 720(1979).
10. 大野 靜枝, 家政學雜誌, 30, 726(1979).
11. 日本皮革技術協會, “皮革科學”, p. 2-7.
12. 元吉治雄, 岡村 浩, 皮革化學, 20, 14(1974).
13. 韓桓洙, “製革技術”, p. 96, 政賢社(1988).