

〈研究論文(學術)〉

“이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음”

모/폴리에틸렌테레프탈레이트 복합막의 제조와 염색성

김공주 · 신혜경 · 박미라 · 김경희 · 전재홍*

전북대학교 섬유공학과 · (주) BYC*

(1997년 2월 5일 접수)

Preparation of Wool/Poly(ethylene terephthalate) Composite Membrane and It's Dyeabilities

Kim Gong-Ju, Shin Hye Kyong, Park Mi-Ra, Kim Kyong-Hi
and Jeon Jae-Hong*

Dept. of Textile Eng., Chonbuk National Univ. · BYC Ltd.*

(Received February 5, 1997)

Abstract—Composite membranes having different mixing ratio of Wool(SCMK) and poly(ethylene terephthalate)(PET) were prepared by dissolving wool/PET in hexafluoro-2-propanol(HFIP), casting the obtained solution on a glass plate and evaporation the solvent in the presence and absence of an electric field. The internal structure of the prepared membrane was investigated using polarise microscope dyeing and dye permeation method. In the composite membrane prepared under electric field, both components were micro mixing, while in the membranes prepared under nonelectric field, the two components formed a random sea/island structure according to different mixing ratio. Such characteristic membrane structure was influenced the permeation behavior of C.I. Acid Red 118 through the membranes from an aqueous solution

1. 서 언

Polymer alloy의 간편한 조제법으로서 2종의 고분자를 양자의 공통용매에 용해하여 cast하는 방법이 있으나 두 고분자가 상용성이 없는 경우에는 micro상분리의 역제가 곤란하며 또 이 방법만으로는 polymer의 배향성 억제도 할 수 없다. 그러나 서로 혼합되지 않는 2상의 계면을 정전장내에 놓으면 그 계면의 법선 방향에 작용하는 Maxwell의 비틀림을 이용한 기술, 예를 들면 aerosol¹⁾, 합성섬유의 건식

방사²⁾ 등의 기-액계면에 대한 것, 혹은 분산계^{3,4)}나 gelatine-alcohol습식 방사계^{4,5)}에 있어서 액-액계면에 정전장의 적용을 응용하면 cast법에 의한 polymer alloy 조제에 대한 새로운 전개가 되리라고 생각한다.

본 연구에서는 고분자 두성분의 상용성이 없는 polyethyleneterephthalate(PET) 섬유와 양모를 선택하고 이 두 고분자의 공통용매인 hexafluoro-2-propanol(HFIP)에 용해하여 cast법에 의해 polymer alloy복합막(이하 Wool/PET 복합막이라함)을 조제

하여 얻어진 막의 내부구조 및 용질투과성에 대해 연구하고자 한다. 다만 양모는 구조상 공동용매인 HFIP에 용해하지 않기 때문에 양모를 S-carboxy-methyl화 keratin(SCMK)화 하여 양모의 3차원 구조의 제거 및 cuticle을 제거하여 사용하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

- 1) 양모 ; 사용한 양모는 메리노종 및 링컨종으로서 아세톤 및 에틸알코올로 각각 12시간 불순물을 soxhlet 추출한 것을 수세하여 풍건 후 시료로서 사용하였다.
- 2) PET ; 사용한 PET는 삼양사제 PET를 에틸알코올로 12시간 불순물을 soxhlet 추출한 것을 수세하여 풍건후 시료로서 사용하였다.
- 3) 염료 ; C.I. Acid Red 118(Red 118) 시판품을 물-에탄올 혼합액으로 재결정하여 사용하였다.
- 4) 약품 ; urea, mercaptoethanol, KOH, HCl, monoiodoacetic acid, hexafluoro-2-propanol (HFIP) 등은 시중의 1급시약을 사용하였다.
- 5) 투석막 ; Union Carbide사 제품을 아세트산, 에탄올 및 증류수로 수세하여 사용하였다.

2.2 S-carboxy methyl화 keratin(SCMK)의 제조⁶⁾

양모의 시스틴 가교결합의 존재는 양모로 하여금 3차원적 구조를 이루게 함으로 수소결합을 절단할 수 있는 일반용매에도 녹지 않는 성질을 가지고 있다⁷⁾. 따라서 PET와 양모의 공동용매인 HFIP에 녹이기 위하여 양모의 불용성 성분인 cuticle과 3차원적 구조를 제거하고자 O'Donnel의 방법⁸⁾에 준하여 환원제로서 2-mercaptoethanol을 사용, 8M 요소수용액(pH 10.3) 중에서 양모케라틴을 환원가용화한 후 ICH_2COOH 에 의한 케라틴의 S-carboxy methyl화 반응법을 이용하여 제조하였다. SCMK는 저유황 함유 케라틴으로부터의 유도체(SCMKA)와 고유황 함유 케라틴으로부터의 유도체(SCMKB)가 포함되어 있다.

2.3 막의 조제⁹⁾

제조된 SCMK와 정제된 PET의 두 고분자의 합계가 0.20g이 되도록 혼합비를 10 : 0, 8 : 2, 5 : 5, 2 : 8, 0 : 10로 하여 HFIP 5ml에 용해하여 5-6hr magnetic stirrer로 교반하여 균일 혼합 용액을 조제하여 이것을 cast액으로 하였다.

제작장치는 수평대 상에 동판을 놓고 그 위에 다시 유리판을 고정하였다. 동판의 한쪽 끝에 연결된 선을 최고출력 20KV의 가변교류변압기에 접속한다. 정류기에서의 다른 선은 수평대 위에 띄운다. 이때 유리판 상에 만들어진 막의 변적은 두께에 비해 훨씬 크기 때문에 전위구배는 막의 두께 방향으로 일어난다. 이장치를 18°C로 온도가 조절되어있는 incubator내에 고정하였다. 유리판위에 1.5ml의 cast액을 cast하여 약 30cm에 펼친 후 8KV의 전장을 만들어 incubator의 판을 작동시켜 HFIP를 강제 제거하였다. 얻어진 막은 유리판을 수중에 넣어 막을 떼어낸다. 이것과는 별도로 전장을 형성하지 않은 상태에서 같은 방법으로 막을 만들었다. 얻어진 복합막은 이후의 측정에서 구조변화를 주지 않도록 하기 위하여 유리판에 붙여 끓는 물속에서 30분간 처리하여 감압 건조한 후 deccicator내에 보관하였다.

2.4 투과성

Wool/PET 복합막에 대한 수용액에서의 Red 118의 투과속도는 2실형 투과장치¹⁰⁾를 써서 막을 미리 물속에서 12시간 팽윤시킨후 투과셀에 고정시키고 한쪽(A실)에는 염료의 무한용액을, 다른쪽(B실)에는 완충용액만을 넣고 소정온도의 항온조에 장치한 다음 일정 시간마다 B실의 용액 일부를 채취하여 농도를 가시광분광광도계로 측정하여 미리 구해놓은 검량선으로부터 막을 투과해 들어오는 염료량을 구하여 투과성을 측정하였다. 막의 두께는 투과실험이 끝난 다음 팽윤상태에서 마이크로미터로 측정하였다.

2.5 적외분광분석

적외분광분석은 시료를 필름상으로하여 Shimadzu제 FT-IR 8,000(日本) 적외선 분광광도계를

사용하여 분석하였다.

2.6 가시광분광분석

가시광분광분석은 Shimadzu제 UV 240(日本) 가시광분광광도계를 사용하여 염료의 최대흡수파장에서 측정하였다.

2.7 편광현미경 분석

Wool/PET 복합막의 혼합상태를 분석하고자 여러 비율로 혼합된 이 복합막을 Red 118로 염색하여 Nikon FX-35A가 부착된 Nikon Optiphot-49 편광현미경을 써서 40배율로 측정하였다. 여기에서 염색된 부분은 양모로, 염색되지 않은 부분은 PET로 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SCMK의 확인

아무런 화학처리를 하지 않은 양모는 W-CH₂-S-S-CH₂-W로 나타낼 수 있고 SCMK는 양모의 microfib-

ril 성분으로 약 50%의 α -helix 구조를 갖는 단백질이다. 따라서 SCMK막의 적외흡수대의 해석은 양모가 나타내는 흡수대의 해석과 같다¹¹⁾.

Fig. 1은 정제한 양모섬유의 IR spectrum이다. 이 IR spectrum에서 3400cm⁻¹ 부근의 흡수는 수소결합을 하고 있는 OH(수산기)에 기인한 흡수대로 보이며, 2900cm⁻¹의 흡수는 aliphatic CH의 신축진동에 기인한 흡수대로 보인다. 또한 1650cm⁻¹ 및 1540cm⁻¹ 부근에 각각 아미드 I (C=O 신축진동), 아미드 II (NH면내 변각진동) 흡수대가 나타나 있다. 또한 양모의 특성피크로서 1445cm⁻¹, 1370cm⁻¹의 흡수는 CH변각진동에 의한 것이며 1231cm⁻¹의 흡수는 아미드 III 흡수대(CN신축, NH변각진동)이다. 1176cm⁻¹ 및 1077cm⁻¹의 흡수는 시스틴 산화물에 의한 흡수이다¹²⁾.

Fig. 2는 SCMK막의 FT-IR spectrum을 나타내었다. 위에서 말한 바와 같이 SCMK의 해석은 양모가 나타내는 흡수대의 해석과 같으며 흡수대들이 양모 섬유에 비하여 폭이 좁고 뚜렷이 나타나 있다. 3288cm⁻¹, 3074cm⁻¹의 흡수는 각각 아미드 A 및 아미드 B의 NH신축에 기본을 둔 진동에 의한 것이고 1643cm⁻¹

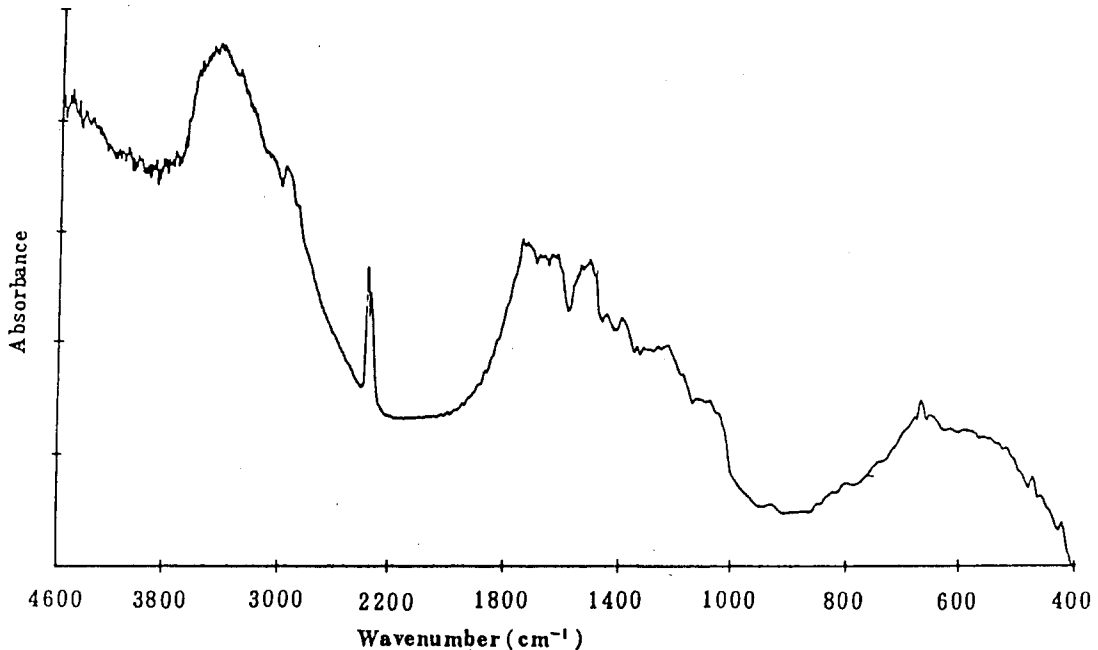


Fig. 1 FT-IR spectrum of Wool fiber.

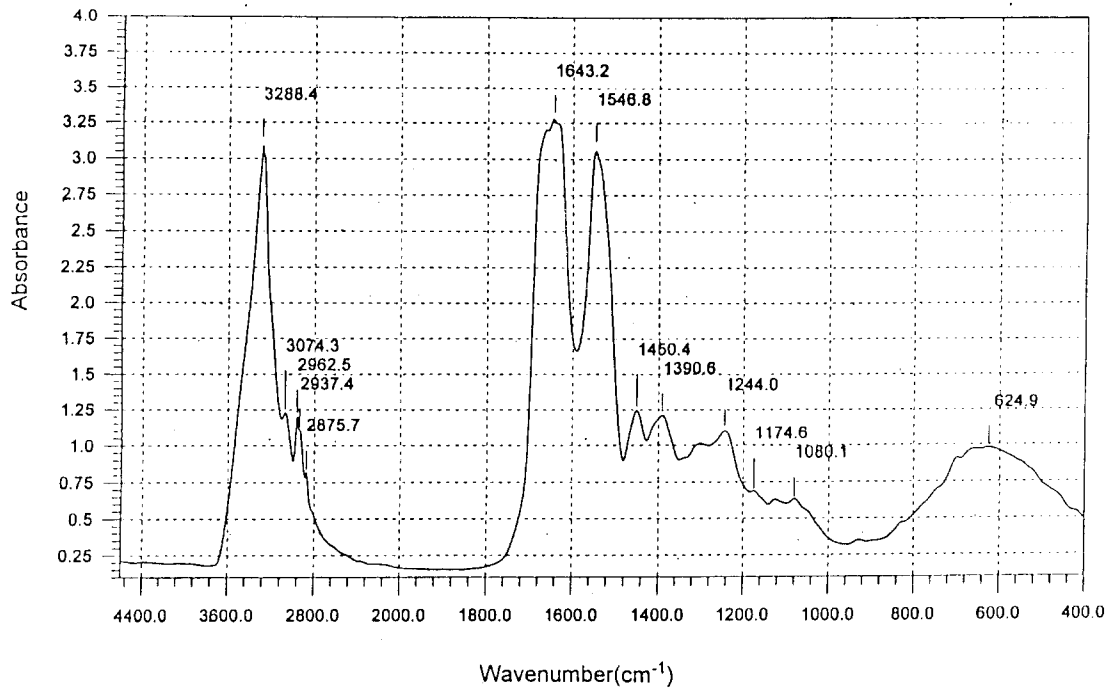


Fig. 2 FT-IR spectrum of SCMK membrane.

과 1546cm^{-1} 의 흡수는 각각 아마이드 I ($\text{C}=\text{O}$ 신축 진동) 및 아마이드 II 흡수대(NH면내 변각진동)이며 1244cm^{-1} 의 흡수는 아마이드 III 흡수대(CN신축, NH변 각진동)에, 624cm^{-1} 의 폭넓은 흡수대는 아마이드 V에 해당되고 2964cm^{-1} 의 흡수는 CH신축진동에, 1450cm^{-1} 및 1390cm^{-1} 의 흡수는 CH변각진동에 해당되며 1174cm^{-1} 및 1080cm^{-1} 은 시스틴의 산화물에 의한 흡수이다. 이들의 흡수대중 아마이드 I에 주목하면 흡수는 1700cm^{-1} 부근에는 없고 1643cm^{-1} 에만 출현 하고 있다. 그런데 1700cm^{-1} 부근의 흡수는 표피층의 정보이고 1630cm^{-1} 부근의 흡수는 내부층의 정보로 보고되고 있다⁶⁾. 따라서 1700cm^{-1} 의 흡수가 없는 것은 SCMK에는 큐티클성분이 포함되어 있지 않음을 의미하며 시스틴이 과염되어 있는 양모성분으로 해석할 수 있다. 따라서 SCMK를 Wool로 간주하여 고찰하겠다.

3.2 PET/Wool 복합막의 확인

PET의 화학구조는 일반적으로 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$ 가 나타낼 수 있는데 Fig. 3의 PET 필름의 spectrum을

보면 1716cm^{-1} 과 1101cm^{-1} 의 근처에서 $\text{C}=\text{O}$ 의 흡수피크가 있고 1245cm^{-1} 근처에서 C-O흡수피크가 나타나고 1577cm^{-1} 과 1409cm^{-1} 근처에서 $\text{C}=\text{C}$ 피크가 있으며 1340cm^{-1} 근처에 CH_2 피크가 있다. 또한 729cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{C}$ 흡수피크가 있는 것으로 보아 이 필름은 PET임을 확인할 수가 있었다¹³⁾.

Fig. 4는 PET/Wool(8:2)복합막의 spectrum이다. 여기에서 1716cm^{-1} 과 1101cm^{-1} 의 $\text{C}=\text{O}$ 흡수피크, 1245cm^{-1} 의 C-O흡수피크 그리고 729cm^{-1} 의 $\text{C}=\text{C}$ 흡수피크가 감소한대신 양모의 microfibril성분인 SCMK의 아마이드 I ($\text{C}=\text{O}$ 신축진동) 및 아마이드 II 흡수대(NH면내 변각진동)가 1643cm^{-1} 과 1546cm^{-1} 에서 성장하고 있으며 1244cm^{-1} 의 아마이드 III 흡수대(CN신축, NH변각)는 1245cm^{-1} 의 PET의 C-O흡수 피크와 합쳐져서 잘 나타나지 않고 있으며 624cm^{-1} 의 아마이드 V의 흡수피크도 성장하고 있다. 따라서 PET의 주성분에 SCMK가 약간 혼합된 복합막임을 알 수 있었다.

Fig. 5는 PET/Wool(5:5)복합막이다 여기에서는 Fig. 4의 PET/Wool(8:2)복합막보다 PET의 성분

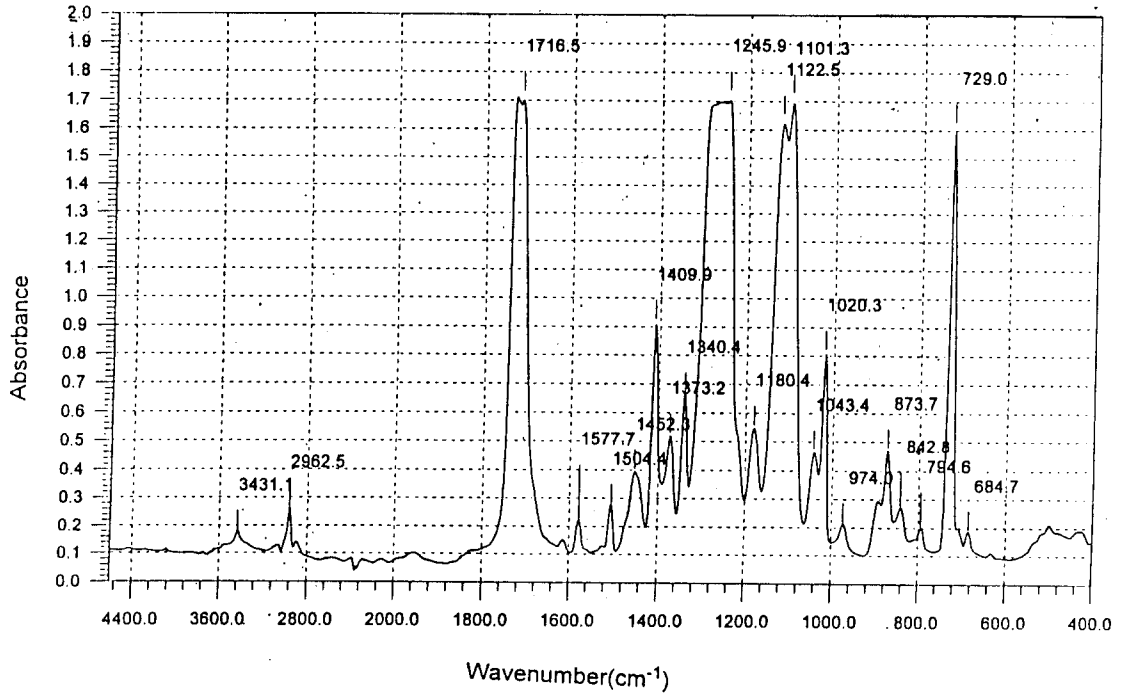


Fig. 3 FT-IR spectrum of PET membrane.

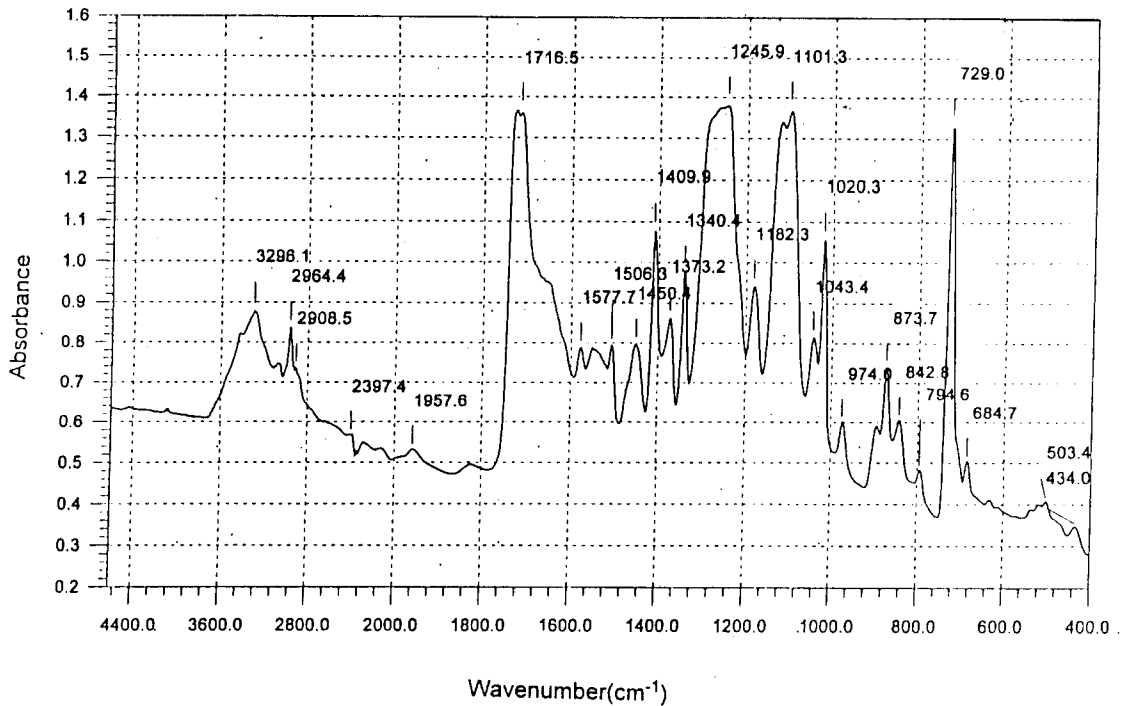


Fig. 4 FT-IR spectrum of PET/Wool(8:2) composite.

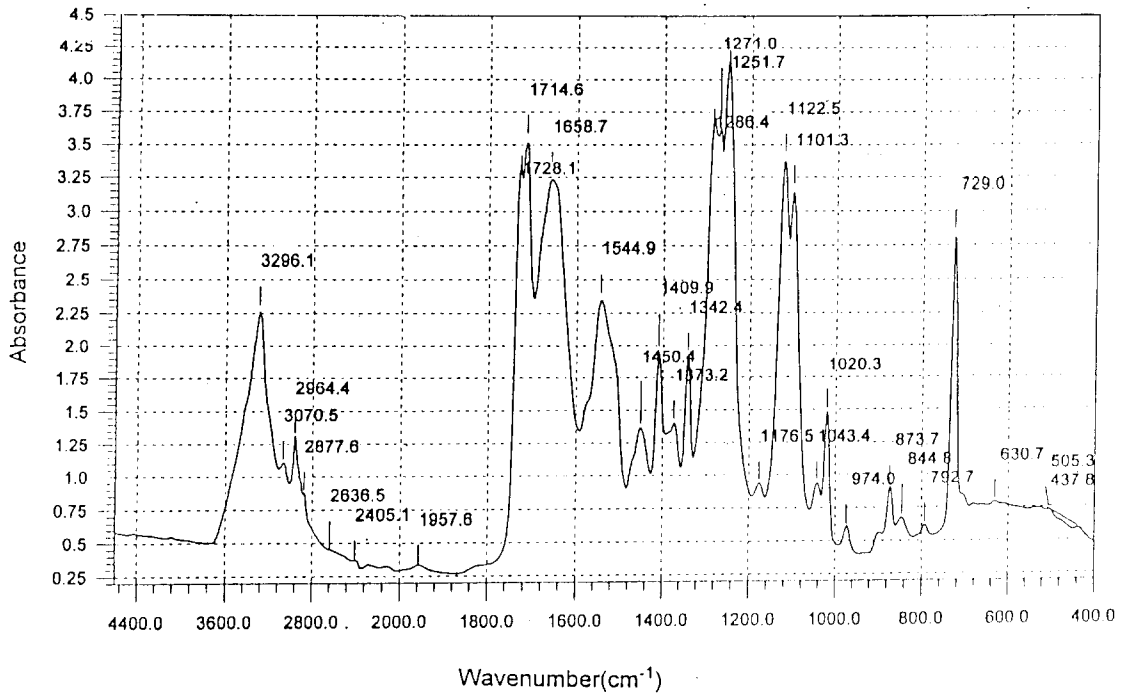


Fig. 5 FT-IR spectrum of PET/Wool(5 : 5) composite.

에서 나타난 1714cm⁻¹, 1409cm⁻¹, 1101cm⁻¹ 및 729 cm⁻¹의 흡수피크의 감소한 대신 SCMK 성분인 1643 cm⁻¹, 1546cm⁻¹, 1244cm⁻¹ 및 624cm⁻¹가 크게 성장된 흡수피크를 나타내어 양모의 microfibril 성분인 SCMK의 혼합의 증가를 나타내고 있다.

Fig. 6은 PET/Wool(2 : 8)복합막의 spectrum이다. 이 복합막에서는 SCMK에서만 나타나는 3292cm⁻¹와 3068cm⁻¹의 아미드A 및 아미드B의 흡수가 나타났으며 1652cm⁻¹, 1542cm⁻¹ 및 1261cm⁻¹의 흡수피크가 있으며 PET성분인 1720cm⁻¹, 1409cm⁻¹, 1101cm⁻¹ 및 727cm⁻¹의 흡수피크가 PET/Wool(5 : 5)의 경우보다 감소하여 확실하지 않으나 Wool의 혼합율이 PET보다 많음을 나타내고 있다.

3.3 Wool/PET 복합막의 투과성

Wool/PET복합막의 특성을 알아보기 위하여 산성염료인 C.I. Acid Red 118을 사용하여 투과속도가 정상상태에 도달한 후 시간에 따른 염료투과량의 기울기로부터 다음식으로 투과계수 P를 나타낸다¹⁴⁾.

$$Q = P \cdot A \cdot C \cdot t / \ell$$

Q : 염료의 투과량

A : 막의 표면적

C : 염료의 초기농도

t : 시간

ℓ : 막의 두께(여기서 사용된 막의 두께는 15 ± μm이다)

앞에서 언급한 것처럼 상용성이 없는 두 고분자를 공통용매에 용해하여 cast 하는 경우 micro상분리의 역제가 곤란하며 또 이방법으로는 polymer의 배향 성제어도 얻을 수 없다. 그러나 상용성이 없는 2종 성분의 혼합비를 바꿈으로서 막내배향성의 제어(막면에 대한 평행방향에서 수직방향까지)가 가능하다¹⁵⁾. 여기서 PET와 Wool은 본래 상용성이 없으나 용액 cast 하였을 때 전장아래서는 용매증발중에 두성분 계면에는 Wool부가 PET부에 침입하고자 하는 Maxwell의 힘이 작용하여 두 성분의 완전한 상분리가 방해를 받아 두성분 계면에는 두성분이 혼합된 영

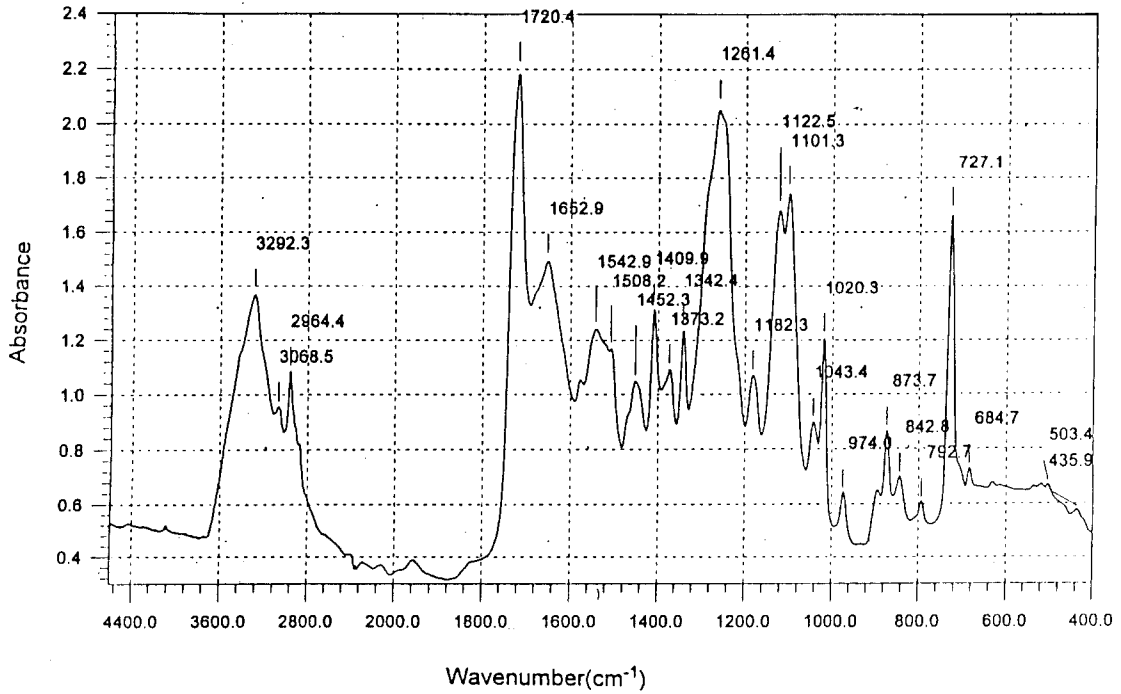


Fig. 6 FT-IR spectrum of PET/Wool(2 : 8) composite.

역이 형성될 것이며 이와 같은 영역에서는 명확하게 결정성은 저하한다는 보고가 있다.

Fig. 7은 Wool/PET(5 : 5)복합막(보통방법)에 대한 Red 118의 수용액에서 투과 온도에 따른 투과곡선을 나타내었다. Time-lag는 거의 관찰되지 않았다. 여기에서 투과곡선의 직선부분의 기울기에서 투과계수 P를 구할 수 있다. Fig. 7에서 본바와 같이 투과온도가 높아질수록 투과계수가 증가하였는데 이는 높은 온도에서 염료의 운동성이 커지고 막의 팽윤이 증가하기 때문으로 보인다.

Fig. 8은 Wool/PET(5 : 5)복합막(전장방법)에 대한 Red 118의 수용액에서 투과 온도에 따른 투과곡선을 나타내었다. Fig. 7의 보통방법으로 만들어진 복합막과 같이 온도의 증가에 따라 투과량은 증가하였으나 전장에서 만들어진 PET/Wool(5 : 5) 복합막의 투과량은 약간 증가하였다. 이와 같은 현상은 앞에서 언급한 바와 같이 전장아래서 만들어진 혼합막은 계면에서 두성분이 혼합되어 결정성이 감소하기 때문에 염료의 투과량이 증가한다고 생각한다.

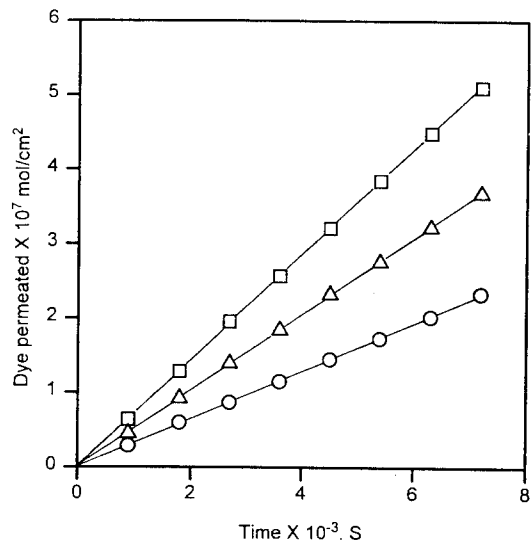


Fig. 7 Typical permeation curves at 60(○), 70(△) and 80°C (□) (diffusant, Red 118 ; membrane, Wool/PET=5/5 composite membrane prepared by usual method.

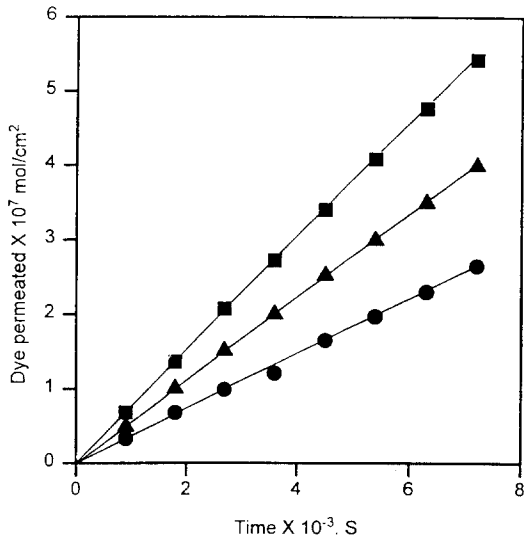


Fig. 8 Typical permeation curves at 60(●), 70(▲) and 80°C(■) (diffusant, Red 118 ; membrane, Wool/PET=5/5 composite membrane prepared by electric field method.

Fig. 9는 투과계수 P를 산출하여 얻어진 결과를 성분혼합비 Wool/PET에 대하여 plot하였다. 전장아래서 만들어진 막과 비전장에서 만들어진 막에서 P의 Wool/PET비에 의한 변화는 크게 다르다. Fig. 9에 나타낸 바와 같이 어떤 방법으로 제막된 경우에도 P값은 Wool/PET=5/5부근에서 크게 변화하고 있다. Hori등⁹⁾은 상용성이 없는 두고분자의 공동용매에 의해 용해하여 만든 복합막은 혼합비율이 많은 성분은 <海>가 되고 적은 성분은 <島>가 되며 혼합비 5 : 5부근에서 <海/島>구조가 반전하기 때문이라고 보고하였다. 여기에서 Red 118가 PET부에는 전혀 투과하지 않고 Wool부만을 통과한다면 Wool/PET=4.5/5.5 - 0/10에는 P값은 거의 0에 가까워질 것이다. PET만으로 된 막에서는 P=0이나 Wool/PET=4.5/5.5 - 2/8의 범위에서는 P=0이 되지 않고 Red 118이 약간 투과한 것은 Wool, PET 두성분이 혼합함으로써 일어나는 micro혼합영역을 통과하기 때문이라고 추리하며 이 현상은 Nylon/PET 복합막의 투과현상과 일치한다⁹⁾. Wool/PET=5/5 혼합점을 기점으로 비전장상태에서 만들어진 막의 경우 P값은

Wool/PET 혼합비에 대해서 역S자 형으로 저하하고 있다. 복합막내에서 Wool부가 연속적이고 또 방향성을 갖지 않고 random 혼합되어 결정화도, 배향성이 같다면 P값은 Wool/PET비와 더불어 직선적으로 저하할 것이다. 그러나 Wool/PET비가 10/0에서 5/5까지는 P값은 그 예상직선보다 약간 증가하고 있다. 이 사실은 전술한 바와 같이 Wool과 PET의 두 성분이 경계면에서 micro적으로 혼합되기 때문에 일어난다면 이 영역의 Red 118에 대한 accessibility도 커지고 또 평형흡착량에도 비슷한 결과가 얻어질 것이다.

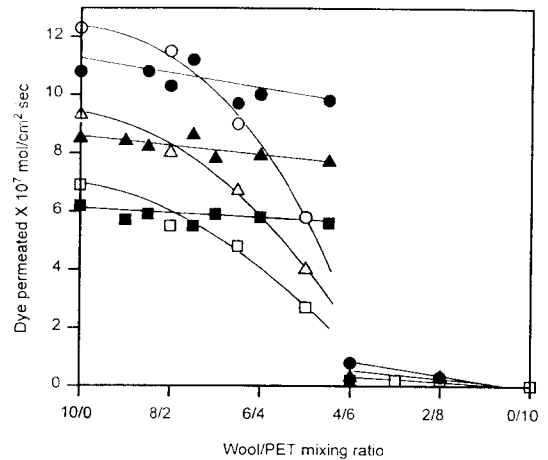


Fig. 9 Change of permeability of Red 118 through Wool/PET composite membrane with Wool/PET mixing ratio at 60(● ○), 70(▲ △) and 80°C (■ □) ○ △ □ : membranes prepared by usual method. ● ▲ ■ : membranes prepared by electric field method.

이 사실을 확실하게 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 평형흡착량은 P값의 변화와 유사하고 Wool/PET혼합비에 대하여 역 S자적으로 변화하고 있다. 이 사실에서 P값의 곡선적 변화의 하나의 이유는 두 성분계면에서의 micro 혼합영역의 존재가 관여하고 있다는 사실을 알았다. 한편 전장상태에서 만들어진 막의 경우 Fig. 9에서 본 바와 같이 Wool/PET=10/0

-4.5/5.5의 범위에서는 Wool의 함량의 저하와 더불어 P의 저하는 거의 없다. 다만 Wool 혼합비가 4.5/5.5이하가 되면 P값은 급격하게 저하한다. 이와 같은 현상은 비전장하에서 만들어진 막의 경우 이상으로 micro 혼합하는 영역이 증가한다고 추리하거나 혹은 복합화합에 따라 Wool부의 비정성이 증가한다고 생각하지 않으면 설명할 수 없다.

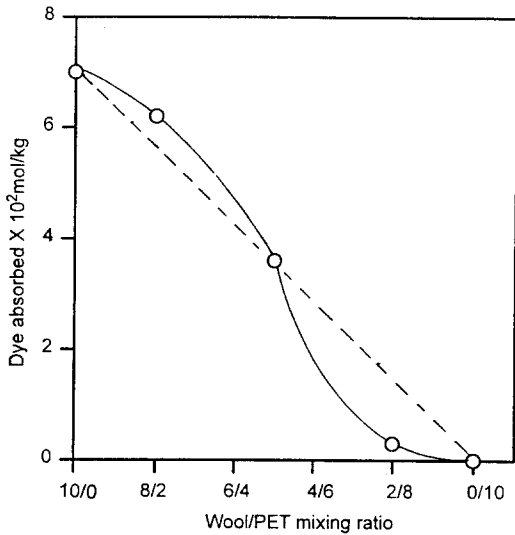


Fig. 10 Equilibrium absorption of Red 118 on Wool/PET composite membranes at 80°C.

3.4 Wool/PET 복합막의 내부구조

Fig. 11은 Red 118로 염색된 Wool/PET 복합막을 편광현미경 사진으로 나타내었다. Red 118인 산성 염료는 양모에는 염색이 되지만 PET에는 전혀 염색되지 않기 때문에 이 염색된 Wool/PET 복합막의 혼합구조를 추찰할 수 있다. 여기에서 Wool 100%의 경우 염색이 균일하고 짙게 되어있으나 Wool/PET=8/2의 경우 염착상태에서는 거의 균일하게 나타났으나 Wool 100%의 경우보다 훨씬 연한 것으로 미루어 Wool의 <海>의 형성에 염색이 되지 않은 PET의 성분이 <島>가 형성되지 않고 거의 혼합되어 있는 것 같다. 그러나 Wool/PET=5/5의 경우, Wool/PET=8/2와는 달리 PET 혼합율의 증가와 더불어 염색된 부분과 염색이 되지 않은 부분이 비슷하게

나타난 것으로 보아 Wool/PET가 비슷하게 분산하고 있음을 알았다. Wool/PET=2/8의 경우, Wool/PET=8/2의 경우와는 달리 전혀 다르게 PET은 <海>를 형성하고 Wool은 <島>가 형성되고 있는 것으로 보아 양모의 소량은 <島>를 형성하나 PET의 소량은 <島>를 나타내지 않았다. 그런데 Hori등⁹⁾에 따르면 상용성이 없는 두 고분자를 공통용매로 용해하여 복합막을 만들었을 때 혼합량이 많은 쪽은 <海>, 혼합량이 적은 쪽은 <島>를 형성한다는 보고와 일치하지 않은 것은 복합막(Wool/PET=8/2)의 분석상에 문제가 있지 않은가 생각한다.

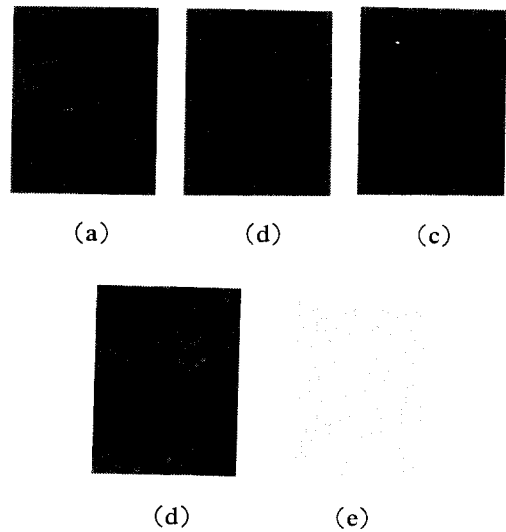


Fig. 11 Photo fo Wool/PET composite membranes(usual method) dyed with C. I. Acid Red 118, (a) Wool, (b) Wool/PET=8/2, (c) Wool/PET=5/5, (d) Wool/PET=2/8, (e) PET

4. 결 언

이상의 연구에서 살펴본 바와 같이 상용성이 없는 Wool과 PET를 공통용매를 써 cast법에 의해 복합막을 만들면 두 성분의 혼합비율에 따라 어느정도 micro로 혼합된 영역을 형성하고 그 결과 막의 투과 특성에 특이한 현상이 나타남을 알 수 있었다. 막을

cast한 후 전장하에서 공통용매를 증발시킴으로서 계면활성제 등의 상용화제를 쓰지 않고도 상용성이 없는 2종의 고분자를 micro적으로 배향시키는 시도가 어느 정도 가능하다고 생각한다.

Wool/PET 복합막의 비율에 따라 혼합율이 높은 것은 〈海〉, 혼합율이 낮은 것은 〈島〉를 형성함을 염색실험의 결과 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. V.G.Drozin, *J.Colloid InterfaceSci.*, **10**, 158 (1955)
2. D.K.Baumgarte, *Colloid InterfaceSci.*, **36**, 71 (1971)
3. K.Tsujimura, K.Nishizawa, K.Kamata and A. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 995(1974)
4. A.Watanabe, K.Higashitsuji, and K.Nishizawa, *ACS Symp. Ser.*, **9**, 97(1975)
5. Y.Nakamura, Y.Hatayama, T.Okazaki, H.Ito and A.Watanabe, *Proceeding of the 6th International Wool Textile Research conference*, Vol.2, Council for the Scientific and Inderstrial Research, Pretoria, 273(1980)
6. 김영주, “양모섬유의 미세구조와 염색성”, 한양대대학원 박사학위 논문, p.8(1988)
7. 장병호, 김영석, 하완식, 최영엽, “纖維材料學”, 三德出版社, p255(1973)
8. H.O'Donnel and E.P.O.Thompson, *Aust.J.Biol. Scil*, **17**, 973(1964)
9. T.Hori, H.Nawa, T.Igarashi and Y.Nakamura, *Kobunshi Ronbunshu*, **47-5**, 371(1990)
10. 김영주, “양모섬유의 미세구조와 염색성”, p17, 한양대대학원 박사학위논문(1988)
11. L.A.Jones, *Bio Chem. Biophys. Acta*, 446, 515 (1976)
12. H.Alter and M.Bit-Alkhas, *Text.Res.J.*, **39**, 479 (1964)
13. J.L.Koenig, “Spectroscopy of Polymers”, Case Western Uni., p.120(1992)
14. K.Ishihara and I.shinohara, *J.Polym.Sci.,Polym. Letter ed.*, **22**, 515(1984)