

전기방사를 이용한 S-keratose/PVA 부직포의 제조

박현수 · ¹송경근

전북대학교 섬유공학과

Preparation of S-keratose/PVA Nonwoven Webs by Electrospinning

Hyunsu Park and ¹Kyung Geun Song

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 560-756, Korea
(Received December 3, 2004/Accepted February 4, 2005)

Abstract—Soluble keratose(S-keratose) could be obtained by oxidizing the wool keratin with performic acid. S-keratose/PVA solutions were made by dissolving them in the formic acid and S-keratose/PVA web of sub-micron size was made by electro-spinning technique. SEM, elemental analysis, FT-IR, X-ray diffractometry, and TGA were used to characterize the properties of S-keratose/PVA solutions and fibers. As the S-keratose content in S-keratose/PVA solution increased, viscosity of solution decreased while electrical conductivity has increased. The fiber diameter has decreased with increasing the S-keratose content. S-keratose/PVA ratio in fibers were similar to the ratio in the solutions. The crystalline structures of S-keratose and PVA existed separately in the electrospun webs. Thermal stability of the web increased with the PVA content increasing.

Keywords : wool, S-keratose, PVA, electrospinning, performic acid

1. 서 론

산업사회가 발달함에 따라 많은 합성고분자 소재들이 개발되어 왔으며 이러한 합성고분자 소재들은 대부분 자연환경 내에서 거의 분해되지 않아 환경오염 문제를 낳고 있다. 이에 따라 이러한 합성고분자들을 자연적으로 분해가 되는 물질로 개질하려는 노력과 함께 합성고분자 소재의 대체 물질로서 천연고분자 소재를 사용하고자 하는 연구도 함께 진행 중에 있다.

천연고분자 소재 중 양모 섬유는 좋은 물성과 높은 공정수분율, 열 차단성, 탄성회복성, 내추성, 권축성 등의 우수한 성질로 주로 의류용 소재로 이용되어 왔으나 최근에는 중금속 흡착성, 항혈전성, 생체적합성, 생분해성 등의 특성 때문에 기능성 고분자 소재로 이용하려는 연구가 진행되어 왔

다^{1,4)}. 양모를 구성하는 케라틴(keratin) 단백질은 천연고분자로서 C, H, O, N, S의 원자로 구성되어 있고 인간의 세포조성물질과 유사한 다양한 종류의 아미노산이 축합하여 이루어진 폴리펩티드(poly-peptide)이다. 양모 케라틴을 다양한 기능성 소재로 사용하기 위해서는 용해하여 여러 형태로 제조할 수 있어야 하며 타 소재와의 블렌드도 필요하나, 양모 케라틴에 포함된 다량의 시스틴(cystine)에 의해 단백질 펩티드 사슬이 디설파이드 결합(disulfide bond)으로 고도로 가교화되어 유기용매에 용해되지 않는 점이 이를 어렵게 하고 있다⁵⁾. 따라서 양모섬유를 용해시키기 위해서는 시스틴 결합을 절단시켜 유도체의 형태로 제조해야만 한다⁶⁾. 양모섬유를 용해하는 방법은 양모 케라틴 고분자간의 시스틴 결합을 절단하는 방법에 따라 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫째 방법은 환원제를 사용하는 방법으로서 tertiary phosphine 등을 사용하여 시스틴의 S-S결합을 환원시키고 뒤이어 알킬화제 등으로 처리하

¹Corresponding author. Tel. : +82-63-270-2352 ; Fax. : +82-63-270-2348 ; e-mail : kgsong@moak.chonbuk.ac.kr

여 티올기 형태로 존재하는 시스테인(cysteine)을 분쇄시켜 용해시키는 방법이며 두 번째 방법은 산화제인 과포름산(performic acid) 또는 과아세트산(peracetic acid) 등으로 양모섬유를 처리하여 S-S결합을 절단함으로써 시스테인을 시스테인산으로 산화시킨 후 알칼리 용액에 용해시키는 방법이다⁷⁾.

양모섬유를 용해, 재생한다면 그 이용가치는 의류뿐만 아니라 산업, 의료분야에 까지 매우 클 것으로 기대된다. 이에 양모를 개질하거나 유도체를 제조하여 유기용매에 용해시켜 성형화하려는 노력이 많이 이루어지고 있어 양모 섬유를 필름 상으로 만들어 그 물질의 구조 및 응용에 대한 연구가 보고된 바 있으나⁸⁾ 아직 섬유로의 재생은 보고된 바가 없다. 이는 양모 케라틴을 유기용매에 용해한다 하더라도 용액의 점도가 너무 낮아 양모 섬유 자체로는 재생하는데 어려움이 있기 때문이다. 이에 본 연구에서는 산화제인 과포름산으로 양모 케라틴을 용해하여 soluble keratose(이하 S-keratose)를 추출하고⁶⁾ 상대적으로 점도가 높으며, 친수성, 내화학성, 내마모성이 우수한 비닐계 고분자인 PVA((polyvinyl alcohol))와 혼합하여 전기방사를 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

양모섬유는 평균직경 17 μ m의 슬라이버 상태의 메리노 양모(제일모직)를 사용하였으며, PVA 고분자는 평균중합도 1700의 제품(POVAL, Unitika, Ltd., Japan)을 정제하지 않고 사용하였다. 98% 포름산, 35% 과산화수소수, 클로로포름, 메탄올 등의 시약은 시중에서 시판되는 1급 이상의 제품을 그대로 사용하였다.

2.2 양모섬유의 정제, 산화 및 S-keratose 필름의 제조

양모섬유를 클로로포름과 메탄올을 부피비 2:1로 혼합하여 속스렛(soxhlet) 장치를 이용하여 24시간 정제하였다⁹⁾. 세정 후 65°C 오븐에서 건조시킨 후 오산화인을 이용해 데시케이터에서 완전 건조하였다.

정제, 건조한 양모섬유를 포름산과 과산화수소수를 부피비 9:1로 혼합한 과포름산에 용비(liquor ratio) 1:30 으로 침지시킨 후 밀봉하고 0°C 에서 24시간 처리하여 산화시켜 양모섬유의 시스테인 결합을 절단한 후 여과지를 이용하여 불용분을 제거

하여 S-keratose와^{6, 8, 10)} 용액을 얻었다. S-keratose 용액을 회전진공증발기를 사용하여 48시간동안 농축한 후 실온에서 페트리디쉬에 방치하여 과포름산을 휘발시켜 S-keratose 필름을 제조하였다.

2.3 S-keratose/PVA 부직포 제조

S-keratose 필름과 PVA 고분자의 무게비를 각각 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100으로 변화하면서 포름산을 용매로 하여 농도가 10, 12, 15, 18 wt% 인 용액을 제조하였다. 이때 용액은 실온에서 24시간 동안 기계적으로 교반하여 제조하였다. 제조한 용액을 방사하는 방법으로 전기방사법을 선택하였다.

전기장 형성을 위한 전압조절장치로서 CPS60-KO2V1(Chungpa EMT. Co., Korea)을 사용하였다. 컬렉터는 10 × 30 cm 스테인레스 원형드럼을 사용하였으며, 컬렉터의 회전속도는 15 m/min, 좌우 왕복 속도는 10 m/min 으로 고정하여 실험하였다. 방사거리는 10 cm로 하였으며, 전압은 15 kV, 그리고 S-keratose / PVA 용액의 농도는 10 - 20 wt%로 변화시키면서 실험하여 부직포를 제조하였다.

Figure 1은 전기방사 공정을 나타낸 그림이다.

2.4. 측정 및 분석

고분자 용액의 점도 및 전기전도도 분석 : 전기방사에 영향을 미치는 공정인자 중 고분자 용액의 특성인 점도 및 전기전도도는 방사여부를 결정할 수 있는 중요한 요인이다. 이에 고분자 용액의 점도 및 전기전도도 특성을 알아보기 위하여 25°C에서 rheometer (DV III, Brookfield Co., USA)를 이용하여 점도를 측정하고, conductivity meter (EC Meter CM-40G, TOA electronics. Co., Japan)를 이용

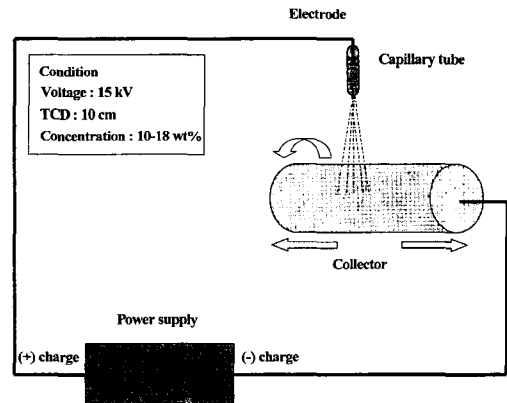


Fig. 1. Schematic diagram of electrospinning process.

하여 전기전도도를 측정하였다.

주사전자현미경 분석 : 전기 방사하여 제조한 부직포의 형태학적 특성을 알아보기 위하여 각각의 조건에서 제조한 부직포를 5 부분 이상을 무작위로 채취하여 주사전자현미경(SEM, JSM-6400, Jeol. Co., Japan)에 의해 10,000 배율로 측정하였다. 각 SEM 사진에서 100개 이상의 섬유를 무작위로 선정하여 섬유의 굵기 및 평균 직경을 측정하였다.

원소 분석 : 전기 방사하여 제조한 부직포의 질소 함량을 통해, 혼합용액의 방사 비율을 알아보기 위하여 elemental analyser (EA-1110, CE Instruments.)를 이용하여 측정하였다. 각 시료당 3번 측정하여 평균 값을 계산하였다.

X선 회절 분석 : 전기 방사하여 제조한 부직포의 결정구조를 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (D-max 2500, Rigaku. Co., Japan)로 wide angle X-ray scattering(WAXS)분석을 하였다. 시료는 부직포 그대로 측정하였으며 30 kV, 30 mA에서 5° / min의 속도로 2θ를 5°에서 35° 까지 변화시켜 측정하였다.

적외선 분광 분석 : 전기 방사하여 제조한 부직포에서 S-keratose 필름을 구성하는 α-helix 구조와 β-sheet 구조를 확인하기 위하여 FT-IR spectrometer(MB-100, Abb bomem., Canada)를 사용하여 분석하였다. wavenumber는 4000 - 400cm⁻¹까지, scan 횟수는 40회로 하여 투과법으로 측정하였다.

TGA 분석 : 전기방사하여 제조한 부직포의 열적 성질을 분석하기 위하여 thermogravimetric analyser (TGA2050, TA Instruments Ins., USA)를 이용하여 질 소기류 하에서 30 - 700 °C 의 온도범위에서 10°C / min의 승온속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 S-keratose / PVA 용액의 특성

전기방사에 있어서 고분자 용액의 특성은 전기 방사된 섬유의 형태를 결정하는데 커다란 영향을 미친다. 특히 고분자 용액의 점도가 낮은 경우에는 고분자의 엉킴(entanglement)이 적어 스프레이 형태(drop)나 비드(bead)형태가 많아지게 된다. 반면에 점도가 높을 경우 유동성이 적어 용액이 튕 밖으로 나오지 못하고 monofilament나 실의 형태로 분사되거나, 아예 방사가 되지 않는 경우도 있다. 따라서 본 실험에서는 적절한 고분자 용액의 조건을 알아보기 위해 용액의 특성을 살펴보았다.

본 실험에서는 농도를 15 wt%로 고정하고, S-keratose

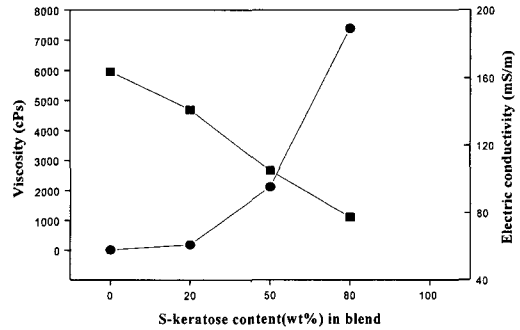


Fig. 2. Viscosity and electric conductivity of S-keratose/PVA blend solutions dissolved in formic acid ; (●, viscosity ■, electric conductivity).

와 PVA의 조성 비율을 100/0 - 0/100(w/w)로 달리 하며 용액 특성을 살펴보았다.

Figure 2는 고분자 조성비율에 따른 고분자 용액의 점도와 전기전도도를 나타낸 것으로서, 용액의 점도는 PVA의 함량이 증가할수록 18 - 7402 cPs까지 증가하였다. 이러한 경향은 S-keratose에 PVA를 혼합한 목적과도 부합하는 것인데, 점도가 증가함으로써 전기방사에 적합한 점도를 얻을 수 있었다. 반면에 전기전도도는 PVA의 함량이 증가할수록 163mS/m에서 77mS/m까지 감소하였다.

3.2 형태학적 특성

Figure 3은 고분자 농도 15, 20 wt%인 S-keratose 고분자 단독 용액과 고분자 농도 8, 10, 12 wt%인 PVA 고분자 단독 용액을 전기방사하여 주사전자현미경 관찰을 한 사진이다. S-keratose의 경우 15 wt%, 20 wt% 모두 섬유 형성은 이루어지지 않고 입자와 비드가 형성되었다. 이는 S-keratose 단독으로는 점도가 너무 낮기 때문이다. PVA의 경우 8~12 wt%에 걸쳐 모두 비드없이 깨끗이 형성된 섬유를 확인할 수 있다.

S-keratose 용액은 PVA에 비해 상대적으로 점도가 매우 낮기 때문에, 방사하기에 적합한 점도를 얻기 위해 S-keratose와 PVA를 혼합하였다.

Figure 4는 S-keratose와 PVA의 혼합용액의 농도를 10 wt%, 12 wt%로 고정하고 혼합비율을 80/20, 50/50, 20/80(w/w)로 하여 전기방사하여 제조한 부직포의 주사전자현미경 사진이다. 혼합용액의 농도가 10 wt%에서는 혼합비율 80/20일 경우에는 비드가 많이 발생 하였다. 12 wt%의 경우에는 10 wt%의

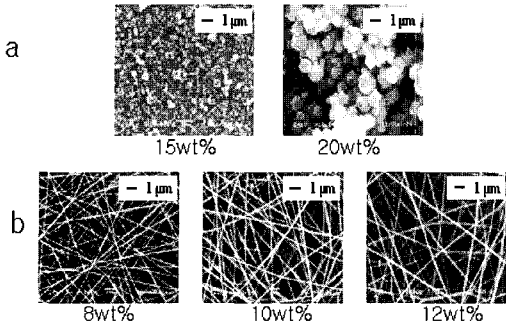


Fig. 3. SEM photographs of electrospun S-keratose and PVA: (a) S-keratose, (b) PVA.

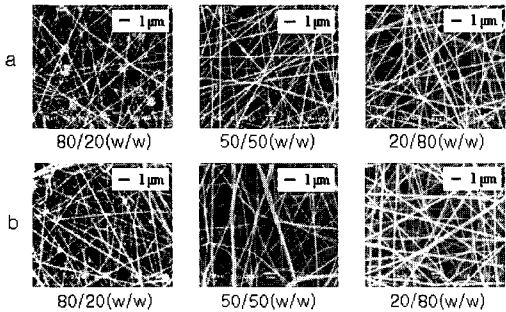


Fig. 4. SEM photographs of fiber mats electrospun from S-keratose/PVA blend: (a) 10wt%, (b) 12wt%.

경우와 마찬가지로 혼합비율 80/20일 경우 비드의 형태가 관찰되었다. 다만 10 wt%에 비해서 비드의 양이 감소하였다.

Figure 5는 S-keratose와 PVA의 혼합용액의 농도를 15 wt%, 18 wt%로 고정하고 혼합비율을 80/20, 50/50(w/w)로 하여 전기방사하여 제조한 부직포의 주사전자현미경 사진이다. 15 wt%의 경우에는 10 wt%, 12 wt%의 경우와 마찬가지로 혼합비율 80/20일 때 비드의 형태가 관찰되었다. S-keratose와 PVA의 혼합비율이 20/80(w/w)인 경우는 점도가 너무 높아 방사가 되지 않았다. 혼합용액의 농도가 18 wt%에서는 혼합비율 80/20인 경우만 방사가 되었고, 50/50, 20/80인 경우에는 점도가 너무 높아 방사가 되지 않았다. 혼합용액의 비율이 80/20(w/w)인 경우, 비드없이 깨끗하게 형성된 섬유를 확인하였다.

S-keratose와 PVA를 혼합하여 제조한 용액을 전기 방사하여 부직포를 제조할 경우 그 방사성 정도를 Table 1에 나타내었다. 이는 주사전자현미경 사진들을 요약한 것으로, S-keratose 단독일 경우에

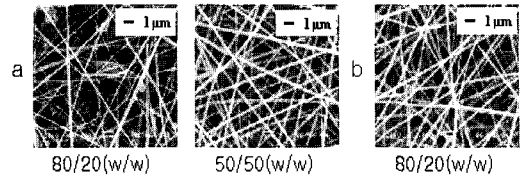


Fig. 5. SEM photographs of fiber mats electrospun S-keratose/PVA blend : (a) 15wt%, (b) 18wt%.

Table 1. Spinnability of S-keratose/PVA blend solutions

S-keratose/PVA (w/w)	100/0	80/20	50/50	20/80	0/100
10 wt%	×	△	○	○	○
12 wt%	×	△	○	○	○
15 wt%	×	△	○	×	×
18 wt%	×	○	×	×	×

○ Fiber △ Bead and fiber × No spinning

는 농도에 관계없이 섬유가 형성되지 않고 비드와 스프레이가 형성되었다. 농도가 10 wt%, 12 wt%로 상대적으로 낮은 경우에는 PVA의 함량이 높아 질수록 깨끗하게 섬유가 형성되어 방사되었으나 15 wt%, 18 wt%로 농도가 증가할 경우 PVA의 함량이 높은 비율에서는 점도가 너무 높아 방사가 되지 않았다. S-keratose의 함량이 가장 많은 비율인 80/20(w/w)의 경우 18 wt%일 때 깨끗하게 방사된 부직포를 얻을 수 있었다.

Figure 6은 S-keratose와 PVA의 혼합용액을 전기 방사하여 제조된 부직포의 섬유 평균 직경을 나타낸 그림이다. 제조된 S-keratose/PVA 부직포의 섬유 평균 직경은 200 nm 미만의 값을 나타냈으며, 같은 농도에서는 S-keratose의 함량이 증가함에 따라 섬유 평균 직경이 작아졌다. 또한 S-keratose와 PVA의 혼합비율이 같은 경우에는 농도가 낮아질수록 평균직경도 작아졌다. S-keratose와 PVA를 혼합하여 방사할 경우 섬유 평균 직경은 점도가 낮을수록 작아지는 경향을 나타내고 이는 다른 고분자들의 전기방사에서 일반적으로 나타나는 경향과 같다^{11), 12)}.

3.3 구조적 특성

Table 2는 S-keratose와 PVA의 혼합용액을 전기 방사하여 제조한 부직포 및 S-keratose 필름을 원소 분석한 것이다. S-keratose 필름에는 질소함량이

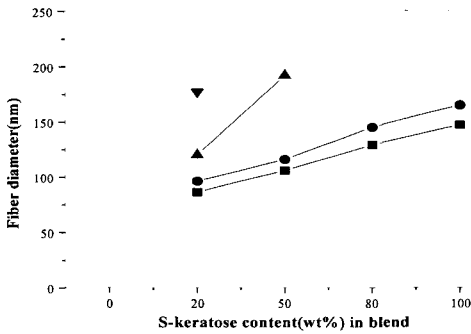


Fig. 6. Average fiber diameter of fiber mats electrospun S-keratose/PVA blend ; (■) Cont.:10wt%, (●) Cont.:12wt%, (▲) Cont.:15wt%, (▼) Cont.:18wt%.

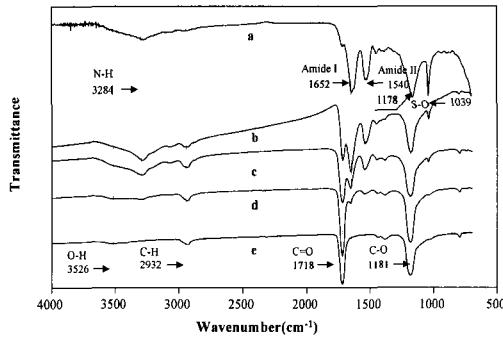


Fig. 7. IR spectrum of S-keratose film, electrospun fiber mats of PVA and S-keratose/PVA blends.
 (a) : S-keratose film
 (b) : S-keratose/PVA(80/20,w/w)
 (c) : S-keratose/PVA(50/50,w/w)
 (d) : S-keratose/PVA(20/80,w/w)
 (e) : PVA web.

Table 2. Nitrogen contents of electrospun fiber mats of S-keratose/PVA blends

	Nitrogen (%)	Ratio by measured N%
S-keratose film	13.8	
PVA web	0.0	
S-keratose/PVA(w/w) 80/20	9.8	71/29
S-keratose/PVA(w/w) 50/50	5.9	42/58
S-keratose/PVA(w/w) 20/80	2.3	16/84

13.8% 존재하나 PVA 부직포에는 질소가 존재하지 않으므로 혼합방사한 각 부직포 시료에 존재하는 질소의 양을 측정하여, S-keratose/PVA 혼합용액내의 두 고분자의 비율과 혼합방사된 부직포 내의 두 고분자 비율을 비교하였다. 분석결과 용액내에 혼합된 비율과 부직포내의 비율이 비슷하게 나타났다. 이로부터 본 연구의 목적인 혼합방사가 잘 되었음을 알 수 있었다. 양모의 폴리펩티드의 특징적인 밴드인 amide I과 amide II 밴드는 각각 1,650cm⁻¹와 1,550cm⁻¹에서 나타나는 것으로 알려져 있으며 인접한 펩타이드 사슬과 수소결합과의 진동적 상호작용에 따라 가지게 되는 입체 형태별로 각 밴드의 진동수(frequency)들이 변하게 된다¹³⁾.

Figure 7은 S-keratose와 PVA의 혼합용액을 전기방사하여 제조한 부직포 및 S-keratose 필름의 IR 스펙트럼 분석을 나타낸 것이다. S-keratose 필름의 경우 양모섬유가 산화되어 생성된 시스테인산의 술포기의 S-O 대칭 신축(symmetric stretching)에 의한 1,039cm⁻¹의 피크와 S-O의 비대칭 신축(asymmetric stretching)에 의한 1,178cm⁻¹의 피크, 카르보닐기의 신축에 의한 1,652cm⁻¹의 아마이드 I 피크와 C-N 신축 및 N-H 변형에 의한 1,540cm⁻¹의 아마이드 II 피크가 나타나고 있다⁸⁾. PVA는 1,181cm⁻¹에서 C-O의 피크와 1,718cm⁻¹에서 C=O 피크, 그리고 2,932cm⁻¹에서 C-H 피크 등이 나타나고 있다. 순수 PVA의 IR 스펙트럼에서는 없던 1,718cm⁻¹에서 C=O 피크가 나타나는 것은, PVA와 포름산 반응하면서 poly (vinyl formate)가 형성된 것으로 추정된다.

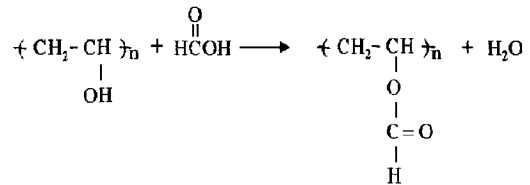


Figure 7에서 S-keratose/PVA 혼합방사 부직포의 IR 스펙트럼을 보면 S-keratose와 PVA의 특성 피크들이 동시에 나타나고 있으며, S-keratose의 함량이 증가할수록 S-keratose 필름에서 나타나는 피크들의 세기가 커지면서 S-keratose 필름의 IR 스펙트럼과 유사해지고 있다.

Figure 8은 S-keratose와 PVA의 혼합용액을 전기방사하여 제조한 부직포 및 S-keratose 필름의 X선 회절 분석을 나타낸 것이다. S-keratose 필름의 경우

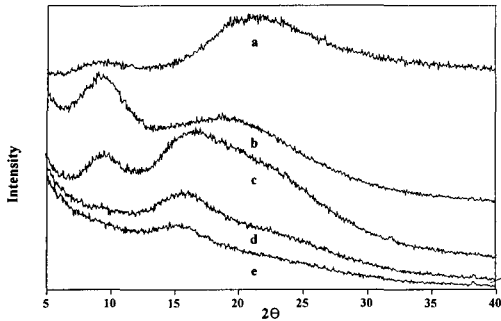


Fig. 8. XRD patterns of S-keratose film, electro spun fiber mats of PVA and S-keratose/PVA blends.

- (a) : S-keratose film
- (b) : S-keratose/PVA(80/20,w/w)
- (c) : S-keratose/PVA(50/50,w/w)
- (d) : S-keratose/PVA(20/80,w/w)
- (e) : PVA web.

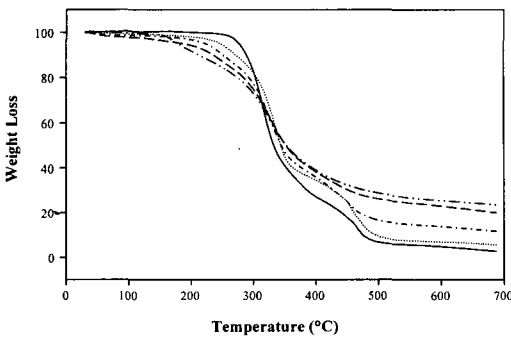


Fig. 9. TGA curves of S-keratose film, electrospun fiber mats of PVA and S-keratose/PVA blends.

- : PVA web
- : S-keratose/PVA(20/80,w/w)
- : S-keratose/PVA(50/50,w/w)
- - - - : S-keratose/PVA(80/20,w/w)
- - - - : S-keratose film.

2θ = 9° 피크와 2θ = 20° 부근의 broad한 피크가 나타나 있다. 2θ = 9° 피크의 경우 결정격자 간격 9.8 Å의 α-helix 결정 구조를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 2θ = 20° 부근의 broad한 피크는 18.3° 와 21.9° 등의 피크가 혼재되어 있으며 β-sheet 구조를 나타내는 것으로 알려져 있다⁹⁾

PVA 부직포의 경우 2θ = 15° 부근에 피크가 나타나 있어 2θ = 19.5° 부근에서 나타나는 PVA 결정 피크와는 다른 형태를 보이고 있다. 이는 PVA가 포

름산과 반응하여 형성된 poly (vinyl formate)의 피크로 추정된다. S-keratose와 PVA를 혼합방사하여 제조한 부직포의 경우 S-keratose의 결정구조와 PVA의 결정구조가 공존하는 것을 확인할 수 있다.

3.4 열적 특성

Figure 9는 S-keratose와 PVA의 혼합용액을 전기 방사하여 제조한 부직포의 열중량 곡선이다.

S-keratose 필름의 경우 150°C 와 300°C 부근에서 2번에 걸쳐 열분해가 일어나고 있으며 PVA의 함량이 증가할수록 열적 안정성은 증가하는 경향을 보이고 있다.

4. 결 론

산화법으로 추출한 S-keratose 필름과 PVA를 포름산에 용해, 혼합하여 전기 방사함으로써 부직포를 제조하고 부직포의 형태학적 특징과 구조적·열적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기방사하여 제조한 부직포의 섬유 평균직경은 86 - 196 nm의 분포를 가졌으며, S-keratose의 함량이 증가할수록 용액의 점도는 낮아지고 전기 방사된 부직포의 섬유 평균직경이 감소하였다.
2. 방사된 섬유의 원소분석 결과, 혼합 용액내 두 고분자의 혼합비율과 비슷한 비율로 전기방사 되었음을 알 수 있었다.
3. IR 분석 결과, 제조된 부직포에서 S-keratose와 PVA의 특정 피크들을 확인할 수 있었으며 S-keratose의 함량이 증가할수록 S-keratose 필름에서 나타나는 피크들의 세기가 커지는 경향을 보였다.
4. 제조된 부직포의 X선 회절분석 결과, S-keratose와 PVA를 혼합방사하여 제조한 부직포의 경우 S-keratose와 poly (vinyl formate)의 결정구조가 공존한다고 추정된다.
5. 열분석 결과 PVA의 함량이 증가할수록 열적 안정성은 증가하는 경향을 보였다.

5. 참고 문헌

1. S. Kadokura, Hiraku Ito, Takeaki Miyamoto, and Hiroshi Inagaki, "Binding Mechanism of divalent Metal Ions to Keratin Protein derivatives", *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T342-T347(1982).
2. D. Balköse, and Hayri Baltacıoğlu, "Adsorption of Heavy Metal Cations from Aqueous Solutions by

- Wool Fibers", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **54**, 393-397(1992).
3. 伊藤 啓, 宮本 武明, 稻垣 博, 野一色 泰晴, "變性羊毛ケラチンの生体適合性" *高分子論文集(日本)*, **39**, 249-256(1982).
 4. 野一色 泰晴, 伊藤 啓, 宮本武明, 稻垣 博, "變性羊毛チラチンの抗血栓性材料 への応用 - ケラチン-ヘパリン複合体被覆代用血管 -", *高分子論文集(日本)*, **39**, 221-227(1982).
 5. E. H. Hinton, "A Survey and Critique of the Literature on Crosslinking Agents and Mechanisms as Related to Wool Keratin", *Text. Res. J.*, **44**, 233-292(1974).
 6. H. J. Ahn, Y. H. Park, "The Separation and Structural Characterization of Wool Keratose", *Journal of the Korean Fiber Society*, **34**, 532-542(1997).
 7. J. H. Bradbury, "The Structure and Chemistry of Keratin Fibers", *Advances in Protein Chemistry*, Academic press, **27**, p.111(1973).
 8. 안형진, 농학석사학위논문, 서울대학교, 1996.
 9. A. Nakamura, M. Arimoto, K. Takeuchi, T. Fujii, "A Rapid Extraction Procedure of Human Hair Proteins and Identification of Phosphorylate Species", *Biol. Pharm. Bull.* **25**(5), 569-572(2002).
 10. Frank P. Greenspan, "The Convenient Preparation of Per-acids", *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 907-916(1946).
 11. H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, "Beaded Nanofibers Formed during Electrospinning", *Polymer*, **40**, 4585-4592(1999).
 12. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Beck Tan, "The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles", *Polymer*, **42**, 261-272(2001).
 13. T. Miyazawa, and E. R. Blout, "The Infrared Spectra of Polypeptides in Various Conformations : Amide I and II Bands", *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 712-719(1961).