

〈研究論文(學術)〉

아크릴산 그래프트 중합한 나일론 직물의 헤모글로빈 오구 세척성

—그래프트 나일론 직물에 대한 헤모글로빈 부착상태와 세척성—

오수민·김인영·송희순

숙명여자대학교 의류학과
(1999년 4월 26일 접수)

Removal of Hemoglobin from Acrylic Acid Grafted Nylon Fabric The Removal and the State of Adhesion of Hemoglobin on Grafted Nylon Fabric—

Soo Min Oh, In Young Kim, and Wha Soon Song

Dept. of Clothing & Textile, Sookmyung Women's University

(Received April 24, 1999)

Abstract—The removal of hemoglobin from acrylic acid grafted Nylon fabrics has been investigated. In order to change detergency of Nylon 6 fabric, acrylic acid(AA) were graft copolymerized on Nylon fabric using ammonium persulfate(APS) as a initiator, and then acrylic acid grafted Nylon was treated with NaOH solution. The graft ratio increased linearly with increasing acrylic acid concentration. The graft ratio was the highest when the concentration of APS was 0.05%, and it decreased as the concentration of APS increased. The surface of Nylon fabric became rough due to graft. Moisture regain was increased by graft and alkaline treatment, contact angle was also improved compared with the ungrafted. The hemoglobin was easily solubilized and removed from grafted Nylon fabric, while it was difficult to remove hemoglobin from ungrafted Nylon fabric. The effects of graft on removal of hemoglobin was related with increase of moisture regain and transformation of COOH to COONa by alkaline treatment.

1. 서 론

나일론 직물은 기계적 특성이 우수하여 널리 사용되고 있으나, 흡습성이 낮은 단점이 있다. 따라서, 이의 개선을 위하여 비닐단량체를 이용하여 나일론 직물의 표면에 그래프트 중합하는 방법¹⁻⁴⁾이 널리 연구되어 왔다. 그래프트 방법 중에서는 화학적인 처리 방법^{1,2)}, 방사선을 이용하는 방법³⁾, 플라즈마에

의한 방법⁴⁾ 등의 3가지 방법이 주로 이용되고 있는데, 그 중 간단하면서도 효과적인 화학적인 처리 방법에 의해 아크릴산으로 나일론 직물을 그래프트 중합한 후 표면 및 내부구조변화를 고찰하여 전보⁵⁻⁶⁾에 보고한 바 있다.

그래프트 중합에 의해 친수성 물질로 표면을 처리하면 직물표면 및 내부구조가 변화되어⁷⁾, 오구 세척성을 증진시킬 수 있을 것으로 생각된다. 많은

오구 물질 중에서도 혈액, 우유 등의 단백질 오구는 수용성으로, 섬유상에 부착한 초기에는 세척에 의해 쉽게 제거되지만, 시간이 경과하면 오염 물질이 섬유내부로 침투되어 불용성으로 변질되기 때문에 제거하기 어려운 상태로 되므로 이들 오구의 세척성 향상을 위한 연구가 필요한 실정이다.

혈액 단백질 오구가 직물에 부착되면 혈액의 젖는 정도, 용해도, 세척성은 섬유표면의 물리, 화학적 성질, 실과 직물의 구조 등에 의해 차이가 있는 것으로 보고되었다⁸⁻¹⁰. 한편, 그래프트 폴리에스터 직물의 습윤성 및 유성오구 제거성에 대해서도 보고된 바 있다^{11,12}. 그러나, 나일론에 그래프트한 후 변성된 혈액단백질 오구제거에 대한 연구는 전혀 없는 실정으로 이에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 나일론 직물에 대하여 혈액단백질 오구의 세척성 향상을 목적으로, 그래프트 효율이 우수하다고 알려진 과황산암모늄을 개시제로 사용하여 친수성 모노머인 아크릴산을 그래프트 중합한 후 NaOH로 중화 처리하여 나일론 직물에 친수성을 부여하였다. 오구물질의 선택에 있어서는 혈액 단백질의 성분으로서 제거하기 어려운 헤모글로빈을 택하였다. 이후 기질의 변화된 표면상태와 혈액단백질 오구의 세척성 향상간의 관계를 고찰함으로써 아크릴산 그래프트 중합이 혈액단백질 오구의 용해성 및 세척성 향상에 미치는 영향을 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시약

시험포는 염색 견뢰도 시험용 침부백포 나일론 직물(KS K 0905, 한국의류시험연구원)을 사용하였으며 시험포의 특성은 Table 1과 같다. 나일론 직물 시험포는 0.1 N 탄산나트륨 용액으로 액비 30 : 1, 100°C에서 60분간 정련하여 사용하였다.

시약으로는 돼지 헤모글로빈(acumedia manufactures, Inc), 도데실벤젠설포산나트륨(sodium dodecylbenzenesulfonate, LAS, 동경화성주식회사), 폴린시약(Folin-Ciocalteu' phenol reagent, 생화학용, Merck 화학주식회사), 아크릴산(acrylic acid, Junsei Chemical Co.), 과황산암모늄(ammonium persulfate, 덕산약품공업주식회사), 수산화나트륨(sodium hydroxides), 탄산나트륨(sodium carbonate) 등을 사용하였으며, 모두 1급 시약을 사용하였다.

2.2 그래프트중합 및 NaOH에 의한 중화처리

나일론 직물 약 1g(10cm×10cm)을 아크릴산과 과황산암모늄을 함유한 수용액(액비 60 : 1)에 밀봉하여 30분 동안 침지시킨 후, 환류냉각기, 질소유입관, 온도계가 장치된 진공 3구 플라스크에 넣고 항온조(oil bath)를 이용하여 90°C에서 질소가스를 유입하면서 그래프트 중합하였다. 아크릴산 그래프트 중합은 아크릴산의 농도 5, 10, 15, 20, 25%와 과황산암모늄의 농도 0.05%에서 1시간 동안 행하였다. 중합이 끝난 나일론 직물을 증류수로 60°C에서 2시간 수세한 후, 50°C에서 1시간 동안 초음파 세척함으로써 시료표면에 붙어있는 폴리아크릴산 및 미반응 단량체를 제거하여 아크릴산 그래프트 중합한 나일론 직물을 얻었다.

수세 후 중량 증가에 따른 그래프트율을 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Graft Ratio}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

W_1 : 그래프트중합 전의 건조시료 중량

W_2 : 그래프트중합 후의 건조시료 중량

그래프트 중합된 시료의 COOH기를 COONa로 치환시켜 친수성 및 흡습성 등의 기능을 향상시키기 위하여 그래프트 중합 나일론을 NaOH 3% (o.w.f)

Table 1. Characteristics of fabric.

Fabric	Weave	Denier		Fabric counts (thread/5cm)		Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
		Warp	Weft	Warp	Weft		
Nylon 6	Plain	70	70	214	150	60±5	0.16

에 액비 100 : 1로 처리하였다. 이때, 단순 부착된 Na 염을 제거하기 위하여 수회 충분히 수세하여, NaOH 중화처리한 나일론 직물(이하 Nylon-g-NaAA)을 제조하였다.

2.3 수분율 측정

KS K 0220에 준하여 105~110°C에서 120분 동안 건조시킨 후 건조 무게를 측정하고, 20°C, 65% R.H.에서 24시간 이상 컨디셔닝한 후 무게를 측정하여 다음 식에 의해 수분율을 구하였다.

$$\text{표준 수분율(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

W_1 : 건조된 시료 중량

W_2 : 표준상태의 시료 중량

2.4 접촉각 측정

증류수를 측정용 액체로 하여 시료표면에 0.05cc 물방울을 떨어뜨려 이 때 생기는 액체와 직물과의 접촉각을 접촉각측정기(contact angle goniometer, Erma)로 측정하였다.

2.5 혈액단백질 오염포의 제조

점적법에 의한 오염포는 5cm×10cm 크기의 미처리 나일론 직물과 그래프트 나일론 직물 위에 4.0% (W/V) 헤모글로빈 수용액을 400μl씩 균일하게 점적하고 고압 수증기(75°C) 하에서 30분간 처리하여 열변성 단백질 오염포를 제조한 후 0~5°C에 보관하여 사용하였다.

2.6 혈액단백질 오구의 용해 및 용해율

혈액단백질 오구인 헤모글로빈의 물에 대한 용해는 용량 250ml 삼각플라스크에 증류수 100ml에 넣은 다음 5cm×10cm 시험포 1매를 넣고 항온 진탕기(성신정밀)를 사용하여 25±2°C, 100rpm에서 120분간 진탕하여 행하였다.

용해 전, 후에 시료에 부착한 헤모글로빈을 추출하기 위하여 250ml 삼각플라스크 안에 0.1N NaOH 수용액 100ml를 넣은 다음 시험포를 1매씩 넣고 90±2°C에서 120분간 열추출하였다. 추출액은 동-Folin법¹³⁾에

의해 발색시킨 후 UV-spectrophotometer(Shimadzu)를 사용하여 750nm에서 흡광도를 측정하고 다음 식에 의하여 용해율(D)을 산출하였다.

$$D(\%) = \frac{D_s - D_w}{D_s} \times 100$$

D_s : 용해 전 시료에 부착한 단백질의 양

D_w : 용해 후 시료에 부착한 단백질의 양

2.7 혈액단백질 오구의 세척 및 세척율

세척에 사용한 계면활성제로는 도데실벤젠술포산 나트륨(LAS), 용수로는 증류수를 사용하고, Tergometer(아세아기공)를 사용하여 20°C, 500ml 세액에 5cm×10cm 오염포 3매를 넣고 20°C에서 120±2 rpm으로 20분간 세척한 후 같은 조건으로 증류수 500ml에서 3분간 2회 행구었다.

헤모글로빈의 세척율은 세척 전후의 오염포상의 단백질 용해율 측정방법과 동일하게 동-Folin법¹³⁾에 의해 정량하여 흡광도를 측정하고 다음 식에 의하여 세척률(D)을 산출하였다.

$$D(\%) = \frac{A_s - A_w}{A_s - A_0} \times 100$$

A_0 : 원포에서 추출한 액의 흡광도

A_s : 세척 전 오염포에서 추출한 액의 흡광도

A_w : 세척 후 오염포에서 추출한 액의 흡광도

3. 결과 및 고찰

3.1 아크릴산 그래프트 중합

Fig. 1은 90°C에서 60분간 그래프트 하였을 때 친수성 단량체 아크릴산의 농도 증가에 따른 나일론 직물의 그래프트율을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 아크릴산의 농도가 증가할수록 그래프트율은 직선적으로 증가하였다. 이 결과는 광증감제의 농도가 낮을 때, 그래프트율 120%까지는 아크릴산의 농도 증가에 따라 그래프트율이 거의 직선적으로 증가하여 우수한 효율을 나타낸 신성철 등⁴⁾의 결과 및 다른 연구보고^{2,14)}들과 일치된 결과를 나타내었다. 친수성 단량체인 아크릴산의 농도가 증가할수록 나일론 직물의 팽윤이 촉진되면서 아

크릴산이 나일론 직물 표면 및 내부까지 침투하게 된다. 이에 따라 폴리아마이드 분자의 활성점과의 개시반응 및 성장속도가 증가하여 화학적 결합이 증가하므로 아크릴산의 농도가 증가할수록 그래프트율은 증가하게 된다. 즉 모노머의 농도가 증가하면 일차 라디칼의 소진을 활성화시키는 작용을 하여 중합반응이 활발하게 일어나므로 그래프트율이 증가한다.

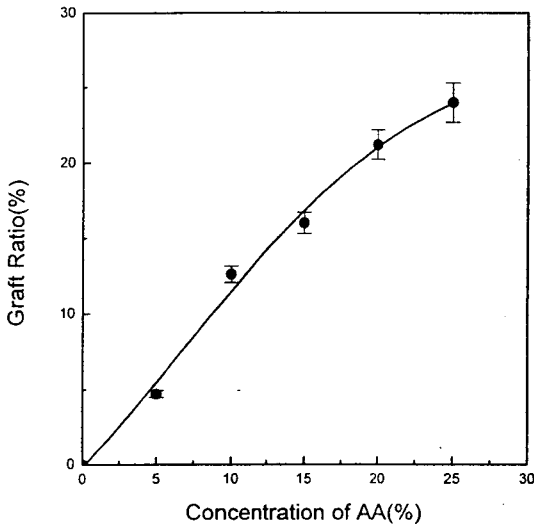


Fig. 1 Effect of the concentration of acrylic acid(AA) on the graft ratio for nylon. (condition of graft : concentration of ammonium persulfate 0.05%, temperature 90 °C, time 60min.)

3.2 개시제 농도의 영향

Fig. 2는 90°C에서 60분간 그래프트 하였을 때 개시제인 과황산암모늄의 농도 증가에 따른 나일론 직물의 그래프트율을 나타낸 것이다. 개시제로 사용된 과황산암모늄의 농도에 따른 그래프트율은 아크릴산의 농도 증가에 관계없이 0.05%에서 가장 크게 나타났으며, 개시제의 농도가 증가하면서 그래프트율이 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 개시제의 농도가 낮을 때는 라디칼 개질반응의 개시작용이 활발하게 일어나지만, 개시제 농도가 높을 때는 남아있는 과황산암모늄의 양이 많아져 나일론 라디칼의 산화를 촉진시키기 때문이다.

즉, 그래프트 중합할 때 개시제의 농도가 낮은 경우는 개시제의 분해로 형성된 유리 라디칼이 중합을 촉진시키는 역할을 하는데 반해, 개시제의 농도가 높은 경우는 중합을 촉진시키는 역할과 종결시키는 역할을 동시에 하기 때문에 중합률이 감소된다고 추정할 수 있다. 따라서 개시제의 농도가 높아지면 고분자의 반응을 종결시켜 그래프트 중합체의 분자량이 감소됨에 따라 그래프트율이 떨어지게 된다. 이러한 결과는 Abdel-Razik¹⁵⁾ 등과 Sakurada¹⁶⁾의 실험결과와 일치하였다. 이상의 결과에서 그래프트 중합을 할 때 개시제의 농도 0.05%인 경우 그래프트 효율이 가장 우수하였으므로 본 연구의 실험에 있어서는 각 아크릴산 농도에 대하여 과황산암모늄의 농도를 0.05% 설정하여 그래프트 중합하였다.

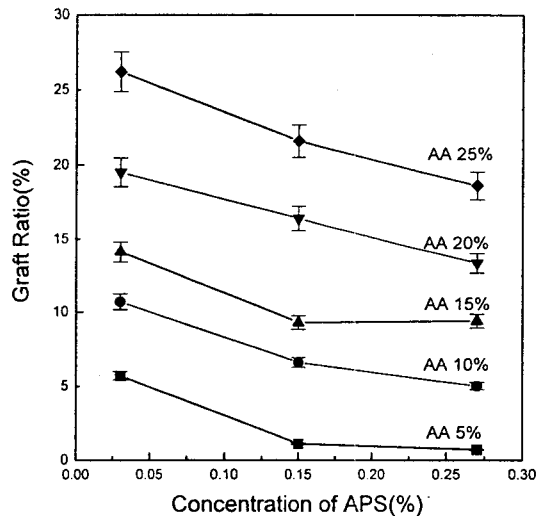


Fig. 2 Effect of the concentration of ammonium persulfate(APS) on the graft ratio for nylon. (condition of graft : temperature 90°C, time 60min.)

3.3 그래프트 나일론 직물의 수분율

Fig. 3은 미처리 나일론 직물과 Nylon-g-NaAA의 수분율을 나타낸 것이다. 그래프트율 10%까지는 Nylon-g-NaAA의 수분율이 증가하였으나, 이후에는 8%로 일정한 값을 나타내었다. 이는 그래프트 중합에 의해 나일론 직물에 카르복실기가 도입되고,

Na 염화 처리함에 따라 -COOH기의 H원자 큰 Na원자로 치환되어 -COONa로 변환됨으로써 분자간 간격이 커져 물분자의 침입이 원활하게 되어 친수성이 크게 향상되었기 때문이라 생각된다. 그라프트율이 증가할수록 수분율이 크게 향상되어 그라프트율 15%에서 면의 수분율과 비슷한 정도로 변화되었다. 한편, 그라프트율 10% 이후 그라프트율이 지속적으로 증가함에도 불구하고 수분율이 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되는 것은 수분이 침입할 수 있는 비결정 부분이 폴리아크릴산으로 충전된 까닭이라고 생각된다.

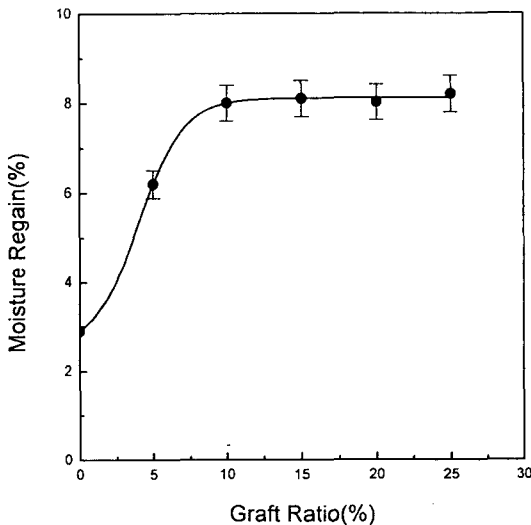


Fig. 3 Effect of the graft ratio on the moisture regain for nylon-g-NaAA.(condition of graft : concentration of ammonium persulfate 0.05%, temperature 90°C, time 60min.)

3.4 그라프트 나일론 직물의 접촉각

Fig. 4에는 Nylon-g-NaAA의 물에 대한 접촉각 변화를 나타내었다. Nylon-g-NaAA는 그라프트율이 증가할수록 접촉각이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 그라프트 중합 및 NaOH에 의한 중화처리에 의해 섬유 기질이 극성으로 변화되고, 친수성이 훨씬 커짐에 따라 표면에서 수분의 확산속도가 빨라졌기 때문이다. 천태일 등¹⁷⁾도 그라프트 중합 및 COOH를 COONa로 치환하는 중화 처리에 의하여 접촉각이

감소한다고 보고하여 본 연구결과와 같은 결과를 발표하였다.

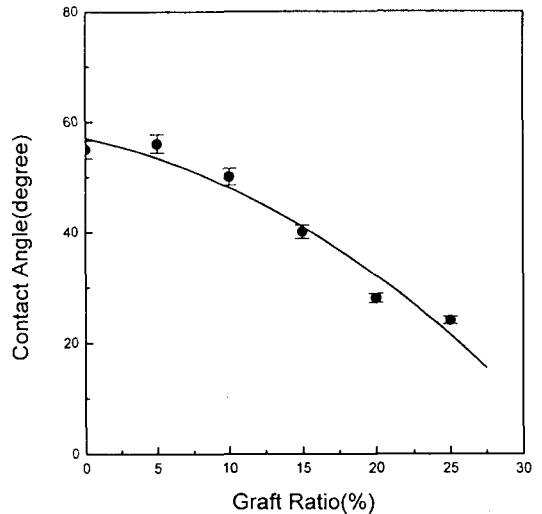
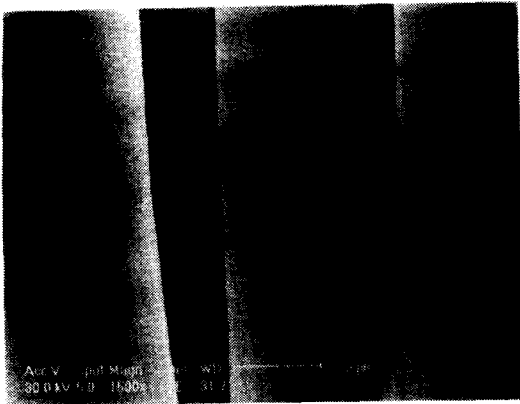


Fig. 4 Effect of the graft ratio on the contact angle for nylon-g-NaAA.(condition of graft : concentration of ammonium persulfate 0.05%, temperature 90°C, time 60min.)

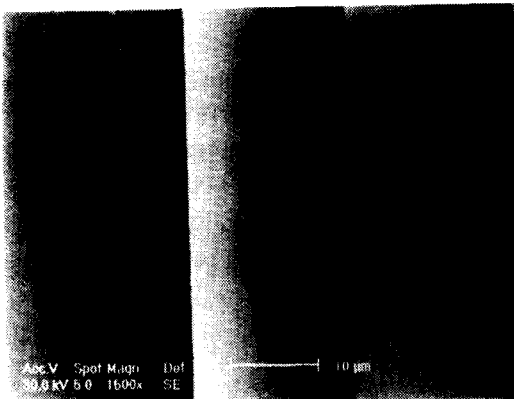
3.5 그라프트 나일론 직물의 헤모글로빈 함량 변화에 따른 부착 상태

Fig. 5는 미처리 나일론 직물, 5% Nylon-g-NaAA의 헤모글로빈 부착량을 0.16mg/cm², 0.8mg/cm²으로 했을 때의 부착상태를 SEM으로 관찰한 결과이다. 헤모글로빈 오구가 0.16mg/cm² 부착되었을 때를 비교하면 미처리 나일론 직물의 경우는 헤모글로빈 오구가 표면에 매끈하게 부착되는 형태를 띄는데 비해, 5% Nylon-g-NaAA의 경우는 요철이 있는 막 위에 부드러운 층을 형성하면서 부착되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 부착형태의 변화는 헤모글로빈 양을 0.8mg/cm²으로 변화시켰을 때 더 확실하게 나타났다. 미처리 나일론 직물의 경우 헤모글로빈 부착량이 많아지면 표면에 과다하게 부착되어 균열이 생기는데 반해, 5% Nylon-g-NaAA은 두꺼운 층을 형성하면서 부착되는 것을 볼 수 있다. 미처리 나일론 직물과 Nylon-g-NaAA의 부착상태가 다르게 나타나는 것은 그라프트 중합 및 NaOH에

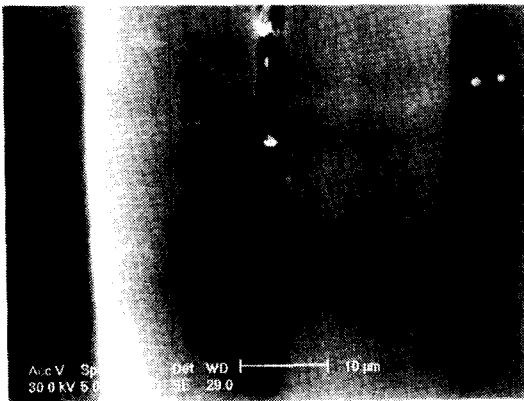
의한 중화처리에 의해 섬유 기질의 극성이 변화하였기 때문이라고 생각된다.



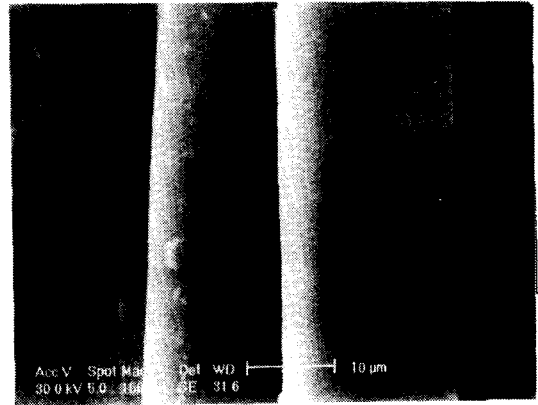
(a) ungrafted Nylon(unsoiled)



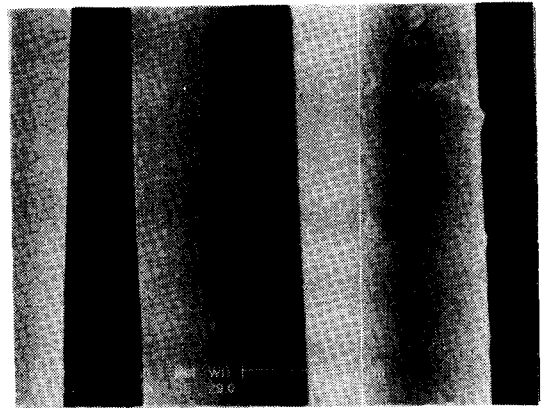
(b) ungrafted Nylon(soiled 0.16mg/cm²)



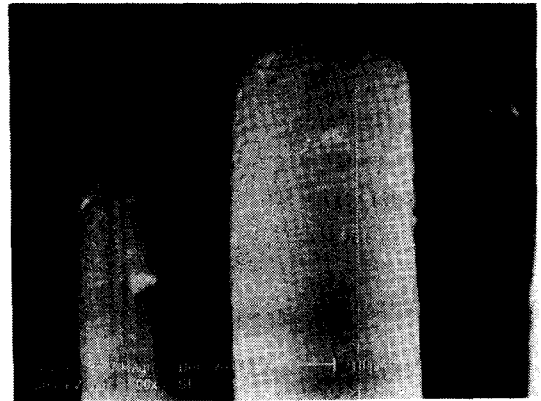
(c) ungrafted Nylon(soiled 0.8mg/cm²)



(d) 5% Nylon-g-NaAA(unsoiled)



(e) 5% Nylon-g-NaAA(soiled 0.16mg/cm²)



(f) 5% Nylon-g-NaAA(soiled 0.8mg/cm²)

Fig. 5 SEM micrographs of the surface morphology for ungrafted Nylon fabric and nylon-g-NaAA with changing hemoglobin concentration.(condition of soiling : dropping method)

3.6 그래프트 나일론 직물에 흡착한 헤모글로빈의 물에 대한 용해성 및 세척성

Fig. 6, 7은 그래프트율에 따른 헤모글로빈 오염포의 물에 의한 용해성 및 세제에 의한 세척성을 나타내었다. 미처리 나일론 직물에 비하여 그래프트율 15%까지는 Nylon-g-NaAA의 혈액단백질 오구에 대한 용해성 및 세척성이 현저하게 향상된 것을 볼 수 있다.

헤모글로빈이 직물에 부착되어 변성되면 물리적으로 변형되어 고착상태가 되므로 제거하기가 매우 어렵다. 따라서, 본 연구에서 미처리 나일론 직물의 용해율 및 세척률이 매우 낮게 나타났다. 반면, Nylon-g-NaAA의 경우 미처리에 비하여 용해성 및 세척성이 현저하게 향상되었는데, 이는 그래프트 중합에 의해 나일론 직물에 친수성 O-CO기가 도입되고, NaOH에 의한 중화처리에 의해 COOH가 COONa로 치환된 결과 섬유 기질의 극성이 커짐에 따라 혈액단백질오구의 세척성 향상에 영향을 주었기 때문이다. 이러한 기질의 변화는 수분특성 및 접촉각의 변화와 밀접한 관련이 있으며, 수분특성 변화의 원인인 ζ 전위(zeta potential)의 음이온 값의 증가로 인한 현상으로 생각된다.

한편 그래프트율 20%에서부터는 오구의 제거성이 감소하여 25%에서 급격히 저하되는데, 이는 중합이 과도하게 이루어져 직물 표면의 요철이 많이 생김에 따라 나타난 결과로 추정된다. 즉, 섬유의 표면에 요철이 있어서 불규칙한 모양을 하고 있으면 평활한 섬유보다 오구가 정착하기 쉬워서 오염되기도 쉽고, 제거도 어려워지기 때문이다¹⁷⁾. 혈액단백질 오구의 제거성이 그래프트율 20% 이후부터 감소하여, 그래프트율 25%에서 현격히 저하하는 결과로부터, 나일론의 표면개질을 위해서는 그래프트율이 20%를 넘지 않도록 하는 것이 바람직하다고 판단된다.

한편, 물과 세제에 의한 오구의 제거성을 비교하면, 음이온 계면활성제를 이용한 경우가 물에 의한 경우보다 오구의 제거성이 현저하게 큰 것을 볼 수 있다. 오구가 섬유로부터 쉽게 분리되고, 분리된 오구가 섬유에 재부착되지 않도록 하기 위해서는 섬유와 오구의 ζ 전위를 크게 해주어야 한다. 본 연구에서 음이온 계면활성제에 의한 오구의 제거성이 크게 향상된 결과는 음이온 계면활성제가 섬유와 오구 입자간의 ζ 전위를 높여서 오구의 분리를 쉽게 해준 것이라 생각된다. 이러한 결과는 음이온 계면활성제 용액 중에서는 섬유와 오구 표면에 음이온

계면활성제가 흡착되어 ζ 전위가 커져 오구의 제거성이 향상된다는 이론¹⁸⁾과 잘 부합하였다.

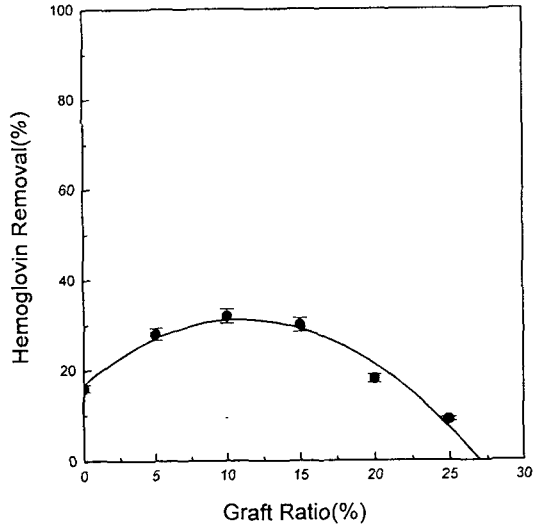


Fig. 6 Effect of graft ratio on the hemoglobin removal from nylon-g-NaAA in water. (condition of soiling : dropping method, hemoglobin content 0.32mg/cm², condition of washing : waterbath, water, 25±2°C, 120min, 100rpm)

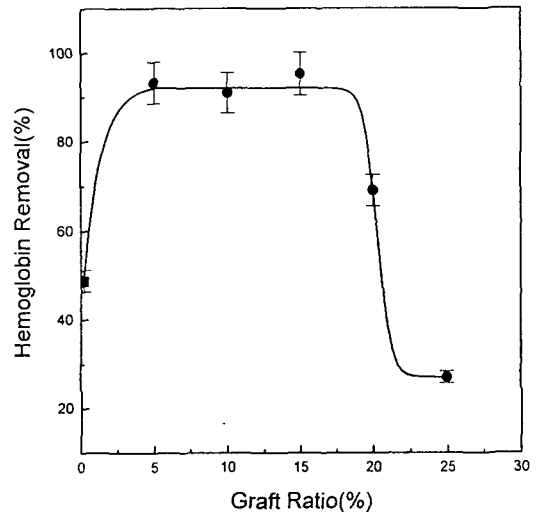


Fig. 7 Effect of graft ratio on the hemoglobin removal from nylon-g-NaAA in detergent solution. (condition of soiling : dropping method, hemoglobin content 0.32mg/cm², condition of washing : Terg-O-Tometer, 0.1% LAS, 25±2°C, 20min, 100rpm)

4. 결 론

세척성 향상을 목적으로 나일론 직물에 개시제로 과황산암모늄을 사용하여 아크릴산 그래프트 중합 및 NaOH 중화처리하여 섬유의 기질을 친수성으로 변화시킨 후 헤모글로빈에 대한 용해성 및 세척성과의 관계에 관하여 분석한 결과 다음과 같다.

1. 아크릴산의 농도가 증가할수록 그래프트율은 증가하였다.
2. Nylon-g-AA의 수분율은 미처리 나일론 직물에 비해 크게 증가되었고, 접착각은 감소 되었다.
3. 미처리 나일론 직물의 경우는 헤모글로빈이 표면에 매끈하게 부착되는데 비하여, Nylon-g-NaAA의 경우는 그래프트로 인해 요철이 생긴 표면 위에 부드러운 층을 형성하면서 부착되었다. 미처리 나일론 직물의 경우 헤모글로빈 부착량이 많아지면 표면에 과도하게 부착되어 균열이 생기는데 반해, 5% Nylon-g-NaAA는 두꺼운 층을 형성하면서 부착되었다.
4. Nylon-g-NaAA의 헤모글로빈 오구의 물에 대한 용해성 및 세척성은 그래프트율 15%까지는 현저하게 증가하였고, 이후 점차 감소하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 97년 신진연구인력 연구장려금에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김유순, 김성련, *한국섬유공학회지*, 9, 36(1972).
2. 特許公報 昭34-7248.
3. A. M. El-Naggar, K. El -Salmawi, S. M. Ibrahim, and A. H. Zaharan, *Polymer International* 38, 125(1995).
4. 신성철, 김상울, 송석규, *한국섬유공학회지*, 26, 165(1989).
5. 송화순, *한국섬유공학회지*, 33, 273(1996).
6. 송화순, 김인영, 오수민, *숙명여자대학교 생활과학연구지*(1996).
7. Kissa, E., ch. 3 in "Handbook of Fiber Science and Technology : Volume II Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Functional Finishes Part B" M. Lewin, and S. B. Sello, Eds, Marcel Dekker, Inc., NY(1984).
8. Y. Tokoro, *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 26, 322(1985).
9. Y. Tokoro, T. Fujii, and M. Minagawa, *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 25, 32(1984).
10. Y. Tokoro, T. Fujii, and M. Minagawa, *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 25, 125(1984).
11. T. Kawase, Y. Morimoto, Y. Fujii, and M. Minagawa, *SEN-I GAKKAISHI*, 46, 663(1992).
12. 정혜원, 김성련, *한국의류학회지*, 12, 225(1988).
13. 皆川 基, *大阪市立大學家政學部紀要*, 20, 55 (1972).
14. G. J. Howard, S. R. Kim, and R. H. Peters, *J. Soc. Dyers. Colour.*, 85, 468(1969).
15. E. A. Abdel-Razik, *Polymer*, 31(1990).
16. I. Sakurada, Y. Sakaguchi, and Y. Sakai, *SEN-I GAKKAISHI*, 20, 613(1964).
17. 천태일, 최석철, 모상영, *한국섬유공학회지*, 28, 137(1991).
18. 김성련, "세제와 세탁의 과학", 교문사, p. 160 (1998).