

전기방사를 이용한 S-keratose/Nylon 6 부직포의 제조

김진원 · ¹송경근

전북대학교 섬유공학과

Preparation of S-keratose/Nylon 6 Nonwoven Webs by Electrospinning

Jin-Won Kim and ¹Kyung Geun Song

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 560-756, Korea

(Received November 26, 2004/Accepted February 17, 2005)

Abstract—Oxidation method was used to extract S-keratose from wool. Wool was treated with performic acid and soluble fraction(S-keratose) was collected by evaporating the solvent. S-keratose and Nylon 6 were dissolved in formic acid at the ratio of 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100, and S-keratose/Nylon 6 web of sub-micron size was made by electro-spinning technique. SEM, EA, FT-IR, XRD, and TGA were used to characterize the properties of S-keratose/Nylon 6 solutions and electrospun fibers. As the Nylon 6 content increased, viscosity, conductivity of the electrospinning solution and the diameter of spun fiber increased. Electrospun nonwoven webs have the same S-keratose/Nylon 6 ratios of the spinning solutions. The crystalline structures of S-keratose and Nylon 6 existed separately in the electrospun webs. Thermal stability of the webs increased due to Nylon 6 content.

Keywords : wool, S-keratose, Nylon 6, electrospinning, performic acid

1. 서 론

합성 고분자는 비교적 싼 가격으로 대량생산이 가능한 장점으로 인하여 우리생활에 널리 쓰이고 있으며 그 사용량은 날로 증가하고 있다. 그러나 공기 중에서 물, 햇빛에 의해 잘 분해 되지 않으며 땅 속의 미생물 등에 의해서도 잘 분해 되지않는 문제점을 가지고 있어 이의 폐기시 환경문제를 야기하므로 이에 대한 개선 방안이 요구되고 있다. 이에 합성 고분자 물질을 화학적으로 개질하여 짧은 시간에 분해 가능하도록 하는 연구뿐만 아니라 자연적으로 분해 가능한 천연고분자 물질에 대한 연구도 많이 시행되고 있다.

양모는 의류용으로서의 뛰어난 기능으로 인하여 그동안 섬유의 개질, 가공 및 화학 구조 분석 등에

많은 노력이 기울어져 있는 한편, 기능성 고분자 재료로서의 이용도 시도되고 있다. 野一色 등¹⁾은 양모 케라틴 유도체가 우수한 생체 적합성을 가지고 있는 것을 밝혀냈으며 H. Ito²⁾ 등은 양모 케라틴에서 제조된 여러 용해유도체가 우수한 항혈전성과 생체적합성을 나타낸다는 연구 결과를 발표한 바 있으며, 인공혈관에 이용하고자 하였다.

또한 선택 투과성을 가진 용질 투과막과 효소 고정 지지체, 양모 유도체의 중금속 흡착성에 대한 연구도 보고되어 있다.³⁾ 양모 케라틴을 기능성 고분자 재료로 사용하기 위해서는 용해, 성형이 가능해야 하나 전체 아미노산 잔기의 7-20%를 차지하는 시스틴 잔기에 의해 분자간, 분자내 디설파이드 결합으로 가교화되어 유기용매에 용해되지 않는 점이 이를 어렵게 하고 있다. 디설파이드 결합을 절단하여 양모 케라틴을 추출하기 위해서는 산화제 또는 환원제가 사용되고 있다.^{4,5)} 산화법에 사용

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

되는 용제는 과포름산과 과아세트산이 대표적이며 tryptophan, methionine, 시스틴을 선택적으로 산화시키면서 단백질 펩타이드 결합을 절단시키지 않는 산화제로 알려져 있다. 한편 환원법을 이용한 양모섬유의 용해에는 2-mercaptoethanol 등의 환원제가 함유된 혼합용매가 사용된다. 양모로부터 용해, 추출된 케라틴을 성형하는 방법으로 필름을 제조하여 물성과 구조를 연구한 보고가 있으나 재생 섬유화한 보고는 없었다. 이는 양모 케라틴을 유기 용매에 용해한다 하더라도 용액의 점도가 너무 낮아 양모섬유 자체로는 재생하는데 어려움이 있기 때문이다.

전기방사법은 1930년대 초 Formhals에 의해 최초로 소개되었는데 고분자 용액이나 용융물에 고전압을 가하여 전기적인 힘을 이용하여 섬유를 제조하는 기술을 말한다.⁷⁾ 이 방법은 고분자 용액에 고전압을 걸어주어 방사 팁(tip)과 콜렉터(collector) 사이에 전기장을 형성시켜 방사하는 것으로, 전하를 띠는 고분자 용액은 팁 부분에 맺히게 되며 고분자 자체 표면장력 이상의 전압을 걸어주게 되면 고분자 방울은 콜렉터 방향으로 분사하게 된다. 이때 고분자 용액의 용매는 전기적인 힘에 의해 증발하게 되고 섬유만이 콜렉터에 집속되게 된다. 이 방법의 장점은 전형적인 섬유제조 방법과 비교할 때 간단하고 편리하며 장비의 가격이 비교적 싸이 점이 있고 천연고분자 재료에 응용 가능하다는 것이다. 또한 각 인자를 제어함으로써 서브마이크론 크기를 갖는 미세섬유를 제조할 수 있고⁸⁾ 직경이 가늘므로 촉감이 부드러우며 단위면적당 섬유의 비표면적이 크기 때문에 창상피복재, 복합재료의 강화재료, 조직 공학용 담체, 여과 소재로 사용이 가능하다.⁹⁾ 최근 전기방사법이 도입됨에 따라 종래에 그 이용에 제약을 받았던 천연고분자의 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 양모 케라틴의 생체 적합성 및 의료용도로의 사용 가능성을 고찰해 보기 위하여 재생 양모섬유 제조를 시도하였다. 의료용을 비롯한 다양한 용도로 사용하기 위해서는 양모를 용해하여 섬유 형태로 방사해야하나 현재까지 단지 필름 형태의 성형이 가능하였다. 이는 용해된 양모의 낮은 분자량과 점도 때문이며 습식방사에 적절한 방사속 등의 조건을 찾지 못했기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 양모케라틴과 다른 섬유와의 블렌딩방법 및 전기방사방법으로 재생양모섬유를 제조해 보고자하였다. 양모의 용해방법으로 산화법을

사용하여 S-keratose를 추출한 뒤¹⁰⁾ 전기방사를 시도하였다. 용해 추출된 양모 케라틴은 비교적 작은 분자량과 낮은 점도 때문에 전기방사하였을 때 전기분사되므로 양모와 같은 amide 결합을 가진 Nylon 6를 선택하여 블렌딩해 줌으로써 방사성을 보완하고자 하였다. S-keratose 필름을 Nylon 6와 블렌딩하여 전기방사를 통해 S-keratose/Nylon 6 부직포를 제조하고, 용액과 부직포의 물성 및 구조를 살펴보고자 하였으며, 천연섬유로써의 양모가 전기방사에 적합한 방식인지의 여부를 살펴보고 기능성고분자로써 이용 가능하도록 그 토대를 마련하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

양모섬유는 평균직경 17 μ m의 슬라이어 상태의 메리노 양모(제일모직)를 사용하였으며, Nylon 6는 상대 점도가 3.2인 일본 Unitica사의 제품을 사용하였다. 시약은 98% 포름산, 30% 과산화수소, 클로로포름, 메탄올을 시판되는 1급 이상의 시약을 그대로 사용하였으며 기타시약은 1급을 사용하였다.

2.2 양모섬유의 정제 및 S-keratose 필름의 제조

2.2.1 양모섬유의 정제

양모를 soxhlet 장치를 이용하여 부피비 2:1의 클로로포름과 메탄올로 65℃에서 24시간 동안 정제하였다. 정제된 양모섬유를 70℃에서 건조하여 P2O5가 들어있는 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

2.2.2 S-keratose 필름의 제조

양모섬유를 용해하기 위해 산화법을 이용하였다. Figure 1은 산화법을 이용하여 S-keratose 필름을

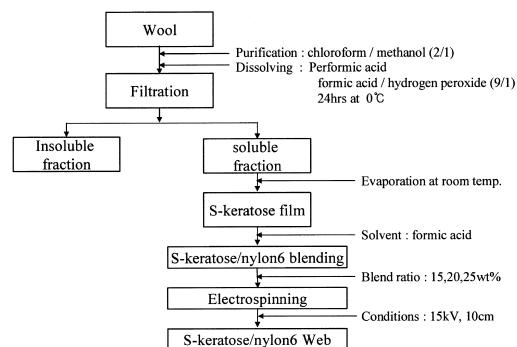


Fig. 1. The process of S-keratose/Nylon 6 web preparation.

제조하기 위한 과정을 나타낸 것이다. 포름산과 과산화수소를 9:1로 혼합하여 실온에서 2시간 동안 교반시켜 과포름산을 제조한 후 양모를 욕비 1:30의 과포름산에 침지하여 0℃에서 24시간동안 용해한 후 여과지를 이용하여 용해분과 불용분을 분리하였으며 용해분을 evaporator를 이용하여 농축시킨 후 실온에서 자연 건조시켜 과포름산을 휘발시키는 과정을 거쳐 S-keratose 필름을 얻었다¹⁰⁾.

2.3 S-keratose/Nylon 6 부직포의 제조

제조된 S-keratose 필름을 포름산에 녹여 전기방사할 경우 분자량과 점도가 낮아 방사가 잘되지 않기 때문에 이러한 단점을 보완하기 위해 공용매(co-solvent)로써 포름산을 쓸 수 있는 Nylon 6를 선택하여 혼합 용해하였다. S-keratose와 Nylon 6의 함량 비율을 각각 0:100, 20:80, 50:50, 80:20, 100:0으로 하고, 고분자 총농도를 15wt%, 20wt%, 25wt%로 달리 하여, 포름산 98%에 녹여 실온에서 24시간 교반시켜 방사용액을 만들었다. Figure 2는 전기방사 장치와 전기방사 조건을 나타낸 것이다. 용액이 들어있는 주사기의 팁과 컬렉터와의 거리(TCD; tip to collector)를 10cm, 전압을 10~15kV로 하여 실온 조건에서 방사하였으며 컬렉터는 방사하는 동안에 회전운동과 좌우 왕복운동을 하였다. 전기방사장치로 CPS-60KO2v1(Chungpa EMT. Co., Korea)을 사용하였다.

2.4 분석 및 시험

2.4.1 고분자 용액의 특성 분석

고분자용액의 점도는 25℃에서 Rheometer(DV III, Brookfield Co., USA)를 이용하여 측정하였고, 전기전도도는 Conductivity meter (EC Meter CM-40G,

TOA electronics. Co., Japan)를 이용하여 25℃에서 측정하였다.

2.4.2 부직포의 형태 분석

방사된 S-keratose/Nylon 6 부직포의 형태학적 특성을 살펴보기 위해 각각의 조건에서 제조한 부직포를 5부분 이상 무작위 채취하여 10,000 배율로 주사전자현미경 (SEM, JSM-6400, Jeol., Japan)측정을 하였으며 방사된 섬유의 직경분포 및 평균직경, 굽기 등을 알아보기 위해 영상분석기(image analyzer; Image-pro PLUS, Media cybernetics Co., USA)를 사용하였다.

2.4.3 원소 분석

전기방사된 부직포의 S-keratose/Nylon 6 비율을 알아보기 위하여 원소분석기(elemental analyser; EA-1110, CE Instruments.)를 사용하여 방사된 부직포의 황함량을 측정하였다. 각 시료당 3회 측정의 평균값을 계산하였다.

2.4.4 적외선 분광 분석

양모로부터 산화되고 Nylon 6와 혼합 용해 후 전기방사된 부직포의 화학구조를 확인하기 위하여 FT-IR spectrophotometer (MB-100, Abb bomem., Canada)로 분석하였다. wavenumber 4000~400 cm⁻¹에서 투과법으로 scan 회수 40회로 하여 측정하였다.

2.4.5 X선 회절 분석

전기방사하여 제조한 부직포의 결정 구조를 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (D-max 2500, Rigaku., Co., Japan)를 사용하였다. 분석조건은 30kV, 15mA에서 발생한 Cu-ka(1.54Å) X-ray를 사용하여 scan speed 5°/min로 하여 2θ=5°~40°까지 변화시켜 측정하였다.

2.4.6 열중량 분석

방사된 부직포의 열적 성질을 분석하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric analyser; TGA2050 TA Ins., USA)를 이용하여 20ml/min의 질소기류 하에서 30~700℃의 온도범위에서 10℃/min의 승온 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 S-keratose/Nylon 6 용액의 특성

고분자 용액의 점도가 임계점도에 비해 낮은 경우 고분자 엉킴이 적어 전사분사 형태로 되어 섬유형성이 어렵고 미세방울 형태나 비드의 형태가 많아지게

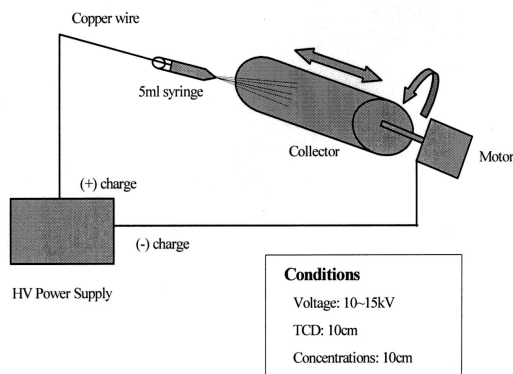


Fig. 2. Schematic diagram of electrospinning process.

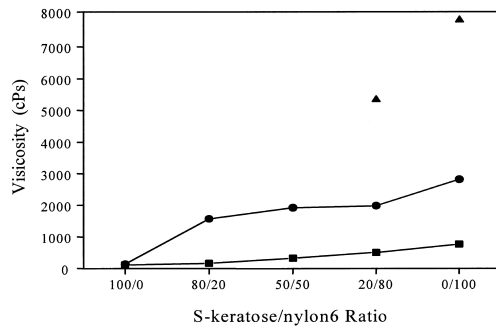


Fig. 3. Viscosity of S-keratose/Nylon 6 blend solutions ; (■: 15wt%, ●: 20wt%, ▲: 25wt%.

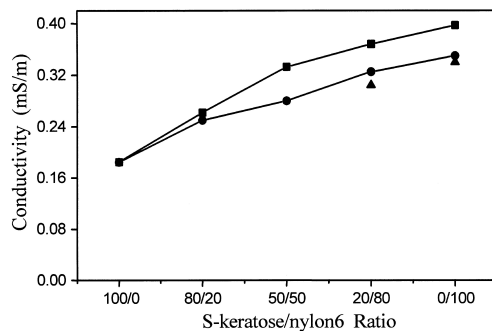


Fig. 4. Conductivity of S-keratose/Nylon 6 blend solutions ; (■: 15wt%, ●: 20wt%, ▲: 25wt%.

된다. 한편 고분자 용액의 점도가 높을 경우 방사용액 자체의 높은 엉킴 현상으로 인해 유동성이 작아서 튜브 끝으로 나오지 않게 되어 방사가 되지 않는 경우도 있다. 이러한 고분자 용액의 점도를 제어하면 전지 분사에서 전기방사로 변환할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 적절한 고분자 용액의 조건을 알아보기 위하여 용액의 특성을 살펴보았다. Figure 3은 S-keratose/Nylon 6의 혼합비율에 따른 고분자용액의 점도를 나타낸 것이다. 용액 내의 고분자 총농도와 Nylon 6의 함량 비율이 증가 할수록 점도가 증가하였다. 이는 본 연구에서 S-keratose에 Nylon 6를 혼합하여 방사한 목적과 부합하는 것으로 적절한 점도를 가져 전기방사가 가능하였다. 25wt% 농도에서 S-keratose 양이 많은 경우는 겔(gel)화되어 점도 측정이 불가능하였으며 전압차에 의한 방사가 불가능하였다.

Figure 4는 S-keratose/Nylon 6의 혼합비율에 따른 고분자용액의 전기전도도를 나타낸 것이다. S-keratose 단독 용액에서는 전기전도도가 낮았으나 Nylon 6 비율이 증가될수록 전기전도도가 증가하였다. 용

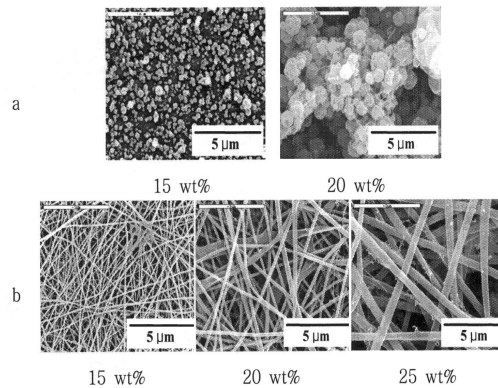


Fig. 5. SEM photographs of electrospun fiber webs of S-keratose and Nylon 6 ; (a) S-keratose, (b) Nylon 6.

액의 점도가 감소함에 따라 전기전도도가 약간 감소하였으나 실험 조건 내에서는 전기방사가 가능한 전기전도도를 유지하였다.

3.2 형태학적 특성

Figure 5는 S-keratose와 Nylon 6를 단독으로 용해하여 전기방사한 부직포의 SEM 사진이다. S-keratose를 농도 15, 20wt%로 단독으로 용해한 뒤 전기방사한 경우 모두 비드(bead)가 형성된 것으로 보아 완전한 섬유화가 이루어지지 않음을 확인할 수 있었는데 이는 앞서 살펴본 대로 S-keratose 용액의 점도가 낮기 때문에 발생하는 현상으로 생각된다. Nylon 6를 농도 15, 20, 25wt%로 용해하여 방사한 부직포의 경우는 모두 비드가 거의 보이지 않으며 섬유화가 잘 이루어졌으며, 농도가 증가함에 따라 섬유의 굵기가 증가하였다.

Figure 6은 농도를 15, 20, 25wt%로 하고 혼합비율을 80/20, 50/50, 20/80으로 하여 제조된 S-keratose/Nylon 6 용액을 전기방사한 부직포의 SEM 사진이다. 고분자 농도가 낮은 15wt%의 경우 S-keratose 혼합비율이 많은 부직포에서 비드의 수가 많고 섬유화가 잘 되지 않은 것을 확인할 수 있으며, Nylon 6의 함량이 증가됨에 따라 비드 양이 차츰 줄어들고 섬유화가 비교적 양호하게 이루어지는 것을 살펴볼 수 있다. 고분자 농도 20wt%의 경우 비드가 거의 없었으며 섬유화가 잘 이루어졌으나, 농도가 더 높은 25wt%의 경우 점도가 높아 혼합비율 20/80의 용액도 방사가 비교적 원활하지 않았으며 80/20과 50/50은 점도가 높아 겔화되어 정상적인 방사가 이루어지지 못했다.

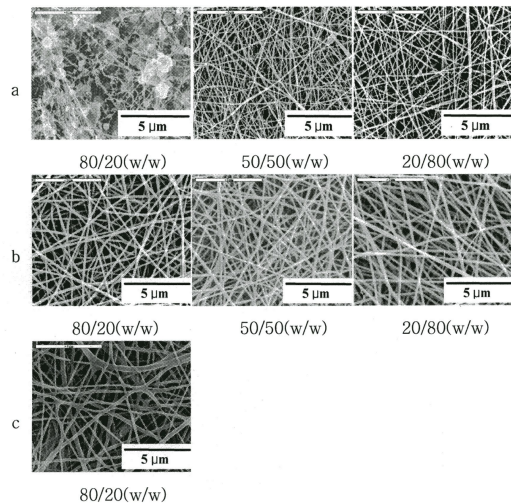


Fig. 6. SEM photographs of electrospun fiber webs of S-keratose/Nylon 6 blend : (a) 15wt%, (b) 20wt%, (c) 25wt%.

Figure 7은 S-keratose와 Nylon 6의 혼합용액을 전기방사하여 제조한 부직포의 평균직경을 나타낸 그림이다. 동일 농도에서 S-keratose의 함량이 증가함에 따라 섬유 직경은 감소하였다. 동일한 혼합 비율에서는 농도가 증가됨에 따라 직경이 증가하였다. 이는 용액의 점도 증가에 따라 섬유 평균직경이 증가하는 일반적인 전기방사의 경향과 동일한 결과이다.¹¹⁾

3.3 구조적 특성

Table 1은 전기방사된 S-keratose/Nylon 6 부직포의 시료에 존재하는 황함량을 측정된 결과와 S-keratose만의 황함량을 100으로 놓고 블렌드된 시료에서의 황함량을 계산한 비율을 나타낸 것이다. Nylon 6에 황은 존재하지 않으며 S-keratose는 3.69%의 황함량을 보였다. S-keratose/Nylon 6 부직포의 황함량 분석 결과 방사용액내의 두 고분자의 혼합비율과 이로부터 방사된 부직포내의 두 고분자 비율이 거의 일치하여 본 연구의 목적대로 혼합방사가 잘 되었음을 알 수 있었다.

Fig 8은 S-keratose/Nylon 6 부직포 및 S-keratose 필름의 IR 스펙트럼 분석을 나타낸 것이다.

S-keratose는 과포름산에 의해 양모가 산화되면서 생성된 케라틴 유도체로서 시스틴 측쇄가 산화된 시스테인산을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

S-keratose 필름의 스펙트럼으로부터 시스테인산의 sulfonic acid group의 존재를 알 수 있는 $1,040\text{ cm}^{-1}$

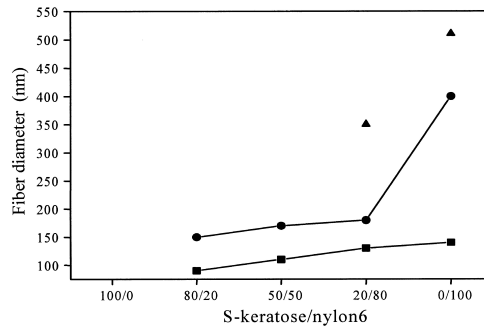


Fig. 7. Average fiber diameter of S-keratose/Nylon 6 webs ; (■: 15wt%, ●: 20wt%, ▲: 25wt%).

Table 1. The results of sulfur analysis in S-keratose/Nylon6 webs

	Sulfur (%)	Calculated content ratio from the sulfur content
S-keratose film	3.69	100:0
nylon6 web	0.0	-
S-keratose/nylon6(w/w) S80n20	3.05	82:18
S-keratose/nylon6(w/w) S50n50	1.85	50:50
S-keratose/nylon6(w/w) S20n80	0.63	17:83

의 sharp한 S-O symmetric stretching 피크와, $1,175\text{ cm}^{-1}$ 의 broad한 asymmetric stretching 피크를 확인할 수 있다. S-keratose/Nylon 6 부직포의 경우 Nylon 6의 혼합비율이 증가함에 따라 이 두 피크의 크기가 감소하고, $2,933\text{ cm}^{-1}$ 의 C-H peak, $3,300\text{ cm}^{-1}$ 의 N-H 피크 등의 크기가 증가하였다. S-keratose의 펩티드 결합과 Nylon6의 아미드결합은 $1,648\text{ cm}^{-1}$, $1,550\text{ cm}^{-1}$ 의 동일한 위치에 나타났다.

고분자의 결정구조를 알기 위해서 X선 회절도가 유용하게 사용되는데, 양모의 경우 α -helix 구조에 기인한 결정격자 간격 9.8 Å 과 5.1 Å 의 회절 링이 각각 나타나며, 양모섬유가 젖어 있는 상태에서 연신할 경우 새로운 β -sheet의 구조가 발현으로 결정격자 간격 4.7 Å 의 회절 링이 출현하는 것으로 알려져 있다. 전기방사한 부직포의 X선 회절곡선을 나타낸 Figure 9에서, 양모섬유를 산화시켜 얻은 S-keratose는 $2\theta=9^\circ$ 와 $2\theta=20^\circ$ 부근의 broad한 피크를 보이고 있다. $2\theta=9^\circ$ 피크는 결정격자간격 9.8 Å 의 α -helix 결

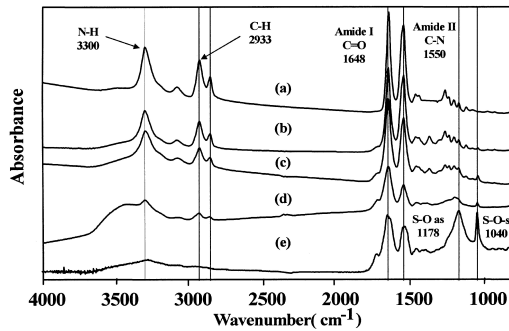


Fig. 8. IR spectra of S-keratose film, Nylon 6 web, and S-keratose/Nylon 6 webs ;
(a)Nylon 6
(b)S-keratose/Nylon 6 (20/80, w/w)
(c)S-keratose/Nylon 6 (50/50, w/w)
(d)S-keratose/Nylon 6 (80/20, w/w)
(e)S-keratose film.

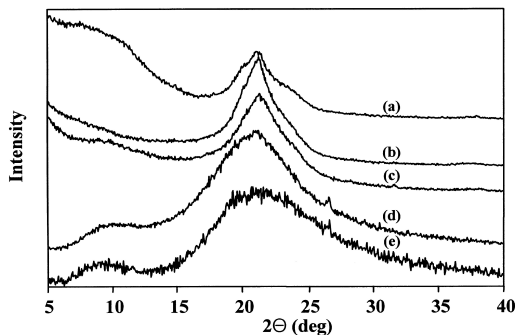


Fig. 9. XRD diffractograms of S-keratose film, Nylon 6 web, and S-keratose/Nylon 6 webs ;
(a)Nylon 6 web
(b)S-keratose/Nylon 6 (20/80, w/w)
(c)S-keratose/Nylon 6 (50/50, w/w)
(d)S-keratose/Nylon 6 (80/20, w/w)
(e)S-keratose film.

정구조를 나타내는 것으로 알려져 있으며, $2\theta=20^\circ$ 부근의 피크는 18.3° 와 21.9° 등의 피크가 혼재되어 있는 β -sheet 구조를 나타내는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ Nylon6는 α 결정 ($2\theta=23.8^\circ$)과 γ 결정($2\theta=21.4^\circ$)이 보이거나 α 결정은 잘 나타나있지 않다. 이는 Nylon6가 전기방사되는 동안에 용매가 급속하게 제거되고 별도의 연신공정이 없기 때문에 분자들의 정렬 (ordering)이 작아져서 결정성이 떨어지기 때문으로 알려져 있다.¹³⁾ S-keratose/Nylon6 부직포의 경우 S-keratose와 Nylon 6의 피크가 혼재되어 나타나며 Nylon 6의 함량이 많아질수록 S-keratose와 관계있는 $2\theta=9^\circ$ 의 피크가 감소하는 경향을 보이고 있다.

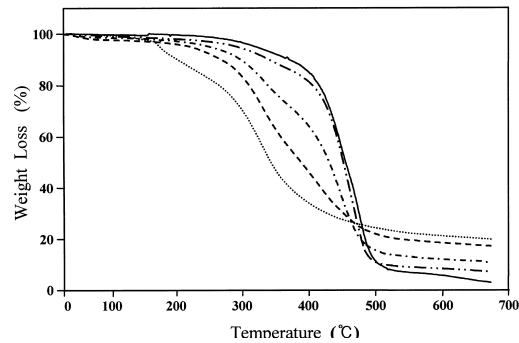


Fig. 10. TGA curves of S-keratose film, Nylon 6 web, and S-keratose/Nylon 6 webs ;
— Nylon 6 web
- - S-keratose/Nylon6 (20/80, w/w)
- · - S-keratose/Nylon6 (50/50, w/w)
- - - S-keratose/Nylon6 (80/20, w/w)
..... S-keratose film.

또한 S-keratose와 Nylon 6의 피크 이외의 새로운 피크가 보이지 않아 두 고분자의 혼합에 따른 새로운 결정 구조는 나타나지 않는 것으로 보인다.

3.4 열적 특성

S-keratose/Nylon6 부직포의 열중량분석 곡선을 Figure 10에 나타내었다. S-keratose의 경우 Nylon 6보다 낮은 150°C 부근에서 열분해가 시작되었고 잔류 char가 많아 난연성이 좋은 양모와 유사한 특징을 보였다. S-keratose/Nylon 6 부직포내의 Nylon 6의 함량이 증가함에 따라 열분해 시작온도가 높아지고 잔류 char는 감소하여 S-keratose와 Nylon 6의 중간적인 경향을 보였으며, Nylon6의 존재로 S-keratose/Nylon6 부직포의 열분해 저항성이 커졌다.

4. 결 론

양모 케라틴으로부터 산화법에 의해 용해, 추출된 S-keratose를 Nylon 6와 혼합 비율을 다르게 하여 공용매인 포름산으로 용해하였고 이 용액을 전기방사 하여 제조한 부직포의 형태학적, 구조적, 열적 성질을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전기방사를 통해 제조된 S-keratose/Nylon 6 부직포는 블렌드된 용액과 거의 동일한 혼합비율로 방사되었다.
2. S-keratose/Nylon 6 부직포의 평균직경은 S-keratose의 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

3. IR 분석결과 부직포에서 S-keratose 와 Nylon 6 의 특정 피크들을 확인할 수 있었으며, S-keratose 함량이 증가할수록 S-keratose의 특정 피크들이 커지는 경향을 보였다.
4. X선 회절 분석결과 새로운 피크의 출현은 없었으며, S-keratose와 Nylon 6의 결정구조가 서로 공존하는 것으로 사료되었다.
5. Nylon 6의 함량이 증가함에 따라 S-keratose/Nylon 6 부직포의 열적 안정성이 향상되었다.

참고 문헌

1. 野一色 泰晴, 伊藤 啓, 宮本 武明, 沼垣 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).
2. 伊藤 啓, 宮本 武明, 沼垣 博, 野一色 泰晴, “變性羊毛チラチソの生体適合性 ” *高分子論文集(日本)*, **39**, 249-256(1982).
3. 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).
4. H. J. Rhodes, B. Potter, and A. widra, “Characteristics of the alpha- keratose fraction of hair including ascosporogenesis in Nannizzia Grubyia.” *Mycro-pathologia et myclogia applicat a*, **33**, 345-348(1967).
5. H. Thomas, A. Conrads, K-H Phan, M. van de Loch, and H. Zahn, “In vitro reconstitution of wool intermediate filaments,” *Int. J. Biol. Macromol.*, **8**, 258-264(1986).
6. I.J. O'Donnell and E. O. P Thompson, “Reduced wool. IV : The isolation of a major component,” *Aust. J. Biol. Sci.*, **17**, 973-979(1964).
7. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, and B. Chu, “Structure and process relationship of electrospun bicabosorbable nanofiber membranes”, *Polymer*, **43**, 4403-4412(2002).
8. A. Frenot, and I. S. Chronakis, “Polymer nanofibers assembled by electrospinning”, *Current opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 64-75(2003).
9. J. Doishi, and D. H. Reneker, “Electrospinning process and applications of electrospun fibers”, *J. Electrostatic*, **35**, 141-160(1955).
10. H. J. Ahn, Y. H. Park, “The Separation and Structural Characterization of Wool Keratose”, *Journal of the Korean Fiber Society*, **34**, 532-542(1997).
11. 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(1961).
12. 안형진, *농학석사학위논문*, 서울대학교, (1996).
13. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harrks, and N. C. Beck Tan, “The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles”, *Poymer*, **4**, 261-272(2001).