

<研究論文(學術)>

tert-Butoxide 처리 양모의 효소처리 및 염색성에 관한 연구

윤남식 · 윤성도

경북대학교 공과대학 염색공학과
(1997년 10월 2일 접수)

Dyeability and Enzymatic Treatment of Wool Pretreated with tert-Butoxide

Nam Sik Yoon and Sung Do Yoon

*Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, 702-701 Korea*
(Received October 2, 1997)

Abstract—Wool samples were treated by potassium tert-butoxide(t-BuOK) in anhydrous tert-butanol to remove the bound surface lipid-layer, and the weight loss behaviors in protease solution and dyeabilities of the samples were studied. The C/N ratio of the surface of the t-BuOK-treated wool was shown to be 4.3 from XPS analysis. From SEM pictures any remarkable change in the shape of surface cuticle during the protease treatment was not observed regardless of prior t-BuOK treatment. Dyeing rate and equilibrium adsorption of Orange II, a typical levelling type acid dye, on wool were not changed by protease or t-BuOK treatment, but those of Milling Cyanine 5R, a typical milling type acid dye, on wool were greatly enhanced by t-BuOK treatment in spite that, from alkali and urea-bisulfite solubilities, no damage on the inner part of wool fiber was expected by t-BuOK treatment.

1. 서 론

양모의 표면 큐티클 층은 내부로 부터 endo-, exo-, epicuticle로 이루어져 있으며, 높은 시스틴 함량으로 인해 각질을 형성하여 외부 환경으로 부터 섬유내부의 cortex를 보호하는 역할을 하고 있다. 그러나 이러한 큐티클 층은 마찰에 대한 이방성 및 표면의 높은 소수성으로 인해 습식공정에서 펠팅수축을 일으키게 하고 염색 및 수지가공시에 장애요인이 된다. 따라서 양모의 큐티클 층과 관련하여 많은 연구가 진행되어 왔으나 큐티클의 아미노산 조성에 비해 지나친 소수성 (hydrophobicity)을 설명하기

에는 곤란한 점이 있었다. 그러나 1985년 Leeder 등¹⁾은 potassium tert-butoxide에 의해 양모를 처리할 때 양모표면의 최외각, 즉 epicuticle의 표면에 매우 소수성이면서 지방산으로 이루어진 또 하나의 층이 있다고 보고하고 이를 F(fatty)-layer(지질층)이라 명명하였다. 이후 이 지질층의 확인에 많은 연구²⁻⁷⁾가 진행되어 Negri 등⁸⁾은 내부 지질을 제거한 양모를 가수분해하여 분석한 결과 표면 지질층의 상당부분이 18-methyleicosanoic acid로 이루어진 것을 보고하였으며, Ward 등⁴⁾은 XPS 및 static SIMS를 이용한 표면분석 결과 C₂₀ 및 C₂₁의 지방산이 양모표면에 0.9nm의 두께로 지질층을 형성하고

있다고 보고하였다. 이들을 근거로 Negri⁶⁾는 다시 epicuticle의 시스테인잔기에 지방산이 acyl화된 epicuticle의 모델을 제안하여 지질층의 존재가 정설로 굳어지게 되었다. 지질층의 확인으로 인해 양모표면의 소수성이 설명됨에 따라 지금까지 양모표면과 관련된 많은 현상들에 대해 지질층의 기여에 대한 재검토가 이루어질 것으로 예상된다.

이 연구에서는 양모의 효소처리 및 염색에 미치는 지질층의 영향을 알아보기 위해 potassium tert-butoxide를 사용하여 지질층을 제거한 양모의 효소감량특성 및 염색성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

양모 시료는 일본공업규격 L0803에 규정된 염색건뢰도 측정용 양모 침부백포를 ethylether와 ethylalcohol로 각각 4시간동안 soxhlet추출하여 잔존하는 free lipid를 제거한 후 40°C에서 15시간동안 진공 건조하여 사용하였다. 단백질 분해 효소는 Enzylon PN-10L(일본 洛東화성공업(주))을 시판품 그대로 사용하였다. Potassium tert-butoxide (t-BuOK)는 Aldrich제품을 사용하였으며, tert-butanol은 Fisher제품을 calcium hydride로 건조 후 사용하였다. 염료로서 Orange II (C.I. Acid Orange 7)는 일본 昭和화학(주)의 1급 시약을 ethylalcohol로 재결정하여 사용하였으며 Milling Cyanine 5R(C.I. Acid Blue 113, Taiheung Co.)은 N,N-dimethylformamide로 추출 후 ethylalcohol로 재결정하여 사용하였다. 기타 시약은 1급시약을 그대로 사용하였다.

2.2 Potassium tert-butoxide(t-BuOK) 처리

질소로 치환시킨 Ahiba 염색기내에서 t-BuOK를 무수 tert-butanol에 일정농도로 용해한 뒤 정련된 양모시료를 처리하였다. 처리 조건은 욕비 25 : 1, 60°C, 1시간이었으며 처리한 양모는 무수 tert-butanol로 60°C에서 20분간 1회, ethylalcohol로 60°C에서 20분간 2회 세척하여 중성을 확인한 후 증류수로 수회 세척하였다.

2.3 효소처리

욕비 30 : 1, pH 7, 50% o.w.f의 효소완충용액(10mM $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$)내에 양모를 넣고 50°C에서 일정시간동안 진탕처리하였다. 처리한 양모직물은 끓는물에서 재차 5분간 처리하여 효소의 잔여 활성을 없앤후 수세, 건조하였다. 효소처리에 의한 감량율은 처리 전후의 건조무게로부터 구하였다.

2.4 Alkali 및 Urea-bisulphite 용해도

Alkali 용해도는 0.1N NaOH 수용액 100ml에 1g의 양모시료를 넣고 65°C에서 1시간 처리하여 처리전후의 건조무게로 부터 구하였다. Urea-bisulphite 용해도는 500g의 요소, 30g의 disodiumdisulphite 및 5M NaOH 20ml에 증류수를 첨가하여 1 lit.로 조정하여 urea-bisulphite 용액을 제조한 후 용액 100 ml에 양모시료 1g을 넣고 65°C에서 1시간 처리하여 처리전후의 건조무게로 부터 구하였다.

2.5 염색

t-BuOK 및 효소처리한 양모시료를 균염형 산성 염료인 Orange II 및 불균염형 산성염료인 Milling Cyanine 5R을 사용하여 60°C에서의 염착등온선 및 염색속도를 구하였다. Orange II의 경우 pH4.5의 완충용액(0.1M $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$)에서 초기농도를 5×10^{-3} mol/l로 하여 염색속도를 측정하였고, 염착등온선은 각 농도에서 4일간 염색하여 구하였다. Milling Cyanine 5R의 경우에는 pH5.5의 완충용액(0.1M $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$)에서 초기농도를 3×10^{-4} mol/l로하여 염색속도를 측정하였고, 염착등온선은 7일간 염색하여 구하였다. 전 염색에 있어서 욕비는 1000 : 1로 하였으며, 염색한 시료는 수세, 건조 후 25% 피리딘 수용액으로 추출하여 비색법에 의해 염착량을 구하였다.

2.6 전자 현미경 사진

JEOL 5800LV 전자현미경을 이용하였다.

2.7 X-ray Photoelectron Spectrum(XPS)

V.G. Microtech MT500 (Mg K α radiation, x-ray power 150W)을 이용하였으며 각 시료의 결합 에너지는 C(1s) photoelectron peak를 285.0 eV로 조정한 후 비교하여 구하였다.

2.8 Wetting time의 측정

마이크로 피펫으로부터 시료표면에 증류수 1방울 (20 μ l)을 떨어뜨려 완전히 흡수되는데 걸리는 시간을 측정하였으며, 각 시료에 대해 10회 측정하여 평균치를 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양모의 t-BuOK 처리

tert-Butanol은 그 분자구조의 벌키성에 의해 섬유내부로 침투가 어렵다⁸⁾. 따라서 섬유는 팽윤되지 않은 상태로 존재하게 되며 약품처리시 그 반응은 섬유의 표면에만 국한되게 된다. Fig. 1과 2에 tert-butanol을 용매로 하여 t-BuOK를 처리한 양모의 알칼리 용해도 및 Urea-bisulphite용해도를 나타

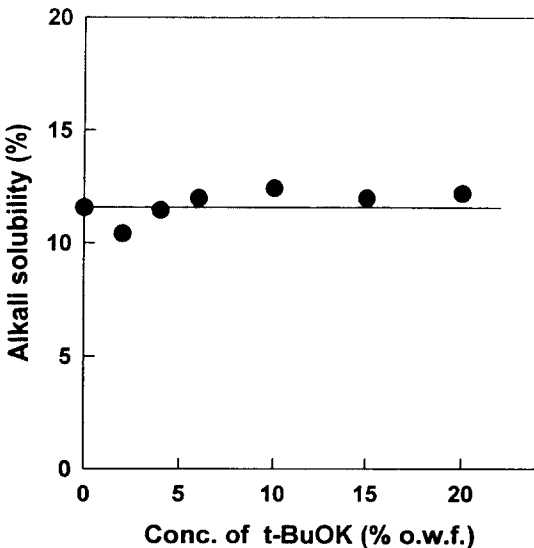


Fig. 1 Alkali solubility of wool treated by potassium tert-butoxide in anhydrous tert-butanol.

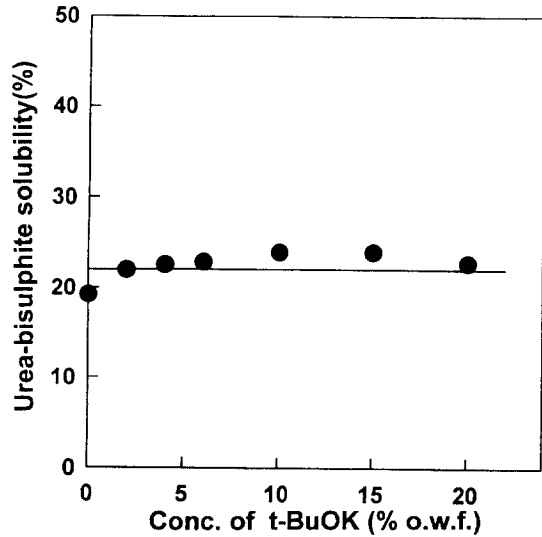


Fig. 2 Urea-bisulphite solubility of wool treated by potassium tert-butoxide in anhydrous tert-butanol.

내었다. 그림에서와 같이 t-BuOK의 농도에 따른 용해도의 차이가 매우 작은 것으로 나타나 t-BuOK 처리가 양모내부에는 전혀 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

t-BuOK처리는 양모표면의 지질층을 가수분해하여 제거하게 되므로 표면의 탄소원자 조성이 감소할 것으로 예상된다. Table 1은 t-BuOK로 처리한 양모의 XPS 분석결과로서 각 원소의 함량을 질소함량에 대한 상대적인 비로 나타내었다. Table 1에 의하면 t-BuOK처리에 의해 양모표면의 C/N비가 감소하여 0.5% 이상의 농도에서 처리한 시료는 4.3 정도의 균일한 비를 보이고 있다. C/N비 4.3은 epicuticle의 chemical analysis에 의한 C/N조성비 3.4⁴⁾보다는 훨씬 큰 값으로서 t-BuOK처리가 epicuticle표면의 lipid를 완전히 제거하지는 않는다는 것을 시사하며, t-BuOK처리농도를 높여도 더 이상의 변화가 없는 것으로 보아 t-BuOK처리에 의한 lipid제거 정도는 C/N비 4.3 정도의 한계치를 가진다고 생각된다. 이러한 한계치의 원인으로는 t-BuOK에 의해 제거되지 않으면서 표면에 공유결합으로 존재하는 lipid가 존재할 가능성, 즉 ester 또는 thioester결합이 아닌 다른 결합으로 존재하는 lipid가 존재할 가능성과, Carr 등²⁾이 주장한 것과 같이 표면에서 질소

원자가 암모니아로 상실되어 C/N비의 감소가 나타나지 않을 가능성도 있다. 그러나 Ward 등¹¹⁾이 조사한 static SIMS결과를 보면, t-BuOK로 충분히 처리한 후에도 lipid부분의 peak가 그대로 나타나고 단백질의 peak도 동시에 검출되고 있다. 이러한 결과들로 볼 때, t-BuOK처리가 양모 표면의 lipid층을 완전히 제거하지는 못하는 것으로 생각된다.

Table 1. XPS elemental ratio for t-BuOK treated wool

| Sample Treatment | C | S | O | N |
|------------------|------|------|------|---|
| untreated | 6.82 | 0.21 | 1.58 | 1 |
| t-BuOH | 7.16 | 0.20 | 1.63 | 1 |
| 0.1% t-BuOK | 5.20 | 0.17 | 1.55 | 1 |
| 0.5% t-BuOK | 4.28 | 0.13 | 1.51 | 1 |
| 1.5% t-BuOK | 4.25 | 0.11 | 1.57 | 1 |
| 2.0% t-BuOK | 4.30 | 0.13 | 1.64 | 1 |
| 3.0% t-BuOK | 4.27 | 0.12 | 1.55 | 1 |
| 6.0% t-BuOK | 4.39 | 0.13 | 1.58 | 1 |
| 10% t-BuOK | 4.10 | 0.11 | 1.57 | 1 |
| 15% t-BuOK | 4.42 | 0.12 | 1.57 | 1 |

Fig. 3은 t-BuOK 처리한 양모시료의 XPS S_{2p} 스펙트럼으로, t-BuOK 처리에 따라 상당량의 황이 167 eV 부근의 높은 결합에너지(binding energy)에서 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 시스테인의 황이 알칼리 처리에 의해 시스테인산 등으로 산화하기 때문으로 생각되며, 따라서 t-BuOK 처리는 양모표면의 지질층을 부분적으로 제거하는 외에도, 표면의 알칼리 손상도 일으킨다고 생각된다. 그러나 t-BuOK 처리한 양모의 알칼리 및 Urea-bisulphite 용해도가 거의 변화하지 않는 것으로 미루어 볼 때, 이러한 알칼리 손상은 양모의 표면에만 국한됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 각 농도의 t-BuOK로 처리한 양모의 wetting time을 나타낸 것으로, t-BuOK 처리에 의해 양모의 친수화가 급격히 이루어짐을 알 수 있다. 이러한 양모의 친수화에는 t-BuOK 처리에 의한 표면 지질층의 제거가 주로 기여하며 양모표면의 알칼리 손상도 부분적으로 기여한다고 생각된다.

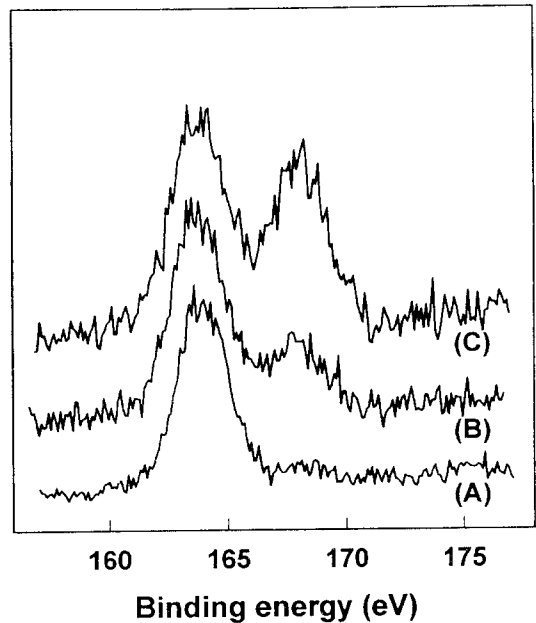


Fig. 3 Binding energy of surface sulfur(2p) of wool : (A) untreated, (B) treated by 0.5% t-BuOK, (C) treated by 3% t-BuOK.

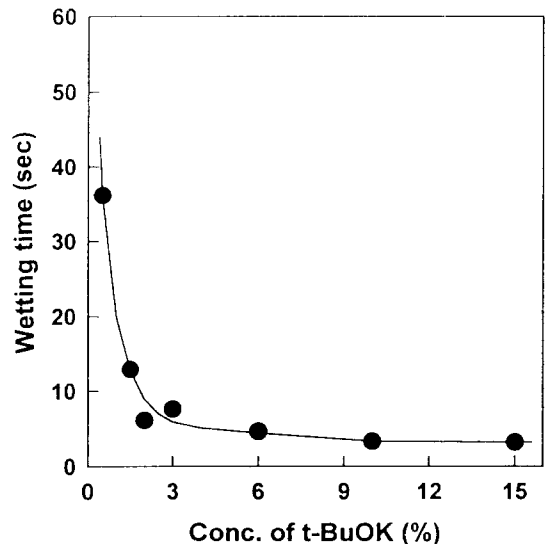


Fig. 4 Wetting time of t-BuOK-treated wool.

3.2 t-BuOK 처리양모의 효소처리

t-BuOK 처리양모의 표면개질에 따른 양모의 효

소감량 특성에 대해 검토하였다. Fig. 5는 미처리 및 t-BuOK처리양모를 단백질 분해효소인 Enzyon PN-10L로 처리하였을 때의 감량속도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 양모의 감량속도는 t-BuOK전처리에 의해 크게 증가하여 3% 이상의 농도에서 거의 일정한 감량속도를 나타내고 있다.

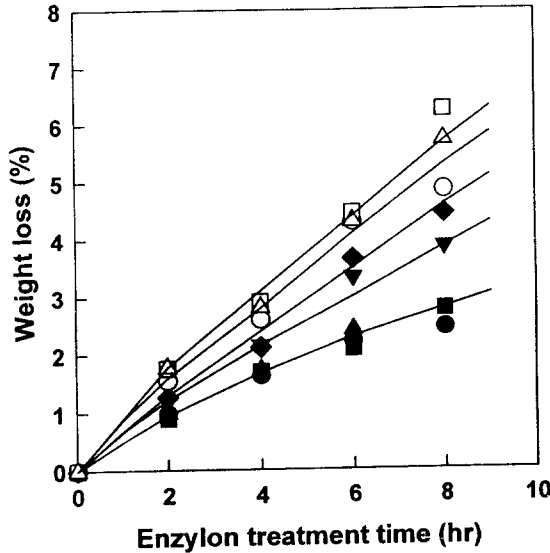


Fig. 5 Rate of weight loss of t-BuOK-pretreated wool samples in Enzyon PN-10L (50% o.w.f) solution at 50°C and pH 7. Concentration of t-BuOK : (●)untreated, (■)blank in t-butanol, (▲)0.1%, (▼)0.5%, (◆)1.5%, (○) 3%, (□)10%, (△)15%.

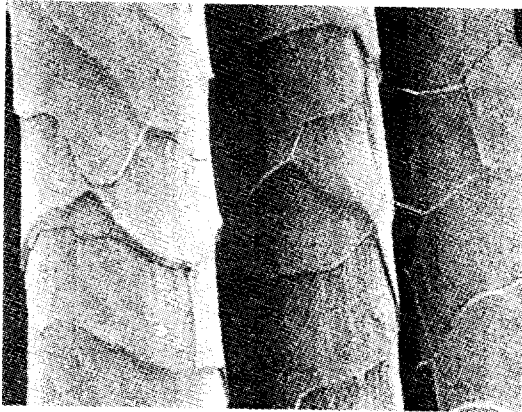
Table 2는 각종 양모시료의 효소감량 전후의 XPS 측정결과를 나타낸 것으로, t-BuOH로 처리한 공시료를 효소처리하여 2.78% 감량한 경우에도 C/N비는 감량전과 큰 차이를 나타내지 않는다. 0.1% t-BuOK처리 양모의 wetting time은 미처리 양모와 거의 변화없는 정도로서(Fig. 4) 양모의 표면에 미친 영향은 매우 미미할 것으로 생각되나, 이 정도의 경우에도 표면의 C/N비는 5.2로 감소함을 알 수 있다 (Table 1). 이에 반해, 공시료의 효소처리시 2.78%의 감량에도 불구하고 표면에서의 C/N비가 6.21로서 감량전과 큰 차이를 나타내지 않고 wetting time도

미처리와 거의 동일하게 나타나는 것은 효소처리가 질소원자를 선택적으로 제거하지 않는 것을 감안해 볼 때, 효소처리에 의한 감량이 양모표면의 지질층에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 또한 3%의 t-BuOK로 처리한 양모시료를 효소처리하여 4.85% 감량한 경우에도 XPS에 의한 표면 C/N비는 4.06으로 효소 미처리의 경우와 큰 차이를 나타내지 않는다. C/N비 4.06은 epicuticle의 전체 조성비 3.4에는 크게 미치지 못하는 값으로, t-BuOK처리에 의해 지질층이 제거되어 친수화된 양모를 효소처리 하여도 양모표면에서의 감량은 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 현상으로부터, 효소처리는 양모의 지질층 및 epicuticle층에는 거의 영향을 미치지 않으며, 따라서 t-BuOK처리에 의한 효소감량속도의 증가(Fig. 5)는 cuticle층을 통한 감량속도의 증가라기보다는 양모표면의 친수화에 따라 효소의 접근이 용이해지기 때문이라고 생각되며, t-BuOK 처리가 cuticle간의 세포간접합물질(CMC)층을 부분적으로 개질하였을 가능성도 추정된다.

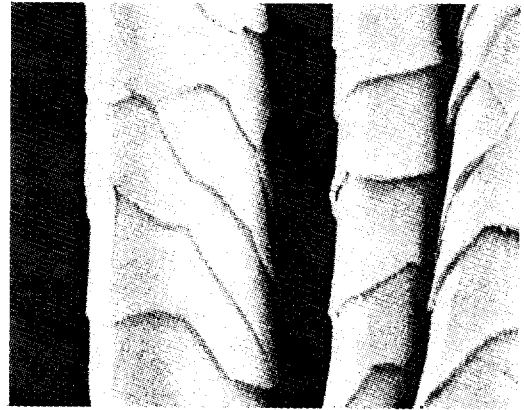
Table 2. XPS elemental ratio for t-BuOK and/or protease-treated wool

| Sample Treatment | C | S | O | N |
|--------------------------------------|------|------|------|---|
| untreated | 6.82 | 0.21 | 1.58 | 1 |
| t-BuOH | 7.16 | 0.20 | 1.63 | 1 |
| 3% t-BuOK | 4.27 | 0.12 | 1.55 | 1 |
| t-BuOH/protease to 2.78% wt. loss | 6.21 | 0.15 | 1.56 | 1 |
| 3% t-BuOK/protease to 4.85% wt. loss | 4.06 | 0.10 | 1.46 | 1 |

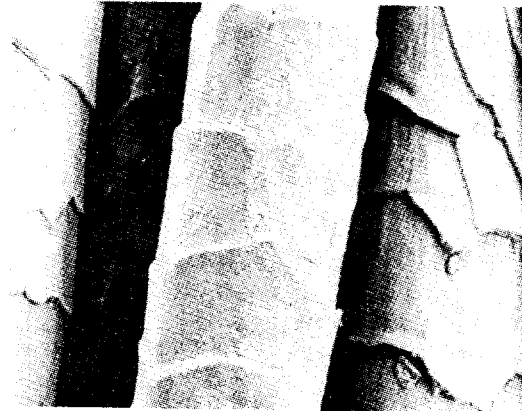
Fig. 6에 미처리, t-BuOK처리 및 t-BuOK/효소처리한 각 양모시료의 전자현미경 사진을 나타내었다. 사진에서와 같이 10%의 t-BuOK로 처리한 양모의 표면(B)도 미처리 양모(A)와 전혀 차이를 보이지 않는다. 즉 알칼리 용해도 및 urea-bisulfite 용해도와 XPS에 의한 표면분석 결과로 볼 때, t-BuOK처리에 의해 양모 최외각의 지질층은 부분적으로 제거되지만 양모의 내부손상이나 cuticle의 물리적인 손상은 일어나지 않음을 알 수 있다. 또한 미처리



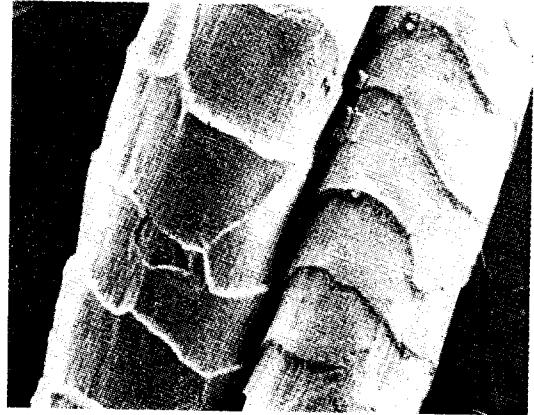
(A)



(B)



(C)



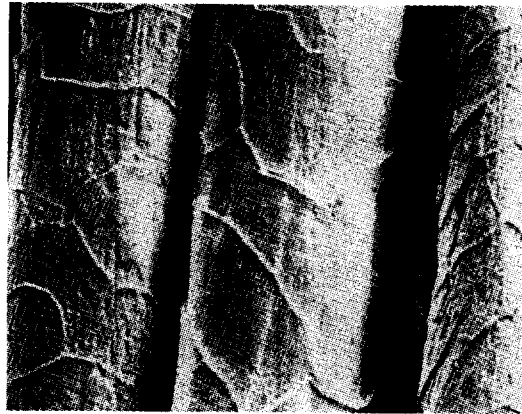
(D)



(E)



(F)



(G)

Fig. 6 Scanning electron micrographs of wool : (A)untreated, (B)treated by 10% t-BuOK, (C) treated by protease, (D)treated by 0.5% t-BuOK and then protease, (E)treated by 3% t-BuOK and then protease, (F)treated by 10% t-BuOK and then protease, (G)treated by 10% t-BuOK and then protease. The weight loss of wool by protease treatment was about 3% for (C), (D), (E), (F), and 6.25% for (G).

및 0.5~10% t-BuOK 처리양모를 약 3% 정도의 동일한 감량이 일어나도록 효소처리한 양모시료의 표면사진(C~F)을 비교해 볼 때도 표면의 큰 차이가 관찰되지 않는 것으로 보아, t-BuOK처리가 효소에 의한 감량속도는 증가시키지만 감량부분은 미처리와 동일하다고 생각된다. 10% t-BuOK 처리 후 효소 처리하여 감량을 6.26% 까지 높인 경우(G)에도 cuticle의 모양에는 큰 변화가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 전자현미경 사진 및 XPS결과로 미루어 볼 때, t-BuOK 처리는 양모표면의 지질층을 제거하여 표면을 친수화하여 효소의 접근을 용이하게 하지만 지질층이 제거되어도 효소가 양모표면의 cuticle층을 분해하지는 못하는 것으로 추정된다.

3.3. t-BuOK/효소처리 양모의 염색성

각 양모시료에 대해 균염형 산성염료인 Orange II와 불균염형 산성염료인 Milling Cyanine 5R를 사용하여 염색속도 및 염착등온선을 구하였다. Fig. 7은 Orange II에 의한 양모시료의 염색속도를 나타낸 것으로, 염색 초기에 t-BuOK처리 및 t-BuOK/효소처리한 양모시료의 염색속도가 미세하게 증가함을 볼 수 있으나, 미처리 및 효소처리 양모에 비해 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이는 Orange II가

분자크기가 작고 매우 친수성인 염료이므로 효소감량 및 지질층의 유무에 관계없이 양모내부로의 침투가 비교적 자유롭고 양모에의 접근성이 크기 때문으로 생각된다. Orange II에 의한 양모시료의 염착등온선(Fig. 8)도 효소 및 t-BuOK처리에 관계없이 거의 동일한 거동을 보여주고 있어 효소처리에 의한 양모의 감량이 균염형 산성염료의 염착좌석 증진에는 기여하지 못하며 t-BuOK처리 역시 양모 표면의 개질에 국한되어 염착좌석수와는 무관한 것으로 생각된다.

Fig. 9와 10은 Milling Cyanine 5R를 사용한 양모시료의 염색속도 및 염착등온선을 나타낸 것이다. Orange II의 경우와는 달리 Milling Cyanine 5R에 의한 염색속도는 평형시의 염착량(미처리: 1.55×10^4 , 효소처리: 1.67×10^4 , t-BuOK처리: 1.86×10^4 , t-BuOK/효소처리: 1.89×10^4)을 감안하여도 효소 및 t-BuOK처리에 의해 염색속도가 크게 증가되며, 또한 Fig. 10의 염착등온선으로부터 효소 및 t-BuOK처리에 의해 포화염착량도 크게 증가함을 알 수 있다. 효소처리에 의한 염색속도 및 포화염착량의 증가는 효소가 CMC층의 부분적인 분해와 함께 양모 내부의 폴리펩티드쇄를 절단하여 비결정영역을 증가시키기에 따라 분자의 크기가 비교적 큰 Milling

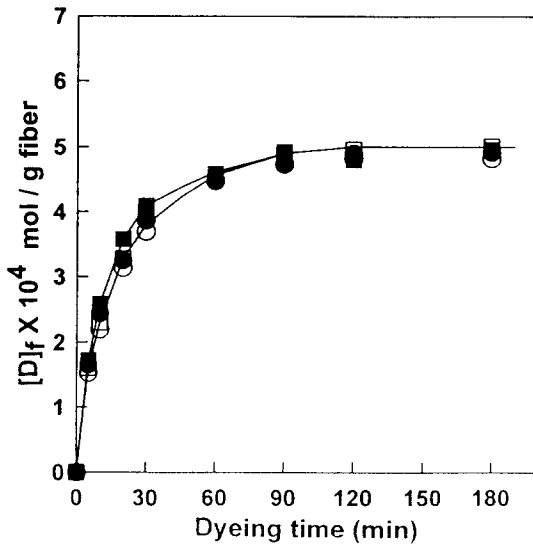


Fig. 7 Rate of dyeing of Orange II on wool at 60°C and pH 4.5 : (○)untreated, (□) wool treated by protease upto 2.78% weight loss, (●)wool treated by 3% t-BuOK, (■)wool treated by 3% t-BuOK and then protease upto 4.85% weight loss.

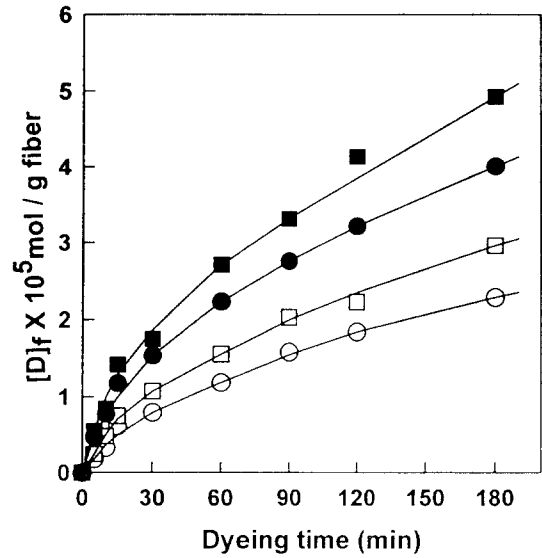


Fig. 9 Rate of dyeing of Milling Cyanine 5R on wool at 60°C and pH 5.5. Symbols have the same meanings as those in Fig. 7.

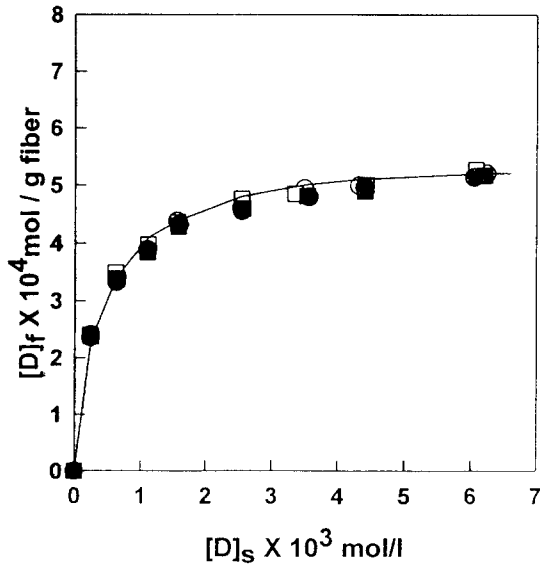


Fig. 8 Adsorption isotherm of Orange II on wool at 60°C and pH 4.5. Symbols have the same meanings as those in Fig. 7.

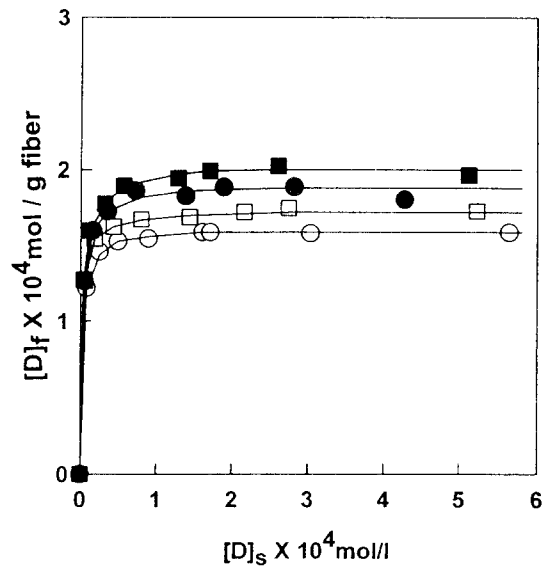


Fig. 10 Adsorption isotherm of Milling Cyanine 5R on wool at 60°C and pH 5.5. Symbols have the same meanings as those in Fig. 7.

Cyanine 5R의 확산이 용이해지고 염착좌석수가 증대되기 때문으로 생각된다. 그러나 t-BuOK처리에 의한 포화 염착량의 증가는 t-BuOK처리가 양모의 표면에만 작용하고 양모내부에는 거의 영향을 미치지 않은 앞의 실험결과와 상반된 결과로서 그 원인은 현재까지 불분명하다.

4. 결 론

무수 tert-butanol 중에서 t-BuOK로 처리한 양모 섬유에 대한 효소감량특성 및 염색성에 대해 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. t-BuOK로 처리한 양모표면의 C/N비는 4.3으로 나타나 표면지질층의 완전한 제거는 일어나지 않았으며, 알칼리용해도 및 Urea-bisulfite용해도를 볼 때 양모내부의 손상은 일어나지 않는 것으로 생각된다.
2. t-BuOK로 처리한 양모시료의 효소 감량속도는 크게 증가하지만, 감량한 양모표면의 XPS 및 전자현미경 관찰결과 t-BuOK처리 유무에 관계없이 cuticle의 변화는 관찰되지 않는다.
3. 균염형 산성염료인 Orange II에 의한 염색에서, 효소 및 t-BuOK처리는 염색속도 및 포화 염착량에 거의 영향을 미치지 않는다.
4. 불균염형의 산성염료인 Milling Cyanine 5R에 의한 염색시에는 효소처리에 의해 염색속도 및 포화염착량이 모두 크게 증가하며, 양모내부를

손상시키지 않은 t-BuOK처리 양모의 경우에도 포화염착량은 증가한다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었습.

참고문헌

1. J. D. Leeder and J. A. Rippon, *J. Soc. Dyers Colour.*, **101**, 11(1985).
2. C. M. Carr, I. H. Leaver, and A. E. Hughes, *Textile Res. J.*, **56**, 457(1986).
3. A. P. Negri, H. J. Cornell, and D. E. Rivett, *Textile Res. J.*, **62**, 381(1992).
4. R. J. Ward, H. A. Willis, G. A. George, G. B. Guise, R. J. Denning, D. J. Evans, and R. D. Short, *Textile Res. J.*, **63**, 362(1993).
5. A. P. Negri, H. J. Cornell, and D. E. Rivett, *Textile Res. J.*, **63**, 109(1992).
6. A. P. Negri, H. J. Cornell, and D. E. Rivett, *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**, 296(1993).
7. M. Tahara, Y. Sato, and T. Takagishi, *J. Textile Machinery Soc. Japan*, **46**, T233(1993).
8. J. H. Bradbury and J. D. Leeder, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 533(1963).