

〈研究論文(學術)〉

천연염색에 관한 연구 (3)  
- 견에 대한 Chinese gallotannin 처리 및 구조변화 -

<sup>1</sup>김혜인 · 엄성일\* · 박수민

부산대학교 섬유공학과

\*기술표준원

(2001년 6월 27일 접수)

A Study on Natural Dyeing (3)  
- Change of physical structure and Chinese gallotannin treatment on silk fabric -

<sup>1</sup>Hea-in Kim, Seong-il Eom\*, and Soo-min Park

*Dept. of Textile Eng. Pusan National University*

*\*Agency for Technology and Standards, MOCIE*

(Received June 27, 2001)

**Abstract**—As the basic study to investigate the mechanism of improvement in the dyeing fastness of natural dyes on silk fabrics the optical behavior of tannin solution, the optimal condition of tannin treatment and the changes of the physical structure of silk fabrics were studied in the treatment of tannin.

Results obtained were as follows ;

1. The K/S values of tannin-treated silk fabrics were not changed by tannin content on silk fabrics but yellowing of tannin in treatment condition.
2. As the concentration of tannin was increased in its treating condition, the tannin content and K/S value of tannin-treated silk fabrics were increased.
3. Because tannin gave rise to yellowing by hydrolysis and oxidation at high temperature, the higher tannin-treating temperature was, the lower the tannin content and K/S values of silk fabrics were.
4. The tannin content of silk fabric was higher in acidic treating condition and the highest K/S value was showed at pH 5.
5. As the tannin content of silk fabric was increased, the value of  $\xi$ -potential of it became negative.
6. As the tannin content of silk fabric was increased, the crystallinity and crystallite size of it were decreased. This meant that the fraction of amorphous region in the fibers increased. And the degree of orientation of it was decreased with the tannin treatment.

1. 서 론

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2153 ; Fax. :  
+82-51-512-8175 ; e-mail : dasombeain@hanmail.net

탄닌은 폴리옥시페놀을 기본구조로 하는 분자

량이 500~3000의 복잡한 수용성 화합물로 가열에 의해서 피로가톨을 생성하는 피로가톨탄닌과 카테콜을 생성하는 카테콜탄닌으로 구분된다. 또한 피로가톨계 탄닌의 대부분은 산이나 효소에 의해서 쉽게 분해되는 가수분해형이며 카테콜계의 대부분이 축합형으로 분해에는 비교적 안정하다.

옛날부터 탄닌은 섬유의 증량가공이나 흑색염색 등을 목적으로 주로 견에 처리되어 왔다. 이들 처리에 이용된 탄닌은 오배자, 차륜매, 도토리, 양매 등의 가수분해형 탄닌으로 이들은 온수에 의해서 쉽게 추출되며 견에 대한 친화성이 높으므로 처리법이 간단하다. 이러한 증량가공을 목적으로한 탄닌처리에서의 증량은 천연탄닌이 합성탄닌에 비해서 높지만 이후 염색이나 후가공의 과정에 고온에서 처리시간이 길어지게 되면 탄닌 이외의 성분이 포함된 천연탄닌의 경우에는 탈착율이 높으므로 견뢰성의 면에서 합성탄닌이 유리하고 또한 탄닌처리로 갈변화되는 천연탄닌보다는 무색의 합성탄닌이 이후의 염색된 섬유의 색조와 물성에 변화를 일으키지 않으므로 발색에도 유리하다.<sup>1,2)</sup>

또한 염료와 탄닌간의 화학적 결합력을 바탕으로 염기성염료나 산성염료에 의한 염색에서 각종의 염색견뢰도 향상에 대한 메커니즘 규명을 목적으로 탄닌의 염료에 대한 고착효과에 관한 연구가 많이 이뤄져 왔다. 이들을 살펴보면 탄닌처리가 염료의 염착과 확산거동에 미치는 영향<sup>3~6)</sup>이나 탄닌처리 섬유에 대한 염착메커니즘<sup>7~12)</sup>과 탄닌의 섬유내 분포와 염료의 고착효과<sup>13)</sup>나 염료와 탄닌의 결합체 형성<sup>14)</sup>에 관한 연구들이 탄닌처리에 의한 염료고착의 기구를 해명하기 위하여 이뤄져 왔다. 또한 견의 증량가공에서 탄닌처리의 최적조건<sup>2,15,16)</sup>이나 염색성과 물성을 조사하여 탄닌처리에 의한 의복의 착용감이나 내세탁성 및 내일광성의 향상 등도 보고<sup>2,17)</sup>되고 있다.

근래에는 천연염색에 대한 관심이 증대되면서 실용화에의 응용을 위해서 1회 염색에서 농색화 염색이나 낮은 세탁견뢰도와 일광견뢰도의 향상 등을 목적으로 많은 연구<sup>18,19)</sup>가 이뤄지고 있는데 이들 연구결과<sup>20,21)</sup>에서도 염재에 따라서는 탄닌처리가 효과적이며 특히 분자량이 큰 Chinese gallotannin이 효과적이라는 결과가 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 분자량이 다소 큰 가수분해성의 Chinese gallotannin(이후 탄닌이라고 약기한다.)을 이용하여 천연염색에서 내견뢰성의 농색 염색을 위하여 효과적인 탄닌 선처리조건의 설정을 위한 기초적인 자료를 제공할 목적으로 다음의

실험을 하였다. 먼저 탄닌의 온도 및 pH에 따른 흡광도의 변화 등을 조사하여 이를 바탕으로 견에 대한 흡착량 및 표면색농도의 변화를 관찰하고 또한 처리에 의한 섬유의 계면동전위 및 물리적인 구조 변화를 조사함으로써 천연염색의 과정에 염착메커니즘이나 고착기구의 규명에 기초 자료를 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

시료는 한국 의류 시험연구원 표준 견백포(KS K 0905)를 사용하였다.

### 2.2 탄닌 처리

탄닌( $M_w=1701.23$ , Aldrich)을 소정의 농도로 일정온도에서 일정시간 항온 처리한 다음, 토주석 수용액으로 60°C에서 20분 처리하여 고착하였다.

### 2.3 탄닌 흡착량

농도, 온도, 시간 및 처리욕의 pH변화에 따른 탄닌 흡착량은 처리 전, 후의 건조시료의 무게를 측정하여 구하였다.

### 2.4 표면형태의 관찰

시료의 표면을 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 이용하여 1000배로 확대하여 관찰하였다.

### 2.5 UV/VIS spectrophotometer

$1 \times 10^{-5} M$  농도의 탄닌 수용액을 일정온도에서 일정시간 방치하거나 초산과 탄산나트륨을 이용하여 pH를 변화시킨 후, UV/VIS spectrophotometer(Shimadzu UV-1601)를 이용하여 각 파장별 흡광도의 변화를 조사하였다.

### 2.6 표면색농도

시료의 표면색농도는 분광광도계(Macbeth Color-Eye, 700A)를 이용하여 K/S값을 측정하여 비교하였다.

### 2.7 계면동전위

Zeta potential(ELS-8000)을 측정하기 위해 시료를 평판셀에 장착한 다음 10mM NaCl 용액을 베이스로한 모니터 용액을 흘려주면서 각 시료의 계면동전위를 측정하였다.

2.8 복굴절율

Compensater법으로 시료의 retardation(r)을 구한 후, 섬유직경(d)으로 나누어 복굴절율( $\Delta n$ )을 구하였다.

2.9 결정화도

X-ray Geigerflex Diffractometer(Rigaku Co.)를 이용해서 powder법으로 제작한 시료를 Ni-filter로서 단색화한 CuK $\alpha$ 선에 의해 얻은 5~40 $^\circ$ 까지의 X선 회절곡선으로부터의 피크를 전체피크면적(A)과 결정피크면적( $A_c$ )으로 분리하여 다음의 식에 따라 결정화도( $X_c$ )를 구하였다.

$$X_c (\%) = \frac{A_c}{A} \times 100$$

2.10 미결정의 크기

2.9와 동일한 방법으로 제작된 시료의 (201)면의 X선 회절강도 곡선으로부터 Scherrer식을 이용하여 미결정의 크기를 계산하였다.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

여기서 D는 미결정의 크기( $\text{\AA}$ ), K는 Scherrer상수,  $\beta$ 는 반가폭,  $\lambda$ 는 X선의 파장,  $\theta$ 는 피크의 Bragg각이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄닌 처리조건에 따른 흡착량의 변화

3.1.1 농도

견에 대한 폴리페놀성 탄닌의 흡착은 탄닌의 수산기와 견의 케토아미드기나 말단의 아미노기, 이미노기, 아미이드기 사이의 수소결합<sup>22)</sup>, 탄닌의 페놀레이트 아니온과 견의 카티온성 사이트사이의 이온결합<sup>23)</sup>, 탄닌 폴리페놀의 산화로 형성된 퀴논과 견의 친핵성기 즉 아미노기, 티올기, 하이드록실기 사이의 공유결합<sup>24)</sup> 및 탄닌의 방향족환과 견의 소수기 부분간의 소수기적 상호작용<sup>25)</sup> 등 4가지 상호작용력에 의해서 견직물을 증량시킬 만큼의 많은 양이 강하게 흡착된다.

Fig. 1은 탄닌 처리농도를 변화시켜 80 $^\circ$ C에서 60분 동안 처리한 견의 흡착량 및 표면색농도의 변화를 나타낸 것이다. 처리농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하였으며 부착된 탄닌의 증가와 함께 표면색농도도 함께 증가하였다. 가장 높은 흡착량을 나타낸 0.3% 처리의 경우, K/S값이 1.789

로 높고 색상도 Grayish Yellowish Brown으로 다소 농색을 나타내어 이후 염색의 과정에 밝은 색조의 발현이 어렵고 또한 염색 시료의 색조변화를 일으킬 수 있으므로 선처리 농도로서는 다소 높은 것으로 생각된다. 그러나 0.15%이하의 농도에서 처리한 경우는 Yellowish하며 K/S값도 0.833 이하로 낮은 값이어서 탄닌 선처리에 의한 이후 염색물의 색조변화는 거의 없을 것으로 생각된다.

이러한 탄닌 처리농도가 높을수록 높은 흡착량을 나타내는 것은 처리용의 농도가 높을수록 섬유 내부와 탄닌 용액 사이에 농도의 차가 커서 표면흡착 및 침투속도가 동일한 처리조건에서도 처리농도가 높을수록 빠르기 때문이라고 생각된다.

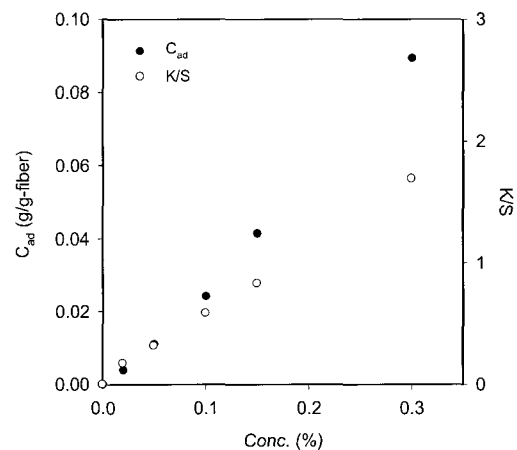


Fig. 1. Change of adsorption amount and K/S value by concentration of chinese gallotannin.

3.1.2 온도

Fig. 2는 탄닌 처리온도 및 시간의 변화에 따른 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 처리온도에 따라서는 처리시간 5분의 단시간에서는 온도가 높을수록 흡착량이 높은 값을 나타내었으나 처리시간 5분 이후에는 처리온도가 낮은 60 $^\circ$ C에서 가장 높은 흡착량을 나타내었고 온도가 높을수록 오히려 흡착량은 저하하였다. 처리시간에 따라서는 각 온도에서 처리시간이 길어짐에 따라 흡착량은 증대하였으나 80 $^\circ$ C의 경우는 처리시간 45분 이후, 90 $^\circ$ C의 경우는 15분 이후에 거의 평형상태에 도달하여 이후에는 거의 변화를 나타내지 않거나 오히려 저하하였다.

비교적 단시간의 처리에서 즉 처리시간 초기에는 처리 온도가 높을수록 섬유에 탄닌 분자의 침

투나 확산이 용이함으로 흡착량이 높은 것으로 생각된다. 그러나 처리시간이 경과하면서 게다가 처리온도가 70°C 이상이 되면 탄닌이 가수분해되어 갈릭산의 형태로 단분자화되고 또한 분자운동성이 증대<sup>26)</sup>되면서 또한 동시에 고온에서 흡착된 탄닌과 견 사이에 형성된 상호작용력은 처리온도가 높을수록 약하므로 흡착되었던 탄닌의 탈착이 고온일수록 쉽게 일어나기 때문에 흡착량은 고온일수록 처리시간이 길어질수록 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 80°C나 90°C의 경우 처리시간 15분 이후에 거의 평형에 도달하거나 오히려 감소하는데 이것은 처리과정에 동시에 일어나고 있는 흡착과 탈착이 처리시간 초기에는 탄닌 수용액의 농도가 높으므로 흡착량이 월등히 많아서 증가하지만 처리시간이 경과하면서 각각의 온도에서 흡착량과 탈착량이 거의 평형상태에 도달함으로써 나타난 현상으로 생각된다.

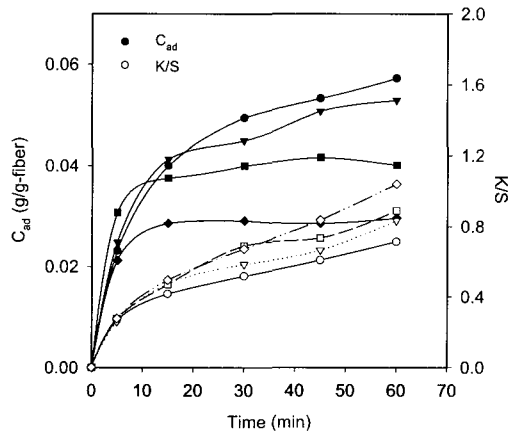


Fig. 2. Change of adsorption amount and K/S value by time and temperature of chinese gallotannin. (●, ○: 60°C; ▼, ▽: 70°C; ■, □: 80°C; ◆, ◇: 90°C)

또한 축합형 탄닌의 경우는 기본구조인 flavon-3,4-diol의 하이드록실기가 고온처리로 케토형으로 변화되면서 적갈색이나 흑갈색으로 변색되어 색조가 농색화되고 흡착량이 저하된다고 알려져 있으며 가수분해형 탄닌의 경우에도 고온처리하면 피로가롤로 가수분해되어 단분자화<sup>27)</sup>되거나 광이나 열에 의해 산화되어 오르소퀴논형으로 되어 황변하는 성질<sup>28)</sup>이 있다.

Fig. 3은 본 실험에 이용한 가수분해형의 탄닌 수용액을 처리조건과 동일한 고온에서 일정시간 방치하여 온도에 따른 변화를 조사하기 위하여, 1

$\times 10^{-5}$  M 농도의 탄닌 수용액을 60, 70, 90°C에서 60분 동안 방치한 다음 각 파장별 흡광도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 미처리 탄닌 용액은 221nm 및 277nm에서 흡수극대를 나타내는데 방치시키는 온도가 높아짐에 따라 221nm에서의 흡광도는 hypochromic shift하고 270nm의 흡광도는 hyperchromic shift하며 또한 처리온도가 높아짐에 따라 가시영역의 흡광도가 증가하여 90°C의 경우는 360nm 부근에 위로볼록한 형태를 나타내었다. 이러한 변화는 천연의 폴리페놀성고분자의 광산화에 의한 황변화과정에서 나타나는 변화<sup>27)</sup>와 같은 것으로 본 실험의 경우 역시 폴리페놀성의 탄닌이 열에 의해 산화되어 황변화되어 나타난 결과라고 생각된다.

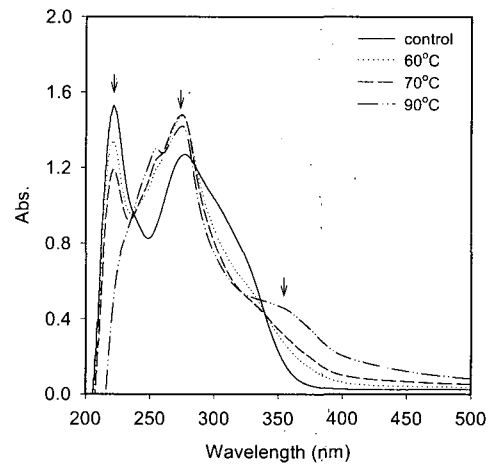


Fig. 3. UV/VIS spectra of chinese gallotannin solution treated at various temperature.

또한 Fig. 2에서 각 처리온도에서 처리된 시료의 K/S값을 보면 탄닌흡착량과는 관계없이 처리온도가 높을수록 또한 처리시간이 길수록 높은 값을 나타내었다. 이것으로부터 처리후의 표면색 농도는 탄닌흡착량보다는 처리온도에서 탄닌의 산화에 의한 황변이 큰 영향을 미치며 같은 온도에서도 처리시간이 길어짐에 따라 황변이 증대되어 탄닌흡착량과는 무관하게 높은 K/S값을 나타내는 것으로 생각된다.

이러한 처리온도나 시간에 따른 황변은 실제 염색물의 사용과정에 UV광이나 세탁시 알칼리 조건에서 나타날 변색이 선처리과정에 미리 나타난 것으로 이러한 처리온도에 따른 실제 흡착량이나 황변에 의한 다른 색상의 변화가 염색 시료의 염착량이나 내건뢰성에 미치는 영향 등은 연구해 볼

만한 과제라고 생각된다.

3.1.3 pH

Fig. 4는 초산와 탄산나트륨을 이용하여 탄닌 처리육의 pH를 변화시켜 처리한 경우 흡착량의 변화를 나타낸 것이다.

먼저 흡착량의 변화를 보면 탄닌 처리육의 pH가 낮을수록 흡착량은 높은 값을 나타내었는데 이것은 탄닌 처리액의 pH가 견의 등전점 이하에서는 탄닌의 하이드록실기의 분극이 크고 또한 염기성으로 해리된 견의 비결정영역내의 말단 아미노기나 3차 아민에 흡인되어 이온결합하고 또한 탄닌의 하이드록실기나 벤젠환과 견섬유의 아미드나 말단 아미노기 및 카르복실기 사이에 상호작용력의 형성에 산성영역이 유리한 조건이 되므로 흡착량이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 등전점 이상이 되면 견 아미노기의 해리가 억제되고 카르복실기의 해리가 촉진되므로 섬유와 탄닌 사이의 전기적 반발력이 형성되고 또한 알칼리영역에서 탄닌의 비활성화<sup>29)</sup>도 흡착량 감소의 큰 원인으로 작용한 것으로 생각된다. 이러한 등전점을 중심으로한 견섬유와 탄닌 사이의 이온성 변화에 의한 결합력은 pH가 낮을수록 그리고 반발력은 pH가 높을수록 증대하므로 pH 2에서 가장 많은 흡착량을 그리고 pH 10에서 가장 낮은 값을 나타내는 것<sup>28)</sup>으로 생각된다. 그러나 K/S 값의 변화를 보면 흡착량의 변화와는 달리 pH 5에서 가장 높은 값을 나타내었고 pH 5를 중심으로 pH가 낮아질수록 그리고 pH가 높아질수록 낮은 값을 나타내었다.

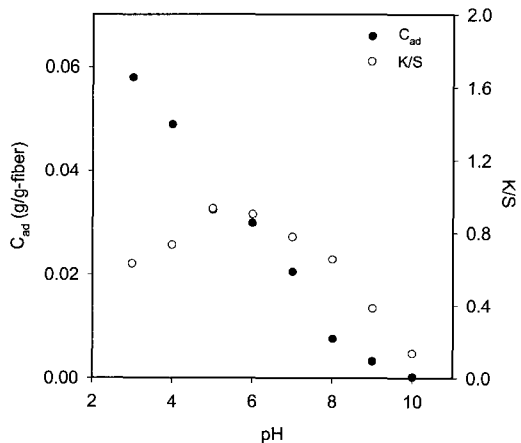


Fig. 4. Change of adsorption amount and K/S value by pH of chinese gallotannin.

Fig. 5는 pH의 변화에 따른 탄닌 수용액의 흡광

도의 변화를 나타낸 것이다. 탄닌의 특성피크인 277nm에서의 흡광도가 산성영역에서 높게 나타났으며 그 중에서 pH 5가 가장 높은 흡광도를 나타내었고 pH 7 이후에는 bathochromic shift하는 것을 볼 수 있었다. 실제 탄닌 용액의 pH에 따른 색상변화를 보면 pH 5를 중심으로 산성이 강해질수록 Yellow색상이 열어 졌으며 알칼리성이 강해질수록 갈변화되어 pH 9 이후에는 Greenish 색상을 나타내는 것을 관찰 할 수 있었다. 이러한 스펙트럼의 bathochromic shift는 탄닌의 수산기가 알칼리에 의하여 H<sup>+</sup>이온을 잃고 음이온을 생성함으로써 불포화결합을 증가시키시기 때문<sup>30)</sup>이라고 생각된다.

이러한 pH 7 이상의 알칼리영역에서 λ<sub>max</sub>의 변화나 흡착량 및 표면색농도의 변화 등은 알칼리 처리하면 탄닌성분의 70~100%가 비활성화<sup>29)</sup>와 또한 알칼리영역에서의 갈변화에 의한 결과라고 생각된다.

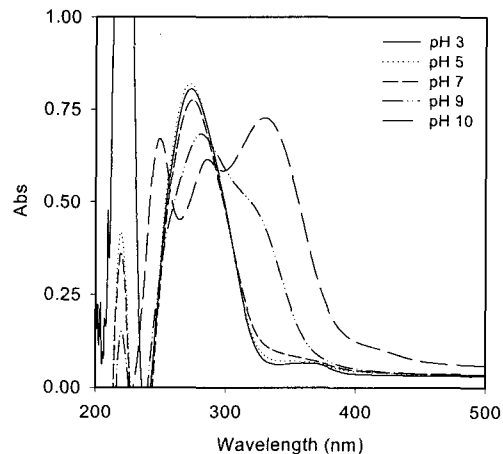


Fig. 5. Change of UV/VIS spectra by pH of chinese gallotannin.

이상으로부터 여러 pH역에서 혹은 처리조건의 변화에 따른 탄닌의 각 파장별 흡광도의 변화는 부착 후의 표면색 농도나 색조 변화를 예측 할 수 있는 하나의 척도로서도 이용 할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 이것은 페놀릭폴리머와 여러 종류의 단백질과의 친화성연구에서 pH 4.9에서 높은 친화성을 나타낸 것<sup>29)</sup>과도 같은 결과를 나타내었다.

3.2 SEM에 의한 표면 상태 관찰

Fig. 6은 미처리 및 0.3% 농도의 탄닌수용액에서 80°C, 90°C에서 60분 동안 탄닌처리된 견의 표

면 형태변화를 전자현미경( $\times 1000$ )으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 80°C 처리 견의 표면은 미처리 면과 같이 매끈한 표면을 나타내었으나 90°C에서 처리된 견은 마이크로 피브릴구조가 부분적으로 파괴되었음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험과 같이 비교적 저농도의 탄닌처리조건에서도 고온처리하면 인장이나 인열 특성 등의 물성저하가 나타날 것으로 생각된다.

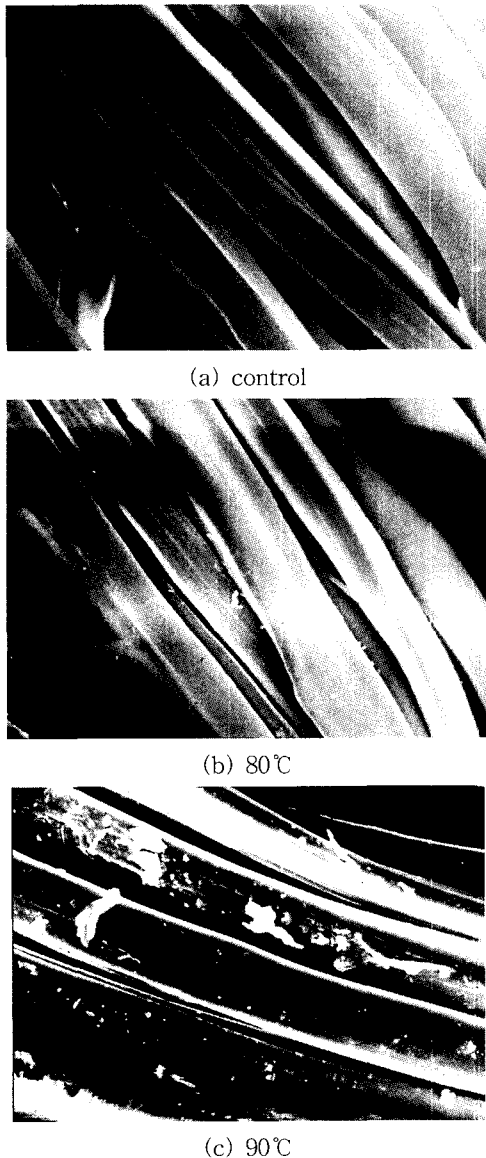


Fig. 6. SEM microphotographs of silk treated with chinese gallotannin at various temperature.

### 3.3 계면동전위

일반적으로 섬유를 염욕내에 침지하면 섬유표면에는 섬유중에 함유된 이온 해리기와 섬유내에 존재하는 이온이 선택흡착 또는 쌍극자의 배향흡착 등에 의해 크고 작은 전하를 발생하고 염액 내에서는 섬유표면과 반대전하를 갖는 대이온(counter ion)이 계면의 근처에 모여 전기이중층(electrical double layer)을 형성한다. 섬유의 표면층에 강하게 흡착된 고정층(stern layer)은 고체표면과 함께 움직이고 이 고정층과 확산층의 계면에 고정층면의 전위와 일치하여 존재하는 미끄럼면(slipping plane)이 형성되는데 이 계면에서의 전위가  $\xi$ -포텐셜이다.

Fig. 7은 탄닌처리 농도 변화에 따른 zeta potential의 변화를 나타낸 것이다. 처리농도가 증가함에 따라 0.02%까지는  $\xi$ -포텐셜이 약간 증가하다가 이후에는 급속히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 처리농도 0.02%에서 약간 증가하는 것은 표면에 하이드록실기를 많이 가진 거대 고분자인 탄닌이 섬유와의 결합과정에 섬유표면의 anion기가 탄닌에 의해서 봉쇄되어 전표면의 아ни온성이 감소하기 때문으로 생각된다. 이후 처리농도 0.05%에서 다시 감소하는 것은 표면에 -OH를 많이 지닌 탄닌의 흡착량이 증가하면서 섬유표면의 전위가 음의 값으로 증가하기 때문으로 생각된다. 이러한 계면동전위의 변화로부터 견과 탄닌의 결합은 저농도에서는 이온결합<sup>31)</sup>에 의하지만 대부분의 결합은 이러한 이온성의 결합력보다는 수소결합이나 공유결합 그리고 소수기적 상호작용력이 대부분을 차지할 것으로 생각된다.

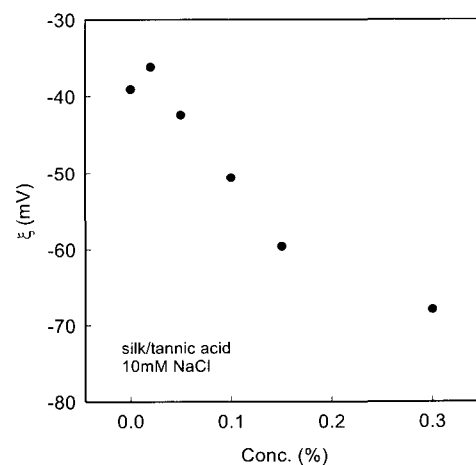


Fig. 7. Relationship between zeta potential and chinese gallotannin concentration.

3.4 탄닌 처리건의 구조변화

Fig. 8과 9는 탄닌의 농도를 변화시켜 처리한 건의 결정화도 및 미결정의 크기를 나타낸 것이다. 농도가 증가함에 따라 결정화도는 감소하고 미결정의 크기 역시 감소함을 알 수 있다. 이것은 탄닌처리로 결정영역의 일부가 형클어지고 미결정의 일부가 해리되어 비결정영역으로 변하여 결정화도가 감소되어 분자구조에 변화를 일으켜 섬유 구조가 보다 유연한 상태로 변화되어 결정화도가 저하하는 것<sup>27)</sup>으로 생각되며 이것은 묽은 염산 (pH 2~3)으로 견을 처리하면 견 피브로인의 준결정이 부분적으로 비결정으로의 전이 일어난다<sup>28)</sup>는 보고와도 일치하는 결과이다. 이러한 비결정영역의 증가는 이후 가공이나 염색의 과정에 염료의 확산을 촉진하여 염색성 향상을 초래할 것으로 생각된다.

그러나 처리농도가 너무 높아지게 되면 견의 분자쇄 사이에서 탄닌이 가교화하여 복합체를 형성함으로써 다소 뻣뻣하게 되어 염료의 확산에 오히려 저해요소로 작용할 수도 있을 것이므로 처리목적에 따라서는 주의가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 10은 탄닌처리 농도변화에 따른 견의 복굴절율의 변화를 나타낸 것이다. 농도가 증가함에 따라 복굴절율이 저하되는 것으로부터 탄닌처리로 배향도가 감소하는 것을 알 수 있다. 탄닌처리의 농도가 다소 높은 3%의 경우에도 결정배향도의 변화가 없었다는 보고<sup>27)</sup>로부터 생각해보면 비교적 낮은 농도로 처리된 본 실험의 경우 결정 배향도의 변화는 없을 것으로 생각된다.

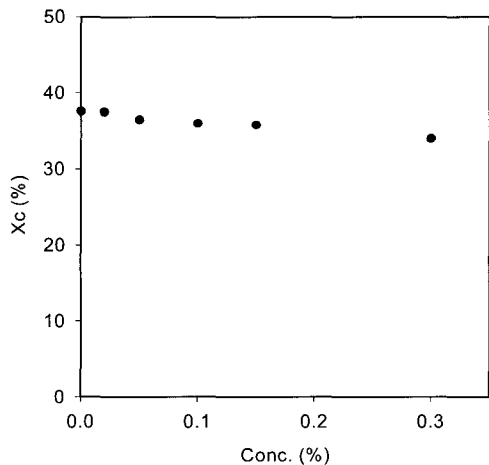


Fig. 8. Relationship between crystallinity and chinese gallotannin concentration.

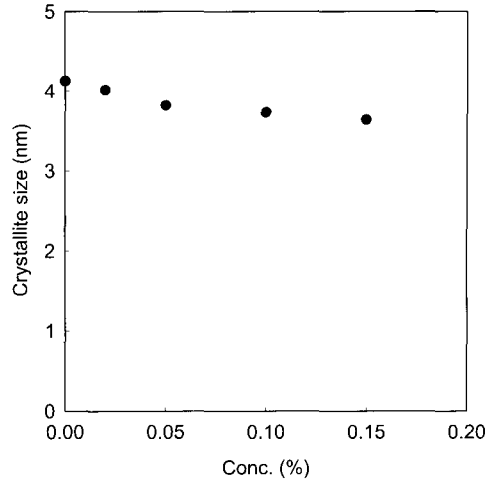


Fig. 9. Relationship between crystallite size and chinese gallotannin concentration.

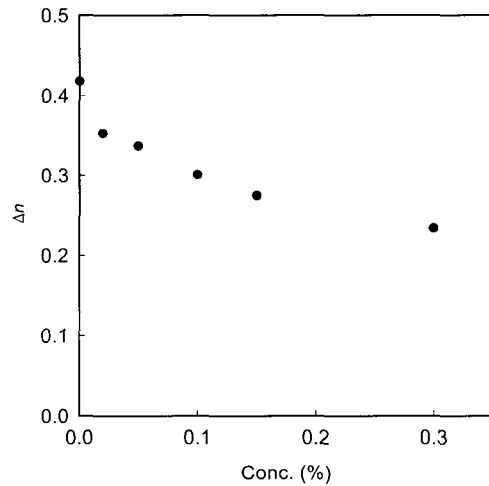


Fig. 10. Relationship between birefringence against chinese gallotannin concentration.

이상의 결과로부터 보면 견에 대한 탄닌처리로 미결정이 부분적으로 와해되면서 결정화도는 저하하고 배향도가 저하하여 이후의 염색과정에 염료의 침투나 확산이 용이한 구조를 지니게 되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 탄닌 처리건의 표면색농도는 흡착량보다는 처리과정에 탄닌의 황변에 의해 변화되었다.
2. 탄닌은 고온에서 가수분해되고 산화되어 황변을 일으킴으로 흡착량은 처리온도가 낮을

수록 처리시간이 길수록 높은 값을 나타내었고 K/S값은 90℃ 60분 처리에서 가장 높은 값을 나타내었다.

3. 탄닌은 산성영역에서는 안정하였으나 알칼리 영역에서는 bathochromic shift하여 greenish 색상을 나타내었다. 흡착량은 산성일수록 높은 값을 나타내었으며 K/S값은 pH 5에서 가장 높은 값을 나타내었다.
4. 탄닌 처리농도 변화에 따른  $\xi$ -포텐셜은 낮은 농도에서는 음의 값으로 증가하였으나 이후 농도의 증가와 함께 음의 값으로 저하하였다.
5. 탄닌 처리에 의해 건의 미결정 영역의 일부가 와해되어 결정화도가 저하하였고 또한 분자쇄가 헐어져서 배당도가 저하하였다.

### 감사의 글

“이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업 핵심분야에서 지원 받아 수행된 논문임”

### 참고문헌

1. Motoi Minagawa, *Dyeing Industry*, **33**(7), 318(1985).
2. I.M.Chung, Y.W.Lee, and K.E.Song, *Korean J. Seric. Sci.* **28**(1) 72~78(1986).
3. Shinji Ogasawara, Toshio Kato, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **32**(3), T-121(1976).
4. Shinji Ogasawara, Masayasu Ishiyama, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **34**(5), T-232(1978).
5. Shinji Ogasawara, Kenichi Ito, Kazuhiko Yanagi, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **38**(1), T-42(1982).
6. Shinji Ogasawara, Sadayuki Takino, Takieshi Hosoya, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **37**(8), T-330(1981).
7. J. Shore, *JSDC*, **January**, 3(1971).
8. Shinji Ogasawara and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **26**(5), 221(1970).
9. Shinji Ogasawara, Yoshio Amari, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **36**(12), T-541(1980).
10. Shinji Ogasawara, Hiromasa Asami, Yoshifumi Kimura, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **37**(6), T-241(1981).
11. A. Ontiveros-Ortega, M. Espinosa-Jiménez, E. Chibowski, and F. González-Caballero, *Journal of Colloid and Interface Science*, **202**, 189(1998).
12. M. Espinosa-Jiménez, E. Giménez-Martín, and A. Ontiveros-Ortega, *Journal of Colloid and Interface Science*, **207**, 170(1998).
13. Shinji Ogasawara, Shuji Kurooka, Makoto Koizumi, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **38**(5), T-224(1982).
14. Shinji Ogasawara, Takao Seki, and Shigetaka kuroiwa, *Sen-i Gakkaishi*, **31**(4), T-131(1975).
15. Jung Hwa Sul, Suk Chul Choi, and Kyung Rae Cho, *JJ. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **7**(3), 60(1995).
16. Jung Hwa Sul and Suk Chul Choi, *J. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **6**(1), 19(1994).
17. In Young Kim, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **6**(4), 62 (1994)
18. Mitsuo Kimura, *Dyeing Industry*, **37**(5), 244(1989).
19. Mitsuo Kimura, Tetsuo Nakajima, and Yoshiaki Shimizu, *Journal of Home Economics of Japan*, **41**(5), 421(1990).
20. 산업자원부, “천연염색의 색상다양화 및 염색 견뢰도 향상 기술 개발”, 520(2000).
21. H. I. Kim, S.I.Eom, and S.M.Park, *J. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **13**(1), 1(2001).
22. Haslam E., *Biochem.J.*, **139**, 285(1974).
23. Loomis W.D., *Methods Enzymol*, **31**, 528 (1974).
24. Haslam E., *Recent Adv. Phytochem.*, **12**, 475 (1979).
25. Hagerman A.E. and Butler L.G., *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 947(1980).
26. 林孝三, “植物色素”, 198(1980).
27. R.S.Davidson, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **33**, 3(1996).
28. Yutaka Kawahara, *American Dyestuff Reporter*, **January**, 32(1999).
29. Izumi Fumoto, *Sen-i Gakkaishi*, **42**(9),



- T-534(1986).
30. K. R. Cho, *J. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **6**(2), 40(1994).
31. S. S. Kim and N. S. Kim, *J. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **28**(8), 591(1991).