

## 감타닌의 술폰화에 관한 연구

## A Study on the Sulfonation of Persimmon Tannin

**\*Corresponding author**Do Gyu Bae  
(dkbae@knu.ac.kr)

## 권슬기, 배도규\*

경북대학교 바이오섬유소재학과

## Seul Gi Kwon and Do Gyu Bae\*

Department of Bio-fibers and Materials Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received\_February 03, 2017

Revised\_February 22, 2017

Accepted\_April 27, 2017

**Abstract** To get the proper treatment conditions, sulfonation reactions of persimmon tannin with sodium sulfite and sulfuric acid were proceeded in various settings, respectively. Also, the property changes were investigated by carrying out the additional analysis: elementary analysis and instrumental analysis using FT-IR, DSC, and TGA. The degree of  $-SO_3Na$  substitutions appeared 0.216 and 0.208 under the treatment time of 3 hours and 6 hours, respectively and the degree of  $-SO_3H$  substitutions indicated 0.200 and 0.167 under 9 hours and 18 hours, respectively by elemental analysis. In terms of the FT-IR spectras, there was a peak based on the bonds of pyran ring and ether in relation to non-treated and sulphonated tannin at  $1,102cm^{-1}$ . No peak was shown in the sulfited tannin. An absorption peak which was due to the C→O of secondary -OH group became evident in nontreated and sulfited tannin at  $1,092cm^{-1}$  and  $1,090cm^{-1}$ , respectively but the same result was not found in sulphonated tannin. The results of TGA analysis of the sulfonated persimmon tannin showed that the sulfonation of it improved thermal properties.

## Textile Coloration and Finishing

TCF 29-2/2017-6/69-76

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

**Keywords** persimmon tannin, sulfonation, sulfitation, sulphonation, pyran ring, elemental analysis, DS

## 1. 서 론

타닌은 많은 식물에 널리 분포하고 있으며 그 수용액은 수렴성이 강하고 떫은맛을 가지는 화합물의 총칭으로서, 거의 모든 나무의 잎, 열매 및 열매의 껍질에 포함되어 있지만 풀에는 거의 포함되어있지 않다<sup>1)</sup>.

타닌의 구분은 여러 가지 기준으로 할 수 있는데, 일반적인 방법은 화학구조에 따라 구분하는 것으로 1894년 Procter는 타닌을 가열 했을 때 pyrogallol을 생성하는 것과 catechol을 생성하는 것이 있음을 발견하였고, 전자를 피로가롤 타닌(pyrogallol tannin), 후자를 카테콜 타닌(catechol tannin)으로 분류하였고, 1920년 Freudenberg는 산이나 효소에 의하여 쉽게 가수분해하는 가수분해형 타닌과 분해에 비교적 안정

한 축합형(비가수분해형) 타닌이 있다고 보고하였으며 이 분류방법은 지금도 널리 채택되고 있다<sup>2)</sup>.

타닌은 가죽의 무두질에 사용된 것을 시초로, 현재의 타닌 이용범위는 넓어져, 타닌산을 사용하여 부식태의 녹을 부동태의 녹으로 전환시킴으로써 부식의 진행을 지연시키는 기술이 개발 되었다<sup>3)</sup>.

최근 목질판상제품의 제조에 formaldehyde계 접착제가 주로 사용되고 있다. 주거환경문제, 지구온난화, 천연자원 고갈 등 환경과 자원 문제의 시대적 변화에 따라 접착제도 무공해성, 기능성 등의 요구도가 증가하고 있다. 이러한 요구에 따라서 단백질, 탄수화물, 타닌과 리그닌을 포함한 천연계 접착제 개발에 대해 많은 연구의 초점이 맞춰지고 있다.

Tannin-based wood adhesive는 남아프리카 공

화국에서 wattle 타닌으로 목질 재료 접착제로의 응용이 된 이후, 뉴질랜드에서는 radiata pine 수피로부터 추출한 타닌을 합판공장에서 접착제로 사용하였고, 호주에서는 고 내수성 및 내구성 제품의 PB(particle board)의 제조를 위하여 pine 타닌을 접착제 용도로 개발하였다.

최근 타닌은 고 내수성, 저 포름알데히드 방산이란 요구에 부합되는 실내의 인테리어 자제용 접착제로도 각광받고 있어 박물관용 수장고에 사용되는 목질판상 재료나 학교용 마루판 등에 타닌 접착제가 적용되고 있다<sup>4)</sup>. 이러한 용도로 사용하기 위해서는 때로는 타닌의 화학구조를 변화시킬 필요성이 있다.

Flavan-3-OH을 기본 골격으로 하는 축합형 타닌의 화학반응은 A-ring과 B-ring에서의 반응으로 구분된다. A-ring에서의 반응은 Halogenation반응과 Aldehyde와의 반응, Alkylation반응, 치환반응, 산화 축합반응 등이 있다<sup>5)</sup>. B-ring에서의 반응은 산화, 환원, 금속 킬레이트화, 활성산소와의 반응 및 ketal 형성 등이 있다<sup>6)</sup>. 또한, 타닌의 interflavanoid bond는 산성 혹은 염기성 조건 하에서 불안정하여 산-축매 분열, 환원성 분열 그리고 아황산 이온에 의한 분열 등에 의해 절단된다<sup>7)</sup>.

타닌의 술폰화 반응은 아황산 처리에 의한 아황산화 반응(sulfitation)과 황산 처리에 의한 황산화 반응(sulphonation)으로 구분된다. 아황산화 반응은 C2 위치에 술폰기가 도입되어 pyran ring의 개열을 초래한다<sup>8)</sup>. 이 반응은 물에 불용성인 타닌을 가용화하고 타닌 추출물의 점도를 극적으로 감소시켜준다<sup>9)</sup>.

아황산화 타닌의 용도로는 남반구의 PB(particle board)제조 업체에서 합판접착용 경화제로 사용되는 포르말린 용액과 결합된 아황산화 타닌 추출물을 사용하여 PB 생산에 성공하였다는 연구 보고와<sup>10)</sup> 소나무껍질의 아황산화된 타닌 추출물은 cold-setting 합판접착제로 사용되는 PRF(phenol resorcinol formaldehyde)의 적어도 50%를 대체할 수 있다는 연구보고가 있다<sup>11)</sup>. 황산화 반응에 의한 술폰화는 pyran ring에 있는 ether bond를 그대로 유지하면서 술폰기가 도입됨으로서 점도 저하가 없는 황산화 반응이라고 할 수 있으며 특히 점도가 요구되는 용도로 사용된다<sup>12)</sup>.

한편, 감타닌은 착즙 형태 그대로 감물 염색에 주로 사용되고 있다<sup>13-15)</sup>. 감물에 포함되어있는 천연 타닌은

용해도가 낮기 때문에 저장 중에 겔화되거나 침전되어 폐기되는 경우도 많이 발생하고 있다. 감타닌의 황산화는 타닌을 수용성화하기 때문에 이러한 현상을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 섬유에 대한 감물의 염색성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

그러나 현재까지 감타닌의 황산화에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 이에 본 연구에서는 감타닌을 술폰화제로 처리하고 그에 따른 물리·화학적 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 감타닌 분말의 제조와 시약

본 연구에 사용된 감타닌 분말은 겔화되어 있는 감물 겔을 열풍건조기로 70℃에서 120시간 건조한 후 분쇄하여 분말상태로 만들어 더 이상의 정제 없이 그대로 실험에 사용하였으며, 술폰화 반응에 사용된 시약은 sulfitation 반응에서는 sodium sulfite(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Duksan pure Chemicals CO. LTD, Korea)와 sodium carbonate(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Oriental Chemical Industry, Korea), sulphonation 반응에서는 1% sulfonic acid(RSO<sub>3</sub>H, Duksan pure Chemicals CO. LTD, Korea)가 사용되었으며 모든 시약은 1급 시약 그대로 사용되었다.

### 2.2 Sulfitation

#### 2.2.1 처리 온도와 시간에 따른 sulfitation

처리 온도와 시간에 따른 sulfitation 정도를 알아보기 위해 진탕 항온수조에서 아래와 같은 조건의 용액으로 각각 처리한 후 여과지(Advantec 5C)로 여과하여 분광 광도계(U-2800 UV/VIS spectrophotometer)로 최대 흡수파장에서 흡광도 값을 구하였다.

Treatment concentration of sodium sulfite : 25% o. w. tannin powder

Treatment concentration of sodium carbonate : 2.5% o. w. tannin powder

Treatment temperature : 60, 70, 80, 90℃

Treatment time : 1, 2, 3, 4, 5, 6hr

Tannin powder concentration : 1% solution

#### 2.2.2 Sodium sulfite 처리농도에 따른 sulfitation

처리 농도에 따른 sulfitation 정도를 알아보기 위해

서 아래와 같은 조건으로 용액을 만들어서 2.2.1과 같은 방법으로 진행하였다.

- Treatment concentration of sodium sulfite : 25, 30, 35, 40, 45, 50% o.w.tannin powder
- Treatment concentration of sodium carbonate : 10% o.w.sodium sulfite
- Treatment temperature : 80°C
- Treatment time : 1, 2, 3, 4, 5, 6hr
- Tannin powder concentration : 1% solution

2.3 Sulphonation

2.3.1 처리 온도와 시간에 따른 sulphonation

처리 온도와 시간에 따른 sulphonation 정도를 알아보기 위해서 sulfitation과 같은 방법으로 각각 진행하였으며 처리 조건은 아래와 같다.

- Treatment concentration of sulfonic acid : 25% o.w.tannin powder
- Treatment temperature : 80, 90°C
- Treatment time : 3, 6, 9, 12, 15, 18hr
- Tannin powder concentration : 1% solution

2.3.2 Sulfonic acid 처리농도에 따른 sulphonation

처리농도에 따른 sulphonation 정도를 알아보기 위해서 아래와 같은 조건으로 용액을 만들어서 2.2.1과 같은 방법으로 진행하였다.

- Treatment concentration of sulfonic acid : 20, 25, 30, 35, 40% o.w. tannin powder
- Treatment temperature : 90°C
- Treatment time : 6hr
- Tannin powder concentration : 1% solution

2.4 원소 분석에 의한 술폰화 정량

기기 분석용 시료는 주어진 조건으로 처리한 후 여과지로 여과하여 Cellulose membrane(SIGMA, D-9402)로 24시간 투석한 후 동결 건조기(Ilshin, FD5512-01)로 24시간 동결 건조하여 사용하였다.

술폰화 타닌 분말을 원소분석기(ThermoFisher, Flash2000)로 C, H, N, S, O 정량분석을 하고 이들 값으로부터 -SO<sub>3</sub>Na(sulfitation)과 -SO<sub>3</sub>H(sulphonation)의 치환도 값을 구하였다. 감타닌은 축합형 타닌으로써 알려져 있으며 그 구조는 Figure 1과 같이 fla-

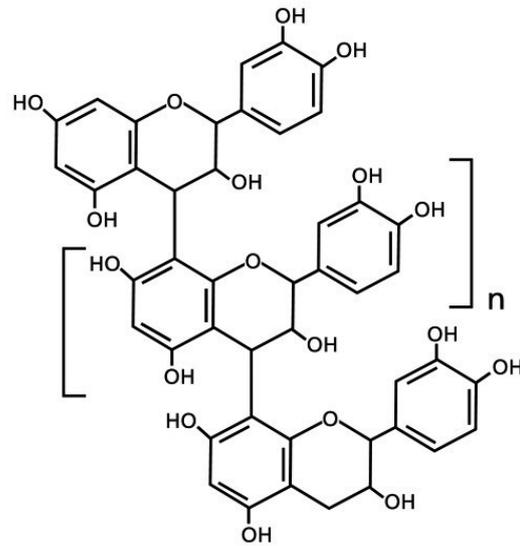


Figure 1. The structure of proanthocyanidin.

van-3-ol의 중합체인 proanthocyanidin 구조로 되어 있다고 한다<sup>5)</sup>.

타닌의 술폰화는 염기성 촉매 하에서의 sulfitation<sup>16)</sup>과 산성 조건에서의 sulphonation<sup>12)</sup>은 Figure 2와 같은 반응이 주반응으로 일어난다고 한다.

여기에서 -SO<sub>3</sub>Na와 -SO<sub>3</sub>H의 치환도(반응 정도)는 다음의 식(1), 식(2)으로 구할 수 있다.

$$\text{substituent of sulfur(s) after sulfitation} = \frac{32x}{312(1-x) + 416x} \dots\dots\dots (1)$$

where,

- x : degree of -SO<sub>3</sub>Na substitution
- 312 : molecular weight of repeating unit
- 416 : molecular weight of repeating unit after sulfitation

$$\text{substituent of sulfur(s) after sulphonation} = \frac{32x}{312(1-x) + 360x} \dots\dots\dots (2)$$

where,

- x : degree of -SO<sub>3</sub>H substitution
- 312 : molecular weight of repeating unit
- 360 : molecular weight of repeating unit after sulphonation

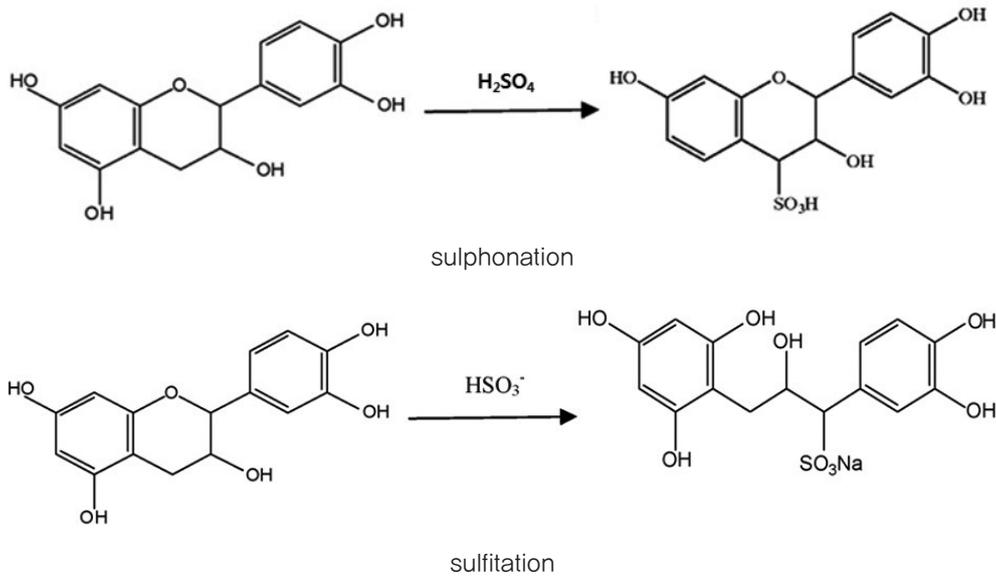


Figure 2. Sulfitation and sulphonation of condensed tannin.

## 2.5 FT-IR(FT-Infrared Spectrophotometer) 분석

술폰화 전후의 구조변화를 알아보기 위해 KBr법으로  $4,000 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 적외선 분광분석기(Spectrum GX & AutoImage)로 적외선 분광분석을 하였다.

## 2.6 TGA(Thermogravimetric analysis) 분석

열분해 특성을 알아보기 위해 TGA(TA instruments, Q600)분석을 하였다. 승온 조건은  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 측정온도는  $10 \sim 800^\circ\text{C}$ 의 범위에서 측정하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 아황산화 반응(sulfitation)

### 3.1.1 처리온도와 시간에 따른 아황산화 반응

술폰화는 불용성 타닌을 수용성으로 변화시키게 되기 때문에, 술폰화가 많이 진행될수록 수용성 타닌의 양은 점점 더 많아질 것이며 이에 따라 흡광도 값도 크게 되기 때문에 측정된 흡광도 값으로 바로 술폰화 척도로 하였다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 상대적으로 낮은 처리 온도인  $60^\circ\text{C}$ 와  $70^\circ\text{C}$ 에서는 처리시간의 경과에 따라 술폰화는 거의 직선적으로 증가하여 진행되었지만, 처리 온도  $80^\circ\text{C}$ 와  $90^\circ\text{C}$ 에서는 각각 5시간과 3시간 이전에서는 급격히 증가하였지만 그 후로는 증가가 미미하여

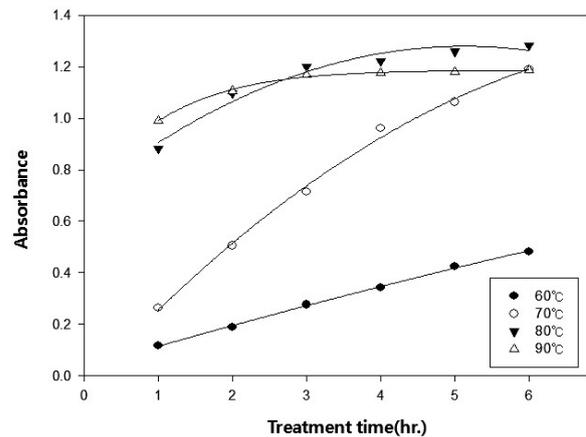
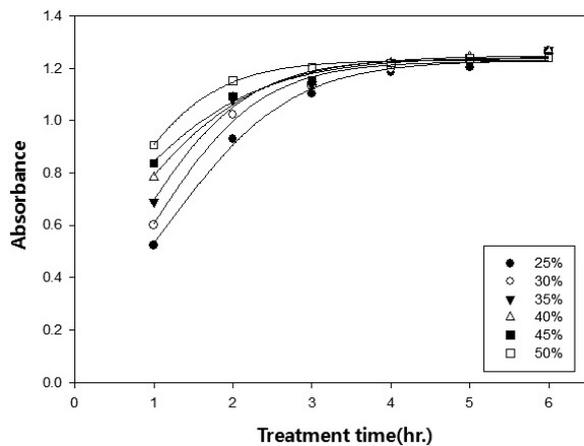


Figure 3. Sulfitation depending on the sodium sulfite treatment times and temperatures at 1% tannin solution with 25% sodium sulfite o.w.tannin.

거의 평형 상태에 이른 것으로 보여 진다.

### 3.1.2 처리농도와 시간에 따른 아황산화 반응

Figure 4는 아황산나트륨의 처리농도와 시간에 따른 아황산화 반응을 나타낸 그림으로써, 처리시간 4시간 이전까지는 처리농도가 클수록 아황산화 반응도 크게 나타났으나 그 이상에서는 거의 비슷한 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 위에서와 같은 이유로서 반응할 수 있는 좌석이 거의 채워졌기 때문에 해석될 수 있으며, 반응시간 4시간 이상에서는 아황산나트륨 처리 농도에 관계없이 거의 평형에 도달한 것으로 보여 진다.



**Figure 4.** Sulfitation depending on the treatment times and concentrations of sodium sulfite vs tannin at 80°C.

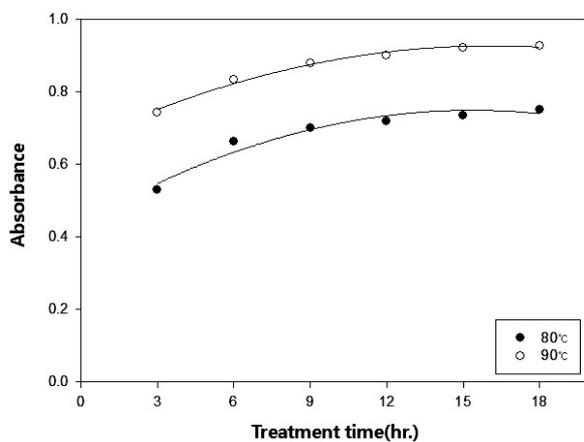
### 3.2 황산화 반응(sulphonation)

#### 3.2.1 처리온도와 시간에 따른 황산화 반응

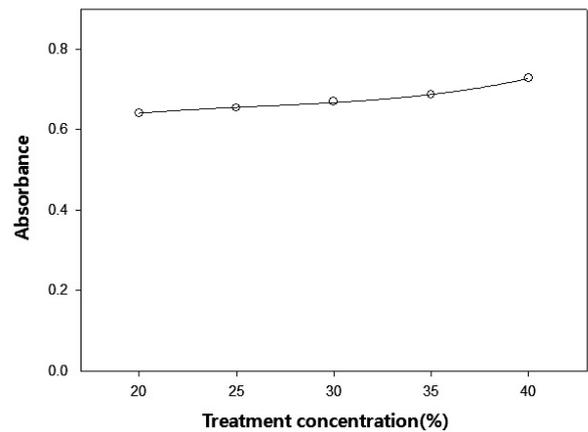
Figure 5는 황산 처리온도 및 시간에 따른 황산화 반응을 나타낸 그림으로써, 처리온도가 높을수록 황산화 반응도 높게 나타났으며, 처리시간에 따른 황산화 반응은 12시간까지는 증가하는 경향이지만 그 이상에서는 거의 일정하게 나타나 평형에 가까운 상태에 도달한 것으로 나타났다.

#### 3.2.2 처리농도와 시간에 따른 황산화 반응

Figure 6은 황산 처리농도에 따른 황산화 반응을 나타낸 그림으로써, 황산화 반응은 처리온도, 처리농도 및 처리시간, 일정구간에 비례하여 증가하지만 그 이상의 범위에서는 평형상태에 이르는 것으로 보아



**Figure 5.** Sulphonation depending on the sulfuric acid treatment times and temperatures at 1% tannin solution with 25% sulfuric acid o.w.tannin.



**Figure 6.** Sulphonation depending on the treatment times and concentrations of sulfuric acid vs tannin at 6hr and 80°C.

Langmuir형의 흡착식에 해당하는 단분자 반응형태로 이루어진다.

### 3.3 원소분석

Table 1은 술폰화 정도를 알아보기 위해 실시한 원소분석 결과이며, 이 결과를 식(1)과 식(2)를 사용하여  $-SO_3H$ ,  $-SO_3Na$ 의 치환도를 구하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 나타난 바와 같이 주어진 조건에서는 황산화 반응에 비해 아황산화 치환 반응이 더 잘 일어난다는 것을 알 수 있다. 특히하게도 반응시간이 경과될수록 치환도는 오히려 낮게 나타났다. 술폰화에 영향을 주는 요인으로써는 처리시간뿐 아니라 타닌의 구조도 중요한 요인이라고 생각된다.

감타닌은 catechin을 반복 구조로 하는 여러 가지 분자량을 가진 복합체로 구성되어 있기 때문에<sup>17)</sup>, 감타닌 중에서 상대적으로 작은 분자량의 것부터 복잡하고 큰 분자량 순으로 술폰화되어 불용성에서 수용성으로 되는 것으로 생각할 수 있으며, 수용성이 되기 위해서는 catechin 전부가 술폰화될 필요는 없으며 최소 비율 이상이면 충분하다고 생각된다.

따라서 반응시간의 경과에 따라 술폰화에 의해 수용성화 된 타닌 중에는 상대적으로 완전히 술폰화된 저분자량과 부분적으로 술폰화된 고분자량의 것이 혼재되어 있다고 볼 수 있으며 이 비율에 의해 전체 치환도는 결정되며, 상대적으로 긴 반응시간에서는 부분적으로 술폰화된 고분자량의 것이 더 많기 때문에 치환도 값이

**Table 1.** Elementary analysis of sulfited, sulphonated and nontreated persimmon tannin

Items	Element			
	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
Nontreated	0.5690	51.0378	5.0823	0
Sulphited 3hr	0	41.1159	4.1793	2.7553
Sulphited 6hr	0	41.4094	4.0503	2.6539
Sulphonated 9hr	0	43.4436	4.1500	1.9932
Sulphonated 18hr	0	44.1515	4.1279	1.6662

**Table 2.** The degree of  $-SO_3Na$  and  $-SO_3H$  substitutions(%) in the sulfited and sulphonated persimmon tannin

Sulfited persimmon tannin		Sulphonated persimmon tannin	
Treatment time(3hr)	Treatment time(6hr)	Treatment time(9hr)	Treatment time(18hr)
21.6	20.8	20.0	16.7

작게 나타난 것으로 추론된다.

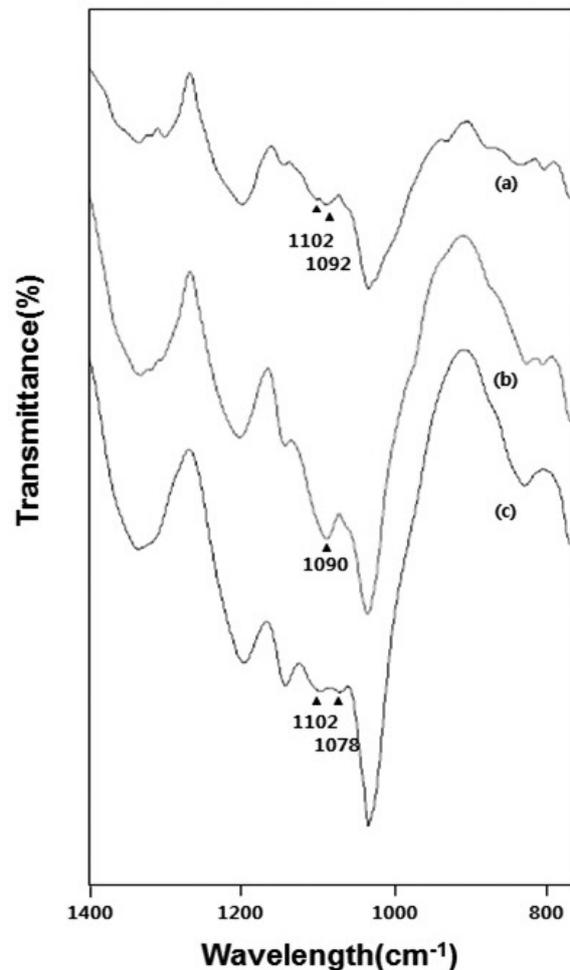
### 3.4 FT-IR 분석

Figure 7의  $1,100\text{cm}^{-1}$ 부근에서의 감타닌분말의 FT-IR spectra를 보면 무처리와 아황산화 타닌의 경우, 무처리에서는 double peak으로  $1,102$ 와  $1,092\text{cm}^{-1}$ 에서 아황산화 타닌에서는 쌍봉은 사라지고 강한 단일 peak으로  $1,090\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 한편, 황산화타닌에서는  $1,090\text{cm}^{-1}$ 에서는 peak가 보이지 않고  $1,102\text{cm}^{-1}$ 와  $1,078\text{cm}^{-1}$ 에서 peak가 관찰되었다.

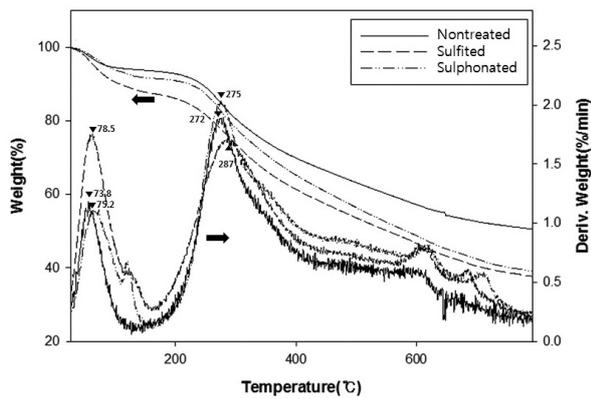
일반적으로 ether( $-C-O-C-$ )의 antisymmetric stretching에 기인한 흡수 peak은  $1,090\text{cm}^{-1}$ 와  $862\text{cm}^{-1}$ 에서, 2차  $-OH$ 기의  $C\rightarrow O$ 에 기인한 흡수 peak은 일반적으로  $1,100\text{cm}^{-1}$ 과  $830\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타난다<sup>18)</sup>.

Sulfitation반응은 pyran ring의 ether 결합을 파괴하면서 진행된다고 알려져 있는 것을<sup>8)</sup> 고려하면,  $1,102\text{cm}^{-1}$ 에서의 peak은 pyran ring의 ether 결합을,  $1,092\text{cm}^{-1}$ 에서 peak은 2차  $-OH$ 의  $C\rightarrow O$ 에 기인한 것으로 고려된다. 이러한 결과로 볼 때, 아황산화 반응에서  $1,090\text{cm}^{-1}$ 에서의 peak이 무처리 보다 강하게 나타나는 것은 반응결과 새로운  $-OH$ 기의 생성 때문인 것으로 보여진다.

Pyran ring의 3번 위치에 결합되어 있는 2차  $-OH$ 기에 기인한 흡수 peak이 무처리와 아황산화 타닌의 spectra에서는  $1,102\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났지만 황산화 타닌에서는 peak을 관찰할 수 없어 pyran ring의



**Figure 7.** Ether bands of the IR spectras of various persimmon tannin (a) Nontreated, (b) Sulfited, (c) Sulphonated.



**Figure 8.** Thermal gravimetric analysis profiles of nontreated, sulfited, and sulphonated persimmon tannin samples.

3번 위치에 있던 -OH가 황산화 반응으로 제거되고 이 위치에 -SO<sub>3</sub>H가 결합된다는 것을 의미한다. 한편 -SO<sub>3</sub>H의 흡수 peak는 1,100cm<sup>-1</sup>~1,030cm<sup>-1</sup>에서 나타나는데<sup>19)</sup>, 황산화 타닌의 spectra에서 보여지는 1,078cm<sup>-1</sup>에서의 새로운 peak은 -SO<sub>3</sub>H의 신축진동에 기인하여 나타난 것으로 고려되며 이는 감타닌 구조에 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H)가 도입되었다는 것을 시사해준다.

### 3.5 TGA 분석

Figure 8은 감타닌의 TGA 곡선을 나타낸 그림으로서, deriv. weight 곡선에서 나타난 첫번째 peak은 수분 증발에 의한 중량감소의 시작을 의미하며, 무처리는 73.8°C, 아황산화는 78.5°C 그리고 황산화 타닌에서는 75.2°C에서 나타나 술폰화에 의해 고온쪽으로 shift 되어 나타났다. 이는 술폰화에 따른 친수성기의 증가에 의해 수분과의 결합력이 증가된 것에 기인한 것으로 추론된다.

두번째 peak은 이 온도부터 고온으로 갈수록 중량이 급격하게 감소하는 것을 볼 때, 열분해 시작 온도로 고려되며 무처리는 272°C, 아황산화는 287°C 그리고 황산화 타닌에서는 275°C로 나타나, 타닌의 술폰화는 내열성을 향상시킬 수 있을 것으로 고려된다.

## 4. 결 론

아황산나트륨과 황산 등의 술폰화제로 감타닌의 술폰화 반응을 시켜 적정 처리 조건에 대한 자료를 구하

였으며, 원소분석, FT-IR 그리고 TGA등의 기기 분석을 통하여 술폰화에 따른 감타닌의 특성변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아황산나트륨에 의한 감타닌의 술폰화는 처리온도가 높을수록 반응이 빨리 진행되어 처리온도 90°C, 처리시간 3시간에 거의 평형상태에 도달하였으며, 아황산나트륨 처리농도에 따른 술폰화에서는 처리시간 4시간까지는 처리농도가 클수록 술폰화도 크게 나타났지만 그 이상의 처리시간에서는 농도와 관계없이 거의 평형 상태에 도달하는 것으로 나타났다.
2. 황산화 반응은 처리온도, 처리농도 및 처리시간에 비례하여 증가하지만 그 이상의 범위에서는 평형상태에 이르는 Langmuir형의 흡착식에 해당하는 단분자 반응형태로 이루어진다. 처리농도에 따른 술폰화에서는 황산 농도 20% 이상일 경우에는 농도 의존성이 작게 나타났다.
3. 원소분석을 통하여 술폰화 타닌의 -SO<sub>3</sub>Na와 -SO<sub>3</sub>H 치환도 값을 구한 결과 -SO<sub>3</sub>Na는 처리시간 3시간과 6시간에서 각각 21.6, 20.8로 나타났으며, -SO<sub>3</sub>H는 처리시간 9시간과 18시간에서 각각 20.0, 16.7로 나타났다.
4. 술폰화에 따른 FT-IR spectra에서 pyran ring의 ether에 기인한 peak이 무처리와 황산화 타닌에서는 1,102cm<sup>-1</sup>에서 나타났지만 아황산화 타닌에서는 나타나지 않았으며, 2차 -OH기의 C-O에 기인한 흡수 peak은 무처리와 아황산화에서 각각 1,092cm<sup>-1</sup>와 1,090cm<sup>-1</sup>에서 나타났으나 황산화 타닌에서는 나타나지 않았으며 -SO<sub>3</sub>H의 신축진동에 기인한 1,078cm<sup>-1</sup>에서 새로운 peak이 관찰되었다.
5. 술폰화 감타닌의 TGA 분석 결과, 수분 증발과 열분해에 기인한 peak이 각각 무처리는 73.8°C와 272°C, 아황산화는 78.5°C와 287°C 그리고 황산화는 75.2°C와 275°C로 나타났으며, 술폰화는 타닌의 내열성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

## References

1. J. K. Kim, W. S. Cha, J. H. Park, S. L. Oh, Y. J. Cho, S. S. Chun, and C. Choi, Inhibition Effect against Tyrosi-

- nase of Condensed Tannins from Korean Green Tea, *Korean Society of Food Science and Technology*, **29**(1), 173(1997).
2. J. H. Sul, S. C. Choi, and K. R. Cho, A Study on the Tannin Treatment of Silk Fabrics(Ⅲ), *J. of the Korea Society of Dyers and Finishers*, **7**(3), 60(1995).
  3. E. I. Yang, J. H. Ryu, K. S. Youm, I. D. Whang, and M. Y. Kim, Mechanical Characteristics and Corrosion Resistance of Concrete Using Tannin Acid-Corrosion Inhibitor, *J. of the Korea Concrete Institute*, **20**(6), 741(2008).
  4. S. M. Kim and H. J. Kim, Application and Chemistry of Tannin-based Adhesives, *The Society of Adhesion and Interface Korea*, **3**(3), 41(2002).
  5. R. W. Hemingway and J. J. Karchesy, "Chemistry and Significance of Condensed Tannins", Plenum, New York, pp.229-243, 1989.
  6. R. W. Hemingway and J. J. Karchesy, "Chemistry and Significance of Condensed Tannins", Plenum, New York, pp.251-260, 1989.
  7. R. W. Hemingway and J. J. Karchesy, "Chemistry and Significance of Condensed Tannins", Plenum, New York, pp.265-276, 1989.
  8. G. Weissmann, Studies on Pine Bark Extracts, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **3**(1), 31(1983).
  9. A. Pizzi, Sulphited Tannins for Exterior Wood Adhesives, *Colloid and Polymer Science*, **257**(1), 37(1979).
  10. A. Pizzi and M. Merlin, A New Class of Tannin Adhesives for Exterior Particleboard, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **1**(3), 261(1981).
  11. R. E. Kreibich and R. W. Hemingway, Condensed Tannin-sulfonate Derivatives in Cold-setting Wood-laminating Adhesives, *Forest Products J.*, **37**(2), 43(1987).
  12. L. H. Lamb and O. Decusati, US 2004/0109908 A1 (2004).
  13. J. S. Bae, Mechanical Properties of Silk Fabrics Dyed with Persimmon Juice, *Fashion and Text. Res. J.*, **15**(1), 156(2013).
  14. J. S. Bae, Mechanical Properties of Rayon Fabrics Dyed with Persimmon Juice, *Fashion and Text. Res. J.*, **16**(5), 791(2014).
  15. M. W. Huh and J. S. Bae, Dyeability and Functionality of Synthetic Fabrics Treated with Persimmon Juice, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 131(2014).
  16. Y. B. Hoong, M. T. Paridah, C. A. Luqman, M. P. Koh, and Y. F. Loh, Fortification of Sulfited Tannin from the Bark of *Acacia mangium* with Phenol-formaldehyde for Use as Plywood Adhesive, *Industrial Crops and Products*, **30**, 416(2009).
  17. T. Akagi, Y. Suzuki, A. Ikegami, H. Kamitakahara, T. Takano, F. Nakatsubo, and K. Yonemori, Condensed Tannin Composition Analysis in Persimmon(*Diospyros kaki* Thunb.) Fruit by Acid Catalysis in the Presence of Excess Phloroglucinol, *J. Japan Soc. Hort. Sci.*, **79**(3), 275(2010).
  18. J. W. Robinson, "Undergraduate Instrumental Analysis, 6 Edition", Marcel Dekker, New York, pp.222-223, 2005.
  19. R. J. Keller, "Sigma Library of FT-IR Spectra Edition II", Sigma Chemical Company Inc., Missouri, p.338, 1986.