韓蠶誌 28(1) 72~78 (1986)
Korean J. Seric. Sci.

絹의 탄닌加工에 關한 硏究

鄭仁模・李龍雨・宋基彦
農村振興廳 蠶業試驗場

A Study on the Tannin Weighting of Silk

In Mo Chung, Yong Woo Lee and Ki Eon Song
Sericultural Experiment Station, Rural Development Administration

Summary

The studies were performed to investigate the optimum conditions for tannic processing of silk by use of Chinese Gallotannin and synthesized tannic acid, which are aimed at weighting, dyeing and physical properties of tannin treated silk.

1. It was reasonable that the concentration of tannin solution is 30 grams per liter of Chinese Gallotannin, 15 grams per liter of tannic acid for the efficient weighting of processed silk. The temperature and time for tannin treatment was optimum at 80°C, 60 minutes and the acidity of tannin solution at pH 2 to 3.
2. In dyeing the tannin treated silk by Acid dye Orange Ⅱ, the temperature and time was reasonable at 60°C, 90 minutes to control the desorption of tannin components weighted onto silk.
3. The colour differences (ΔE) of dyed silk fabric by soaping could be remarkably narrowed by tannin treatment, resulting in improving the washing fastness of tannin treated silk by two grades more than that of untreated one.
4. The light fastness of tannin treated silk could be drastically improved by reducing the dye-loss of dyed silk fabric which was coused from the Ultra-violet ray irradiation.
5. The rubbing fastness and water repellency of tannin treated silk was at the same level with that of untreated one. However, the Drape coefficient of tannin treated silk was decreased more than that of untreated one, which is closely related with fabric softness and dressing appearence.

緖 言

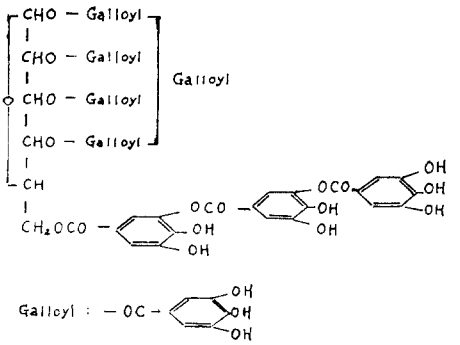
絹에 대한 탄닌處理는 옛날부터 增量加工으로 많이 使用하여 왔다. 탄닌加工에 使用되는 탄닌은 주로 植物性탄닌인 車輪梅, 楊梅, 五倍子等의 抽拙物이 많이 쓰여지고 있다.

그 중에서도 五倍子는 Melaphis chiness Bell의 傷處에 의한 刺激으로 Rhus科에 屬하는 Gall에 含有된 탄닌으로서 그의 含量은 一般的으로 乾物重의 50~70%을 차지하고 있다.

五倍子 탄닌은 polyoxyphenol을 基本構造로 하고 加水分解性의 Depside-type tannin으로써 Gallotanin(70%), 沒食子酸(7%), Penta-galloy glucose(2%) 및 트리沒食子酸(1~2%)等이 含有되어있다(皆川 1981).

五倍子탄닌의 主成分인 Gallotanin은 黃褐色의 無晶系粉末로서 아래와 같다(Hawoth 1961).

絹에 대한 탄닌加工으로는 菱山(1919)이 生絲에 대한 탄닌增量法을 報告하였고 小笠(1975)은 酸性染料와 탄닌酸과의 相互作用에 관한 分光學的檢討에서 azo基와 關與하는 分子內水素結合의 有無가 染料와 탄닌酸과의 結合體形成에 미치는 影響을 詳細히 調査하였으



며, 吉川(1975)는 탄닌酸과 吐酒石의 水溶液中에 있어서 兩者의 相互作用을 分光學的으로 檢討하였고, 吉川(1976)은 酸性染料와 탄닌酸과의 相互作用에 대하여 報告하였다.

또한 皆川(1981)는 五倍子탄닌加工絲의 處理條件 및 染色性을 未加工絲와 比較 檢討하였으며, 小笠等(1982)은 分散, 酸性, 直接 및 鹽基性 染料로 染色한 Nylon 6 纖維에 대한 탄닌酸處理 效果에서 染料 固着機構에 關한 報告를 하였다.

以上에서와 같이 絹의 탄닌加工에 관하여는 斷片的이고 基礎的인 硏究가 遂行되어 왔으나, 탄닌加工絹의 實用性에 관하여는 거의 報告되지 않고 있다.

따라서 本 硏究에서는 精練絹絲에 合成탄닌酸과 오배자탄닌의 處理條件을 比較檢討하였고, 또한 實用的인 側面에서 탄닌加工絹織物의 日光堅牢度, 洗濯堅牢度, 드레이프 係數 및 撥水度를 測定한 結果實用性이 向上되었기에 그 結果를 報告하는 바이다.

本 硏究의 遂行에 積極的으로 協助하여주신 國立工業試驗院 白 欽吉, 金 喜德 硏究官님께 感謝를 드립니다.

材料 및 方法

1. 材 料

(1) 試料絹

本 試驗에 使用된 絹絲는 生絲(21d)를 Na_2CO_3 0.1%와 마르세이유石鹼 0.5%의 水溶液에서 90°C, 60分間 精練한 後 水洗, 乾燥하였다. 絹織物은 精練絹織物을 蒸溜水에서 80°C, 30分間 洗淨한 後 乾燥하여 使用하였다(크렙데신 33g/m²).

(2) 染料 및 탄닌酸

染料는 Orange Ⅱ(2%, o.w.f)와 合成탄닌酸은 和光純藥工業(株)을 그대로 使用하였다, 五倍子탄닌은 市販(乾物)된것을 蒸溜水에 洗淨한 後 80°C에서 3時間 再乾燥하여 사용하였다.

2. 實驗方法

(1) 五倍子탄닌 抽出 및 處理

20g/l의 水溶液에 炭酸나트륨 1g/l을 넣고 95~98°C에서 60分間 抽出하여 濾過紙(No. 2)로 濾過 後 그 液을 處理液으로 使用하였다(pH 2.5~3, 液比 1 : 100).

(2) 合成탄닌酸 處理

10g/l의 水溶液을 液比 1 : 100으로하여 五倍子탄닌과 같은 방법으로 處理하였다.

(3) 洗濯堅牢度 測定

마르세이유石鹼(0.5%)을 液比 1 : 100으로 만들어 Shaking water Bath에서 60°C, 30分間 處理 後(60回/分, 진폭3cm) 蒸溜水로 水洗하여 乾燥後 Spectrophotometer(M.S-2000 Mebth U.S.A)로 X, Y, Z 3刺激値을 測定하여 Adam's 色差式으로 ΔE을 求한 後 KSK 0911 色表로 等級을 求하였다.

$$\Delta E = 40[(0.23\Delta V_Y)^2 + (\Delta(V_X - V_Y)^2 + (0.4\Delta(V_Z - V_X)^2]^{1/2}$$

(4) 耐光性 測定

탄닌加工 絹布를 Orange Ⅱ로 染色하여 紫外線램프 GL-15(主波長 253nm) 1個가 附着된 暗箱子(50×30×40cm)를 製作하여 試料에 대하여 30cm의 距離에서 所定時間 照射後(溫度 25°C, 濕度 65%) Spectrophotmeter를 사용하여 最大吸收 波長에서 反射率을 測定하여 Irick(1971)式에 의하여 dye-loss(%)을 求하였다.

$$\text{dye loss}(\%) = \frac{\log(R\ \text{standard}/R\ \text{sample}) - \log(R\ \text{standard}/R^*\ \text{sample})}{\log(R\ \text{standard}/R\ \text{sample})} \times 100$$

*R Sample의 所定時間 光照射後 反射率

(6) 染着濃度(K/S)

탄닌加工絹의 染色後 Spectrophotometer로 3回 反復하여 反射率을 無處理絹 480nm, 탄닌加工絹 500nm에서 各各 求한후 그 平均値를 가지고 Kubelka-Munk式에 의하여 K/S値를 算出하였다.

Kubelka-Munk式

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K : 染色布의 吸光係數이며 濃度에 比例하는 値

S : 散亂係數

R : 染色布로 부터의 單色光의 反射率

(7) 撥水度 測定 : KSK 0590에 의함.

(8) 드레이프係數 測定 : KSK 0815 E法에 의함.

(9) 摩擦堅牢度 測定 : Crock meter(Atlas 製 Model CM-1)를 使用하여 KSK 0650에 의함.

結果 및 考察

1. 탄닌加工 條件과 增量率

탄닌의 處理濃度와 絹絲의 增量率과 關係는 그림 1, 및 그림 2에서와 같이 五倍子熱湯抽拙液과 탄닌酸 水溶液을 使用하여 絹纖維에 各濃度別로 處理한 結果, 處理濃度가 增加할수록 탄닌處理絹의 무게가 增加되었으나 五倍子 處理濃度 30g/*l*, 탄닌酸 處理濃度 15g/*l* 이상에서는 五倍子 및 탄닌酸 모두 處理濃度를 增加시켜도 絹增量率은 緩漫하게 나타났다.

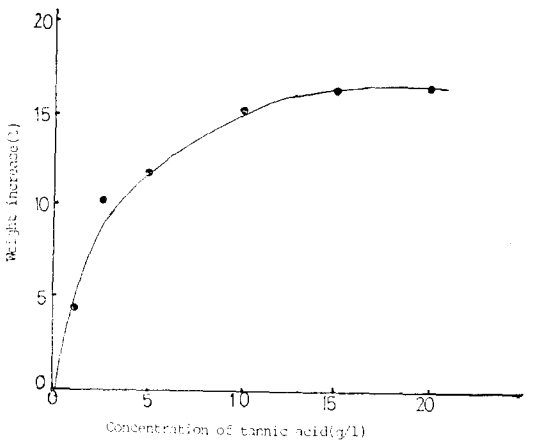


Fig. 1. Relationship between concentration of tannic acid and weight increase
* Treatment, Time : 1hr, Temperature : 80°C
Bathing ratio : 1 : 50

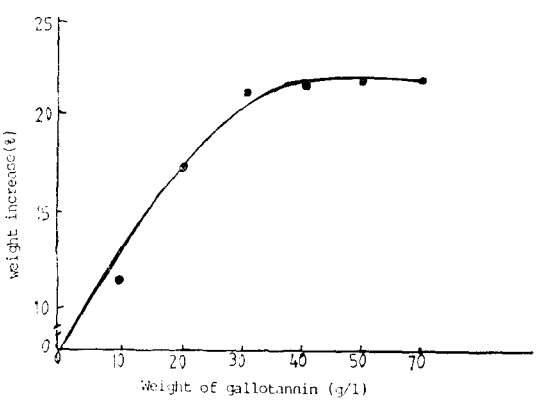


Fig. 2. Relationship between weight of Chiness Gallotannin for extraction and weight increase
* Extraction, Temperature : 95 to 98°C
Time : 1hr
* Treatment, Time : 1hr, Temperature : 80°C
Bathing ratio : 1 : 50

탄닌處理 溫度와 時間이 絹의 탄닌增量率에 미치는 影響에 있어서 五倍子(20g/*l*)와 탄닌酸(10g/*l*)을 使用하여 溫度 90°C, 80°C, 50°C에서 處理時間을 30分, 60分, 90分, 120分間으로 하여 各各 탄닌處理한 結果는 그림 3, 그림 4와 같다.

즉 處理溫度가 높아 짐에 따라 絹의 탄닌 增量率은 增加하나 五倍子탄닌의 경우 90°C에서는 80°C處理 보다 增量率이 減少하는 傾向이었고 處理溫度와 處理時間과의 關係에 있어서 50°C에서는 120分間까지 탄닌增量이 繼續增加되었지만 80°C에서는 60分까지 急激하게 增加하다. 그 이후부터는 緩漫한 增加率을 보였다.

合成탄닌酸의 경우는 그림 4에서와 같이 處理溫度 80°C 및 90°C區가 50°C區에 비하여 絹의 탄닌增量率이 顯著히 높았고 五倍子 탄닌處理와 달리 處理時間

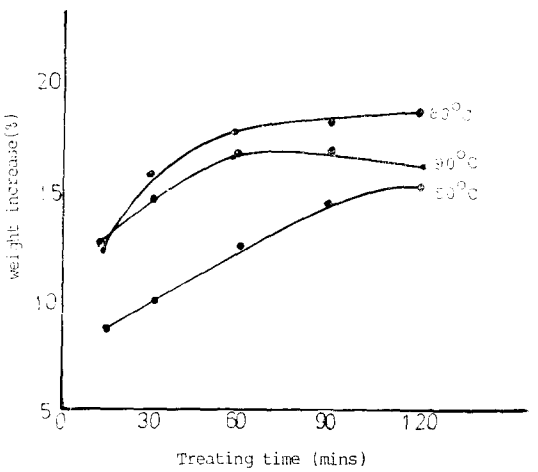


Fig. 3. Effect of treating times and temperatures of gallotannin on weight increase of treated silk

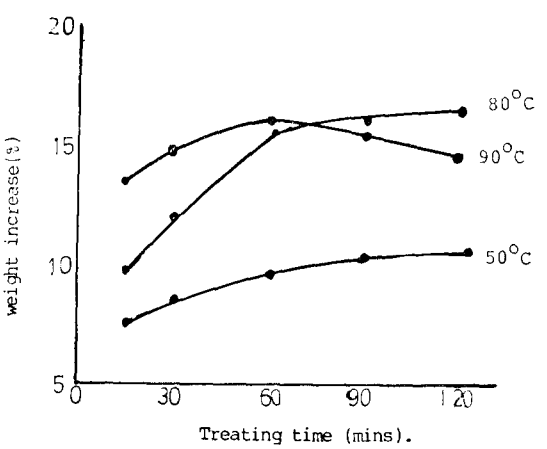


Fig. 4. Effect of treating times and temperatures of tannic acid on weight increase of treated silk

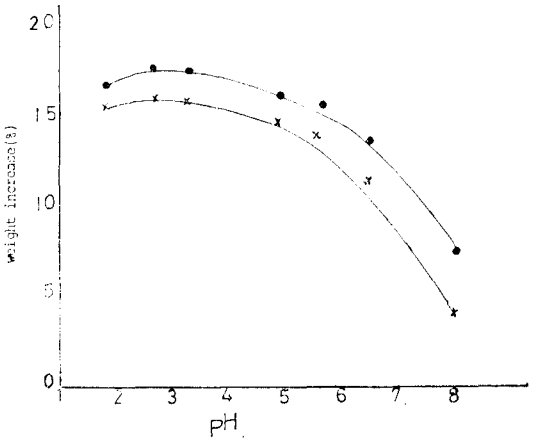


Fig. 5. Influence of inital pH values of tannin solution and weight increase of treated silk
●-● : Chinese Gallotannin
×-× : Tannic acid

60分까지는 90°C處理區가 80°C處理區에 비하여 탄닌 增量率이 向上되었지만 處理時間을 90分 이상길게하면 80°C處理區가 90°C處理區에 비하여 增量率이 오히려 向上되었다.

즉 絹의 탄닌加工에 있어서 處理溫度와 時間은 相互密接한 關聯이 있으며 一般的으로 絹에 대하여 五倍子 또는 合成탄닌酸處理를 하는 경우 適定處理溫度 및 時間은 80°C에서 60分이 合理的인것으로 생각된다.

탄닌處理液의 初期 pH와 絹의 탄닌增量과의 關係에 있어서 탄닌處理液의 初期 pH가 强한 酸性側에서 增量率이 높았고 알칼리側으로 移動하면서 增量率은 減少되었다(그림 5). 즉 pH2~3에서 增量率이 最大値였고 絹蛋白質의 等電點에서는 탄닌增量率이(세리신 pH3.8~4.0, 피브로인 pH4.6) 顯著히 減少되었다. 이와같이 强酸性側에서 絹의 탄닌增量率이 向上되는 것은 等電點 以下에서 탄닌分子中의 反應性 OH基와 絹蛋白質의 $-NH_2$基, NH基, —CONH—基등 間에 水素結合이 形成되기 때문이라고 생각된다(皆川 1981).

2. 탄닌加工絹의 染色條件

탄닌加工絹의 染色時 탄닌의 脫落率을 보기위하여 染色溫度 80°C, 60°C에서 30分, 90分, 120分間 各各 處理하였을때 染色溫度가 60°C에 비하여 80°C로하면 탄닌脫落率은 증가되었고 각 染色時間別로 60°C에서는 五倍子탄닌과 合成탄닌간에 脫落率 差異가 認定되지않았으나(그림 6) 80°C에서는 五倍子탄닌의 脫落率이 各染色時間別로 合成탄닌에 비하여 높았는데 染色時間 120分의 경우 五倍子탄닌의 脫落率은 6%인데 비하여 합성탄닌은 4.8%이었다.

이와같은 脫落率 差異는 五倍子탄닌의 경우 合成탄닌과는 달리 탄닌이외의 成分(皆川 1981)이 탄닌加工時에 溶出되어 絹纖維에 일시 附着되었다가 高溫에서 탄닌成分보다 容易하게 脫落되기 때문인것으로 推擦된다.

탄닌加工 絹의 染着濃度(K/S)와의 關係를 알기 위

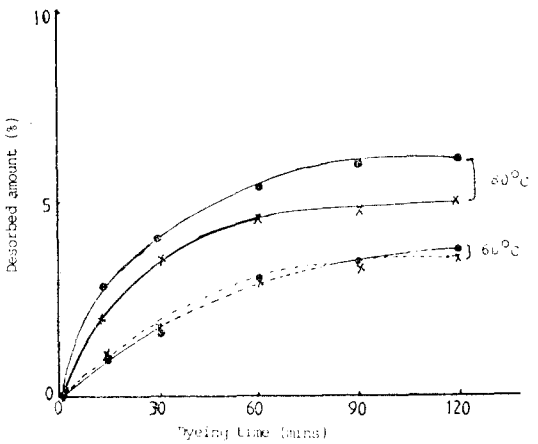


Fig. 6. Influence of dyeing times and temperatures on desorbing amount of tannin treated silk
●-● : Chinese Gallotannin
×-× : Tannic acid

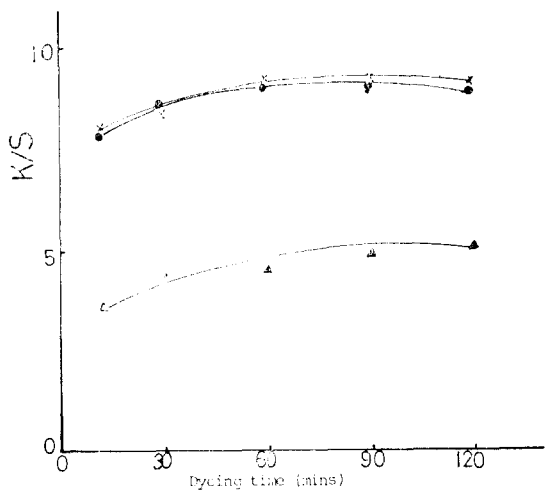


Fig. 7. Dye adsorption(K/S values) of tannin treated silk at dyeing temperature of 80°C.
Dye : orange Ⅱ (2% o.w.f.)
Bathing ratio : 1 : 100
Wave length(λmax.) : Untreated 480nm, Treated 500nm
▲-▲ : Untreated
●-● : Chinese gallotannin
×-× : Tannic acid

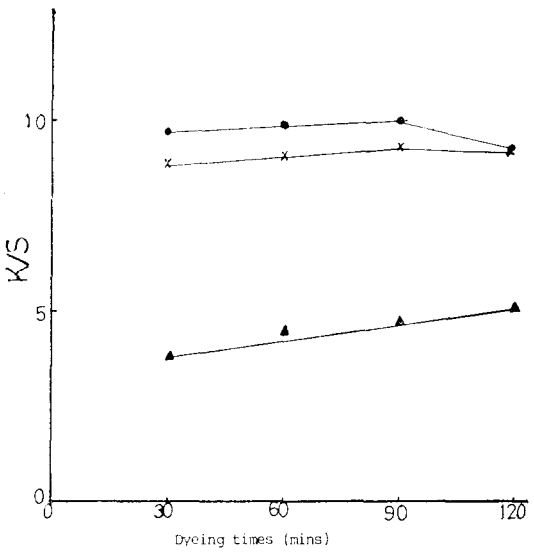


Fig. 8. Dye adsorption(K/S values) of tannin treated silk at dyeing temperature of 60°C
▲-▲ : Untreated
●-● : Chinese gallotannin
×-× : Tannic acid

하여 Orang Ⅱ(2%, o.w.f)를 使用하여 染色溫度 80°C와 60°C에서 30分, 60分, 90分, 120分間 各各 染色한 후 染色絹布의 染着濃度(K/S)를 調査한 結果는 Fig. 7 및 Fig. 8와 같다.

즉 탄닌處理 絹布에 대한 Orang Ⅱ의 染着濃度(K/S)는 無處理 絹布에 비하여 顯著히 增加되었으며 染色溫度 80°C에 있어서 染色時間別 染着農度를 보면 60分까지는 染着濃度(K/S)가 增加하다가 90分 및 120分에서는 K/S값이 거의 일정 水準을 유지하거나 다소 減少되는 傾向을 보였다(Fig. 7).

한편 染色溫度 60°C에 있어서 染色時間別 K/S값을 無處理 絹의 경우 120分까지 繼續 增加되었지만 탄닌處理 絹布의 경우 90分까지 緩漫히 增加하다가 120分에서는 K/S값이 약간 低下되었다.

또한 五倍子탄닌處理 絹布의 K/S값이 分成탄닌처리에 비하여 染色時間 90分까지는 높았으나 120分으로 될때에는 K/S값이 다소 저하됨으로서 合成탄닌處理 絹布와 같은 水準으로 되었다.

이와같은 現象은 染色加工時 溫度가높거나 染色時間이 길어지면 加工絹布의 탄닌 脫落이 增加되기 때문이라 思料된다.

3. 탄닌加工 絹의 實用的 特性

탄닌加工絹의 Soaping에 의한 色着의 變化는 表 1과 같다.

이와같이 탄닌處理 染色絹의 Soaping에 대한 染色堅牢度가 向上되는것은 모노아조酸性染料는 azo基의 窒素原子와 沒食子殘基와 水素結合하여 1 : 1의 結合體를 形成하는 것으로 볼 수 있다(小笠等 1975). 또한 吸着된 탄닌酸에 의한 基質內 細隙充塡의 效果와 吸着分子中의 Phenol性 水酸基의 解離에 의하여 생긴 負電荷와 染料 anion과의 靜電氣的 反撥의 效果에 起因(小笠 1982)해서 染料의 擴散이 抑制됨에 의한것이라고 推論된다.

탄닌染色加工絹의 耐光性을 調査하기 위하여 탄닌加工 染色絹布에 대하여 Irick(1971)公式에 따라 紫外線을 30時間, 50時間 70時間을 各各 照射한후 照射絹布의 染料 減少率을 測定한 結果 對照인 無處理 染色絹布는 紫外線을 70時間照射하였을때 dye-loss가 35.41%인데 반하여 五倍子 또는 合成탄닌 處理한 染色絹布의 dye-loss는 5.58% 및 6.41%로서 無處理 染色絹布에 비하여 탄닌處理를 함으로서 顯著히 紫外線 照射에 의한 dye-loss가 적었다(表 2). 이와같이 탄닌加工 染色絹布의 光에 대한 堅牢度가 向上되는 것은 一般的으로 絹에 水酸基를 가진 化合物을 處理하는 경우 絹의 耐光性이 向上되어 黃變이 抑制될 수 있다고 하는 報告(柿末, 1973)와 一致하는 傾向이다.

즉 이것은 peptide鎖에 대한 共役二重結合의 生成을 抑制하기 때문이라고 생각된다.

탄닌染色加工 絹布의 實用的 特性에 있어서 탄닌加工 絹布의 드레이프係數는 表 3에서와 같이 無處理絹布의 0.461에 비하여 合成탄닌處理 絹布는 0.426, 五

Table 1. Colour fastness of dyed tannin treated silk fabric by soaping

Treatments	Pre soaping			Post soaping			ΔE	Washing Fastness (discolouring)
	X	Y	Z	X	Y	Z		
Untreated	36.77	30.86	12.17	57.04	54.00	49.37	6.90	1～2 grade
Tannic acid	40.48	31.04	9.33	43.03	36.48	19.97	1.89	4
Gallo tannin	32.80	25.98	8.63	36.62	32.20	19.55	2.85	3

$\Delta E = 40(\Delta(V_X - V_Y)^2 + (0.23\Delta V_Y)^2 + (0.4\Delta(V_Z - V_Y)^2)^{1/2}$

Table 2. Light fastness of dyed tannin treated silk fabric

Treatment	Wave length (nm)	Reflectance[a] and dye-loss[b] (%)	irradiation time(hr)			
			0	30	50	70
Untreated	480	a	7.96	13.79	15.38	17.15
		b	—	26.62	31.00	35.41
Tannic acid	500	a	4.58	4.98	5.14	5.52
		b	—	2.89	3.98	6.41
Gallotannin	500	a	5.05	5.15	5.28	5.92
		b	—	0.73	1.54	5.58

$$\text{dye-loss}(\%) = \frac{\log(\text{R st.}/\text{R sa.}) - \log(\text{R st.}/\text{R sa.}^*)}{\log(\text{R st.}/\text{R sa.})}$$

Table 3. Drape coefficient, rubbing fastness and water repellency of tannin treated silk fabric

Treatments	Drape coefficient	Fastness against rubbing		Water repellency
		Dry	Wet	
Untreated	0.461	5 grade	3~4 grade	50%
Tannic acid	0.426	5	3~4	50
Gallotannin	0.401	5	3~4	50

倍子탄닌處理 絹布는 0.401로 各各 減少됨으로서 탄닌加工 絹布의 柔軟性이 向上되어 衣服의 着用感이 向上된다고 볼 수 있으며 한편 탄닌染色加工 絹布의 摩擦堅牢度는 乾 5級, 濕 3~4級으로 無處理 染色絹布와 差異가 없었고 또한 탄닌加工 絹布의 撥水度는 50%로서 無處理 絹布와 同一水準이었다. 即 絹에 合成탄닌酸 또는 五倍子탄닌을 加工處理하는 경우 絹에 增量效果를 줄뿐만아니라 탄닌染色加工 絹布는 摩擦堅牢度와 撥水性이 未加工 絹布에 비하여 저하되지않으면서 耐洗濯性, 耐光性등 染色絹織物의 實用性이 改善되었고 Drape性도 向上됨으로서 絹에 대한 탄닌加工은 絹織物의 增量 및 實用性 向上을 위하여 積極應用되고 繼續的으로 檢討되어야 할 것이다.

摘 要

絹에 대한 五倍子탄닌과 合成탄닌의 處理條件이 絹의 탄닌增量率에 미치는 影響과 탄닌增量絹의 染色條件 및 實用的 特性을 究明하기 위하여 試驗結果

1. 絹의 增量率을 勘案한 合理的인 탄닌處理 濃度는 五倍子 30g/*l*, 合成탄닌酸 15g/*l*이었고 處理溫度 및 時間은 80°C에서 60分내외 처리溶液의 酸度는 pH2~3이었다.

2. 탄닌處理 絹의 染色條件에 있어서 附着된 탄닌의 脫落을 적게하며 染着濃度(K/S)를 向上시킬 수 있는 Orange Ⅱ에 의한 合理的 染色溫度 및 時間은 60°C, 90分이 이었다.

3. 탄닌染色 加工絹布의 Soaping에 의한 色着(ΔE)는 未加工 絹布에 비하여 顯著히 減少됨으로서 洗濯堅牢度가 2級이나 向上되었다.

4. 탄닌 染色加工 絹布의 紫外線 照射에 의한 dye-loss율은 無處理染色絹布의 1/6 程度로 減少됨으로서 탄닌處理 絹布의 耐光性이 顯著히 改善되었다.

5. 탄닌 染色加工 絹布의 摩擦堅牢度와 撥水性은 未加工 絹布와 같은 水準이 었으나 Drape係數는 減少됨으로서 衣服의 着用感이 向上되었다.

引 用 文 獻

柿木英子, 石坂弘子, 佐藤莊助(1973) 水酸基含有化合物の效果, 日蠶雜 42(5), 398-402.

Haworth R.D. (1961) Some Problems in the Chemistry of the Gallotannins, Proceedings. Nov, 401-412.

Irick Gether, Pacifici J.G. (1971), Photochemistry of Dyes on Synthetic Fibers, Text. Res. J. 41, 255-258.

皆山基（1981）絹の科學，關西衣生活研究會，258-292.
菱山衡平（1919）絹の染色及處理法，大日本工業學會，338-334.
小笠原眞次，關隆夫，黒岩茂隆（1975）酸性染料とタンニン酸との相互作用に關ある分光學的檢討，日纖誌 31(4)，T131-134.
小笠原眞次，黒岡秀次，小泉 誠，黒岩茂隆（1982），分散，酸性，直接及び鹽基性染料で染色されたナイロン6纖維に對するタンニン酸後處理效果について，日纖誌 38(5)，T224-234.
吉川清兵衛，宮本 栞（1976），毛管分析法による酸性染料とタンニン酸との相互作用の檢討，日纖誌 32(9)，T399-401.
吉川請兵衛，土井 榮子（1975），タンニン酸と吐酒石の相互作用，日纖誌 31(10)，T491-493.