

〈研究論文(學術)〉

## 견의 탄닌처리에 관한 연구(Ⅳ) - 탄닌처리포의 물성변화-

설정화 · 최석철

부산대학교 가정대학 의류학과  
(1999년 5월 21일 접수)

## A Study on the Tannin Treatment of Silk Fabrics(Ⅳ) -Change of Properties in Tannin Treated Fabrics-

Jung Hwa Sul and Suk Chul Choi

*Dept. of Clothing & Textile, Pusan National Univ. Pusan, Korea*  
(Received May 21, 1999)

**Abstract**—This study was made to investigate the effects of mimosa tannin and tannic acid on change of properties and photodegradation of silk fabrics according to tannin concentration and irradiation time. The results were as follows :

1. As concentration of tannin increased, thickness, fabric count and stiffness showed no difference. But tensile strength were increased, and elongation were decreased.
2. When concentration of tannin is high, tannin adhered to surface of fabrics.
3. IR absorption bands of untreated silk fabric appeared at  $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $1640\text{cm}^{-1}$ ,  $1445\text{cm}^{-1}$ ,  $1235\text{cm}^{-1}$ , and  $675\text{cm}^{-1}$ , but those of silk fabric treated with tannic acid appeared at  $1710\text{cm}^{-1}$  and  $3400\text{cm}^{-1}$  by treatment of mimosa tannin, respectively. IR absorption bands of photoradiated silk fabrics appeared at  $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $3280\text{cm}^{-1}$ ,  $2960\text{cm}^{-1}$ ,  $2920\text{cm}^{-1}$ ,  $1720\text{cm}^{-1}$ ,  $1380\text{cm}^{-1}$ ,  $1280\text{cm}^{-1}$ ,  $1120\text{cm}^{-1}$ , and  $1070\text{cm}^{-1}$ . But those bands were decreased at the silk fabrics treated with mimosa tannin and tannic acid.

### 1. 서 론

대부분의 식물 염재(染材)에는 비록 함량의 차이가 있기는 하지만, 탄닌이 함유되어 있으므로 식물염료를 추출할 때 탄닌도 함께 추출된다. 탄닌만을 대상으로 연구하기 위해서는 탄닌 함량이 매우 높은 염재가 선택되어야 하는데 상수리(橡實), 밤겉질(栗皮), 오배자(五倍子), 매실(梅實), 철

쭉, 장미, 붓순나무, 호두, 감, 몰식자(沒食子) 등이 그 예이다. 규합총서(閩閩叢書), 천공개물(天工開物), 일본서기(日本書記) 등의 고문헌을 살펴보면 우리나라를 비롯하여 중국, 일본에서의 견섬유 염색에 탄닌을 함유한 식물염료가 많이 이용되었음을 알 수 있다.

탄닌은 주로 견직물의 증량이나 흑색염색용으로 사용되어 오다가, 차츰 독특한 촉감 부여, 차분한

색조, 벌키성 및 세탁견뢰도의 향상을 위하여 사용되어졌고, 최근에는 무기염 증량에서 나타나기 쉬운 황갈변, 취화(脆化), 라우지니스(Lousiness) 등을 감소시킬 목적으로 연구되고 있다<sup>11</sup>. 또한 식물 탄닌은 일반적으로 황색~황갈색을 띠고 있는데 각종 매염제와 반응하여 황색, 흑갈색, 흑색 등으로 발색하므로 이러한 다색성 염료로서 특성을 이용해서 견섬유를 다양한 색으로 착색시키는 연구도 다수 보고되어 있다.

皆川 등<sup>2-8)</sup>은 견섬유의 물리·화학적 구조특성을 밝히고 여러 가지 탄닌의 적합한 탄닌 처리 조건에 관하여 연구하였으며, 木村 등<sup>9)</sup>은 루브로라신(Rubroracin)에 의한 견섬유 염색에 있어서 탄닌산의 첨가가 견과 색소분자의 상호작용에 미치는 영향에 대하여 보고하였다. 皆川 등<sup>10)</sup>은 무색의 무두질용 합성 탄닌을 매염제로 이용하여 견사를 염색한 결과 견의 등전점 이하의 산성 염색에서 높은 염착량을 나타내었으며 매염제로서의 작용이 우수하다는 사실을 확인한 바 있다.

栢木 등<sup>11)</sup>은 산복숭아에서 프라보놀(Flavonol) 색소와 탄닌을 분리 추출한 후, 색소만으로 염색한 것과 색소와 탄닌을 병용하여 염색한 포의 채도를 비교한 결과 탄닌을 병용한 경우가 채도 이하의 결과를 가져온다고 보고하였다. 孫<sup>12)</sup>은 감즙을 면직물과 마직물에 각각 처리하여 인장강도 및 색의 변화에 관하여 연구하였으며, 南 등<sup>13)</sup>은 감즙으로 처리된 제주도 갈옷의 위생학적 특성에 관하여 보고하였다.

지금까지 보고되어 있는 식물성 탄닌에 관한 많은 연구들은 대부분 식물에서 직접 탄닌을 추출하고, 그 추출용액으로 섬유를 처리한 후 염색성이나 물성의 변화를 검토하고 있다. 그러나 식물에서 추출한 탄닌용액에는 각종 분해생성물, 산화물, 그리고 다른 종류의 식물성 색소가 함께 포함되어 있으며, 추출의 조건에 따라서도 여러 가지 변화요인들이 내재하고 있으므로 추출용액만으로 처리한 섬유의 표면색이나 물성의 변화가 탄닌 고유의 특성이라고 보기는 어렵다.

따라서 본 연구에서는 축합형인 미모사탄닌과 가수분해형인 탄닌산 정제품을 사용하여 견직물에 처리하고 농도 변화에 따른 물성의 변화와 표면상

태를 검토하고 광조사에 따른 적외선스펙트럼과 강신도의 변화를 조사하여 탄닌의 광취화 억제 효과를 검토하였다.

## 2. 시료 및 실험

### 2.1 시료 및 탄닌

전보<sup>14)</sup>와 동일한 시료와 탄닌을 사용하였다.

### 2.2 탄닌처리

시료 2g을 1~5%로 조절한 200ml의 탄닌 수용액에 넣고, 80℃에서 진탕시키면서 60분 동안 처리한 후 상온의 증류수로 2회 2분간 수세하고, 자연건조한 다음 표준상태에서 보관하였다.

### 2.3 광조사

원포와 1~5%의 탄닌용액으로 처리한 포를 각각 Xenon arc lamp Fade-O-meter(Hanwon, Korea)에 건 다음 5~40시간 동안 광조사하였다. 이 때 시료와 광원의 거리는 25cm로 고정하였다.

### 2.4 적외선 흡수 스펙트럼 측정

적외선 분광광도계(IR Spectrophotometer, Polar, Mattson, USA)를 사용하여 KBr pellet법으로 측정하였다.

### 2.5 강신도 측정

KS K 0520의 ravelled strip법에 준하여 만능강신도시험기(Autograph, S-500, Shimadzu, Japan)을 사용하여 다음과 같은 조건으로 측정하였다.

Chart speed : 40mm/min

Crosshead speed : 100mm/min

Full scale : 50kg

### 2.6 강연도 측정

Slide법(KS K 0815)으로 측정한 후 다음 식에 의하여 강연도  $G(g \cdot cm)$ 를 구하였다.

$$G(g \cdot cm) = WI^4 / 8\delta$$

l : 시료 돌출부의 길이(cm)

$\delta$  : 시료의 자유단의 처진 길이(cm)

W : 시료의 단위 넓이당 무게(g/cm<sup>2</sup>)

2.7 밀도 및 두께 측정

KS K0511과 KS K0506에 준하여 직물분해경과 두께측정기를 사용하여 원포와 1~5% 탄닌으로 처리한 포의 밀도와 두께를 각각 측정하였다.

2.8 주사전자현미경 관찰

시료표면을 금 증착한 후 가속전압 5~15KV, 배율 1500~3500으로 주사전자현미경(Scanning Microscope, JSM-5400, USA)을 이용하여 시료표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 처리농도에 따른 물성변화

탄닌 수용액 처리온도를 80℃로, 처리 시간을 1시간으로 각각 고정한 후 탄닌 수용액의 농도를 변화시켜 시료를 처리한 다음, 물성 변화를 중심으로 검토해 보았다.

Table 1은 탄닌 농도에 따른 증량을 나타낸 것이다.

처리액의 농도가 높아질수록 탄닌 증량은 완만하게 증가하였으며 미모사 탄닌보다 탄닌산의 처리에서 높은 증량을 나타내었는데 이것은 축합형인 미모사 탄닌보다 탄닌산의 분자체적이 작을뿐 아니라 분자구조상 운동성이 크기 때문이라고 생각된다. 아울러 처리과정에서 탄닌산이 가수분해하여 몰식자산의 형태가 된다고 예상할수 있으며, 이것 역시 높은 증량을 나타내는 원인이라고 생각된다.

Table 1. Relation between weighting and concentration of tannin(mg/g · fiber)

Conc. of tannin(%)	mimosa	tannic acid
1	160	200
2	210	260
3	225	275
4	250	288
5	255	295

Table 2는 탄닌 농도 증가에 따른 처리포의 두

께 및 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 대체로 탄닌을 처리한 경우 원시료에 비하여 두께와 밀도가 증가하였으나 처리 농도별 차이는 크게 나타나지 않았다. 처리제에 의한 두께와 밀도의 증가는 견섬유의 팽윤에 의한 당연한 결과로 여겨지는데, 증량과는 달리 침투한 양의 차이가 크지 않으므로 농도에 따른 변화는 크게 나타나지 않은 것으로 보인다.

Table 2. Variation of thickness and fabric count of samples treated with tannin solutions for 1hrs. at 80℃

Conc. of tannin(%)	Thickness(mm)		Fabric count (wp × wf/in)	
	mimosa	tannic acid	mimosa	tannic acid
0	0.064		106 × 132	
1	0.080	0.081	106 × 147	109 × 144
2	0.082	0.082	106 × 148	108 × 144
3	0.085	0.090	108 × 148	108 × 146
4	0.089	0.090	108 × 148	110 × 146
5	0.090	0.090	108 × 148	110 × 146

Table 3은 탄닌농도 증가에 따른 처리포의 강연도 변화이다.

천연염료의 추출액에 의한 탄닌 처리의 경우 강연도가 증가한 것으로 보고되어 있으나 본 실험에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 섬유끼리의

Table 3. Variation of stiffness samples treated with tannin solutions(unit : g · cm)

Conc. of tannin(%)	Warp		Weft	
	mimosa	tannic acid	mimosa	tannic acid
0	0.0044		0.0002	
1	0.0038	0.0030	0.0002	0.0002
2	0.0038	0.0036	0.0002	0.0002
3	0.0044	0.0037	0.0003	0.0002
4	0.0193	0.0051	0.0003	0.0003
5	0.0233	0.0056	0.0004	0.0003

압착을 많이 받고 있는 방적사에 비하여 본 실험에 사용한 시료는 섬유사이의 공간이 넓은 필라멘트사이므로 탄닌에 의한 충전이 크지 않고, 처리제의 성분이 추출액에 포함되어 있는 당(糖)성분이 포함되어 있지 않으므로 직물사이를 접착하여 주는 효과가 없기 때문이라고 여겨진다.

Table 4는 처리제의 농도에 따른 강력과 신도의 변화를 나타낸 것이다.

미모사 탄닌과 탄닌산 처리포는 미처리포에 비하여 강력은 증가하고 신도는 감소하였으나 농도의 차이에 따른 변화는 그다지 크지 않았다. 이와 같은 현상은 탄닌의 비결정영역에 도입됨으로서 탄닌을 매개로 한 분자쇄 사이의 결합력의 증가와 직물의 두께 및 밀도가 증가함으로써 나타날 당연한 현상이라고 생각된다.

한편, 미모사 탄닌의 경우에 비하여 탄닌산 처리한 경우 증량은 크게 나타나지만 강력은 오히려 작게 나타났다. 이것은 탄닌산의 경우 처리되는 동안 가수분해된 상태로 견섬유 분자사슬과 결합하게 되는 경우가 있어서 강력 증가에 기여하지 못하는 것이 존재하기 때문이라고 생각된다.

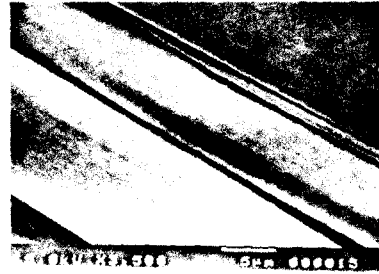
**Table 4. Variation of tensile strength and elongation of samples treated with tannin solutions**

Conc. of tannin (%)	Tensile strength(kg)		Elongation(%)	
	mimosa	tannic acid	mimosa	tannic acid
0	12.1		35.5	
1	14.2	13.7	29.6	27.0
2	14.5	14.2	29.6	26.3
3	14.6	14.5	29.0	27.0
4	14.4	14.4	29.0	26.3
5	14.3	14.0	27.0	27.6

**3.2 처리농도에 따른 표면상태**

Fig.1과 Fig.2는 각각 원포와 탄닌 처리포(1시간, 80℃)의 표면을 촬영한 전자현미경 사진이다. 여기서 알 수 있듯이 탄닌 처리농도 5%인 경우가 1% 경우보다 표면 부착량이 많았다. 이와 같이 불균일한 부착 상태가 나타날 경우 견섬유의 광택에

손상을 줄 것이라고 알려져 있다. 그러나 필라멘트 사이를 접착하고 있는 상태의 부착은 발견되지 않아서 전술한 강연도 변화가 거의 나타나지 않는 것의 이유를 뒷받침하여 준다.



**Fig. 1 SEM photograph of silk fabric.**

**3.3 광조사에 의한 탄닌 처리포의 물성 변화**

**3.3.1 적외선 흡수스펙트럼**

Fig. 3은 원포 그리고 미모사 탄닌과 탄닌산 처리포의 적외선 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다.

그림과 같이 원포의 경우 3400cm<sup>-1</sup>에서 아미드의 NH 신축진동, 1640cm<sup>-1</sup>에서 아미드 I의 C=O 신축진동, 1530cm<sup>-1</sup>에서 아미드 II의 NH 변각진동, 1445cm<sup>-1</sup>에서 방향족 고리의 C=C 면내골격진동, 1235cm<sup>-1</sup>에서 아미드 III의 C=O 신축진동, 그리고 675cm<sup>-1</sup>에서 아미드 V의 NH 변각진동 등의 특성 피크가 나타났다.

탄닌산 처리포의 경우는 1710cm<sup>-1</sup>에서 카르복실산의 C=O 신축진동, 미모사 처리포의 경우는 3400cm<sup>-1</sup>부근에서 회합한 알콜, 페놀 등에 의한 -OH 신축진동의 흡수가 폭넓게 나타났다.

단백질 섬유의 광취화 현상은 극히 복잡하고 그 원인도 여러 가지 입장에서 검토되어 왔는데, 대개 자외선, 이산화질소 가스, 산소, 열 등에 의하여 황갈변과 취화가 발생한다. 광조사에 의하여 견섬유의 섬유 내부로 흡수된 광에너지는 섬유 분자를 구성하는 아미노산에 흡수되고, 이 아미노산의 흡광에너지는 다른 아미노산과 결합하고 있는 결합에너지 보다 크기 때문에 반응성이 매우 풍부하고 화학적으로 불안정한 여기(勵起)상태의 라디칼을 가지는 아미노산내의 각종 분자, 원자에 대하여 전위(轉位), 분해(分解), 탈리(脫離), 부가(附

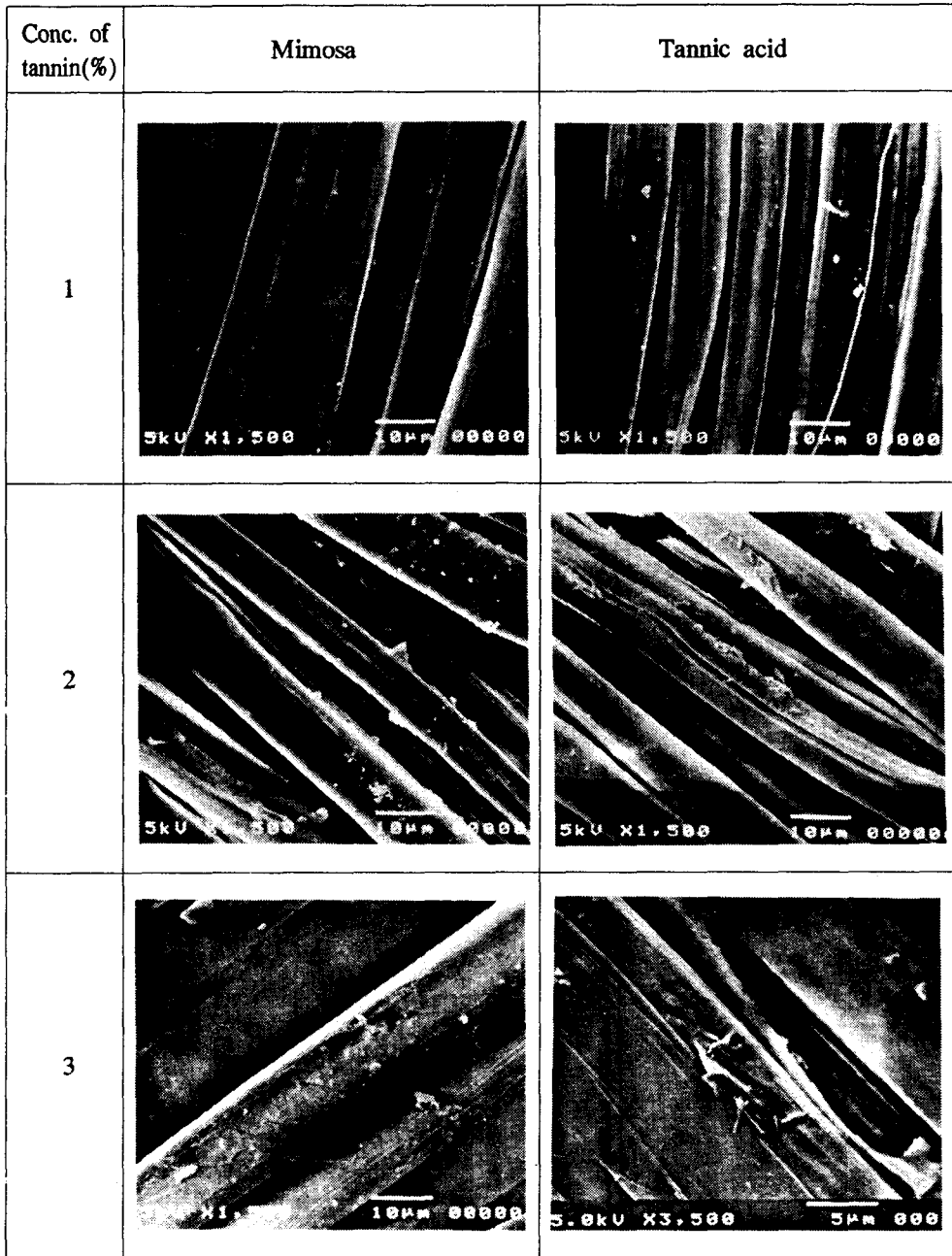


Fig. 2 SEM photographs of silk fabric treated with mimosa and tannic acid solutions for 1hrs. at 80°C.

加) 등의 라디칼 반응을 연쇄적으로 반복하면서 구성 아미노산의 일부 결합을 공격하여 펩티드 사슬을 절단, 해리, 파괴 한다고 보고되어 있다<sup>15)</sup>.  
원포 및 미모사 탄닌과 탄닌산 처리포를 Xenon

arc lamp Fade-O-meter로 40시간 광조사한 후의 결과를 보면 원포의 경우는 티로신 잔기와 트립토판 잔기의 인돌(Indol)핵 생성에 의한 3490cm<sup>-1</sup>의 NH 신축진동, 펩티드 사슬의 절단에 의한 3400~

3280cm<sup>-1</sup>의 NH 신축진동, 1720cm<sup>-1</sup>, 1380cm<sup>-1</sup> 등의 부근에서 유리 카르복실의 C=O 신축진동 등의 피크가 나타났다. 그리고 글리신 잔기와 알라닌 잔기의 증가로 인하여 2960cm<sup>-1</sup>, 2920cm<sup>-1</sup>의 CH 신축, 1280cm<sup>-1</sup>에서 광분해의 결과로 생성되는 알라닌기의 아마이드 C-N 신축진동이 나타났다. 그리고 3,4-dihydroxy-phenylalanine(DOPA)생성에 의한 것으로 추정되는 1120cm<sup>-1</sup>, 1070cm<sup>-1</sup>에서 C-O 신축진동 등의 흡수피크가 나타났다.

반면 탄닌산 처리포의 경우 1710cm<sup>-1</sup>에서 카르복실산의 C=O 신축진동과 말단아미노기에 의한 1650cm<sup>-1</sup>부근에서의 아마이드Ⅱ의 C-O 신축진동이 나타났으며, 미모사의 경우는 광조사한 원포에서 보이는 광분해물의 특성 피크가 현저하게 감소하였다.

Holt<sup>16)</sup>는 광조사한 양모와 견을 산가수분해 한 결과 아실기에 의한 광의 흡수가 펩티드 주사슬의 글리신과 알라닌에서 광화학적 분열을 일으킨다고 보고하였다. 또한 일반적으로 티로신의 광분해가 견섬유 광취화의 원인이라고 알려져 있으나 岡本 등<sup>17, 18)</sup>은 견과 양모의 황갈변 연구에서 티로신 잔기 및 트립토판 잔기의 광변화 기구를 검토한 결과 그 원인은 티로신 잔기의 광분해보다 오히려 광분해 속도가 빠른 트립토판 잔기에 의한 것이라고 밝히고 있다.

한편 Asquith<sup>19, 20)</sup>는 광조사한 여러 가지 단백질 용액의 아미노산 분석에서 시스틴, 메티오닌, 히스티딘과 트립토판 등이 완전히 분해하였고, 대기 중에서 티로신에 자외선을 조사하면 DOPA, 암모니아, 그리고 황갈변 색소(yellow-brown pigment)로 분해한다고 하였다. 결국 견의 취화 현상은 광화학적 에너지를 흡수하기 쉬운 티로신, 트립토판, 페닐알라닌 등의 방향족 아미노산 부근에서 펩티드 결합이 절단되는 것이다<sup>21)</sup>.

### 3.3.2 강신도 변화

Table 5는 미처리포와 미모사 탄닌 및 탄닌산 1, 3, 5% 수용액으로 처리한 포를 5, 10, 20, 40시간 동안 광조사한 후 강도 및 신도의 저하율을 나타낸 것이다. 여기서 전반적으로 처리포의 내일광성이 원포에 비하여 크게 나타났음을 알 수 있다. 이것은 섬유분자 사이에 존재하는 탄닌이 자외선

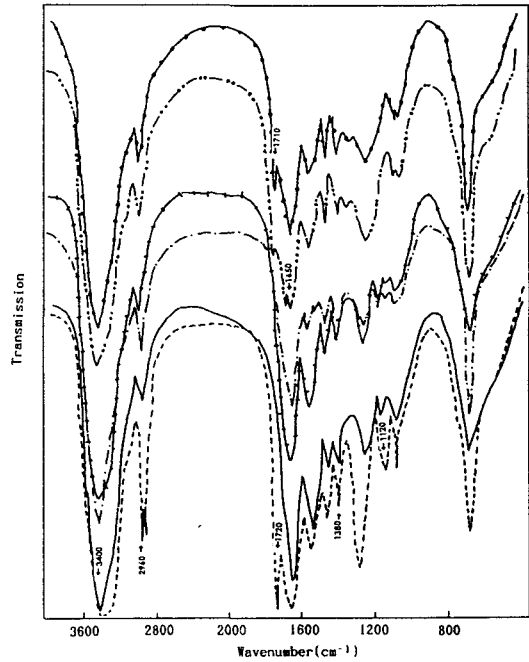


Fig. 3 IR spectra of silk fabrics.

- untreated silk fabric
- ..... untreated silk fabric irradiated for 40hrs.
- ++++ silk fabric treated with mimosa
- - - silk fabric treated with mimosa, and irradiated for 40hrs.
- - - silk fabric treated with tannic acid
- - - silk fabric treated with tannic acid, and irradiated for 40hrs.

을 흡수하여 섬유에 대한 자외선의 영향을 감소시켜주기 때문이라고 보여진다.

한편 탄닌산의 경우 광조사 시간 5~10시간 강도의 저하율이 원포보다 크게 나타났는데, 이것은 탄닌산에 의한 펩티드 사슬 사이의 에스테르결합 부분이 광조사의 초기에 가수분해하여 분자간 결합에 기여를 할 수 없는 상태로 변하기 때문이라고 여겨진다.

皆川<sup>2)</sup>은 중국산 오배자 탄닌이 적량(適量:150mg/g fabric) 흡수된 견섬유의 경우 상당히 취화가 방지된다고 보고한 바 있는데, 본 실험에서도 탄닌처리포의 광취화에 대한 저항성을 확인할 수 있었다.

**Table 5. Percentage decrease of tensile strength and elongation of tannin treated silk fabrics by photoirradiation.**

Conc. of tannin (%)	Tensile strength								Elongation							
	mimoso				tannic acid				mimoso				tannic acid			
	irradiation time(hrs.)								irradiation time(hrs.)							
	5	10	20	40	5	10	20	40	5	10	20	40	5	10	20	40
0	0.58	0.83	11.26	27.27	0.58	0.83	11.16	27.27	1.13	7.43	24.09	44.44	1.13	7.43	24.09	44.44
1	0.35	1.41	11.27	15.49	1.46	5.11	5.84	18.98	1.07	5.48	9.79	33.18	7.89	11.20	14.62	32.58
3	1.37	3.43	6.16	16.44	0.69	6.90	9.66	17.93	1.11	4.49	7.84	25.57	6.84	7.94	12.50	27.96
5	0.14	2.10	7.34	11.89	6.07	6.07	8.21	10.71	1.07	4.43	6.55	24.16	3.58	5.50	9.52	26.09

#### 4. 결 론

탄닌 처리에 의한 견의 특성 변화를 연구하기 위하여 축합형 탄닌인 미모사 탄닌과 가수분해형 탄닌인 탄닌산 정제품을 1~5% 농도로 견직물에 처리하여, 견포의 물성변화와 표면상태 그리고 광조사에 따른 취화의 정도 등을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 처리용액의 농도에 따라 처리포의 두께, 밀도 및 강연도는 그다지 영향을 받지 않았으나, 강도는 증가하였고 신도는 감소하였다.
- 2) 탄닌처리 농도가 높은 경우 섬유표면에서의 부착량이 많았다.
- 3) 원포와 탄닌 처리포를 광조사한 결과 탄닌산 처리포의 경우 카르복실산의 C=O 신축진동과 말단 아미노기에 의한 아미드II의 C-O 신축진동이 나타났다. 미모사의 경우는 광취화한 원포에서 나타나는 광분해물의 특성 피크가 현저히 감소하였다. 탄닌을 처리한 포는 광조사에 의한 강신도 저하가 상당히 억제되었다.

#### 참고문헌

1. 菅野 英二郎, *皮革化學(日本)*, **24**, 4(1979).
2. 皆川 基, 吉田 芳子, 杉山 紀子, *大阪市立大學*

*生活科學部紀要*, **24**, 17(1976).

3. 皆川 基, 松原 理惠子, 中井 育美, 佐木 美智子, *大阪市立大學生活科學部紀要(日本)*, **26**, 39(1979).
4. 皆川 基, 吉田 芳子, 今岡 早苗, *大阪市立大學生活科學部紀要(日本)*, **28**, 65(1980).
5. 皆川 基, 中鶴 洋子, 直川 範子, *大阪市立大學生活科學部紀要(日本)*, **29**, 71(1981).
6. 皆川 基, 吉川 友子, 吉田 芳子, *大阪市立大學生活科學部紀要(日本)*, **29**, 97(1981).
7. 皆川 基, 河原 亞吉, *大阪市立大學生活科學部紀要(日本)*, **31**, 81(1983).
8. 皆川 基, *染色工業(日本)*, **33**, 318(1985).
9. 木村 光雄, 中鶴 哲生, 清水 慶昭, *日本家政學會誌(日本)*, **41**, 42(1990).
10. 皆川 基, 森田 綠, *大阪市立大學生活科學部紀要(日本)*, **30**, 81(1982).
11. 栢木 希介, 近藤 憲子, *日本家政學會誌(日本)*, **23**, 380(1972).
12. 孫 京子, *세종대학교논문집*, **14**, 23(1987).
13. 南 潤子, *경희대학교논문집*, **15**, 43(1986).
14. 설 정화, 최 석철, 조 경래, *본지*, **7**, 60(1995).
15. 加勝 弘一, "絹纖維の加工とその應用", *纖維研究社*, 195(1988).
16. L. A. Holt and B. Milligan, *Text. Res. J.*, **47**, 620(1977).

17. 岡本 奨, 山谷 恒夫, *日本纖維學會誌(日本)*, **13**, 680(1975).
18. 岡本 奨, *日本纖維學會誌(日本)*, **15**, 284(1962).
19. R. S. Asquith, L. Hirst, and D. E. Rivett, *Text. Res. J.*, **40**, 285(1970).
20. R. S. Asquith and D. E. Rivett, *Text. Res. J.*, **39**, 633(1969).
- 21.. 皆川 基, “絹の科學”, 關西生活研究所, 127(1969).