

〈研究論文(學術)〉

천연염색에 관한 연구(5)
- 황벽색소 베르베린의 견에 대한 염착특성 -

김혜인 · ¹박수민

부산대학교 섬유공학과
(2001. 11. 17. 접수/2002. 1. 24. 채택)

A Study on Natural Dyeing (5)
- Adsorption Properties of Berberine for Silk Fabrics -

Hea-in Kim and ¹Soo-min Park

Dept. of Textile Eng., Pusan National University
(Received November 17, 2001/Accepted January 24, 2002)

Abstract—The interaction between berberine and tannin in aqueous solution was investigated spectrophotometrically. The dyeing mechanism of silk fabrics (control and tannin treated silk fabrics) with berberine was based on thermodynamic parameters obtained from equilibrium adsorption experiments.

In adsorption spectra of aqueous solution of berberine and tannin mixture two isosbestic points (328 nm, 357nm) were found and the mole fraction of reaction of components was 1:1. Initial dyeing rates were increased and the diffusion of dye was more effective by tannin treatment. Without regard to tannin treatment the adsorption isotherm of berberine was the langmuir type except high temperature, 80°C. By tannin treatment the saturation dye uptake was increased, the increase of dye uptake appeared to be a result of entropy change rather than enthalpy change.

All these results can be interpreted by the hydrophobic interaction between berberine and silk treated with tannin and it is reasonable to conclude that not only the ionic force but also the hydrophobic interaction contributes to the binding of berberine and tannin treated silk treated with tannin.

Keywords : silk, berberine, tannin, adsorption, hydrophobic interaction

1. 서 론

견은 우아한 광택, 특유의 촉감, 탄력성과 강연성 등과 함께 보온성과 흡방습성 등 의류용섬유로서는 우수한 성능을 가지고 있으나 내구성이나 내마찰성 및 황변발생 등의 단점을 가지고 있다. 또

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412; Fax. : +82-51-512-8175 ; e-mail : soominpark@hyowon.pusan.ac.kr

한 인체에서 분비되는 땀이 흡수되어 오래되면 얼룩이 형성되어 잘 지워지지 않으므로 자주 세탁을 하여야 한다. 그러나 견에 사용되는 염료의 대부분은 염색견뢰도가 좋지 않으므로 물세탁에 의해서는 그 품위를 유지하기가 어려워서 드라이클리닝을 하여야 함으로 피부접촉의류 (skin contact apparel)로서의 많은 장점^{1,2)}이 있음에도 불구하고 일상복으로 이용하기에는 어려움이 많다. 이에 대

해서 합성섬유는 일반적으로 염색성과 흡습성은 낮으나 내구성과 내마찰성은 우수하다. 따라서 견과 합성섬유를 교직이나 혼방의 형태로 서로의 단점을 보완하면 우수한 기능성과 함께 실용성의 확대도 가능할 것으로 생각된다. 이러한 목적을 위해서 견직물의 세탁견뢰도는 필요한 측면이지만 특히 천연염색에서 이에 관한 연구는 전무한 상태이다.

또한 단색성의 염기성염료인 베르베린을 주색소로 하는 천연색재의 하나인 황벽은 양쪽이온성으로 염기성염료에 대한 염착좌석을 지닌 견에는 염색이 비교적 용이하다고 알려져 있으나 이전의 연구결과³⁻⁷⁾를 보면 농색염색을 위해서는 반복염색을 하거나 과다량의 염재를 사용하여야하는 비경제적인 단점과 일광과 세탁견뢰도가 낮아서 실용화에의 접근은 생각해 볼 수도 없는 어려운 상황이다.

따라서 낮은 세탁견뢰도와 1회염색에서의 농색화염색을 위하여 각종의 전처리 및 견의 개질을 통하여 염색성을 조사한 결과^{8,9)} chinese gallotannin (이후 탄닌이라고 약칭) 전 후처리의 경우에 농색화와 함께 향상된 세탁견뢰도와 일광견뢰도를 얻을 수 있었다.

견에 흡착성이 좋은 탄닌은 수소결합, 이온결합, 공유결합 및 소수기적 상호작용력¹⁰⁻¹³⁾에 의해서 섬유에 강하게 결합된 다음 건조의 과정에 공기중에 노출이 되면 섬유표면의 탄닌이 광산화하여 오르토퀴논이나 페녹실라디칼을 형성하고 이후 커플링 반응으로 면표면에 비수용성의 거대복합체를 형성할 것으로 생각된다.

이러한 탄닌처리에 의한 내견뢰성의 농색염색은 섬유구조적으로는 탄닌처리에 의해 견의 비결정영역의 일부가 와해되어 결정화도의 저하와 함께 분자쇄가 형클어지고 배향도가 저하되어 이후 염색의 과정에 염료의 침투나 확산이 용이한 구조¹⁴⁾를 갖게 됨으로서 염착량이 증대하는 것으로 생각된다. 또한 이후의 세탁과정에는 염료의 확산을 저해하고 일광하에서는 광에너지를 분산¹⁵⁾시켜 견뢰도를 증대시키는 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 탄닌과 황벽색소인 베르베린의 복합체 형성을 확인하고 또한 미처리견 및 탄닌처리견에 대한 베르베린의 염색성을 흡착기구적으로 해석함으로써 염착메커니즘의 규명을 위한 기초적인 지식을 제공하고자 하였다.

2. 실험

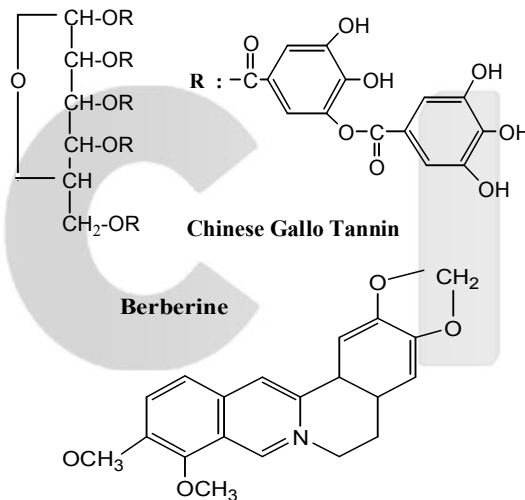
2.1 시료 및 시약

시료는 견직물을 사용하였으며 시료의 특성은 Table 1과 같으며, 마르세이유비누 15% owf와 Na₂CO₃ 10% owf의 혼액으로 95℃에서 1시간 정련한 다음 충분히 수세하여 사용하였다.

Table 1. Characteristics of silk fabrics

Fabric	Weave	Density (warp ×weft/5 cm)	Yarn counts		Weight (g/m ²)
			warp	weft	
silk	plain	295×195	50d	65d	66.30

또한 황벽색소인 berberine(和光純藥(柱)과 chinese gallotannin(M_w=1701.23, Aldrich)은 시약 특급을 사용하였고 그 이외에는 1급 시약을 사용하였다.



2.2 베르베린과 탄닌의 복합체 형성

베르베린과 탄닌의 혼합수용액을 제조하여 25±1℃에서 24시간 반응시켰다. 혼합용액의 자외 가시흡수스펙트럼은 UV/VIS Spectrophotpmeter를 이용하여 측정하였다.

2.3 탄닌처리

0.15% 탄닌 수용액에서 pH4, 70℃에서 45분 전처리한 다음, 0.075% 토주석수용액으로 고착 처리

하였다.

2.4 염 색

염착량에 미치는 pH의 영향은 탄닌처리 및 미처리 견직물 0.15g을 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 농도의 완충용액(pH 3~9)에서 60 °C, 욕비 1:500으로 1시간 염색하여 섬유 g당의 염착량을 조사하였다

염색속도는 탄닌처리 및 미처리 견직물 0.15g을 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 농도에서 60 °C, pH 4.5, 욕비 1:500으로 390분 염색하였다. 염색등온실험은 염욕 온도 및 농도를 변화시켜 pH 4.5, 욕비 1:500으로 48시간 염색하였다.

염착량은 염색 전과 후의 염욕농도를 UV/VIS Spectrophotometer에 의하여 측정된 다음 검량선으로부터 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 베르베린과 탄닌의 복합체 형성

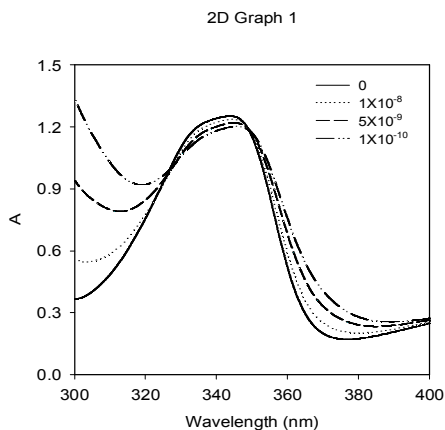


Fig. 1. Absorption spectra of $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ Berberine aqueous solution containing various concentrations(mol/l) of chinese gallotannin.

Fig. 1은 베르베린과 탄닌의 상호작용을 검토하기 위하여 먼저 베르베린의 농도를 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 으로 일정하게 하고 탄닌의 농도를 변화시킨 혼합수용액의 파장별 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 베르베린 단일수용액 스펙트럼의 346nm에서의 λ_{max} 가 탄닌첨가에 따라 장파장측으로 이동하면서 328nm와 347nm에서 2개의 등흡수점이 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이것으로

부터 베르베린과 탄닌 사이에 일정한 성분의 복합체가 형성되고 있음을 확인할 수 있다.

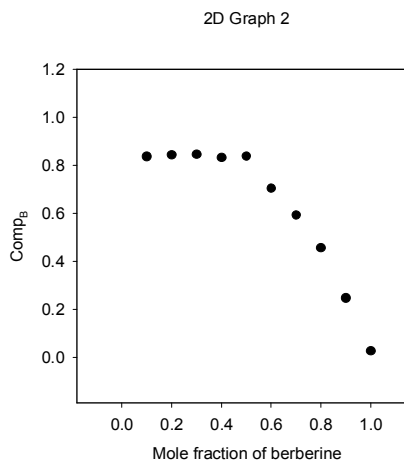


Fig. 2. Effect of mole fraction of Berberine on complex formation.

베르베린과 탄닌의 복합체 형성의 과정에 결합의 몰비를 결정하기 위하여 연속변화법¹⁶⁾을 적용하였다. 베르베린과 탄닌 혼합수용액의 몰비 합을 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 으로 유지하면서 탄닌에 대한 베르베린의 몰비를 0에서 1까지 변화시킨 혼합수용액을 제조하였다. 제조된 베르베린과 혼합수용액을 반응시키면 불용성의 복합체가 형성되어 침전물이 가라앉는다. 형성된 침전물의 상등액인 미반응 베르베린의 흡광도(A)와 반응전 베르베린의 흡광도(A_0)로부터 복합체 형성에 사용된 베르베린의 분율(Comp_B)을 다음의 식으로부터 구하였다

$$\text{Comp}_B = \frac{A_0 - A}{A_0}$$

Fig. 2는 베르베린과 탄닌 혼합수용액의 몰비에 대한 복합체 형성에 사용된 베르베린의 분율을 나타낸 것이다. 몰비 0.5까지는 0.85이상으로 일정한 값을 나타내다가 이후에는 직선적으로 감소하였다. 이것은 몰비 0.5까지는 혼합수용액내의 베르베린이 거의 대부분 복합체 형성에 이용되었기 때문이며 0.6부터는 증가하는 베르베린에 대해서 탄닌의 양이 상대적으로 작기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 따라서 복합체 형성에 탄닌과 베르베린의 몰비는 1:1임을 알 수 있었다.

3.2 pH에 따른 염착량의 변화

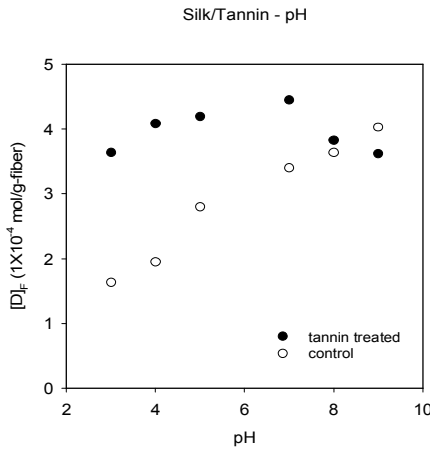


Fig. 3. Adsorption amounts of Berberine for silk fabrics at various pH.

염착의 pH변화에 따른 베르베린의 염착량 변화를 보면, 미처리건의 경우 pH에 현저히 의존해서 증대하지만 탄닌처리건의 경우는 pH 7까지는 증대하다가 이후에는 감소하고 있다.

미처리건의 경우는 섬유중의 카르복시산 음이온을 염착좌석으로 하여 염기성염료인 베르베린이 이온결합을 할 것으로 생각된다. 따라서 pH가 증가함에 따라 즉 염착이 중성으로부터 알칼리성으로 됨에 따라 양자간의 정전기적 반발력이 약해지고 또한 견 중의 음이온도 등전점 이상의 욕에서 증가할 것이므로 염착량이 처리욕의 pH와 함께 증가하는 것으로 생각된다.

그러나 탄닌처리건의 경우는 미처리건과 다른 양상을 나타내고 있는데, 이것은 탄닌처리건의 경우는 염색 전에 처리된 탄닌이 pH의 변화에 따라 구조적 변화를 일으키든지 혹은 이온결합 이외에 다른 결합이 염착에 관여하기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

따라서 탄닌의 pH에 따른 구조적 변화를 알아보기 위하여 Fig. 4는 pH 5 및 pH 7에서 저장 시간의 변화에 따른 UV스펙트럼의 변화를 조사한 것이다. 그림에서 보면 pH 5의 경우는 273nm에서만 흡수피크가 나타나고 있으나 pH 7에서는 322nm에서 새로운 흡수피크가 형성되어 273nm의 흡수피크와 함께 2개의 흡수피크를 나타내고 있으며 또한 저장시간이 길어짐에 따라 252nm에서 새로운

흡수피크가 형성되어 3개의 피크가 나타나다가 평형상태에 이르면 322nm에서만 뚜렷한 흡수피크를 나타내는 것을 볼 수 있다.

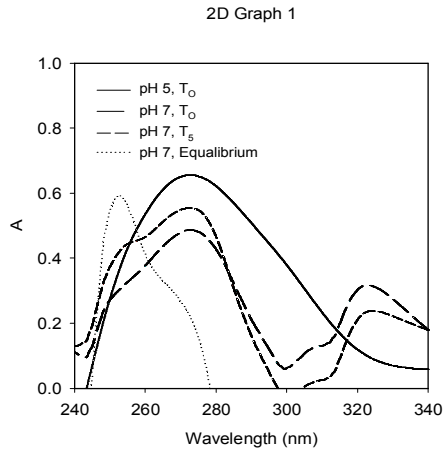
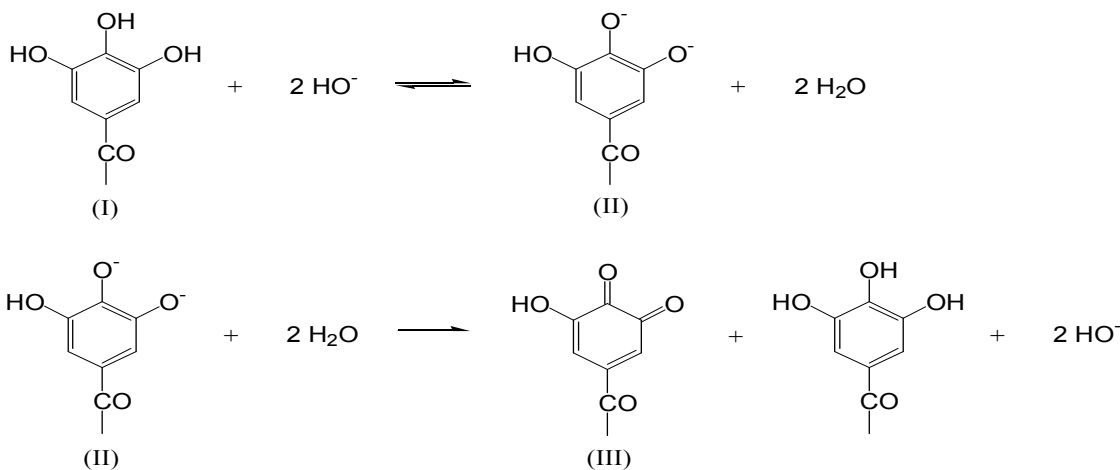


Fig. 4. Changes in spectra of gallotannin on storage at pH 5, pH 7. (T₀ : zero time ; T₅ : 5 times ; 15 °C)

일반적으로 페놀, 레조시놀, 카테콜 등은 산성조건에서는 270~275nm에서 페놀릭에 의한 흡수피크를 나타내며 알칼리조건에서는 270nm를 중심으로 좌우에 페놀레이트에 의한 2개의 흡수피크가 형성¹⁷⁾되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 이용된 탄닌은 페놀에 유사한 갈로탄닌으로 알칼리산화에 의한 구조변화는 Scheme 1과 같으며 pH의 증가와 함께 273nm에서 프리페놀(I)은 감소하며 322nm의 페놀레이트 음이온(II)은 증가하고 알칼리욕에서 저장시간이 길어지면 252nm의 퀴논(III)의 형성과 함께 프리페놀(I)이 증대되는 것을 볼 수 있다. 이로서 퀴논과 프리페놀의 형성반응은 단순한 전환반응은 아니며 에놀-에놀레이트(II)나 에놀-퀴논(III)을 수반하는 반응임을 알 수 있었다.

또한 탄닌수용액의 pH 및 온도의 변화에 따른 UV스펙트럼의 변화¹⁴⁾를 조사한 결과, pH가 7이상으로 높아지면 275nm의 프리페놀피크는 작아지고 페놀레이트 음이온피크와 퀴논피크가 증대되는 것을 알 수 있었다. Fig. 4의 결과는 실온의 중성조건에서 저장시간에 따른 변화를 조사한 것이므로 탄닌의 알칼리산화에 의한 구조변화가 다소 장시간에 걸쳐 진행되었으나 실제 염색과 가공의 공정에서 처리욕의 pH나 온도가 높아지면 이러한



Scheme 1. Change in structure by alkali oxidation of galloyl group

반응은 훨씬 단시간에 일어날 것으로 생각된다. 그리고 탄닌처리후 토주석처리를 하면 갈로일산기의 수산기와 안티모닐양이온이 1:1 배위결합하여 불용성의 complex antimonyl tannate가 형성¹⁸⁾되는데, 이렇게 형성된 탄닌-토주석의 복합체는 알칼리조건에서 탄닌음이온의 산화과피 속도를 저하시키는 것¹⁷⁾으로 알려져 있다.

따라서 본 실험의 경우 탄닌처리건은 탄닌 처리 후 토주석 처리를 하였으므로 알칼리에서도 다소 안정한 구조를 지닐 것으로 생각된다. 그러므로 탄닌처리 건에 대한 염료의 염착은 건 내의 미반응 카르복실산기 혹은 페놀레이트 음이온과 염기성염료인 베르베린 사이의 이온결합, 탄닌 갈로일산기의 프리페놀과 염료의 메톡시기간의 수소결합 및 베르베린과 탄닌내의 벤젠핵간에 소수기적 상호작용력 등에 의해 염색이 이루어질 수 있을 것으로 생각된다.

이상으로 부터 알칼리산화에 의한 탄닌의 구조 변화(Fig. 4)와 베르베린 염착량의 pH에 따른 변화(Fig. 3)를 비교해 보면, 탄닌처리건의 경우 pH 7이상의 알칼리용에서 염착량이 저하하고 있으므로 베르베린의 염색은 이온결합력과 함께 소수기적 상호작용력과 수소결합력이 크게 작용될 것으로 생각된다. 그러나 건의 표면에 다층흡착(multilayer adsorption)된 탄닌은 광이나 열 혹은 알칼리에서 산화되어 오르소퀴논이나 페록실라디칼을 형성하고 커플링 부가반응을 일으킴으로써 건의 표면에 거대 비수용성의 복합체를 형성¹⁹⁾함으로써 잔여의 갈로일 수산기가 상대적으로 작을

것으로 생각된다. 따라서 탄닌처리건에 대한 베르베린의 염착은 상대적으로 작은 이온결합과 함께 소수기적 상호작용력에 의해 염색이 이루어질 것으로 생각된다.

3.3 염착속도

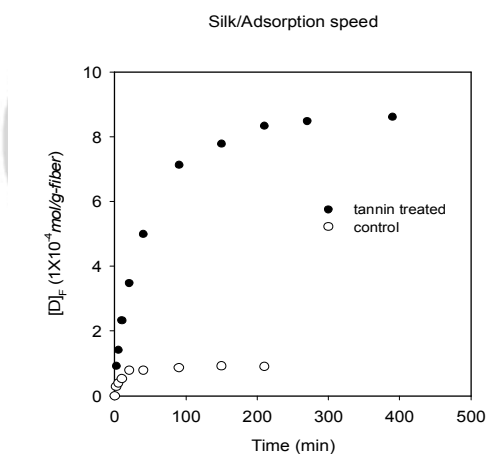


Fig. 5. Dyeing rate of Berberine for silk fabrics at 60°C. (Dyeing concentration : 1×10⁻⁴ mol/l, pH4.5)

Fig. 5는 탄닌 처리건 및 미처리 건을 pH 4.5, 60°C에서 염색한 경우의 염색속도를 나타낸 것이다.

먼저 염착량은 탄닌처리건의 경우 미처리에 비

해서 10배 이상의 높은 염착량을 나타내었으며 초기 염착속도가 탄닌처리로 크게 향상되었음을 볼 수 있다. 이러한 탄닌처리에 의한 염착량과 초기 염착속도의 증대는 탄닌처리로 미결정이 부분적으로 와해되면서 결정화도 및 배향도가 저하되어 염색과정에 염료의 침투나 확산이 용이¹⁴⁾하게 되기 때문으로 생각된다.

또한 염색속도 곡선의 log-log 그래프로부터 확산저항 n 을 구하여 비교하면 미처리견은 0.439이고 탄닌처리견의 경우 0.554를 나타내었는데 이로써 탄닌처리의 유무에 관계없이 염료의 섬유에 대한 확산과정에 저항은 있지만 n 의 값이 큰 탄닌처리견의 경우가 염료의 확산에 유리²⁰⁾함을 확인할 수 있었다.

3.4 흡착등온곡선

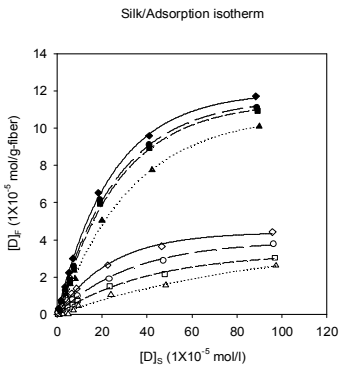


Fig. 6. Adsorption isotherm curves of silk fabrics dyed with Berberine at pH 4.5 (Tannin treated silk : ◆ 20°C, ● 40°C, ■ 60°C, ▲ 80°C ; Control silk : ◇ 20°C, ○ 40°C, □ 60°C, △ 80°C).

Fig. 6은 탄닌처리견 및 미처리견의 흡착등온선을 나타낸 것이다.

먼저 미처리견의 경우 랭그뮤어형 (L형)이었던 것이 탄닌처리견의 경우는 소수성의 비율을 많이 지닌 L형을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 미처리견의 경우 음이온성의 섬유와 양이온성의 베르베린간에 이온결합으로 염색이 이루어지므로 L형의 흡착등온선을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 탄닌처리를 하면 한분자내에 10개의 방향족 탄화수소를 지닌 탄닌이 소수성의 작용기를 많이 지니

고 있는 알칼로이드계인 베르베린과 함께 이온결합력 및 소수기적 상호작용력에 의해서 결합하여 난용성의 복합체를 견 표면에서 형성하면서 염색이 이루어지므로 L형에서 소수성 부분의 비율을 많이 포함한 형태를 나타내는 것으로 생각된다. 이것은 탄닌처리하면 견표면의 전위가 높아짐에도 불구하고 염료의 염착량이 크게 증대하는 결과¹⁴⁾에서도 알 수 있는 것으로 탄닌처리견의 경우 염기성염료인 베르베린의 염착은 섬유표면의 이온성과는 무관하며 소수기적 상호작용력이 염착성에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

또한 탄닌처리견과 미처리견 모두에서 염색온도가 높을수록 염착량이 높은 값을 나타낸 것으로 보아 일반적인 염색의 과정과 같은 발열반응에 의해서 염색이 이뤄진다는 것을 알 수 있다.

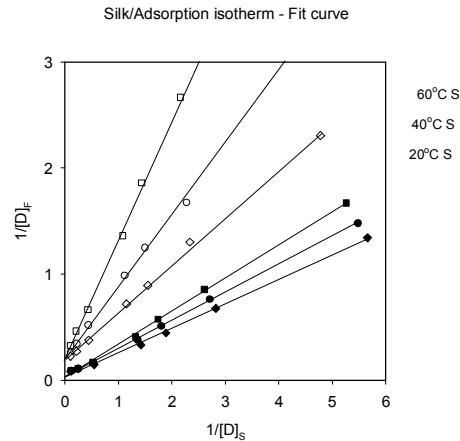


Fig. 7. Klotz plots for adsorption isotherm curves of silk fabrics dyed with Berberine (Tannin treated silk : ◆ 20°C, ● 40°C, ■ 60°C, Control silk : ◇ 20°C, ○ 40°C, □ 60°C).

Fig. 6의 흡착등온선을 염욕 중 염료량의 역수와 염료흡착량의 역수에 대해서 플롯한 결과 탄닌처리견의 유무에 관계없이 80°C 이외에는 Fig. 7의 직선 그래프를 얻을 수 있었다. 따라서 20, 40, 60°C의 경우는 L형으로 해석이 가능하며 염색의 온도가 높아지게 되면 흡착형태가 달라진다는 것을 알 수 있었다.

3.5 열역학적 변수

흡착등온선을 섬유중 염료흡착량의 역수와 잔유

중 염료량의 역수에 대해서 플롯한 직선그래프의 직선 구배와 종축 절편으로부터 Klotz의 식(1)에 의해서 결합정수 K와 포화결합량 S를 구하였다. 다음에 K와 S를 이용해서 (2)식, (3)식, (4)식으로부터 표준친화력(-Δμ°), 염색열(ΔH°) 및 엔트로피변화(ΔS°)를 계산하였다

$$\frac{1}{[D]_F} = \frac{1}{KS} \cdot \frac{1}{[D]_S} + \frac{1}{S} \tag{1}$$

$$-\Delta \mu^\circ = RT \ln K \tag{2}$$

$$\Delta \mu^\circ / T = \Delta H^\circ / T + C \text{ (C; 적분정수)} \tag{3}$$

$$\Delta \mu^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \tag{4}$$

Table 2는 탄닌처리전 및 미처리전의 베르베린에 의한 염색과정에 열역학적 변수를 나타낸 것이다.

먼저 탄닌처리에 의해서 염착좌석이 크게 증가되어 포화염착량이 미처리에 비해서 높은 값을 나타내었으나 표준친화력과 결합정수는 오히려 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 염색 후 잔용농도가 같을 때 염착량은 당연히 탄닌처리의 경우가 높지만 포화염착량이 6배 이상 많으므로 결합정수나 표준친화력이 낮은 값을 나타낸 것으로 생각된다.

미처리전 및 탄닌처리전 모두에서 엔탈피가 음의 값을 나타낸 것으로 보아 염색과정은 발열반응이며 탄닌처리보다 낮은 값을 나타낸 미처리의 경우가 에너지적으로는 더 안정한 것을 알 수 있었다. 또한 엔트로피는 미처리의 경우 음의 값이었던 것이 탄닌 처리로 양의 값을 나타내고 있다. 이것은 섬유에 소수성의 작용기를 많이 지닌 탄닌의 도입으로 열적으로는 불리하지만 엔탈피보다는 엔

Table 2. The thermodynamic parameters of dyeing with Berberine on silk fabrics

Sample	Temp. (°C)	S (×10 ⁻⁴ mol/g)	K (×10 ³)
Control silk	20	5.1787	6.5328
	40	5.1756	3.3664
	60	5.1703	1.3799
Tannin treated silk	20	29.5858	2.3520
	40	29.5856	1.5778
	60	29.5604	0.9284

트로피의 변화에 지배되는 소수결합의 특성²¹⁾과 일치하는 것이다. 따라서 미처리에 비해서 탄닌처리전의 경우는 엔탈피보다는 분자간 상호작용력에 의한 엔트로피의 영향을 크게 받음을 알 수 있고 탄닌처리전의 경우 섬유에 대한 베르베린의 결합은 주로 소수기적 상호작용력에 의해서 이뤄지며 에너지적인 결합인 엔탈피항의 기여는 적음을 알 수 있었다. 이것은 섬유와 염료의 결합과정에 방향족의 탄화수소나 장쇄 알킬기를 섬유나 염료에 도입하여 소수결합의 작용을 크게하면 엔트로피가 양의 방향으로 증가하는 이전의 결과²¹⁻²³⁾와 같은 경향을 나타내는 것이다. 또한 동일한 염료로 다른 섬유를 염색할 때 높은 엔트로피는 섬유에 훨씬 단단하게 또는 정밀하게 배합되는 것^{26,28)}을 나타내는 것이므로 이상의 결과로부터 탄닌처리를 하게 되면 염착좌석이 크게 증가되어 소수기적 상호작용력에 의해서 미처리 경우의 이온결합력만에 의한 것 보다는 많이 또한 강하게 베르베린이 염착되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 베르베린과 탄닌 혼합수용액의 흡수스펙트럼에서 328nm와 357nm 부근에 2개의 등흡수점으로 부터 일정한 성분의 복합체가 형성됨을 알 수 있었고 이들의 결합몰비는 1:1이었다.
2. 탄닌처리에 의해 초기 염착속도가 증대되었고 염료의 확산에 탄닌처리가 유리함을 알 수 있었다.
3. 탄닌처리의 유무에 관계없이 고온염색조건인 80°C이외에는 랭그뮤어형 흡착등온선을 나타내었다.

KCS I

4. 탄닌치리에 의해 포화염착량이 증가하였으며 염착량의 증대는 엔탈피보다는 엔트로피의 변화에 지배되었다.
5. 미처리견의 경우 이온결합력에 의해서 염색이 이뤄지지만 탄닌처리견의 경우는 상대적으로 작은 이온결합과 함께 소수기적 상호작용력에 의해 대부분의 염색이 이루어지는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 두뇌한국21사업 핵심분야에서 지원 받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. N. Hollen, J. Saddler, A. L. Langford, and S. J. Kadolph, "Textiles", Macmillan Publishing Co., 62(1988).
2. M. L. Gulrajani, "Chemical Processing of Silk", Indian Institute of Technology, 97 (1993).
3. S. W. Nam, "Studies on modernization of dyeing method with traditional natural dyes", Ministry of Science & Technology, 420(1995).
4. H. O. So, "A study of extracting of the coloring matters and standardizing of the dyeing conditions about the vegetable natural dyestuffs", Ministry of Science & Technology, 50(1995).
5. B. H. Kim and S. S. Cho, Dyeing of silk fabric with Amur cork tree, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **8**(1), 26-33(1996).
6. K. S. Kim, Dyeing of silk fabric with Amur cork tree, *建國技術研究論文集*, **24**, 215-219 (1999).
7. K. R. Cho and M. J. Kang, Studies on the natural dyes(12), *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **12**(4), 13-21(2000).
8. S. M. Park, "천연염색의 색상다양화 및 염색물의 견뢰도 향상 기술의 개발", 산업자원부, 61(2000).
9. H. I. Kim, S. I. Eom, and S. M. Park, Loess dyeing on cotton fabrics using silane coupling agent, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **13**(5), 320-345(2001).
10. E. Haslam, Polyphenol-protein interactions, *Biochem.J.*, **139**, 285-288(1974).
11. W. D. Loomis, Plant phenolic compounds and the isolation of plant enzymes, *Methods Enzymol*, **31**, 423-438(1974).
12. E. Haslam, Plant Phenolics, *Phytochem*, **11**, 3391-3393(1972).
13. A. E. Hagerman and L. G. Butler, Condensed tannin purification and characterization of tannin-associated proteins, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 947-952(1980).
14. H. I. Kim, S. I. Eom, and S. M. Park, A study on natural dyeing(3), *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **13**(5), 289-297(2001).
15. J. P. Kim, "천연염색의 색상다양화 및 염색물의 견뢰도 향상 기술의 개발", 산업자원부, 191(2000).
16. S. Yoshikawa and E. Doi, Interaction between tannic acid and antimony potassium tartrate, *Sen-i Gakkaishi*, **31**(10), T-191-193 (1975).
17. J. Shore, Aftreatment of anionic dyes on nylon fibers, *J.S.D.C.*, January, 3-12(1974).
18. R. S. Davidson, The photodegradation of some naturally occurring polymers, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **33**, 3-25(1996).
19. G. J. Smith, I. J. Miller, V. Daniels, and A. J. Smith, White wool, the growth of the ancient dye and an expanding color vocabulary. *J.S.D.C.*, 113, 124-126(1997).
20. S. K. Dho, Thermodynamics of reactive dyes with different functional groups, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **10**(3), 168-174(1998).
21. Y. J. Lim, N. S. Yoon, and S. H. Song, The effect of hydrophobic interaction on the binding of methyl orange and its homologs with nylons, *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, **26**(1), 41-47(1989).
22. J. Chrastil, Adsorption of Direct Dyes on Cotton, *Tex. Res. J.*, **60**, 413(1990).
23. M. Dohmyo, Y. Shimizu, and M. Kimura, Dyeing of silk with a basic dye, *J. Seric.*

- Sci. Jpn.*, **60**(30), 161-165(1991).
24. J. Komiyama and T. Iijima, Some aspects of the Light Fastness of Reactive Azo-Dyes on Cellulose under Wet Condition. *J.S.D.C.*, **93**, 217(1977).
25. H. Zollinger, Kinetics of Dyeing from Finite Baths Based on New Information, *J.S.D.C.*, **81**, 345(1965).
26. T. Takagishi, K. Takami, and N. Kuroki, *J. Poly. Chem. Ed.*, **13**, 437(1975).
27. Y. J. Lim, N. S. Yoon, and C. M. Lee, Thermodynamic analysis for the binding of methyl orange with nylons, *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, **24**(4), 318-323(1987).
28. T. Sone, Y. Nakai, T. Yamazaki, and S. Ooya, Dyeing of silk with cationic dyes. *Sen-i Gakkaishi*, **41**(4), T-164(1985).

K C I