

〈研究論文(學術)〉

양파외피를 이용한 폴리아미드계 섬유의 염색성

이정은 · 김호정* · ¹이문철

부산대학교 섬유공학과

*경성대학교 의류학과

(2001년 1월 29일 접수)

Dyeing Properties of Polyamide Fabrics Dyed with Onion Shell Extract

Jeong Eun Lee, Ho Jung Kim*, and ¹Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Department of Clothing and Textiles, Kungsung University, Pusan 608-736, Korea*

(Received January 29, 2001)

Abstract—In this study, UV/vis. spectra of color solution extracted from onion shell and dyeing properties of polyamide fibers such as wool, silk, and nylon were investigated. Also, the effect of mordanting on wash fastness and light fastness was investigated. The amount of colors extracted was increased with extracting temperature and time. The wavelength of maximum absorption of onion shell extract corresponds to flavonol peak and quercetin peak. Also, spectra of color solution were shifted to longer wavelength at higher pH values. It appeared that the optimum condition of the dyeing of wool, nylon, and silk fabrics with onion shell extract was 60°C, 30min, and pH 4.0 of dyed bath. Surface colors of the dyed fabrics were different according to the used mordants: Al and Cr mordanted fabrics were dyed in yellowish colors, Cu mordanted fabric in greenish color, Sn mordanted fabric in orange color, and Fe mordanted fabric in khaki color. The mordanting was effective at improving wash fastness and light fastness.

1. 서 론

천연 염료는 다색성 염료와 단색성 염료로 분류되며, 다색성 염료는 매염제의 종류에 따라 각각 다른 색을 나타내므로 다양한 색상을 표현하기 위해서 색상에 적합한 매염제를 선정하는 것이 중요하다. 매염제는 천연매염제와 화학매염제로 나눌 수 있고, 천연매염제로는 짚, 콩깍지, 동백 등의 재료로부터 얻어지는 잿물과 명반, 철장 등이 예로

부터 사용되어 왔다. 천연 매염제를 제조하는 공정이 복잡하고 시간이 많이 걸리는 등의 여러 가지 문제점을 가지고 있었다. 반면, 화학매염제는 사용상 편리하고 농도의 균일성 등으로 금속 이온을 함유하는 화학약품이 주로 이용되고 있다^{1,2)}. 양파 외피는 다색성 염료로 옛날부터 염색에 많이 사용되어져 왔는데 페르시아에서 먼 carpet의 황색 염색에 사용되었다고 한다³⁾. 양파외피는 주색소가 quercetin으로 flavonol의 5, 7, 3', 4'-테트라히드록시 유도체^{4,5)}로서 quercierin(C₂₁H₂₀O₁₁), quercimeritrin(C₂₁H₂₀O₁₂), rutin(C₂₁H₂₀O₁₁)등 여러 배당체의 aglycon⁶⁾이며 양파외피로부터 추출한 색

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2408 ; Fax : +82-51-512-8175 ; e-mail : leemc@hyowon.pusan.ac.kr

소의 대표적인 성분의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

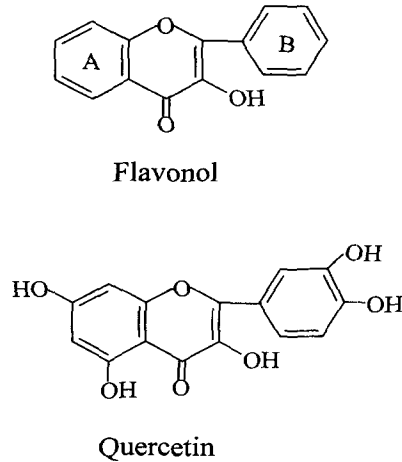


Fig. 1. Main components of onion shell extract.

최근 각종 섬유와 자외선의 관계에 관한 관심이 높아지고 있다. 자외선은 소독 및 살균작용을 하는 등 인체에 유익한 작용을 하는 반면 피부장해, 인체의 면역기능 저하, 섬유를 취화하는 등의 유해한 작용도 하고 있다. 잎이나 꽃의 세포액 속에 함유된 색소는 대부분 크산토폰류, 카로티노이드, 플라본 및 그 유도체들이다. 특히 flavon계 색소는 식물세포의 원형질이 자외선에 의하여 파괴되는 것을 막아주는 역할을 하고 있다. flavon계 색소, 특히 quercetin을 주로 함유하고 있는 동백잎 색소의 전처리가 견섬유의 광취화 및 황변을 동시에 억제할 수 있다는 보고가 있으며⁷⁾, 양파 외피에서 추출한 색소의 분석⁸⁾이나 추출 색소에 의한 견섬유의 처리⁹⁾에 대한 연구가 있다. 그러나 견 이외의 양모나 나일론에 대한 단독 염색에 의한 염색성에 대해서는 아직 미흡하다.

식물성 염료에 사용되는 염색의 대부분은 식물이 성장한 지리적 배경이나 생육조건에 따라 동일한 증량에서 얻어지는 색소의 함량은 달라지며, 염색 속에 함유되어 있는 다양한 성분의 차이는 다시 재현하기 힘들다는 천연 염색의 특이한 상황을 만들어 주는 요인이 되고 있다¹⁰⁾.

그러나 양파 외피는 우리 나라에서는 양파가 수입된 이래 많은 농가에서 생산되고 있으며 식용부분을 제외하고는 대부분 쓰레기로 버려지고 있는 실정이다⁸⁾. 때문에 항상 일정한 소재를 얻을 수 있으며, 쓰레기로 버려지는 양파 외피의 재활용은

환경 보호 차원에서 크게 기여할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 양파 외피 색소의 분광학적 특성과 폴리아미드계 섬유(양모, 견 및 나일론)의 염색성, 매염제 처리에 따른 염색성 및 견뢰도를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 양모(wool tropical, 이하 wool이라 함), 정련견(이하 silk라 함) 및 나일론 6(이하 nylon이라 함)의 시험용 백포를 사용하였으며 실험에 사용한 시료의 특성은 Table 1과 같다.

매염제로는 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 시약 1급을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics in this study

Fabric	Woven structure	Fabric count (warp/weft)	Weight	Thickness
			(g/m ²)	(mm)
Wool	Plain	72/56	159	0.47
Nylon	Plain	104/80	56	0.11
Silk	Plain	144/104	69	0.22

2.2 색소 추출 및 농축

본 실험에 사용한 양파 외피는 시중에서 구매한 후, 먼지 등을 제거한 후 건조하여 사용하였으며 증류수 1ℓ에 양파 외피 10g을 넣고 100℃를 유지하면서 교반하여 2시간 추출하였다. 여기서 얻은 추출액을 염색으로 사용하였으며 자외·가시부 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 먼저 염색농도(3, 5, 10 및 30g/ℓ)에 따라 추출하여 사용하고 양파 외피 1g을 100ml의 증류수로 각 온도(40, 60, 80, 90 및 100℃) 및 시간(10, 30, 60, 90 및 120분)에 따라 추출하였다. pH 변화에 따른 흡수 스펙트럼 측정 시료는 같은 양의 추출물에 pH 3.0~11.0까지 조절한 완충액¹¹⁾으로 희석하여 동일한 농도가 되도록 하였다.

2.3 염색 및 매염

폴리아미드계 섬유의 염색은 pH를 조정(3.0~

11.0)한 후 욱비 1:100으로 소정의 시간 및 온도에 따라 염색하였다. 매염 효과를 알아보기 위해 선매염법과 후매염법을 행하였는데 염색은 욱비 1:100, 염색 온도 60℃에서 30분간 행하고 0.5% 매염제 용액을 사용하여 욱비 1:100, 40℃에서 30분간 매염 처리를 하였다.

2.4 자외·가시부 흡수 스펙트럼 측정

추출 온도, 시간 등에 따른 양파외피 추출액의 흡광도 변화를 220~400nm 파장 범위에서 자외·가시부 분광광도계(Shimadzu PC-1601 UV-vis. Spectrophotometer, Japan)를 사용하여 측정하였다.

2.5 측 색

염색물의 겉보기 염착량은 분광 측색계(Macbeth ColorEye 3100, USA)를 사용하여 CIELAB 표색계의 L^* , a^* 및 b^* 와 겉보기 표면 염착농도(K/S), 색차(ΔE^*_{ab}) 값을 구하였다.

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

여기서, K : 흡수 계수
 S : 산란 계수
 R_{min} : 표면 반사율

$$\Delta E^*_{ab} = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*, \Delta a^* = a_2^* - a_1^*, \Delta b^* = b_2^* - b_1^*$$

2.6 세탁 및 일광 견뢰도 시험

세탁 견뢰도 시험은 KS K0430 A-2법에 의거하여 시험하였다. 일광 견뢰도 시험은 염색된 시료를 Xenon arc lamp Fade-O-meter(Hanwon Co., Korea)에 걸어 20시간 광조사하였다. 이 때 광원과 시료의 거리는 25cm로 하였으며, 광조사 전후의 L^* , a^* , b^* 값을 측정하여 CIELAB 색차값 ΔE^*_{ab} 를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출액의 자외·가시부흡수 스펙트럼

Fig. 2는 염재량에 따른 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 염재량이 증가할수록 색소 추출량도 증가하였다. 그러나 30g/l 일 때는 염재의 소비가 크고 불순물이 많이 함유되어 본 실험에서는 10g/l 를 사용하였다. Fig. 3은 40~100℃

에서 각각 30분 동안 추출한 양파외피 색소의 UV/vis. 스펙트럼을, Fig. 4는 100℃에서 각 시간 별로 추출하였을 때의 UV/vis. 스펙트럼을 나타낸 것이다. 온도에 비례하여 증가하였으며 100℃에서 가장 많은 색소가 추출되었고 시간이 증가함에 따라 색소 추출량도 증가하였는데 120분에서 많은 양의 색소가 추출되는 것을 볼 수 있었다.

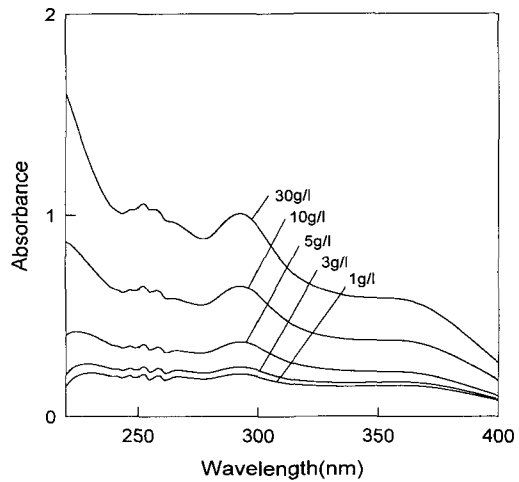


Fig. 2. UV/vis spectra of onion shell colors extracted by distilled water at 90℃.

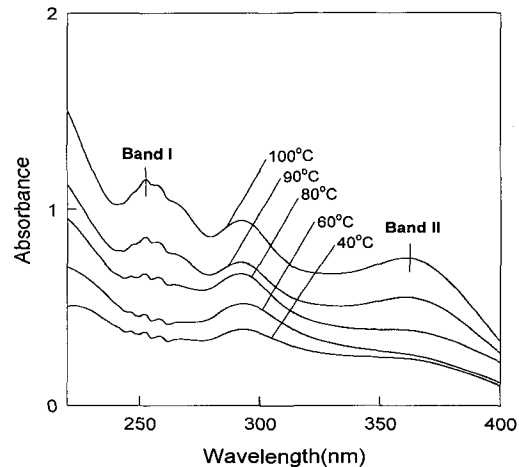


Fig. 3. UV/vis spectra of onion shell colors extracted by distilled water for 30 min at varied temperatures.

양파외피 색소는 flavonoid의 흡수 영역이 일반적으로 240~400nm에서 나타나는 band로 통상 280~400nm의 band를 band I 이라 하고 240~

280nm의 band를 band II라고 부른다⁵⁾. 양파외피 색소는 flavonoid의 흡수 영역에서 크게 벗어나지 않았으며 band I은 B환을 포함한 ciamoyl 부분이 주체가 된 흡수이며 band II는 A환을 포함한 benzyl계 부분에 의하여 나타나는 흡수이다. flavonol에서 A환에 수산기를 가진 것은 band I이 약하고 band II가 강하게 나타난다. band II의 352~385nm에서 나타나는 peak는 flavonol에 의한 것이며 255nm 부근에서 나타나는 peak는 quercetin에 의한 것이다⁵⁾.

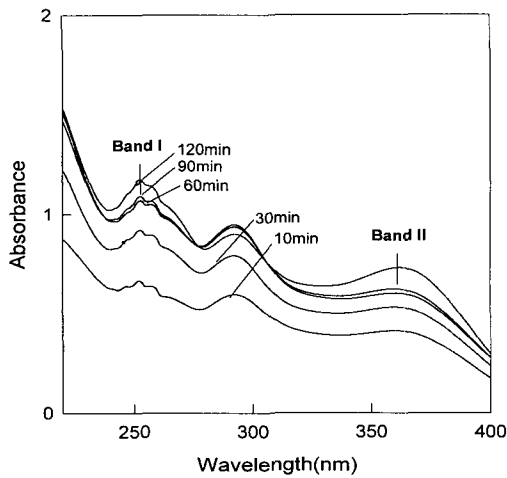


Fig. 4. UV/vis spectra of onion colors extracted by distilled water for varied time at 90°C.

Fig. 5는 양파외피 색소의 농도를 같게 하여 완충액으로 조정된 pH 값에 따른 스펙트럼을 측정 한 결과를 나타낸 것으로 pH 7이후부터 peak가 약간 변화하기 시작하였으며 pH 값이 커질수록 장파장 쪽으로 이동하였다. 이는 알칼리성에서는 그 수산기가 거의 해리하여 band I과 II 모두 변화하고 장파장측으로 이동하였다.

3.2 염색성

동일한 양(10g/l)의 양파외피 추출액에 3종류의 시료를 사용하여 pH, 시간 및 온도에 따른 염색성을 Fig. 6, 7 및 8에 나타내었다. Fig. 6은 동일한 양(10g/l)의 추출액에 pH를 3.0~11.0까지 조정된 후 증류수로 농도를 같게 하여 3종류의 시료를 60°C에서 30분간 염색한 경우의 pH의 변화에 따른 염색성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 pH 3에서 염착량이 가장 많았으며 pH 7이상에서는 염색이 잘 되지 않았다. 산도가 높을수록

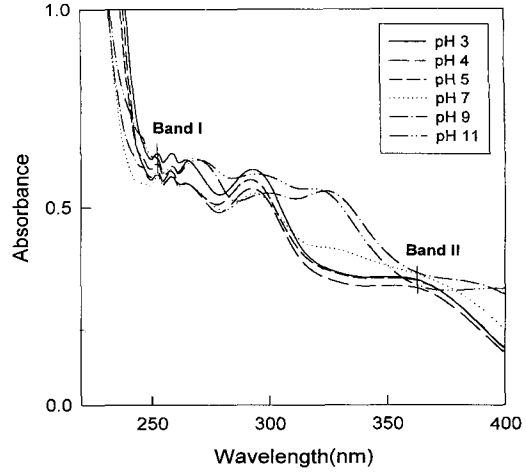


Fig. 5. UV/vis spectra of onion shell colors extracted by distilled water at varied pH values.

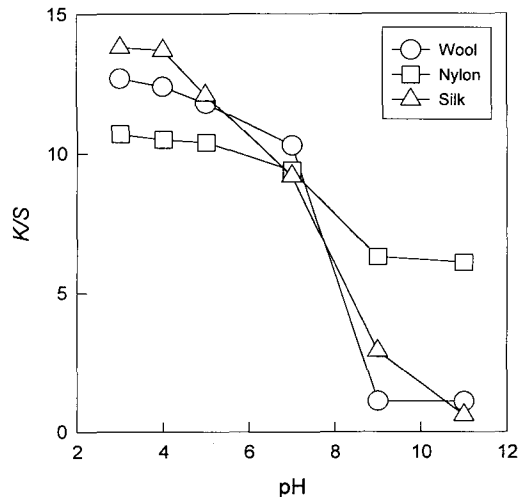


Fig. 6. Relationship between K/S values of polyamide fabrics and pH values of onion shell extract.

염색이 잘 되었으며 pH값이 높아질수록 염색성이 현저히 떨어져 중성이나 염기성 염액에서는 염색이 거의 이루어지지 않았다. 견섬유는 pH가 견섬유의 등전점보다 높아지면 섬유는 말단 카르복시기가 음으로 하전하고 색소의 히드록시기가 해리하게 된다. 그 결과 섬유와 색소의 전기적 반발성이 증가하며, 색소와 물의 친화력이 감소하므로 염착률이 낮아진다¹²⁾고 보여진다. 양파외피의 색소는 산성 하에서 염착이 이루어지는 음이온성 염료와 같은 거동을 나타내며 폴리아미드계 섬유는

섬유 내에 양이온인 아민기를 갖고 있어 염색이 양호하였다. 염액의 산도가 너무 높을 경우에는 용해성이 낮아져 균염성이 떨어지고 섬유들의 촉감이나 물성의 변화가 염려되므로 염액의 가장 적절한 pH는 4~5로 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서는 pH 4의 염액으로 염색을 실시하였다.

Fig. 7은 60°C에서의 염색 속도 곡선을 나타낸 것으로서, 염색시간이 길어짐에 따라 3종류의 시료 모두 염착량이 증가하는데 nylon은 초기 10분 동안 걸보기 염착량이 크게 증대하고 있으며 wool과 silk는 30분까지 크게 증가하여 거의 평형에 도달하였다.

Fig. 8은 염색 온도에 따른 염색성을 알아보기 위해 30~90°C범위에서 30분간 염색한 결과로 wool은 온도에 따라 염착량이 계속적으로 증가하였고, nylon도 계속적으로 증가하는 하지만 그 형태가 완만하며 60°C이후부터는 염착량이 미소하게 증가하였다. silk는 60°C까지는 염착량 증가를 보이지만 60°C이후부터는 염착량이 거의 증가하지 않는 것을 볼 수 있었다.

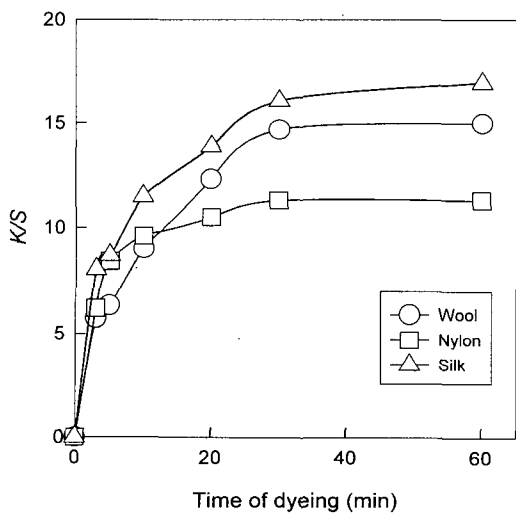


Fig. 7. Relationship between K/S values and time of dyeing of polyamide fabrics dyed with onion shell extract at 60°C.

3.3 매염제에 따른 표면색의 변화

양파외피 추출물의 매염제 종류에 따른 색 변화를 Table 2에 나타내었다. Table 2는 선·후매염법으로 염색한 후 L^* , a^* , b^* 값과 걸보기 표면 염착 농도(K/S)를 나타낸 것으로 표에서 보는 바와

같이 매염법에 따라 염색물의 염착 농도의 값에도 차이가 있는데, wool과 silk는 선매염법에 의한 염착 농도가 높은 값을 나타냈으며 반면 nylon의 경우는 선매염법과 후매염법에 따라서 그다지 차이가 나지 않았으며 무매염포와도 차이가 나지 않았다. wool과 silk는 Sn 매염제에 의해 a^* , b^* 값이 크게 나타나고 Fe에 의해 L^* , a^* , b^* 값이 모두 작게 나타났다. nylon은 후매염법에 의해 여러 가지 색을 나타내었으며 Sn 매염제에 의해 b^* 값이 크게 나타났다. Fe 매염제에 의해서는 L^* , a^* , b^* 값 모두 작게 나타났으며 Cr 매염제에 의해 L^* 값은 작게, a^* 와 b^* 는 큰 값을 나타내었다. L^* , a^* , b^* 값을 볼 때 Al 매염제와 Cr 매염제에 의해서는 같은 黄色系로 발색이 되며 Cu매염제에 의해서는 茶色系로, Sn 매염제에 의해서는 黄赤色系로, Fe 매염제에 의해서는 黑茶色系로 발색이 되었는데, 이는 착체형성에 의한 금속 특유의 색조로 발색했기 때문으로 여겨지며 양파외피의 색소는 매염제에 따라 여러 가지 색을 나타내는 다색성 염료임을 확인 할 수 있었다.

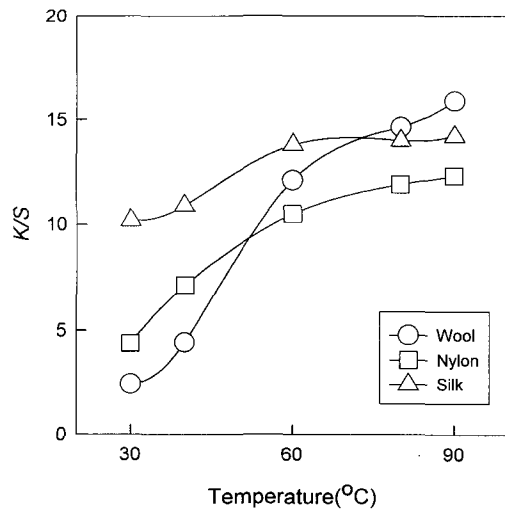


Fig. 8. Relationship between K/S values and temperature of dyeing of polyamide fabrics with onion shell extract ; dyeing time 30min.

3.4 세탁 및 일광 견뢰도

Table 3은 각 시험포의 세탁과 일광에 대한 견뢰성을 세탁전·후와 조사전·후의 색차(ΔE^*_{ab})를 나타낸 것이다. wool과 silk는 선매염법이, nylon은 후매염법이 더욱 효과가 있었으므로 이들의 견뢰성을 알아보았다. 표에서 보는 바와 같이 무

Table 2. Changes in color of polyamide fabrics by mordanting

Fabric	Mordant	Pre-mordanting				Post-mordanting			
		L^*	a^*	b^*	K/S	L^*	a^*	b^*	K/S
Wool	Non	71.6	2.0	23.4	9.9	71.6	2.0	23.4	9.9
	Al	60.7	6.0	40.6	16.3	61.7	6.7	47.7	11.2
	Cu	56.8	6.7	42.8	18.0	51.5	5.3	38.0	12.7
	Sn	60.5	21.6	73.2	18.7	57.4	22.4	66.9	15.3
	Fe	43.8	1.2	19.8	19.5	38.0	0.8	16.0	15.0
	Cr	53.4	14.4	54.1	20.3	46.8	10.8	34.5	14.9
Nylon	Non	69.6	3.8	29.1	11.3	69.6	3.8	29.1	11.3
	Al	69.1	3.4	29.2	11.4	67.9	2.8	35.0	12.0
	Cu	68.1	3.6	32.1	11.3	64.0	3.5	40.1	11.9
	Sn	68.6	5.4	28.8	11.3	68.1	3.4	46.5	11.8
	Fe	67.3	4.5	30.3	11.7	57.5	1.1	25.2	11.3
	Cr	60.9	8.5	48.3	12.4	43.4	16.0	32.5	12.2
Silk	Non	59.9	16.0	28.2	15.7	59.9	16.0	28.2	15.7
	Al	60.9	11.6	39.1	16.2	61.7	10.5	50.9	14.2
	Cu	53.5	14.3	45.7	19.6	54.5	10.3	46.1	15.8
	Sn	62.2	21.2	73.3	20.8	60.6	17.4	64.9	14.6
	Fe	27.5	3.0	16.0	24.9	34.0	1.5	19.0	19.4
	Cr	61.6	12.4	28.8	13.7	55.3	10.6	32.4	8.9

Concentration of mordanting agent($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 0.5 %.

매염포가 더 건뢰한 경우도 있으나 대체로 매염 처리에 의해 건뢰도가 향상되었다. 직물의 종류에 따른 세탁에 의한 건뢰성을 살펴보면, 섬유의 wool의 경우는 Sn 매염제와 Cr 매염제를 처리한 매염포가 건뢰한 것을 볼 수 있고 nylon은 Sn 매염제를, silk는 Cu 매염제로 처리한 매염포를 제외하고는 대체로 건뢰하였다.

일광에 따른 건뢰성을 보면 양파외피 색소는 광 취화와 황변을 억제할 수 있다는 것이 잘 알려져 있듯이 일광 건뢰도가 우수하였다. 전체적으로 무 매염포에 비해 매염처리한 포가 건뢰하였으며 wool과 silk는 Fe 매염제를 처리한 매염포가, nylon은 Cr 매염제를 처리한 매염포가 가장 건뢰 함을 볼 수 있었다.

4. 결 론

양파외피로부터 색소를 추출하여 적외부 및 자외 가시부의 분광학적 특성을 검토하고 폴리아미드계 섬유(wool, nylon 및 silk)의 추출 처리조건에 따른 염색성, 매염처리에 따른 표면색 변화와 건뢰도를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양파외피 색소의 추출량은 100℃, 120분에서 최대의 값을 나타내었으며 추출액의 pH 값이 높아짐에 따라서 장과장 쪽으로 shift하였다.
2. 양파외피 색소는 산성 염액에서 염착이 잘 이루어지는 음이온성 염료와 같은 거동을 나타내고, 염색 속도는 30분이면 평형에 달하였으며, 60℃까지는 염착량이 증가하다가 그 이후에는 염착량 증가가 미소하였다.

Table 3. Effect of mordanting of polyamide fabrics dyed with onion shell extract on wash and light color fastness

Fabric	Mordant	ΔE^*_{ab}	
		Wash	Light
Wool	Non	7.5	6.1
	Al	8.8	4.0
	Cu	8.5	2.4
	Sn	4.0	5.8
	Fe	9.2	0.8
	Cr	5.9	1.5
Nylon	Non	4.3	4.6
	Al	2.6	9.1
	Cu	3.3	5.1
	Sn	5.1	13.9
	Fe	3.6	4.0
	Cr	2.9	0.1
Silk	Non	12.7	8.2
	Al	4.8	2.0
	Cu	14.2	5.2
	Sn	7.2	5.0
	Fe	4.4	1.4
	Cr	4.1	2.6

3. 매염처리에 있어서 wool과 silk는 선매염법에 의하여, nylon은 후매염법에 의하여 염착농도가 증가하였으며 Al 매염제와 Cr 매염제의 경우는 黄色系로, Cu 매염제의 경우는 茶色系로, Sn 매염제의 경우는 黄赤色系로, Fe 매염제의 경우는 黑茶色系로 나타났다.

4. 세탁 견뢰도는 무매염포에 비하여 매염포가 더 견뢰하였으며 wool의 경우는 Sn 매염제와 Cr 매염제를 처리한 매염포가 견뢰한 것을 볼 수 있고 nylon은 Sn 매염제로, silk는 Cu 매염제로 각각 처리한 매염포를 제외하고는 대체로 견뢰하였다.

5. 일광 견뢰도는 wool과 silk는 Fe 매염제로 처리한 매염포에서, 그리고 nylon은 Cr 매염제로 처리한 매염포가 가장 견뢰하였다.

참고문헌

1. K. Nishida and K. Kobayashi, *Am. Dyestuff Repr.*, **81**, 61(1992).
2. 柚木沙弥郎, “染織技術事典”, Ch. 3, p.2(1990).
3. 谷村顯雄, “天然着色料ハンドブック典”, 光琳, p.357(1980).
4. 高岡 昭, 第34回染色化學討論會要旨集, 69 (1992).
5. 片山 明, 染色工業, **35**, 2(1987).
6. 古岡常雄, “天然染料の研究”, 光村推古書院, p.118~223(1973).
7. K. R. Cho, J. D. Jang, and J. B. Park, *J. Korean Soc. Dyers Finishers*, **5**, 91(1993).
8. S. E. Bae and I. S. Shin, *J. Korean Soc. Dyers Finishers and* **10**, 351(1998).
9. K. R. Cho, *J. Korean Soc. Dyers Finishers*, **7**, 213(1995).
10. 조경래, “염색이론과 실험”, 형설출판사, 서울, p.36(1991).
11. 辻啓一, “緩衝液の選擇と應用”, 講談社, 大阪, p.155(1981).
12. K. R. Cho, *J. Korean Soc. Clothing Textiles*, **15**, 281(1991).