

# 나노에멀전을 이용한 나노 분산 염료 제조 및 염색특성

강민주, 최재홍

경북대학교 염색공학과 염료화학연구실

## 1. 서 론

나노기술은 물질을 분자 및 원자 단위에서 규명하고 제어하는 기술로서 원자, 분자들을 적절히 결합시킴으로써 기존의 물질의 변형, 개조는 물론, 신물질의 창출을 가능하게 하는 기술이다. 최근 바이오, 신약개발, 의료, 환경 에너지 및 정보통신등의 광범위한 분야에서 기존의 기술과 나노기술을 접목하여 기존 기술의 한계를 타개하고자 지속적인 연구 및 투자가 진행되고 있다. 분산염료는 불용성의 염료로서 milling이란 공정을 통하여 입자 크기를 작게 분쇄시켜 분산상태에서 소수성 섬유에 염색되는 염료이다. 상업화된 침염용 분산염료의 입자크기는 평균입도 800~1000nm정도이다. 본 연구에서는 분산염료 사이즈가 나노 수준이 되었을 때 나타나는 물성 및 염색성을 연구하고자 한다. 이때, bottom up 방식의 나노 에멀전<sup>1,2)</sup>을 이용하여 나노 분산염료를 제조하고 염색 특성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시약 및 재료

나노 염료입자를 만들기 위해 사용된 nanoemulsion system은 oil-in-water system 인 SLS/water/Caprylic triglyceride(oil)이다. nanoemulsion은 계면활성제 SLS(SodiumLaurylsulfate) 30%, oil 성분인 Caprylic triglyceride 및 증류수로 만들었다. 이 실험에 사용된 6종의 분산염료로는 presscake 상태로 사용했으며 Table 1.에 나타내었다. 사용된 분산염료는 물에 불용성이며 유기용매에 녹는 물질이므로 본 실험에선, D.M.F.에 용해시켜 사용하였다.

Dye	C.I. Solvent Yellow 163, C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Red 86 C.I. Disperse Blue 337, C.I. Disperse Red 184, C.I. Disperse Blue 62
-----	---

Table. 1. List of dyes used in this study

### 2.1 나노 분산염료 제조

나노에멀전상에서 나노 분산염료의 제조 개략도를 Fig. 1.에 나타내었다. 연속상인 물(87 wt%)에 음이온 계면활성제인 SLS(3 wt%)를 용해시켜 70°C에서 oil 성분인 Caprylic triglyceride(10 wt%)를 가한다. Homomixer(TOKUSHIC KIKAS 社, Model ROBOMICX)로 70

℃로 유지시키면서 rpm 4000으로 5분간 교반하여 O/W 1차 macro 에멀전을 만든다.

1차 에멀전을 high shear 유화 장치인 Microfluidizer(Microfluidics Co. Model 110EH)을 사용하여 1000bar로 3번 통과시켜 청백색의 나노 에멀전을 제조한다. 다음으로 나노 입자로 만들고자 하는 presscake 상태의 6종의 분산염료를 유기용매 D.M.F.에 녹여 dye solution을 만든다. SLS/Water/Caprylic triglyceride 나노에멀전에 dye solution을 dropwise 시킨다. 다음, 5분간 교반하고, Sonicator UP 200s로 15분간 처리한다.

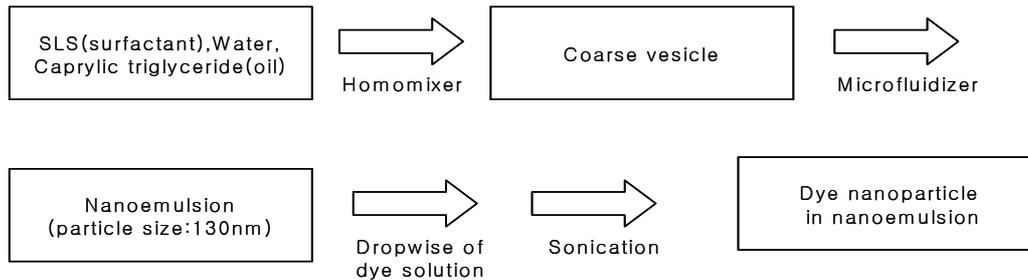


Fig. 1. Process for the preparation of nano disperse dye.

## 2.2 입자크기 및 제타포텐셜

나노에멀전과 나노 분산염료의 평균입도 및 분포는 입도 분석기 ELS-8000으로 측정하였고 에멀전 안정성을 측정하고자 제타포텐셜을 측정하였다.

## 2.3 염색

나노 분산 염료의 염색성을 알아보기 위해 분산염료를 나노입자화 한 것을 나노에멀전 상태로 염색하였다. 이때 사용한 원단은 100% regular PET 평직물 (75den/24 fil.)과 해도사 폴리에스터 스웨트 tricot직물로서 표면은 섬도가 0.05 denier인 해도사로 제직되고 이면은 2 denier의 일반 PET로 이루어진 것을 사용하였다. 염색조건은 다음 Fig 3.과 같고 염색후 Data color SF 600 plus spectrophotometer을 이용하여 염색물의 K/S 값을 측정하였다.

### ● 염색 recipe

6종의 nano 분산염료의 emulsion (2.5% o.w.f.) 욱비 1:30, pH 4

### ● 염색 process

R.C. 조건: NaOH 0.5g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.5g/l

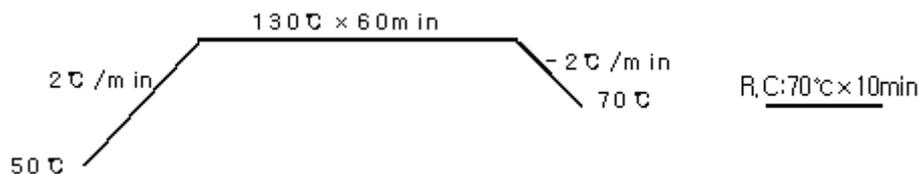


Fig. 2. Dyeing profile of nano dispersedye emulsion

## 2.4 Exhaustion yield(%) 측정

염색하기 전 염액의 10%와 염색 후 잔액의 10%를 채취하여 용매 Ethylacetate에 colorant만 용해시켜 분리하였다. 분리된 colorant 액의 UV-VIS absorbance 값을 측정하여 다음 식 eq.1에 의해 exhaustion yield(%)를 구하였다.  $A_0$ 와  $A_1$ 은 각각 염색 전과 염색 후의 염액의  $\lambda_{max}$ 에서 absorbance값이다.

$$\text{흡진율 } E(\%) = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100 \quad (\text{eq.1})$$

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 나노 분산 염료입자 형성의 메카니즘

Nanoemulsion에서 nanoparticle은 몇 단계를 거쳐 형성 된다. 첫 단계로 연속상인 water 안에서 oil 주위에 surfactant가 흡착되어 안정한 nanoemulsion이 형성된다. 형성된 나노에멀전상에 나노입자로 만들고자 하는 염료를 적정한 용매에 녹여 투입시킨다. 세 번째 단계는 투입된 dye solution이 diffusion에 의해 oil cores에 들어간다. 다음으로 oil cores 안에 들어간 dye는 oil cores안에서 침전되고 용매는 밖으로 빠져나간다. 다섯 번째 단계는 oil cores끼리 충돌하여 dye exchange 된다. 그 후 nuclei가 형성되고 nanoparticle로 성장된다. 이 때 nanoparticle의 size는 oil cores의 크기에 의해 결정된다.<sup>3)</sup>

### 3.2 입도 분석 및 제타포텐셜

SLS/Water/Caprylic triglyceride 나노에멀전과 나노에멀전상에서 나노 입자화한 6종의 나노염료의 입도 분석 결과 SLS/Water/Caprylic triglyceride 나노에멀전의 평균입도 137.8nm이며 6종의 nano 분산염료의 평균입도는 110~133nm 이다.

제타포텐셜 측정결과 -37~40mV로 안정성이 우수하였다.(Table 2.)

Table. 2. Average particle size (nm) and Zeta-Potential

### 3.3 염색성

6종의 nano disperse dye emulsion을 염색한 결과, 기존의 분산염료(평균입도 800nm ~1000nm)로 염색한 것보다 전체 염착성이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다. 6종의 nano disperse dye emulsion의 exhaustion yield(%) 결과를 Table 3에 나타내었다. 기존의 분산염료의 exhaustion yield(%)가 90% 이상인 것에 비하여 나노 분산염료의 exhaustion yield는 20~30%로 현저히 떨어졌다. 이는 염료 주위에 surfactant가 둘러싸여 가용화 되어, 가용화된 염료는 polyester 염색에 참여하기 어려운 것으로 생각된다. 분산염료에 의한 폴리에스터 섬유 염색은 소수성 결합<sup>4)</sup>으로 이루어지는데, 가용화된 분산염료가 친수성이 강해져 소수성 결합력이 감소됨에 따라 염착성이 떨어지는 것으로 생각된다. 또한 나노에멀전 상태가 열역학적으로 매우 안정하여 고온 고압 염색 시에도 염료가 surfactant micell 밖으로 빠져나오기 힘

Organic molecules	average particle size	Zeta Potential(mV)
SLS/Water/Caprylic triglyceride	137.8nm	-37.37
C.I. Solvent Yellow 163	113.3nm	-37.79
C.I. Disperse Red 60	135.0nm	-40.43
C.I. Disperse Red 86	110.5nm	-38.80
C.I. Disperse Red 184	131.2nm	-38.66
C.I. Disperse Blue 62	117.6nm	-38.99
C.I. Disperse Blue 337	133.8nm	-37.46

들기 때문에 염색에 참여하는 염료의 수가 감소되어 염착성이 떨어지는 것으로 판단된다.

그러나 tricot 해도사의 경우, 기존의 분산염료로 130℃ 염색하면 해도면의 color yield가 regular PET 면보다 떨어지는 반면 nano disperse dye emulsion은 해도면 color yield가 regular PET 면과 비슷하거나 높았다. (Fig 3.)

**Table. 3.** Exhaustion yield(%) of nano dispersedye emulsions

Dye	Exhaustion yield (%)	
	regular PET	ultramicrofiber (sea-island type)
C.I. Solvent Yellow163	20.1%	28.2%
C.I. Disperse Red 60	20.0%	31.8%
C.I. Disperse Red 86	17.3%	36.9%
C.I. Disperse Red 184	19.8%	32.6%
C.I. Disperse Blue 62	26.7%	34.0%
C.I. Disperse Blue 337	23.8%	38.2%

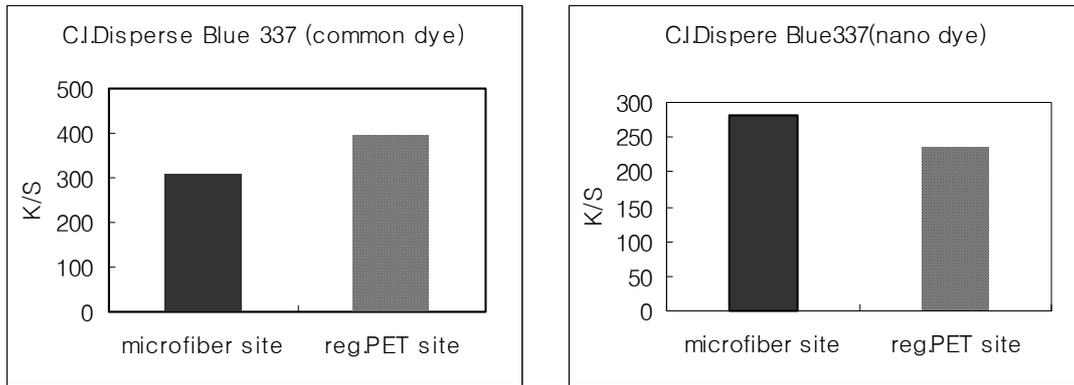


Fig. 3. K/S values(check sum) of dyed fabrics with nano disperse dye and common dye(800nm~1000nm)

#### 4. 결 론

나노입자화 하고자 하는 6종의 presscake 상태의 분산염료를 용매 D.M.F.에 녹여 평균입도 138nm인 SLS/Water/Caprylic triglyceride nanoemulsion에 dropwise 시켜 sonication 처리함으로써 nano disperse dye를 만들었다. 제조한 nano disperse dye emulsion의 평균입도를 측정하고 염색성을 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) SLS/Water/Caprylic triglyceride nanoemulsion에 6종의 분산염료를 용해시켜 제조한 nano disperse dye emulsion의 평균입도는 110~133nm 이다.  
이는 기존의 milling 공정을 거친 분산염료 보다 훨씬 작은 입자 사이즈의 나노 분산염료 이다.
- (2) nano disperse dye emulsion의 Zeta Potential 값은 -37~40mV 로 우수한 안정성을 가진다.
- (3) 기존의 분산염료의 exhaustion yield(%)가 90%인 반면, nano disperse dyeemulsion의 exhaustion yield(%)는 20~30%로 현저히 낮았다. 이는 surfactant micell안에 분산염료가 가용화 되어 hydrophilic해져 polyester 염색에 참여하지 못하며, nanoemulsion 이 열역학적으로 안정해 micell 밖으로 분산 염료가 빠져나오지 못하여 염착률이 떨어지는 것으로 판단된다.
- (4) nano disperse dye emulsion의 염색시, 별도의 분산제나 균염제의 조제 없이도 균염성이 우수하였다.
- (5) nano disperse dye emulsion은 regular PET 보다 해도사에 substantivity가 더 크며, tricot 직물의 해도사 염색시 해도면의 color yield가 regular PET면 과 비슷하거나 더 높다.

#### 참고문헌

1. H. Nakajima, *In Industrial Applications of Microemulsions* ; Solans C., Kunieda, H., Eds., ;Marcel Dekker, New York, Vol 66, pp 175-197(1997)

2. S. Tomomasa, M. Kochi, H. Nakajima, *J. Jpn. Oil Chem*, **37**, 1012(1988)
3. F. Debuigne, L. Jeunieu, M. Wiame, and J. B. Nagy, *Langmuir*, **16**, 7605-7611 (2000)
4. E. R. Trotman, *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, P.277(1984)

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역 전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 연구 결과입니다.