

염색 기초 이론

- 염색평형 -

현대 화학의 3대 기초 이론이라는 것이 있는데, 즉 속도론, 평형론, 양자론이다. 염색에 있어서 고찰해 보면 어떤 속도로 염료가 섬유 내부로 들어가는 것일까? 이것은 속도론에서 다룬다. 또 최종적으로 염료는 얼마만큼 섬유에 염착하는 것일까? 이것은 평형론에서 다룬다. 어떻게 염색되는 것일까? 이것은 양자론의 분야이다.

앞에서서는 지금까지 염료가 어떠한 힘으로 섬유와 결합하는 것일까를 설명해 왔다. 즉 양자론이다. 실제 염색에 있어서 어느 정도의 시간으로 염색하면 얼마만큼 염색되는 것일까? 염색은 언제 끝나는 것일까? 이것은 속도론에서 다루기로 한다.

여기에서는 그에 앞서 충분한 시간을 두고 염색하면 얼마만큼의 염료가 섬유에 염색되는 것일까(소위 평형론)에 대하여 설명하기로 한다. 염색의 평형론을 학문으로 체계화한 것은 1940년대 영국의 Thomas Vickerstaff에 의한 것으로 이러한 이론은 현재도 유효하다. 여기에서는 이들의 내용을 인용한다.

1. 염색의 친화력

염색에 있어서 얼마만큼 염색되는가는 욕(조 1)에 용해한 염료가 섬유(조 2)로 이동하는 경향에 해당한다. 즉, 이것은 섬유에 대한 염료의 친화력인데, 열 역학에서는 이러한 Gibbs,의 자유 에너지의 변화로 나타낸다. 그러나, 자유 에너지는 고려하고 있는 계의 양에 관계하기 때문에 염색과 같은 mol 수

에 수반하여 자유 에너지가 변화하는 경우에는 이것에 대신하여 화학 포텐셜을 이용하면 편리하다. 즉, 매우 소량의 염료를 욕에 가할 때, 염료 1mol 당 용액의 자유 에너지는 얼마만큼 변화할 것인가라고 하는 양을 이용한다.

자유 에너지를 G , 화학 포텐셜을 μ 라고 하면, n mol의 염료 용액에 다시 δG 만큼 증가할 경우에 염료의 화학 포텐셜은 온도, 압력, 다른 성분의 농도 일정할 때

$$\mu = (\delta G / \delta n)_{T, P, n_i} \dots\dots\dots (1)$$

이 된다.

만일 염료가 2개의 상 S(용액상)와 F(섬유상) 중에 있을 때, F상에서의 염료의 화학 포텐셜이 S상보다 크면 염료는 S상으로 이동한다. 화학 포텐셜은 그러한 상의 전량에는 무관하고 상으로부터 물질이 이동하기 쉬운 척도가 된다. 그러나, 실제적으로 화학 포텐셜을 나타내는 경우, 물질의 이동성은 그 물질의 농도와 관계가 있다. 즉, 이상적인 용액에서 화학 포텐셜은

$$\mu = A + RT \ln C \dots\dots\dots (2)$$

가 된다. 여기에서 A 는 압력에 관계하는 온도와 무관한 정수, R 은 기체 정수, T 는 절대 온도, C 는 용질의 mol 농도를 나타낸다.

염색에서 염료의 화학 포텐셜은 이상적인 용액이라고 볼 수 없기 때문에 C 대신에 활량 계수를 사용한다.

$$\mu = A + RT \ln ([D] \cdot f) = A + RT \ln [D] + RT \ln \cdot f \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 f 는 염료의 용액 중에서의 활량 계수이고 $[D]$ 는 염료 농도이다. 무한대로 희석한 용액은 이상 용액으로 거동하기 때문에 $[D]$ 가 0에 가까워질수록 f 는 1에 가깝게 된다. 일반적으로는 $[D]$ 대신에 염료의 활량 a 를 사용하여 쓰기 때문에

$$\mu = A + RT \ln a \cdots \cdots \cdots (4)$$

가 된다. A 를 (4)식으로부터 제거하기 위해서 어떤 상태에서의 화학 포텐셜을 표준 상태의 화학 포텐셜과 비교한다. 지금, 표준 화학 포텐셜을 μ^0 , 염료의 표준 상태에서의 활량을 a^0 라고 하면

$$\mu^0 = A + RT \ln a^0 \cdots \cdots \cdots (5)$$

(4)식과 (5)식으로부터

$$\mu - \mu^0 = RT \ln (a/a^0) \cdots \cdots \cdots (6)$$

표준상태 $a^0 = 1$ 인 경우에, (6) 식은

$$\mu - \mu^0 = RT \ln a \cdots \cdots \cdots (7)$$

이 된다.

지금, 염료 D 가 용액상 S 와 섬유상 F 사이에 분배되어 있을 때에는 각각의 상의 화학 포텐셜 μ_S , μ_F 는

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln a_S \cdots \cdots \cdots (8)$$

$$\mu_F = \mu_F^0 + RT \ln a_F \cdots \cdots \cdots (9)$$

이다.

지금, 2상이 평형상태라면 각각의 화학 포텐셜은 같기 때문에

$$\mu_S = \mu_F \cdots \cdots \cdots (10)$$

$$-(\mu_F^0 - \mu_S^0) = -\Delta \mu^0 = RT \ln a_F - RT \ln a_S \cdots \cdots \cdots (11)$$

이 된다.

단, Δ 는 μ^0 는 양쪽 상에 있는 염료의 표준 화학 포텐셜 차이이다. 만일, 염료가 양쪽 상에서 이상적인 용액을 생성할 때 윗 식은,

$$-\Delta \mu^0 = RT \ln([D]_F/[D]_S) \cdots \cdots \cdots (12)$$

가 된다.

여기에서 $[D]_F/[D]_S$ 는 평형시의 각각의 상 중의 염료 농도이다.

염색 농도의 증가에 수반하여 평형 염착량이 어떻게 변화하는가를 나타낸 것이 ‘흡착 등온선’으로서 분배형, Langmuir형, Freundlich형 등이 알려져 있으나, 이러한 흡착 등온선은 이상이 열 역학적 취급을 전개함으로써 도입할 수 있다.

2. 흡착 등온식의 열 역학적 유도

앞에서도 설명한 바와 같이 염색계에 있어서 표준 화학 포텐셜의 차이를 결정하기 위해서는 각 상에 있는 염료의 활량을 아는 것이 필요하다. 먼저, 용액에 있는 염료의 활량인데, 대부분의 염료는 용액에서 이온화하고 있기 때문에 활량은 이온의 활량의 적으로 나타내고 있다. 이하, 간단하게 분자당 z 개의 설폰산기를 함유한 Na_2D 의 형태로 쓰여진 염료의 나트륨염의 흡착에 대하여 논술하기로 한다. 수용액에서는 완전히 Na^+ 와 D^- 이온으로 해리하고 있다. 이러한 염료의 해리에 대하여 질량 작용의 법칙을 적용하면

$$\frac{(a_{\text{Na}}^z \cdot a_{\text{D}})}{(a_{\text{Na}_z\text{D}})} = k \dots\dots\dots (13)$$

또는

$$a_{\text{Na}_z\text{D}} = \frac{(a_{\text{Na}}^z \cdot a_{\text{D}})}{k} \dots\dots\dots (14)$$

가 된다.

따라서, 용액 중에 이온화 염료의 화학 포텐셜은 다음과 같이 된다.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(a_{\text{Na}}^z \cdot a_{\text{D}}) \dots\dots\dots (15)$$

여기에서, k 는 μ^0 의 속에 포함된다. 다시 말하면 앞의 식(7)에서는 염료의 활량 $\mu^0 = 1$ 인 경우를 표준 상태로 한 것인데, 여기에서는 염료 이온과 그의 해리 이온의 활량의 곱이 1인 상태를 표준으로 한 것이다.

수용액 중의 강 전해질의 활량에 대하여는 Debey, Huckel에 의하여 2가지 식이 제안되고 있는데, 염료에는 적용될 수 없고 현재는 염료 이온의 활량 계수를 1에 같다고 하는 것이 보통이다. 이러한 근사는 염료 농도가 낮을 때는 상당히 만족스런 결과를 준다. 즉,

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln ([D]_s/[Na]_s^z) \dots\dots\dots (16)$$

가 된다.

여기에서 $[D]_s/[Na]_s$ 는 염료와 Na 이온의 농도이고, 표준상태로써는 이온 활량의 곱이 1인 경우를 채용하는 것이다.

3. 섬유에서 염료의 활량

섬유 중의 활량을 알기 위해서는 염색기구에 따라서 3가지의 경우가 생각된다.

3.1 고용체가 생성되는 경우

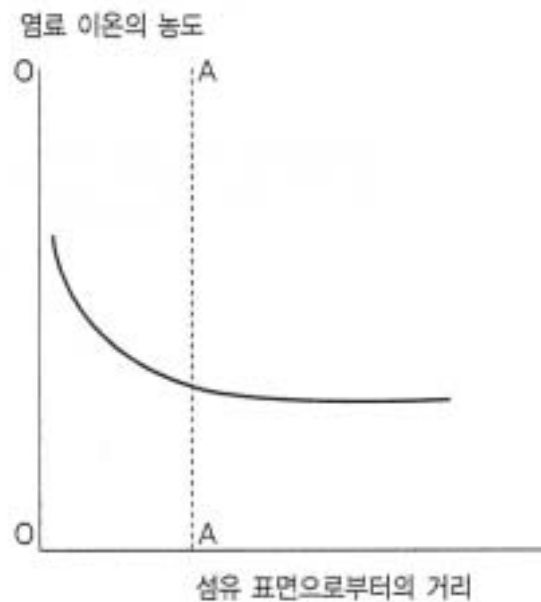
비이온성 염료가 섬유 중에 녹아서 고용체가 생성될 경우, 활량에 대한 데이터가 없을 때는 농도를 대용하지 않으면 안된다. 그러나, 농도를 사용할 때에도 문제는 있다. 염료 용액의 생성에 사용된 고체상의 용적은 전 섬유 용적에 비하여 현저하게 적을 것이다. 이러한 염료의 이용할 수 있는 용적이 건조 섬유 1kg당 V_l 이라고 가정하면 섬유 중의 화학 포텐셜 μ_F 는 다음과 같이 된다.

$$\mu_F = \mu_F^0 + RT \ln a_F = \mu_F^0 + RT \ln ([D]_F/V) \dots\dots\dots (17)$$

여기에서 $[D]_F$ 는 섬유 중의 염료 농도(mol/kg)이다. V 는 유효 용적항(volumeterm)이라고 부른다.

3.2 특별한 좌석만으로 흡착되는 것이 아닌 다분자상을 생성하는 경우

이러한 경우에 염료의 분포를 고려해 보면 섬유면으로부터 거리가 늘어남에 따라서 어느 양식에서 감소하는 인력과 염료를 한 번에 물속으로 분산시키도록 하는 열 교반 작용의 양 작용에 의하여 그림과 같은 모습을 할 것이다.



지금, 참의 섬유 표면 ○○에 대하여 평행한 가상 평면 AA를 생각하고, 이러한 면에 있어서 염료 농도는 용액 전체의 염료 농도와 그다지 다르지 않게 한다. 이러한 AA와 ○○에 끼어 있는 상이 다분자층으로 이 속의 용액의 농도는 근사하게 같은 모습이고, 외부의 용액상과는 독립한 표면상이라고

생각된다. 이러한 상의 전 용적을 $V(l/kg \text{ 건조 섬유})$ 로 나타내면, 화학 포텐셜 μ_F 는

$$\mu_F = \mu_F^0 + RT \ln([D]_F/V) \dots\dots\dots (18)$$

이다. 단 $[D]_F$ 는 섬유상의 염료 농도이다.

이 식은 형식상 식(17)과 같으나 유효 용적항 V 의 의미가 참으로 다르다. 식 (18)은 염료가 섬유상 중에서 이온화하고 있지 않다고 가정한 것인데, 이온화할 때는 용액일 때와 마찬가지로 이온 활량의 곱을 1로 하면 1로 하면 염료 Na_2D 에 대하여는 다음 식(19)와 같게 된다.

$$\mu_F = \mu_F^0 + RT \ln([Na]_F/V)^2([D]_F/V) \dots\dots\dots (19)$$

식(18)과 (19)에서는 모두 표면상의 활량 계수를 1로 하였는데, 수용액의 경우와 달리 놀랍게도 옳바르지 않을 것이다.

3.3 특별한 좌석상에 단분자층으로 흡착되는 경우

이러한 경우, 섬유는 염료에 대하여 다수의 좌석을 가지고 있고, 각 좌석의 정원은 1명이라고 가정하면 단분자층만이 형성된다. 이러한 조건에서 흡착 물질의 활량은 $\theta/(1-\theta)$ 에 비례하는 것이 Fowler에 의하여 통계 역학의 계산으로 얻어지고 있다. 여기에서 θ 라 함은 염료에 의하여 점유된 좌석의 비율이다. 따라서, 이러한 경우의 섬유 내의 화학 포텐셜은

$$\mu_F = \mu_F^0 + RT \ln(\theta/(1-\theta)) \dots\dots\dots (20)$$

이상과 같이, 각종 조건하의 활량을 알면 평형시의 표준화학 포텐셜의 차이, 즉 친화력 나아가서 흡착 등온식을 도출할 수 있다. 전형적인 4가지의 경우에 대하여 유도하여 보자

(1) 염료가 섬유 중에 용해 또는 확산적으로 흡착되어 양상중에서 이온화하고 있지 않은 경우

식 (11) 즉, $\Delta \mu^0 = RT \ln a_F - RT \ln a_S$ 의 a_F, a_S 대신에 농도를 사용한 식(17)을 대입하면,

$$-\Delta \mu^0 = RT \ln([D]_F/V) - RT \ln[D]_S \dots\dots\dots (21)$$

이 된다. 이것을 바꾸어 쓰면

$$[D]_F/[D]_S = V \cdot e^{-\Delta \mu^0/RT} = \text{일정} \dots\dots\dots (22)$$

이 식은 앞서의 분배 측의 식과 같다. 단, 분배 계수에 약간 깊은 의미를 주었다는 점이 다르다. 이러한 계에서는 용액이 농후하게 되면 이상 상태에서부터 배위가 점차 심하게 되어 직선 관계로부터 점차 무너져 간다. 염료의 알코올 용액으로 아세테이트를 염색할 경우가 이러한 예이다.

(2) 염료가 섬유 중에 용해 또는 확산적으로 흡착되어 양상 중에서 이온화하고 있는 경우 이러한 경우는 식(11)에 식(16), (19)를 대입하면

$$-\Delta \mu^0 = RT \ln([D]_F \cdot [Na]_F^Z/V^{Z+1}) - RT \ln([D]_S \cdot [Na]_S^2) \dots\dots\dots (23)$$

또는

이 된다. 이것을 바꾸어 쓰면

$$([Na]_F^Z \cdot [D]_F)/([Na]_S^Z \cdot [D]_S) = \text{일정} \dots\dots\dots (24)$$

섬유상은 전기적으로 중성이어야 한다. 즉, 단위 정 이온과 부 이온의 수는 같아야 한다. 따라서, 섬유 내에 있는 염료 이온의 수가 다른 아니온의 수보다 현저하게 많을 때에는 $[Na]_F - Z[D]_S$ 이다. 이때, 물 속의 Na 이온의 농도를 중성 Na 염의 첨가에 의하여 일정하게 유지하면, 식 (24)는 다음과 같이 간단하게 된다.

$$[D]_F^{Z+1}/[D]_S = \text{일정} \dots\dots\dots (25)$$

이것은 앞서의 Freundlich의 흡착 등온식과 참으로 같다는 것을 알 수 있다. 이러한 예는 직접 염료에 의한 셀룰로스의 염색에서 나타난다.

(3) 염료가 섬유 중의 특별한 좌석 상에 흡착되어 양 상에서 이온화하고 있지 않은 경우 이러한 경우는 실제 예가 없고 실용적인 의미는 없으나, Langmuir 흡착을 설명하기 위하여 들어본 예이다. 이와 같은 조건에서는 식 (11) 주의 대신에 $[D]_S$ 를 사용하고, a_F 는 식(20)에 의하여 $\theta/(1-\theta)$ 에 같다고 하면 다음과 같이 간단히 할 수 있다.

$$-\Delta \mu^0 = RT \ln(\theta/(1-\theta)) - RT \ln[D]_S \dots\dots\dots (26)$$

대수를 소거하면

$$(\theta/(1-\theta)) \cdot 1/[D]_s = e^{-\Delta \mu_0/RT} = k \dots\dots\dots (27)$$

또는

$$[D]_a([S]_a - [D]_a) = k[D]_s \dots\dots\dots (28)$$

다시 쓰면

$$[D]_a = k[S]_a \cdot [D]_s / (1 + k[D]_s) \dots\dots\dots (29)$$

여기에서 $[S]_a$ 는 섬유 중의 좌석의 총수, $[D]_a$ 는 흡착 농도이다.

이러한 식(29)는 Langmuir형의 흡착 등온식을 나타내고 있다. 현실적으로는 이러한 염색계는 없다.

(4) 염료는 양상으로 이온화하여 양 이온 모두 섬유내의 특별한 좌석상에 흡착되는 경우

이러한 경우는 섬유상 중의 활량은

$$[\theta_D/(1-\theta_D)] \cdot [\theta_{Na}/(1-\theta_{Na})]^Z \dots\dots\dots (30)$$

이고, 용액상의 활량은 $[Na]_s^Z \cdot [D]_s$ 로 근사되기 때문에 화학 포텐셜의 차이는

$$-\Delta \mu^0 = RT \ln [\theta_D / (1 - \theta_D)] \cdot [\theta_{Na} / (1 - \theta_{Na})]^Z - [Na]_s^Z \cdot [D]_s \dots\dots\dots (31)$$

이 된다.

섬유가 같은 수의 정 및 부의 좌석을 함유하고 있고, 전해질로는 일염기성 산성염료 NaD만을 함유하고 있을 때는 $[D]_a = [Na]_a$, $[D]_s = [Na]_s$ 로서 식 (31)은 다음과 같이 간단하게 된다.

$$-\Delta \mu^0 = RT \ln (\theta / (1 - \theta)) - RT \ln [D]_s \dots\dots\dots (32)$$

이것은 앞의 식 (26)과 같은 형으로서 Langmuir형의 흡착 등온식이 성립하는 것을 알 수 있다. 이러한 예는 동물성 섬유나 나일론을 산성 염료로 염색할 때에 나타난다.