

염색의 재현성

1. 서 언

단 한번의 시도로 완벽한 염색을 요구하는 자유경쟁 시장체제의 압력으로 인하여 염색업계에 종사하는 모든 사람들은 반복염색에서 일어나는 오차의 수준을 재검토하지 않으면 안되게 되었다. 최소한의 시험염색으로 원하는 색상을 맞추기 위해서는 실험실 염색에서의 재현성도 중요하지만, 그 보다는 실험실에서 작성된 염색처방서를 현장염색에 실제 적용시킬 때의 염색재현성이 더욱 중요하다. 염색의 재현성을 평가하기 위해서는 우선 염색에 영향을 미치는 주요 요인을 살펴보는 것이 유익하다. 이런 주요 요인은 염료의 친화력과 확산력이며 반응성 염료의 경우에는 염료와 섬유간 반응성이 여기에 포함된다. 주요 요인에 대한 요약된 정의와 여기에 영향을 미치는 염색공정의 항목들이 <표 1>에 열거되어 있다.

<표 1> 염색의 재현성에 영향을 미치는 일반적인 요인

親和力：染料과 纖維間에 존재하는 서로 끌어당기는 상대적인 힘으로서 染料의 種類와 濃度, 纖維의 種類, pH, 電解質의 含量, 染色溫度 및 染色時間 등에 의하여 영향을 받는다.

擴散力：纖維內部에서 이동하는 染料의 상대적인 移動速度로서 染料의 種類와 濃度, 纖維의 種類, 染色溫度 및 染色時間 등에 의하여 영향을 받는다.

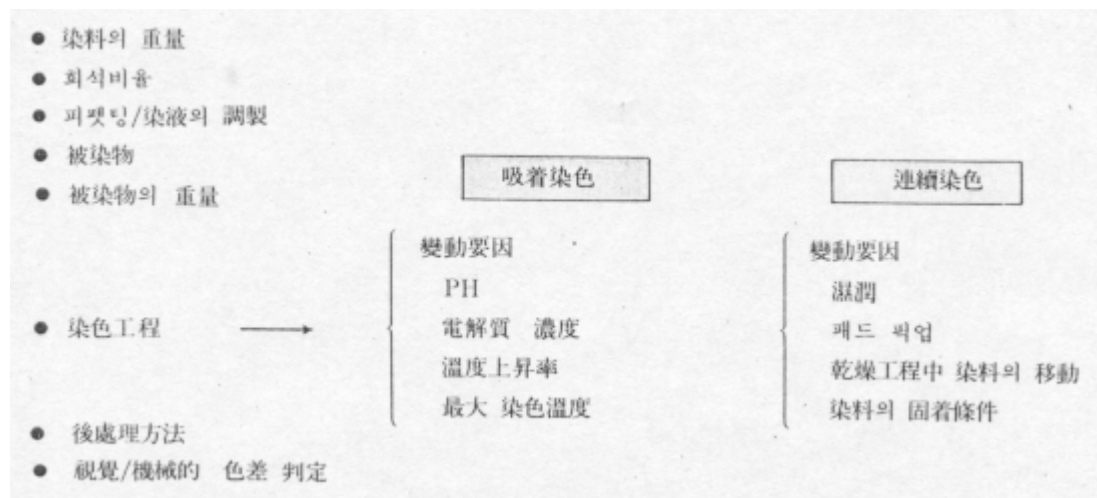
反應性染料의 경우에는 이외에도 다음이 포함된다.

反應力：染料과 纖維 사이의 상대적인 反應速度로서 染料의 種類, 濃度, 纖維의 種類, pH, 染色溫度 및 染色時間 등에 의하여 영향을 받는다.

염색이 많은 요인에 의하여 최종적으로 염색결과가 영향을 받는 아주 복잡한 공정이라는 것은 분명하다. 완벽하거나 최소한 양호한 재현성을 얻기 위해서는 이런 관리항목들이 정확하게 관리되어야 한다. 본 연구에서는 염료를 잘못 선정하거나 계산 또는 칭량작업에서의 중대한 실수는 없는 것으로 가정한다. 또한 일반 수준으로 염색이 이루어지고 있는 실험실이나 현장의 평균적인 작업조건하에서 실험이 이루어졌다.

2. 실험실 염색의 재현성에 영향을 미치는 요인들

실험실 염색의 재현성에 영향을 미치는 요인들이 <그림 1>에 나열되어 있다. 이중 염색공장 자체에 관련된 요인은 흡착염색과 연속염색으로 나누어 별도로 검토하였다.



<그림 1> 실험실 염색의 재현성에 영향을 미치는 요인

이들 중 상당수는 염료/섬유의 종류에 따라 영향을 받지 않지만, 그 외의 것은 여기에 영향을 받는다. 염료/섬유의 종류에 영향을 받지 않는 요인으로 는 염료의 중량, 희석비율, 피펫팅/염액의 조제방법, 섬유의 중량 및 색차의 시각/기계적 판정 등이 있다. 염료/섬유의 종류에 영향을 받는 요인은 섬유, 염색공정 및 후처리방법 등이다. 실험실 염색의 재현성을 높이기 위해 이들

두 부분으로부터 야기되는 오차의 양을 각각 별도로 고려해야 한다.

염료/섬유의 종류가 염색의 재현성에 미치는 영향력을 평가하기 위해 우선 한 종류의 염료를 사용하여 엄격하게 제어되는 염색조건하에서 염색한 후, 재현성을 평가하였다. <표 2>는 4가지의 서로 다른 시료에 8가지의 단일염료로 염색한 후, 그 재현성을 변동계수(CV)로 표현한 것이다(CV는 평균치에 대한 표준편차를 퍼센트로 표시한 것임).

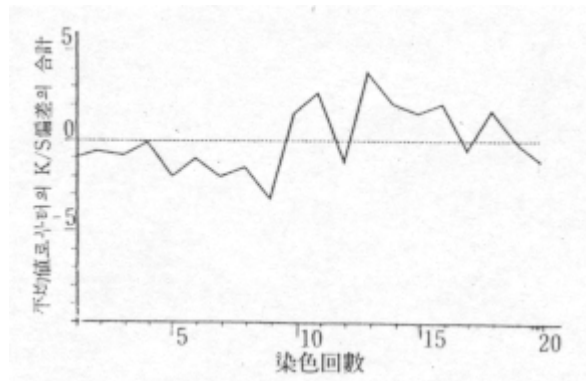
<표 2> 흡착염색의 재현성

No	染色形態	濃度 CV
1	Single specie disperse dye on PES (N=19)	1.15%
2	Basic dye on acrylic (N=8)	1.53
3	Basic dye on acrylic (N=11)	1.87
4	Multiple species disperse dye on PES (N=20)	1.85
5	Acid dye on nylon (N=18)	2.68
6	Reactive red on cotton (N=10)	3.50
7	Reactive blue on cotton (N=20)	3.63
8	Vat dye on cotton (N=12)	5.14

N은 CV(변동계수)값을 계산하는 데에 사용한 염색횟수의 값

이런 데이터는 서로 다른 사람이 각기 다른 날에 표준 공인염료를 사용하여 염색한 결과를 기준으로 한 것이다. 염색물의 반사율은 4번 측정하여 평균을 구하였다. 그 후 시료의 중량을 측정하여 K/S 값(I)의 합계를 계산하고 각각의 염료/섬유 조합에 대한 평균치를 구하였다. 일련의 염색에서 평균식에 대한 CV값을 계산하였다.

이 값은 설비가 잘 갖추어진 실험실에서 유능한 요원에 의해 기대할 수 있는 재현성의 수준을 의미한다. <그림 2>는 단일염료/섬유 조합예 중 하나 (표 2에서의 조합예 D)에 대한 K/S 합계의 평균에 대한 분산치를 도표로 표시한 것이다.



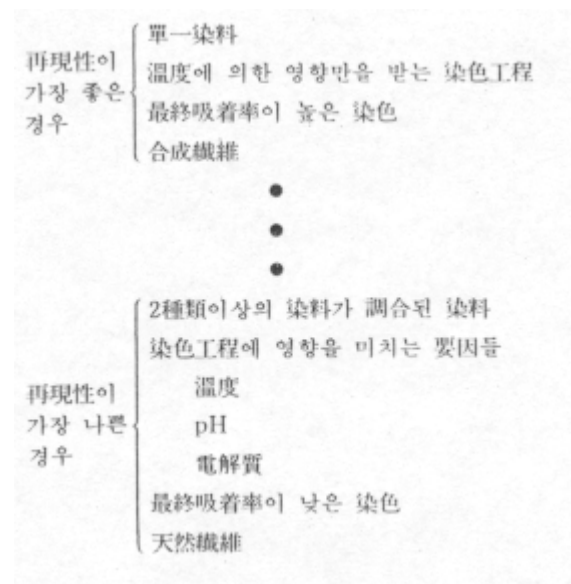
<그림 2> 1% CI Disperse Blue 56 염액을 사용하여 폴리에스테르를 염색하였을 때의 변동치(염색횟수는 20회이며 염액농도의 변동계수는 1.85%임)

그 결과는 흥미롭고도 전혀 기대하지 못하였던 것이었다. <그림 2>로부터 염색의 재현성은 분명히 여러 가지 변수로 이루어진 함수이며, 그 중에서도 염색공정 변수가 가장 중요하다는 것을 알 수 있다.

분산염료를 사용한 폴리에스테르 염색 및 염기성염료를 사용한 아크릴염색의 재현성이 가장 우수하다는 것은 놀라운 일이 아니다. 분산염료의 경우 한 종류의 염료로 이루어진 경우와 여러 가지 염료로 이루어진 경우와의 사이에는 통계학적으로 중요한 차이가 있다. 그 이유는 각 염료의 흡착속도와 섬유 내부에서의 염료 이동속도에 영향을 미치는 온도상승률화 최대 흡착온도에서의 차이에 의한 것으로 추측된다. 그 다음으로 재현성이 우수한 것은 산성염료를 사용한 나일론의 염색이다. 이 경우 가장 중요한 요인은 pH이다. 6번째와 7번째는 반응성염료를 사용한 면의 염색이다. 반응성염료의 경우 염료와 섬유간의 반응성에 영향을 미치는 몇 가지 중요한 요인은 염색개시 온

도, pH와 이에 따른 열역학적 변화, 온도와 이에 따른 열역학적 변화, 전해질의 양 등이다. 염색의 재현성을 높이기 위해서는 이런 모든 요인을 현재보다 더욱 정확하게 제어해야 한다. 재현성이 가장 나쁜 것은 배트염료의 염색에서 나타난다. 이 경우 환원, 흡착, 산화 및 섬유 내부에서 염료의 이동과정에 나타나는 문제에 원인이 있을 것으로 추측된다.

따라서 염색의 재현성이 여러 가지 요인에 영향을 받는 결과의 연속체로서 표현된다는 것이 명백해졌으며 이런 사실이 <그림 3>에 요약되어 있다.



<그림 3> 염색재현성의 연속체

한가지 염료와 제한된 실험회수로 이루어진 별도의 실험을 통하여 염색기술자가 실험실 염색에서 재현성에 미치는 영향을 조사하였다. 5명의 실험실 염색자가 3가지 반응성염료가 혼합된 동일한 저장액으로 각각 6일 동안 서로 다른 날에 염색을 하였다. 물론 각각의 염색기술자에 의한 단지 6번의 반복염색을 근거로 한 결과에는 신뢰성에 한계가 있다. 각 염색에 대하여 4번에 걸쳐 측정된 반사율의 평균치를 근거로 한 결과가 <표 3>에 열거되어 있으며, 약간의 변동은 있으나 깜짝 놀랄 만한 큰 변동은 전혀 없음을 보여주

고 있다.

<표 3> 3종류의 염료가 조합된 반응성염료의 재현성

- 염색조건 : 5명의 염색기술자가 6일 동안 각기 다른 날에 동일한 저장 염액을 사용하여 모두 동일한 방법에 의하여 염색을 하였다.
- 염액농도의 표시 : K/S
- 색차의 표시단위 : CMC(2 : 1)

染色技術者	濃度の變動係數	色差の變動係數
1	2.75	0.28
2	3.65	0.20
3	4.75	0.32
4	3.83	0.24
5	2.44	0.22
平均	3.79	0.28
範圍	92.9~107.3	0.17~1.21
範圍の平均值	100.0	0.54

두 사람의 염색기술자는 평균 변동치보다 상당히 좋은 결과를 나타낸 반면 한 사람은 꽤 나쁜 결과를 나타내었다.

이 경우에는서 추가적인 교육훈련이 필요함을 보여주고 있다. 이 사람의 결과를 뺀 나머지 CV평균치는 <표 2>에서 나타난 면에 대한 반응성염료의 값과 거의 비슷하다.

3. 재현성 개선의 가능성

분산염료와 염기성염료의 경우를 제외한 대부분 염료의 재현성은 만족스러운 수준이 못된다. 그러면 이들 염료의 재현성을 개선시키기 위해서는 어떻게 해야 하는가?

고려할 수 있는 한가지 가능성은 오늘날 많이 보급되고 있는 실험실용 자

동 염액조제 장치이다. 그 중 한 종류의 장치를 사용하여 실시한 실험결과에 의하면 염액조제 단계에서의 CV값은 약 0.5%인 것으로 나타났다(조제된 염액을 분광분석법으로 분석하였음). 세심하게 제어된 실험실 염색<표 2>의 전체적인 변동치 결과를 근거로 할 경우, 수작업에 의한 염액조제방법에서의 변동치가 자동 염액조제방법에 의한 변동치에 비해 정확성이 매우 나쁘지는 않으나 분산염료를 사용한 폴리에스터 염색에서와 같은 완벽한 염색에서의 전체적인 CV수준인 1.2%까지 도달하는 것은 불가능하다는 것을 발견하였다. 자동 염액조제장치를 사용하여 <표 2>에 발표되어 있는 염색의 조건과 동일한 조건으로 염색할 경우라도 재현성은 거의 증가하지 않는 것으로 나타났다. 실제로 재현성을 증가시킬 수 있는 방법은 산성염료를 사용하는 경우 pH의 조정, 반응성염료를 사용하는 경우에는 온도, 액비, 알칼리 및 전해질 함량과 같이 염색공정의 또 다른 측면에서 찾아야 한다.

자동 염액조제장치의 가치는 작업원의 피로와 부주의로 인해 발생할지 모르는 실수를 예방하는데 있다. 그러나 자동 염액조제장치를 사용하는 것 자체가 염색의 재현성을 극적으로 높일 수 있는 확실한 방법은 아닌데, 그 이유는 자동 염액조제장치가 기계적인 제어, 파이프 내부에서 분산염료의 침전(일부 모델의 경우에 한함), 파이프 내부의 청결문제, 엉뚱한 염료를 사용한 염액조제나 비커에 잘못된 시료를 넣을 수 있는 가능성, 시료 크기의 제한성 등과 같은 문제점들을 자체적으로 내포할 가능성이 있기 때문이다.

4. 실험실과 현장염색에서의 재현성

현장염색에서의 염색조건은 실험실 염색과는 많은 측면에서 차이가 있다. 이러한 차이점 중 일부가 <표 4>에 열거되어 있다.

<표 4> 실험실 염색과 현장염색의 재현성

現場染色의 유리한 점
・染料와 藥劑를 단지 重量으로만 秤量한다.
・使用量이 많기 때문에 실수에 의한 重量 損失率이 적다.
・마이크로프로세서, 秤量裝置 등을 사용하여 秤量作業을 制御하기가 용이하다
現場染色의 불리한 점
・標準染料와의 濃度差異를 고려해야 한다.
・被染物의 로트차이가 로트별로 매우 클 수 있다.
・染色用水의 品質上의 變動이 클 수 있다.
・染液의 容量이 불확실할 수 있다.
連續染色의 경우
・모든 重要 管理項目의 管理가 어려우며, 費用이 많이 든다.

많은 염색업자들이 매우 중요하다고 인식하는 것 중의 하나는 실험실에서 사용되는 표준염료와 현장에서 실제로 사용되는 로트염료 사이에 농도와 색상의 차이가 있다는 것이다. 그 중요성을 부정할 수는 없지만 그것만으로 현장염색에서의 재현성 문제를 모두 해결할 수 없다. 이 사실은 염료농도의 차이가 염색된 시료의 색상차에 대해 어떤 영향을 미치는가에 대한 시험결과로 명백히 밝혀졌다. 이 실험의 염료조합에서는 한 두 종류 염료의 농도를 변화시켜 가면서 컴퓨터 컬러 매칭에서 사용한 표준화데이터로부터 반사율 곡선을 합성하고 색차를 계산하였다. 색차의 단위는 CMC(2:1)을 사용하였다. 약 0.25정도의 색차는 허용 가능한 컬러 매칭 수준의 한계치를 나타낸다. <표 5>는 3가지 염료를 조합한 3종류 염료에 대해 각 염료성분의 농도를 변화시켰을 때의 색차를 보여주고 있다. 조합예 1은 채도가 낮은 비교적 어두운 색상인 3종류의 염료이다. 만약 농도 변동치를 2%로 유지한다면 노랑색 성분과 파랑색 성분이 반대방향으로 변경되거나 3가지 염료성분이 동시에 변동

되지 않는 한 색차는 허용한계치 이하로 유지한다.

<표 5> 염액농도의 변동치가 전체 색차에 미치는 영향

實驗	染液濃度の變動値	全 體 色 差		
		染料調合 (I)	染料調合 (II)	染料調合 (III)
1A	YE+2%	0.10	0.26	0.26
B	YE+4%	0.20	0.51	0.51
2A	RE+2%	0.21	0.41	0.37
B	RE+4%	0.42	0.81	0.76
3A	BL+2%	0.21	0.34	0.27
B	BL+4%	0.44	0.68	0.51
4	YE/RE+2%	0.22	0.34	0.32
5	YE/BL+2%	0.16	0.40	0.37
6	YE+2%, BL-2%	0.32	0.47	0.43
7	YE-2%, BL, RE+2%	0.30	0.56	0.52
8	RE+4%, YE, BL-4%	0.72	1.64	1.07

YE : Yellow Dye, RE : Red Dye, BL : Blue Dye.

염료 조합 : I 0.50% C.I. Disperse Orange 66

0.25% C.I. Disperse Violet 40

0.50% C.I. Disperse Blue 81

II 0.10% C.I. Basic Yellow 11 200%

0.10% C.I. Basic Red 46 180%

0.10% C.I. Basic Blue 3 200%

III 0.25% C.I. Basic Yellow 11 200%

0.25% C.I. Basic Red 46 180%

0.25% C.I. Basic Bue 3 200%

채도가 높은 밝은 색상의 염료(형광염료는 제외됨)를 사용하면 즉시 허용한계치를 넘게 된다. 이 사실은 황갈색, 갈색, 회색과 같은 색상을 컬러 매칭할 때는 밝은 색상의 염료를 사용하는 것보다 어두운 색상의 염료를 사용하는 것이 훨씬 유리하다는 것을 의미한다. 염료조합예 3의 결과는 최종적인

색차 역시 염색농도의 함수임을 보여주고 있다.

이 계산결과로부터 밝은 색상의 염료를 사용할 경우 그것이 비록 $\pm 1\%$ 의 수준으로 표준화되어 있으며 3가지 염료성분의 농도가 모두 표준치로부터 1%이내에서 변동하더라도 이중 2개가 반대방향으로 변동하게 되면 그 결과 전체색차는 허용한계치를 벗어나게 됨을 예측할 수 있다.

$\pm 2\%$ 수준에서 염료를 표준화시키는 것이 염색업자의 요구수준과 염료제조업자의 판매 가격문제 사이의 최종적인 절충안이라는 것을 우리는 아직까지 믿어왔다. 주어진 염색을 수행하기 위해 필요로 하는 염료의 양을 계산할 때 염색업자는 염료제조업체에서 측정한 염료의 농도편차에 관한 데이터를 고려하는 것이 중요하다. 이를 위해서는 효과적인 데이터 처리기법이 필요하며 오늘날에는 이런 기법이 보편화되어 있다. 또한 염료제조업자가 제공하는 염료농도의 데이터에 신뢰성이 있어야 한다는 점이 가장 중요하다.

따라서 실험실 염색에서의 재현성 문제를 처음부터 다시 검토해 보기로 하자. 이미 살펴본 바와 같이 염액조제과정에서 발생하는 오차의 수준은 비교적 적은 반면 염료/섬유의 종류, 기타 염색공정요인 등에 의해 영향을 받는 요인이 좀 더 큰 중요성을 가질 수 있다. 염료의 표준화에 대한 문제 때문에 우리는 표준염료와 로트염료를 병행하여 사용하였으므로 이들 두 염료는 다른 요인에 의한 영향을 동시에 받았으며 따라서 한 종류의 염색에서의 내부적인 오차는 고려하지 않아도 된다(현재의 실험조건하에서는 실험실염색만을 한 다음 이것을 컴퓨터에 저장되어 있는 표준데이터와 비교하는 것은 아직 불가능하다). 그럼에도 불구하고, 우리들의 실험결과에 대해 통계학적인 수준에서만 신뢰성을 보장할 수 있음을 발견하였다. 하나의 염료로트에 대한 농도데이터는 표준염료와 로트염료를 각각 3번씩 염색하고 염색에 대해 최소한 4번 반복하여 반사율을 측정한 결과를 근거로 한 것이다. 이런 데이터는 염료의 표준화작업이 진행됨에 따라 투과율 데이터와 반복되는 측정작업으로 보완될 것이다.

이런 모든 것을 토대로 하여 볼 때, 우리는 염색업자가 현장에서 필요로 하는 염료의 양을 조절하는데 사용할 수 있는 정확한 농도 및 색상데이터를 제공받을 수 있을 것으로 확신하고 있다.

5. 결 론

염색의 재현성은 당연히 많은 요인들 특히 염료의 부속과 섬유의 종류에 의해 영향을 받는다. 자동염액조제장치가 숙련된 염색기술자에 비해 그 정확성이 눈에 띄는 정도로 매우 높지는 않다는 사실이 예비실험의 결과로 밝혀졌다.

따라서 실험실 염색에서 실제적인 재현성의 향상은 이런 장치만을 사용하는 것으로 기대 할 수 없다. 최소한 어떤 염료/섬유의 조합으로 염색하고자 할 때에는 다른 중요한 요인들을 제어함으로써 재현성을 증가시킬 수 있는 여지가 분명히 있다. 실험실 염색에서 한번의 염색으로 원하는 색상을 맞추기 위해서는 염색설비제조업자, 염료제조업자 및 염색업자들에 의한 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.