

〈研究論文(學術)〉

폴리비닐알코올 호제를 이용한 실크직물의 Sputtering

최재우 · ¹구강* · 손홍락* · 류원석*

상주대학교 섬유공학과, *영남대학교 섬유패션학부
(2000년 10월 9일 접수)

Sputtering of Silk Fabric Using Poly(vinyl alcohol) Binder

Jae Woo Choi, ¹Kang Koo*, Hong Rak Son*, and Won Seok Lyoo*

Department of Textile Engineering, Sangju National University, Sangju, Korea

**School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea*

(Received October 9, 2000)

Abstract—Silk fabric was sputter-treated with Au, Cu, SUS, and Ti using poly(vinyl alcohol) (PVA) as a binder, and its changes in color, antielectrostatic property, airpermeability, and rubbing fastness were investigated. Sputter-treated silk fabric had a natural color of metal target, which was deepened by treatment of PVA solution. The rubbing fastness of thin metal layer formed by sputtering was improved by PVA treatment. Au had highest rubbing fastness among the metal targets. In addition, PVA treatment posterior to sputtering resulted in higher rubbing fastness than the other treatment method. However, a reverse trend was found in antielectrostatic property. Air permeability of the sputter-treated silk fabric was improved by PVA treatment, which was highest when sputtering was conducted prior to PVA treatment.

1. 서 론

현대의 인간생활은 감성과 개성, 그리고 쾌적한 환경을 중요시하는 시대로 변화되어 실용성을 중시하는 시대에서 기능성, 안정성, 착용성 등의 소비자의 욕구가 점점 강하게 일어나고 있다. 최근 여러 가지 새로운 섬유소재가 개발되고 있지만 예나 지금이나 가장 큰 매력을 지닌 것은 실크이다. 실크는 예로부터 우아한 광택, 부드러운 촉감, 탄력이 좋은 드레이프성 등의 특성이 있어 의류나 고급 악세서리 상품으로 쓰여 왔다. 나일론, 폴리에스테르 및 아크릴섬유 등 많은 합성섬유가 실크 크섬유를 대체하기 위해 개발되었지만 아직까지

실크를 대체하지 못하는 것은 합성섬유가 모방할 수 없는 특징이 실크에 있기 때문이다. 또한 생체 적합성, 환경 친화성의 측면에서 선진국에서는 다시 천연소재로 돌아가는 움직임이 활발하게 일어나고 있어 오랜 인류의 역사에서 의류소재로서만 이용되던 실크는 최근에는 과학기술의 발달로 의류뿐만 아니라 식품, 화장품, 의료 등의 첨단소재로의 응용이 추진되고 있다.

실크는 부드러운 분위기, 아름다운 드레이프성, 기품있는 광택, 견섬유 특유의 소리인 견명, 상쾌한 착용감 등 많은 장점을 가지고 있는 반면, 일광에 황변되기 쉽고, 주름이 생기기 쉬우며, 마찰에 대해 약하며, 세탁하면 변색되기도 하며 색이 바래기 쉽다는 등 여러 가지 결점을 지니고 있다. 따라서 현재까지 이를 개선하기 위한 실크의 가공법은 무수히 시도되어 왔으나, 아직 실크의 특징을

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2538 ; Fax : +82-53-811-2735 ; e-mail : dasomheain@hanmail.net

손상시키지 않고 결점 개선에 성공한 가공방법은 거의 없었다고 할 수 있다. 그것은 우선 실크가 관능 및 품위의 측면 뿐만 아니라 기능적인 측면에 있어서도 많은 우수한 특징을 지니고 있는 섬유이기 때문에 화학가공을 실시하면 오히려 실크 본래의 특징을 손상하여 “실크다움”을 잃어버리기 때문이며, 또한 적어도 18종의 아미노산으로 이루어진 천연 소재라는 것도 그 해결이 쉽지 않은 측면이다.

Sputtering 현상은 1852년 Grove가 방전실험을 하는 도중에 처음으로 발견하였는데 유리관 내에서 직류 방전가스 중에서 가속된 양이온이 음전극에 충돌하고 그 원자가 방출되어 유리관 벽에 응축하여 일어나는 현상이다^{1,2)}. Sputtering은 타겟 표면에 아르곤 이온이 충돌하여 아르곤 이온과 운동량을 교환한 원자가 기판 위에 부착됨으로써 타겟재료의 순도와 형성된 막의 순도를 거의 일정하게 조절할 수 있고, $10^{-2} \sim 10^{-3}$ torr 정도로 기체압이 높더라도 정밀한 막을 형성시킬 수 있다³⁾. Sputtering 법을 이용하여 금속을 실크직물에 코팅하면 직물의 태, 자외선 차단성 및 통기성 등을 전혀 변화시키지 않고 빛의 흡수, 반사 및 투과작용의 조절에 의한 보온성의 향상을 기대할 수 있으며 색채를 전혀 사용하지 않고 직물에 발색성을 부여함과 동시에 대전성 향상, 정전기성에 의한 오염 억제 및 금속에 의한 항균성 등의 다양한 기능성을 부여할 수 있다.

폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol) (PVA))은 우수한 선형성과 결정성을 가질 뿐만 아니라 입체구조의 간략함과 규칙성 및 유기고분자로는 유일하게 pH 13.5 이상의 강한 알칼리 조건에서도 거의 손상되지 않는 우수한 내알칼리성을 가지고 있다^{4~9)}. 또한 PVA 분자쇄에 존재하는 풍부한 히드록시기의 존재로 인해 각종 고분자 및 금속에 대해 우수한 접착력을 가지므로 호제, 바인더 및 접착제로서 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 실크 직물의 고기능화를 목적으로 sputtering을 이용하여 실크 직물에 여러 금속 중에서도 인체에 해가 없는 금을 이용하여 실크직물의 표면에 원자 또는 분자 두께로 박막을 형성 시킴으로써 다양한 기능성을 보유하는 직물을 개발함에 있어서 coating된 박막의 내구성을 향상시키기 위하여 PVA를 바인더로 사용하였으며, 이의 처리 조건에 따른 직물의 색상 변화, 마찰 견뢰도, 전자 차폐 효과 및 공기 투과성 등을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

실험에 사용된 실크 직물의 사양은 Table 1과 같으며, 경·위사 모두 무연사를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of silk fabric used

Fabric Construction	Denier		Fabric density (threads/inch)	
	Warp	Weft	Warp	Weft
Silk Plain	85	175	86	65

2.2 Sputtering

Sputtering 장치로서 DC-magnetron type의 sputter를 사용하였다. 먼저 회전펌프로서 $8 \sim 9 \times 10^{-3}$ torr의 진공을 걸고 확산펌프로서 진공도 $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ torr로 유지시켜 주면서 기체 투입구를 통해 아르곤 기체를 투입하였다. 또한, sputter 처리 시 기판에 부딪히는 sputtering 된 원자나 이온들로 인한 타겟 표면의 온도상승을 방지하기 위해 냉각수를 이용하였다. Table 2 및 3에 각각 장치의 사양과 sputter 처리조건을 나타내었다.

2.3 수지처리 및 전처리

직물표면에 형성시킨 금속박막의 내구성을 향상

Table 2. Specification of sputter equipment

Type of reactor	Cylindrical	
Target	Size	140mm(1 EA)
	Class	Au, Cu, Ti, SUS
Vacuum pump	Capacity	Rotary pump I: 160 l/min
		Rotary pump II: 160 l/min
		Diffusion pump I: 200 l/min
		Diffusion pump II: 200 l/min
Vacuum gauge	Pirani gauge	$1 \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr
	Penning gauge	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr
Method of coating	DC, Magnetron	
Power supply	Voltage	0-3000 kV
	Ion current	0-3000 mA

Table 3. Treatment conditions for sputtering

Parameter	Conditions
Nature of sputtering gas	Argon gas
Reactor pressure	3×10^{-3} Torr
Ion current	160~200W
Target	Au, Cu, Ti, SUS
Distance between electrodes	6cm
Treatment time	3~6min

시키기 위해서 여러 가지의 수치 중에서 수용성이며 섬유와 금속간에 밀착성이 가장 우수한 PVA를 사용하였다. 수평균 중합도가 2,500인 PVA 1% 수용액에 시료를 30분간 침지한 후 PDC 가공법에 따라 처리를 하였다. 패딩은 2kgf/cm^2 의 압력으로 행하였으며, 공기중에서 자연건조한 후, Auto-mini Coating 시험기(DAELIM Engineering, Korea)를 이용하여 120°C 에서 2분간 curing하였다.

2.4 측색 및 색채학적 변화

Sputtering 처리한 직물의 색채변화를 조사하기 위해 Macbeth Color Eye 3100(America)을 D65 광원, 10도 시야의 조건으로 측색하였다. 또한 인간이 색을 보고 느끼는 감각을 수치화하기 위하여 사용되어지는 CIELAB 표색계의 측정법에 따라 a^* , b^* 를 식 (1) 및 (2)에 의해 구하였다. 이 표색계는 모든 분야에서 폭넓게 물체의 색을 측정하기 위해 사용되는데 1976년 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage)에서 규정한 표색계로서 a^* 와 b^* 는 색도를 나타낸다. 이 색도도에서 $+a^*$ 는 붉은색 방향, $-a^*$ 는 초록색 방향, $+b^*$ 는 노란색 방향, $-b^*$ 는 푸른색 방향을 나타낸다.

$$a^* = 500 [(X/ X_0)^{1/3} - (Y/ Y_0)^{1/3}] \quad (1)$$

$$b^* = 200 [(Y/ Y_0)^{1/3} - (Z/ Z_0)^{1/3}] \quad (2)$$

단, X/ X_0 , Y/ Y_0 , $Z/ Z_0 > 0.01$,

X, Y, Z : Tristimulus values of sample,

X_0, Y_0, Z_0 : Tristimulus values of illumination light-source($Y_0 = 1$)

Computer Color Matching을 이용하여 시료의

반사율을 측정한 후 아래의 Kubelka-Munk 식에 따라 겔보기 농도(K/S)를 산출하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

단, K = The coefficient of absorption of the dye at λ_{\max}

S = The coefficient of scattering at λ_{\max}

R = The reflectance at λ_{\max}

2.5 마찰 견뢰도

처리조건에 따른 시료의 마찰견뢰도를 알아보기 위해 마찰 견뢰도 시험기(HANWON, Korea)를 사용하여 KS K 0650에 따라 측정하였다.

2.6 대전압

전자차폐 효과를 검토하기 위해서 시료의 대전압을 Static Honestmeter 3100(Shishido Electrostatic)을 이용하여 KS K 0555에 따라 측정하였다. 전극과 시료간의 거리는 20mm로 유지하였고 인가전압은 10kV 이었다.

2.7 공기 투과성

처리조건에 따른 직물의 공기투과도 변화를 조사하기 위해 Air Permeability Tester FX 3300 (TEXTTEST, Co., Ltd. England)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 sputtering 전후에 PVA 수용액을 실크 직물에 처리하였는데 Table 4에서 보인 바와 같이 그 처리 방법을 다양하게 하여 그에 의한 직물의 성질 변화를 살펴보았다. 처리방법 A는 실크 직물에 sputtering 처리만 한 것이고, B는 실크 직물에 sputtering 후 1% PVA 수용액에 침지하여 PDC 가공법에 따라 처리한 것이다. C는 1% PVA 수용액에 침지한 실크 직물에 sputtering 처리한 것이고, D는 1% PVA 수용액에 침지한 실크 직물에 sputtering 처리 후 다시 1% PVA 수용액에 침지한 다음 PDC 가공법에 따라 처리한 것이다.

Fig. 1은 여러가지의 금속을 사용하여 sputtering 처리한 시료의 색상의 변화를 CIELAB의 a^* , b^* 색도도에 의해 나타낸 것이다. 미처리 시료는 미약한 노란색 방향의 색을 띠고 있으나,

sputtering함에 따라 금속 타겟의 고유 색상과 광택을 가지게 됨을 알 수 있다. 이러한 색상의 변화는 시각적으로 충분히 확인이 가능해 sputtering에 의한 착색 효과는 실크 직물의 경우 매우 우수함을 확인하였다.

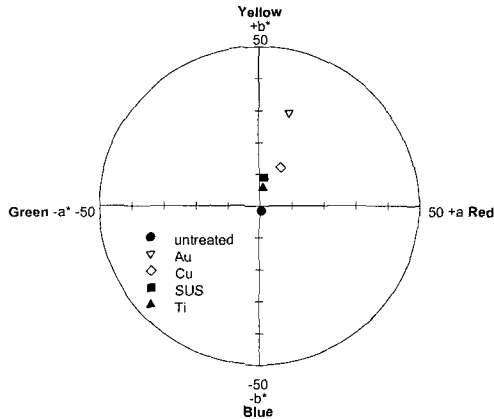


Fig. 1. Color coordinations of silk fabrics sputter-coated with various metals.

PVA 수지 처리방법 및 금속 타겟의 종류에 따른 겉보기 농도 (K/S)값의 변화를 Fig. 2~5에서 나타내었다. 금속 타겟의 종류에 따라서는 Cu가 가장 높은 K/S값을 보이고 있으며 Au, SUS, 및 Ti은 유사한 값을 나타내고 있다. 처리방법에 따른 경향은 금속 타겟에 따라 약간씩의 차이는 있으나 전반적으로 PVA를 처리했을 때 K/S값이 다소 증가하는 경향을 보이고 있으며 그 효과는 Cu의 경우가 가장 두드러짐을 알 수 있다. 이것은 PVA 수지를 바인더로 사용할 경우, 동일시간 sputtering 처리만으로 박막을 형성했을 경우에 비하여 금속의 고착효율이 크다는 것을 의미한다. 따라서 sputtering 처리에 의하여 실크 직물에 색상을 부여함에 있어서 PVA 수지를 바인더로 사용하면 그 심도를 다소 높일 수 있는 효과를 얻을 수 있다고 보여진다.

Table 4. Treatment methods of silk fabric

Code	Treatment methods
A	sputtering
B	sputtering → PVA resin
C	PVA resin → sputtering
D	PVA resin → sputtering → PVA resin

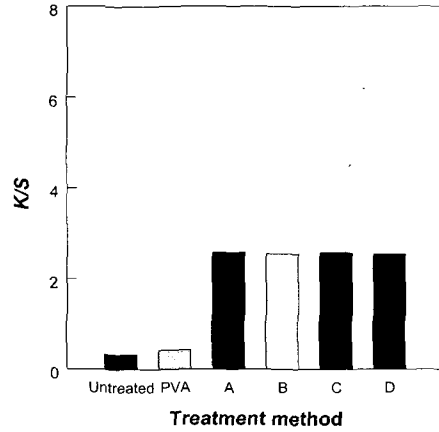


Fig. 2. (K/S)s of silk fabrics sputter-coated with Au by different methods.

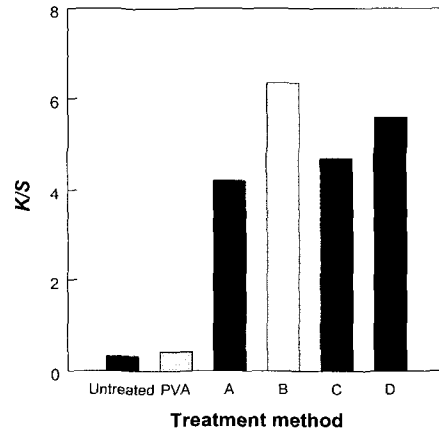


Fig. 3. (K/S)s of silk fabrics sputter-coated with Cu by different methods.

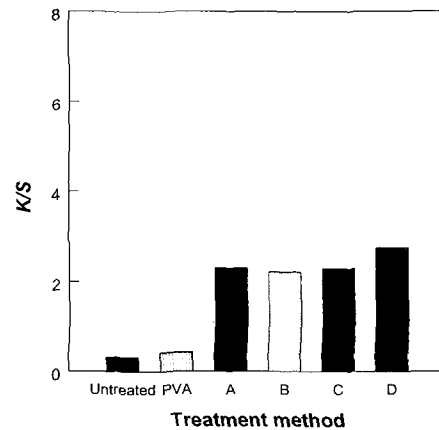


Fig. 4. (K/S)s of silk fabrics sputter-coated with SUS by different methods.

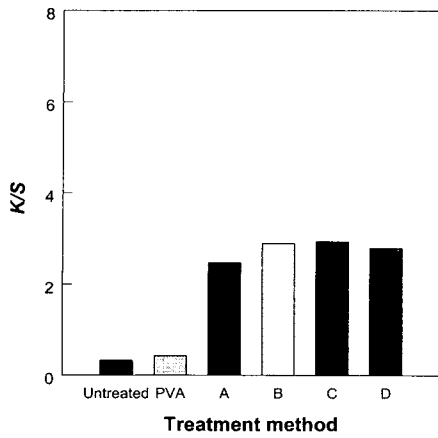


Fig. 5. (K/S)s of silk fabrics sputter-coated with Ti by different methods.

처리조건에 따른 시료의 마찰 견뢰도 측정 결과를 Table 5에 나타내었다. 마찰 견뢰도는 건식과 습식으로 시험을 하며, 그 시험결과를 1~5등급으로 나타내고, 등급의 숫자가 증가할수록 마찰에 대한 내구성이 증가한다. 이 결과에 의하면 마찰 견뢰도는 Au의 경우 건습식에 관계없이 유사한 경향을 얻었으며, sputtering 후 수지 처리한 결과와 순서를 반대로 시험한 결과 및 sputtering 전후에 수지 처리한 결과가 3~4등급으로 높은 견뢰도를 나타내는데 비해, sputtering 처리만 실행한 결과는 낮은 견뢰도를 나타내고 있다. SUS, Cu, 및 Ti의 경우는 sputtering 처리만 실행한 결과와 수지 처리 후 sputtering 처리한 결과에 비해 sputtering 후 수지 처리한 결과와 sputtering 전후에 수지 처리한 결과가 높은 마찰 견뢰도를 보여주며, 건습식방법에 관계없이 유사한 경향을 보여주고 있다. 또한, Au가 SUS, Cu, Ti 보다 건습식 마찰 견뢰도가 우수하다고 판명되었으며, Au는 시험 순서에 관계없이 PVA 수지 처리시 마찰 견뢰도가 높은 경향을 나타내고, SUS, Cu, Ti는 B, D 방법이 우수하였다.

이러한 마찰 견뢰도의 등급의 차이는 금속박막이 형성된 실크 직물의 변색이나 퇴색보다는 금속박막의 탈리에 의한 결과이다. PVA가 금속과 실크 사이의 고착성을 증진시킬 수 있는 이유는 PVA가 금속과 silk 모두에게 우수한 접착성을 가지고 있기 때문이다. Sputtering은 금속 원자가 표면에 물리적으로 증착되어 층을 형성하므로 금속과 박막이 형성되는 물질 사이에 특별한 친화성이나 인력이 존재하지 않으면 외력에 의한 박막의 탈리가 불가피하게 일어날 수 있다. 따라서 양쪽에 우수한 접착성을 가지고 있는 PVA를 바인더로 사용할 경우 금속박막의 내구성을 효과적으로 증진시킬 수 있다.

또한 금속의 종류에 따라서 PVA와의 접착성이 달라지기 때문에 금속박막의 마찰 견뢰도에 있어서 차이를 보일 수 있다. Au는 제품화가 가능하지만, SUS, Cu, Ti는 제품화를 시켰을 때 다소 문제가 일어날 수 있기 때문에 마찰 견뢰도의 향상이 요구된다. 전체적인 결과로 볼 때, 금속박막의 내구성 향상을 위해서는 PVA를 sputtering 전후에 처리해 주는 것이 가장 바람직하다고 볼 수 있다.

Table 6은 전자차폐 효과를 고찰하기 위해 처리방법을 달리한 각각의 시료에 따른 대전압을 나타낸 것이다. A와 C의 방법으로 처리한 시료는 B 및 D의 방법으로 처리한 시료에 비하여 탁월한 대전방지 효과를 보이고 있다. C의 방법으로 처리한 시료가 낮은 대전압을 보이는 것으로 보아 금속이 표면에 존재할수록 대전방지 효과가 상승하고 PVA가 존재할수록 감소하는 것으로 보이며 PVA로 먼저 처리한 후 sputtering을 할 경우 PVA가 금속박막층에 의해 덮여지므로 대전압이 PVA 처리를 하지 않은 시료와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 생각된다.

Table 7은 공기 투과도 실험결과로서 sputtering 처리만 한 시료는 원 시료에 비해 낮은 투과도를 나타내었으나 sputtering 처리 후 1% PVA 수용액 처리한 시료는 원 시료에 비해 그 값

Table 5. Rubbing fastnesses of silk fabrics sputter-coated with various metals by different methods

Treatment method	Au		SUS		Cu		Ti	
	dry	wet	dry	wet	dry	wet	dry	wet
A	2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	2	2
B	3~4	3	2~3	2~3	2	2	2	2~3
C	4	4	1~2	2	1~2	1~2	1~2	2
D	4	4	2	2~3	2~3	2~3	2	3

Table 6. Static voltages of silk fabrics sputter-coated with various metals by different methods

Treatment method	Au	SUS	Cu	Ti
A	1.004	1.193	1.514	1.649
B	3.197	2.121	7.236	3.123
C	0.815	1.482	2.884	1.153
D	7.671	26.67	6.173	3.786

이 상당히 증가 한 것을 알 수 있다. PVA 수용액 처리를 먼저 하였을 경우는 투과도의 증가에 별다른 기여를 하지 못함을 알 수 있다. Sputtering 전후에 PVA 수용액 처리를 하였을 경우에 가장 좋은 효과를 나타내었다.

적으로 sputtering한 시료가 보다 탁월한 결과를 나타내었다. PVA 수용액 처리를 먼저 하였을 경우는 투과도의 증가에 별다른 기여를 하지 못하였으나 sputtering 전후에 PVA 수용액 처리를 하였을 경우에 좋은 효과를 나타내었다.

Table 7. Air permeabilities of silk fabrics sputter-coated with various metals by different methods

Code	Air permeability (cm ³ /cm ² /s)
Original sample	130.0
A	68.5
B	169.0
C	105.0
D	166.0

4. 결 론

Sputter 코팅과 PVA 수지 처리에 의해 실크직물에 금속박막을 부여함으로써 금속고유의 광택 및 색상이 착색되었으며, sputtering 처리에 의하여 실크 직물에 색상을 부여함에 있어서 PVA 수지를 binder로 사용하면 그 심도를 다소 높일 수 있는 효과를 얻을 수 있었다. 마찰 내구성은 PVA 수지 처리를 했을 경우 향상되었고 최종 공정으로 PVA 수지 처리 시 상대적으로 우수한 효과를 얻을 수 있었다. Sputtering에 의해 직물 표면에 형성된 금속박막으로 인하여 직물의 대전방지 효과를 얻을 수 있었으며, PVA 수지 처리 후에 최종

감사의 글

본 연구는 영남대학교 지역협력 연구센터 연구비지원에 의한 결과로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 毛利寛大, 南 忠南, 成宮義和, “高機能コーティングの實際技術”, 第4章, シーエムシ, (1984).
2. 和佐清孝, 早川 茂, “スパッタ技術”, 共立出版株式会社(1988).
3. 日本高分子學會 高分子表面研究會, “高分子表面技術”, 日刊工業新聞社, p.196~214(1983).
4. M. Scoponi and C. Ghiglione, *Ang. Makromol. Chem.*, **252**, 237(1997).
5. M. Kunugi, H. Kin, and T. Handa, *US Pat.* 5,192,636(1993).
6. C. O. Dasenbrock, T. H. Ridgway, C. J. Seliskar, and W. R. Heinman, *Electro. Acta*, **43**, 3479(1998).
7. S. Aoki, *Japan Pat.* 63,050,517(1988).
8. Y. Akamatsu, *Japan Pat.* 8,214,791(1996).
9. A. M. Gajria, V. Dave, R. A. Goss, and S. P. Mccarthy, *Polymer*, **37**, 437(1996).