

<研究論文(學術)>

Sputter etching에 의한 각종 섬유의 대전방지에 관한 연구

김용해 · 구본식 · 조연정* · 구강* · 손태원*

섬유기능대학, *영남대학교 공과대학 섬유학부
(1997년 8월 26일 접수)

A Study of Anti-Static Property of Several Fibers Treated with Sputter Etching

Yong Hae Kim, Bon Sik Koo, Yeun Chung Cho*, Kang Koo*, Tae Won Son*

Textile Polytechnic College, Taegu, Korea

**School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, 712-749 Korea*

(Received August 26, 1997)

Abstract—In order to improve the anti-static property of several hydrophobic fibers by sputter etching, polyester, polypropylene and poly(*p*-phenylene sulfide) have been etched by sputtering in the presence of argon gas and the resulting anti-static property investigated by half time decay, the time of water permeation, weight loss rate and scanning electron microscope(SEM). The temporary change and durability of anti-static property of samples treated with sputter etching were evaluated. The results were as follows ; 1) Half time decay of samples treated with sputter etching were decreased about 18~38%. According to increasing sputter etching time, half time decay is decreased. 2) The wettability and weight loss rate of treated samples were increased remarkably. According to the SEM photographs, many microcraters on the substrate surface by the sputter etching were observed. 3) Although the washing treatment and the time elapsed after treatment are allowed longer, the variation of half time decay hardly can find.

1. 서 론

환경문제가 범세계적으로 대두되고 있는 현시점에서, 방전에 의한 처리는 水系를 이용할 경우에 발생하는 energy 소비나 폐수 문제들을 해결할 수 있는 가장 적합한 가공기술이라 할 수 있으며, 또한 내부구조는 변화시키지 않고 표면만 개질함으로써 기질 고유의 특성을 유지시켜주는 표면 특이적이고, 비파괴적인 처리공정이라 할 수 있다.

이 중 sputter etching은 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ Torr 정도의

진공하에서 방전에 의해 전리된 아르곤 이온에 의해 음극에 위치한 기질 표면이 물리적으로 etching되는 것을 말하며, back ground의 진공도를 10^{-5} Torr 정도로 유지하면서 sputter etching하기 위해서는 아르곤 가스를 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Torr가 되도록 주입한 상태에서, target(cathode)와 anode 사이의 전위차를 200~1000eV 사이가 되도록 조절하면, 아르곤 가스는 두 전극간에서 아르곤 양이온이 되고 target의 표면 음전위에 이끌려, target 표면의 자장을 수직으로 나누게 된다. 이 때에 아르곤 양이온은 두

전극사이의 전위차에 의해서 200~1000 eV(electron volt)의 매우 높은 energy를 갖게 되며, 전기적으로 중성인 아르곤 원자가 target에 충돌하기 때문에, target 측에 처리하고자 하는 물질을 두면 그 기질 표면이 물리적으로 etching된다¹⁻⁹⁾.

이러한 sputter etching에 의해서 기질 표면에 요철이 형성됨으로써 양모, 나일론 등의 농색효과가 나타남은 이미 확인된 바 있다¹⁰⁾.

현재 방전을 이용해서 가공하고 있는 섬유는 합성섬유, 무기섬유, carbon 섬유 등으로 한정되어 있는데, 이것은 천연섬유의 경우 그 구조내에 많은 친수기를 갖고 있고, 그 친수기에 수소결합하고 있는 수분이 진공작업시 큰 장애를 주기 때문이다. 방전을 이용한 가공에서 가장 적절한 소재인 합성섬유는 우수한 물리적·화학적 특성을 바탕으로 광범위하게 사용되고 있으나, 표면이 매끄러우면서 굴절률이 높고, 또 분산염료로 염색하기 때문에 농색을 나타내기 어려운 결점¹¹⁻¹³⁾을 가지고 있어 이러한 결점을 해결하기 위한 연구¹⁴⁻¹⁹⁾가 다양하게 이루어져 왔다.

염색성 이외에 가장 큰 문제점은, 합성섬유의 일반적인 결점인 흡습성 결여로 인한 정전기 발생이라 할 수 있다. 섬유제조공정에서 발생하는 정전기 방해를 작게 하기 위해서는 섬유표면에 평활성이 뛰어난 유제를 처리하고 섬유의 마찰저항을 감소시킴으로써 정전기 발생 자체를 억제하는 방법이 있고, 또다른 방법은 우수한 도전성을 섬유표면에 부여하여 발생한 정전기를 신속하게 제거하는 방법으로, 섬유표면을 대전방지제로 처리하는 방법과, 합성섬유의 중합공정시, 대전방지제 성분을 공중합시키는 방법, 중합 후 방사 전에 미리 polymer 중에 대전방지제를 첨가 혼합시키는 방법²⁰⁻²²⁾ 등이 있다. 또 섬유 제품의 착용 및 사용할 때 발생하는 문제에 대해서는 수지가공법, 저분자물의 흡착, graft 중합, 전도성 분자의 blend, 친수성 polymer의 blend 등의 방법에 의해, 이러한 결점을 개선하기 위한 연구는 끊임없이 이루어지고 있다.

그러나 이들 방법은 습식가공법으로, 환경오염이나 내구성 문제가 발생하고, 또 섬유·고분자재료의 특성에 영향을 미칠 수 있으므로 새로운 가공기술의 필요성이 한층 높아져 가고 있는 실정이다. 그 중에서 섬유의 별키성은 손상시키지 않으면서 표면만을 개

질할 수 있는 방전에 의한 대전방지에 관한 연구는 아직 미비한 실정이며, 방전에 의한 처리의 대표적인 방법인 저온플라즈마 처리는 개질된 성능의 경시변화와 개질 정도의 한계를 보이고 있다²³⁻²⁴⁾.

따라서 이 연구에서는 새로운 방전처리법인 sputter etching을 섬유에 응용하여 대전방지 효과에 대해 검토하기 위해, 대표적인 수소성 polymer인 poly(ethylene terephthalate) (PET), polypropylene (PP), poly(p-phenylene sulfide) (PPS)에 sputter etching 처리함으로써 이들 섬유의 표면개질 특히 대전방지 효과를 반감시간의 측정을 통해 조사하고, 중량감소와 흡습성을 측정하여 대전방지와외의 상관관계를 고찰하였다. 그리고 방전처리의 가장 큰 문제점인 경시변화와 세탁에 대한 내구성에 대해서도 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

poly(ethylene terephthalate) (PET) 직물 (경사 : SD 75/72, 위사 : 75/72, 신라섬유), 100% poly(p-phenylene sulfide) (PPS 부직포((주)우다)와 polypropylene (PP) 직물((주)오성)을 생산 작업 공정으로 정련하여 사용하였다.

2.2 sputter etching

sputter etching 처리를 행하기 위하여 ULVAC 眞空機工(株) 製 VPS 020을 사용하였으며, 이 장치는 전극의 직경 80mm, 전극간 거리 45mm의 고정평행평판전극으로 이루어져 있다. 방전할 때 가스는 아르곤을 사용하였다.

2.3 반감시간 측정

시료 표면에 대전된 전하의 반감시간은, static honestmeter(Shishido Electrostatic Ltd., Japan)를 이용하여 측정하였다. 표준상태하에서 인가전압 10kV, 전극과 시료와의 거리는 20mm로 하여 반감시간을 측정하였다.

2.4 중량감소율

sputter etching 처리전의 시료무게(W_1)와 처리 후의 시료무게(W_2)를 측정하여 아래의 식으로 계산했다.

$$\text{Weight loss}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

2.5 물방울 침투시간

sputter etching 처리한 시료의 젖음성을 조사하기 위하여, 시료 표면에 약 $5\mu\ell$ 의 증류수를 떨어뜨린 후, 표면에서 증류수가 완전히 흡수될 때까지의 시간을 5회 측정하여 그 평균값을 구하였다.

2.6 주사형 전자현미경에 의한 표면관찰

sputter etching 처리한 직물의 표면관찰에는, 진계방사형 주사전자현미경 S-4100형 (Hitachi, Japan)을 사용했다. 시료는 금을 증착시켜, 가속전압 10kV, 배율 5000배로 표면상태를 관찰하였다.

2.7 세탁에 대한 내구성 평가

sputter etching 처리한 직물의 대전방지효과를 내세탁성 면에서 평가하기 위하여 KS K 0430-80의 A-1법에 의해 처리직물을 세탁한 후, 반감시간을 재측정하였다.

2.8 반감시간의 경시변화

직물에 sputter etching 처리한 다음, 처리 직후, 3일 경과 후, 1주 경과 후, 2주 경과 후에 각각 반감시간을 측정함으로써 경시변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 sputter etching에 의한 대전방지

Fig. 1은 sputter etching 처리한 PET 직물의 처리시간에 따른 정전기의 반감시간을 나타낸 것이다. 미처리 PET 직물의 경우 반감시간이 56분이나, sputter etching 9분 처리에서는 반감시간이 10분으로, sputter etching에 의해 정전기가 빨리 소실됨을 알

수 있다. 또 반감시간의 감소정도는 sputter etching 처리시간과 비례하여 증가하는 경향을 보이고 있으나, 처리시간이 5분 이상인 경우에는 반감시간의 큰 변화를 볼 수 없다.

반감시간은 섬유에 대전방지효과를 평가하는 척도중의 하나로, 표면 전하의 감소 시간을 나타내는 것이다. 그러므로 반감시간이 감소하는 것은 표면 전하의 감소 정도가 빠르다는 것을 나타내고, 이것은 대전방지 효과가 있음을 나타낸다.

따라서 sputter etching에 의해 반감시간이 감소하는 결과로부터 sputter etching 처리에 의해 PET 직물에 대전방지성 부여가 가능하다는 것을 알 수 있다.

이러한 결과가 나타나는 것은 sputter etching에 의해서 PET 표면에 돌기가 형성되고, 돌기형성에 의한 표면적의 증대가 PET 표면의 흡습성을 향상 시킴으로써 정전기 발생을 억제하고, 또 표면적의 증대로 인한 표면전하의 누설속도 증대와 체적감소에 의한 저항의 감소로 대전방지효과를 보이는 것으로 생각된다.

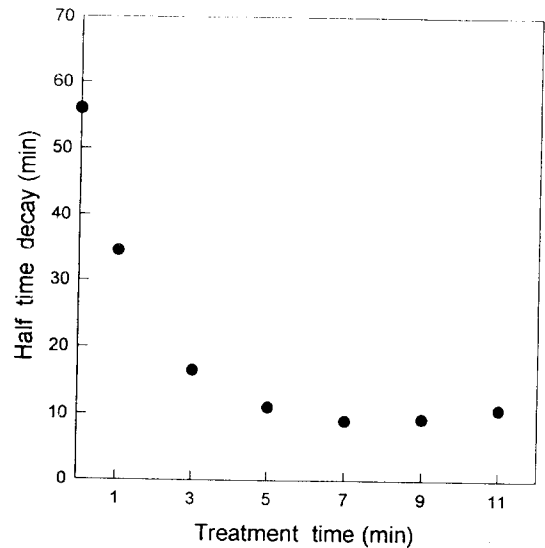


Fig. 1 Relationship between half time decay and treatment time of PET fabrics treated with sputter etching.

Fig. 2는 sputter etching 처리한 PPS 부직포의 처리시간에 따른 반감시간을 나타낸 것이다. PPS

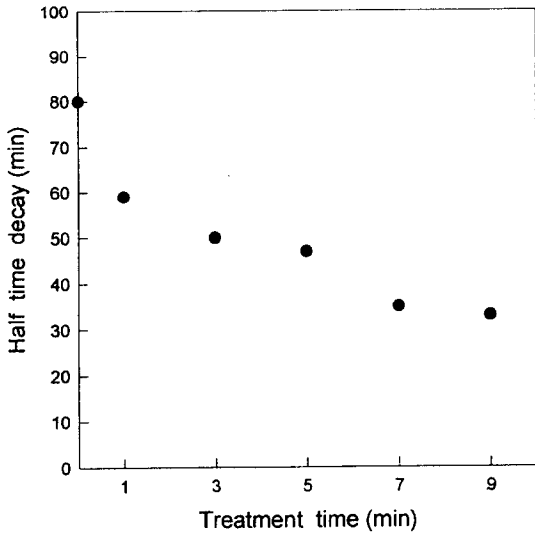


Fig. 2 Relationship between half time decay and treatment time of PPS nonwoven fabrics treated with sputter etching.

는 engineering thermoplastic 수지로 사용되며, 섬유화한 경우에도 그 특유의 내열성으로 인하여 열이나 화학적으로 매우 안정한 특성을 가지므로 air filter, 고온건조 작업용 conveyer belt 등의 산업용 소재로서 널리 사용되고 있으나 그 소수성으로 인한 정전기 발생이 문제가 되고 있다.

그러나 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이, sputter etching 처리에 의해 PPS 부직포의 반감시간이, 미처리인 경우 80분에서 9분 처리한 경우에는 35분으로 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 처리시간의 증가에 따라 반감시간이 점차 감소하는 경향을 나타내고 있으므로, Fig. 1의 PET 직물의 경우와 같이 sputter etching에 의한 대전방지가 가능함을 알 수 있고, 처리시간이 길어질수록 대전방지에 더 효과적임을 알 수 있다.

PP 섬유 역시, 0%의 수분율을 가지는 소수성 섬유로 정전기 발생이 큰 문제로 지적되고 있으나, sputter etching에 의해 반감시간이 감소하므로 대전방지효과가 있음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3은 sputter etching 처리한 PP 직물의 반감시간을 나타낸 것으로, 처리시간의 증가에 따라 반감시간이 40분에서 13분으로 감소하는 것을 볼 수 있으며, PET와 PPS의 결과와 같은 경

향을 보이고 있다.

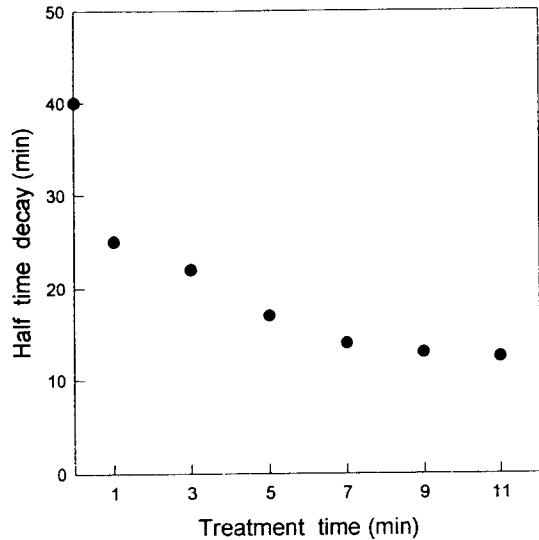


Fig. 3 Relationship between half time decay and treatment time of PP fabrics treated with sputter etching.

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3의 결과로부터, sputter etching에 의하여 미처리 시료에 비해 반감시간이 급격히 감소하는 것을 알 수 있으므로, 소수성 섬유의 새로운 대전방지 처리법으로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 보이는 것은, Fig. 1에서 예상된 바와 같이 sputter etching에 의한 흡습성 향상과 표면형태 및 체적의 변화에 기인한 것이라 생각된다.

3.2 흡습성과 대전방지성과의 관계

PET, PPS와 PP의 흡습성을 확인하기 위해 물방울 침투시간을 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. sputter etching 처리에 의해 각 시료의 물방울 침투시간이 감소한 것을 볼 수 있으며, 처리시간이 길수록 물방울 침투시간이 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 물방울 침투시간의 감소는 시료 표면의 흡습성이 개선됨을 의미하며, 이것은 sputter etching에 의해 시료 표면에 돌기가 형성되고, 돌기형성에 의한 표면적의 증대가 흡습성을 향상시킨 것으로 생각된다. 일반적으로 sputter

Table 1. Time of water permeation of samples treated with sputter etching

sample	treatment	time of water permeation
PPS	Sputter etching untreated	—
	1 min	1500 sec
	3 min	1320 sec
	5 min	960 sec
	7 min	780 sec
	9 min	420 sec
PP	Sputter etching untreated	10 sec
	1min	5 sec
	3min	3 sec
	5min	3 sec
	7min	<1
	9min	<1
PET	Sputter etching untreated	7 sec
	1min	4 sec
	3min	4 sec
	5min	<1
	7min	<1
	9min	<1

etching 처리에 의해, 표면적과 마찰계수가 증가하고 표면장력이 증대하여 기질의 젖음 특성이 증대하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 젖음 특성의 향상으로 표면이 친수화됨으로써 반감시간이 감소하는 경향을 나타내는 것이라 생각된다. 이것은 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3에서 처리시간에 따라 반감시간이 감소하는 결과를 나타낸 것과 일치되는 경향을 보이는 것으로, sputter etching에 의한 기질의 흡수성 증대가 대전방지에 효과적으로 작용^{30~32)}했을 것이라는 3.1의 설명을 뒷받침하는 것이라 생각된다.

3.3 중량감소와 대전방지성과의 관계

일반적으로 셀룰로오스계 섬유인 경우는 제전성과 섬유의 흡수성과의 관계가 크다고 할 수 있으나,

합성섬유와 같이 저항이 높고 흡수성이 작은 물체에 대해서는 섬유의 흡수성뿐만 아니라 체적 및 표면 형태의 영향을 받는다고 알려져 있다.

Fig. 4는 중량감소율에 따른 반감시간을 나타낸 것이다. 중량감소율이 미소하게 증가함에 따라 반감시간이 그에 반비례해서 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 중량감소율의 증가에 비해 반감시간의 감소정도가 더 큰 것을 알 수 있다. 따라서 sputter etching 처리에 의한 시료의 대전방지 효과는 시료의 흡수성뿐만 아니라 sputter etching에 의한 중량감소로 시료의 체적 및 표면이 변화하고, 이러한 표면형태의 변화에 의한 전하감쇠와 전기저항의 감소에 의한 것이라 판단된다.

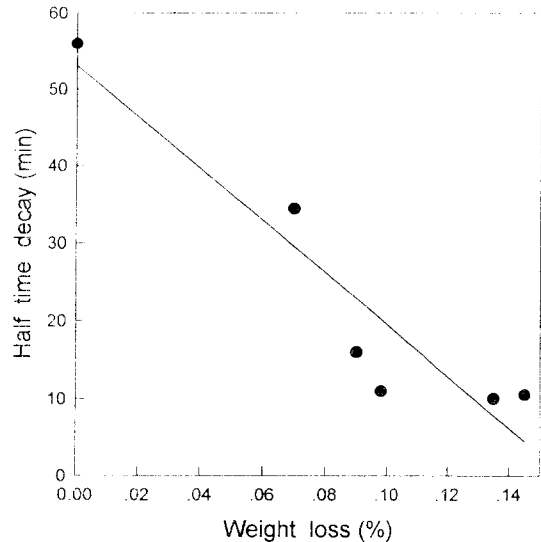


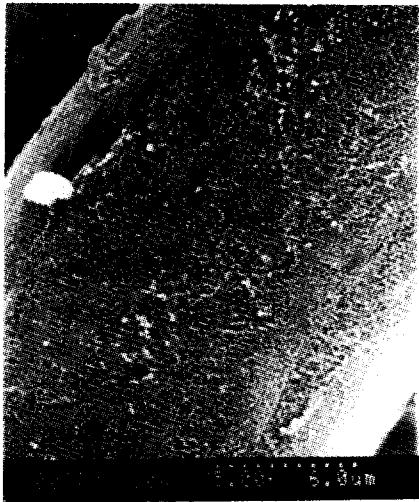
Fig. 4 Relationship between half time decay and weight loss of PET fabrics treated with sputter etching ; ion current : 10 mA, pressure : 0.1 Torr.

3.4 SEM에 의한 표면관찰

Fig. 5는 sputter etching 처리한 PPS 부직포의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 섬유 표면의 요철에 의한 조면화를 알 수 있으며, 섬유축 방향에 수직인 microcrater를 확인할 수 있었다. 즉 sputter etching에 의한 대전방지 효과는, 물리적 조면화에 의한 표면적 증가와 화학적



Untreated



sputter etching

Fig. 5 SEM photographs of PPS nonwoven fabric treated with sputter etching ; time : 10 min, pressure : 0.1 Torr.

인 개질에 의한 것 두 가지로 추측되나, 여기서는 표면의 조면화에 의한 표면적의 증가로 흡습성이 개선된 것과, 중량감소에서 알 수 있듯이 체적의 감소에 따른 전하의 감쇠속도가 빨라지기 때문에 얻을 수 있는 효과로 생각된다.

3.5 대전방지효과의 세탁에 대한 내구성

일반적으로 섬유의 대전방지가공에 있어서는 계면활성제 처리가 광범위하게 이용되고 있지만 친수성 섬유와 소수성 섬유와의 혼방에 의한 복합화 섬유에 계면활성제를 처리할 경우 친수성 섬유의 표면에 친수기가 배향하고 직물표면상에 소수기가 출현함에 의해 도전성 연속층이 저해 받아 대전방지성 향상은 그다지 기대할 수가 없다.

종래의 대전방지 가공법들은 주로 ethylene oxide계 화합물들을 수지 가공할 때에 직물표면에 부착시키는 방법을 택하고 있다고 알려져 있다. 이 방법들은 polyethylene oxide로 하여금 대기중의 수분을 흡습케하여 대전방지효과를 얻도록 하는 것이다. 그러나 현재까지의 대전방지 가공법들은 대부분 내세탁성이 좋지 않은 결점을 가지고 있다.

Fig. 6은 PET 직물에 sputter etching 처리를 한 다음, 세탁횟수에 따른 반감시간의 변화를 나타낸 것이다. 세탁횟수가 증가함에 따라 반감시간이 증가함을 알 수 있으며, 이것은 대전방지효과가 세탁에 의해 감소하는 것을 나타내는 것이나 감소정도가 약 20초 정도로 미약하므로 세탁에 의해 대전방지효과가 감소하더라도 일정한 수준의 대전방지효과는 지속적으로 유지되는 것을 알 수 있다. 또 세탁을 하더라도 미처리 시료에 비해서 반감시간이 현저히 감소되므로, sputter etching에 의한 대전방지효과는 세탁에 대해 내구성이 있음을 알 수 있다.

이것은 sputter etching에 의해서 표면이 조면화되고 표면의 요철에 의해 표면적의 증가가 일어나며, 이 물리적인 표면적의 증가가 기질 표면에서의 도전성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.6 대전방지효과의 경시변화

방전에 의한 대전방지성 부여의 방법 중 저온 플라즈마에 의한 방법은, 섬유의 별키성을 손상시키지 않으면서 표면만을 개질할 수 있으므로 관심이 고조되고 있으나, 이 방법은 개질된 성능이 경시적으로 퇴화하는 경향이 있다. 즉 저온 플라즈마에 의한 대전방지가공은 친수기 등을 도입함으로써 기질을 친수화하여 대전방지효과를 부여하는 방법이다. 그러나 산소의 부가에 의한 친수화의 경우 친수부분이 경시적으로 벌크로 이행하여 다시 소수화되는 문제가 지적되고 있다²³⁻²⁴⁾.

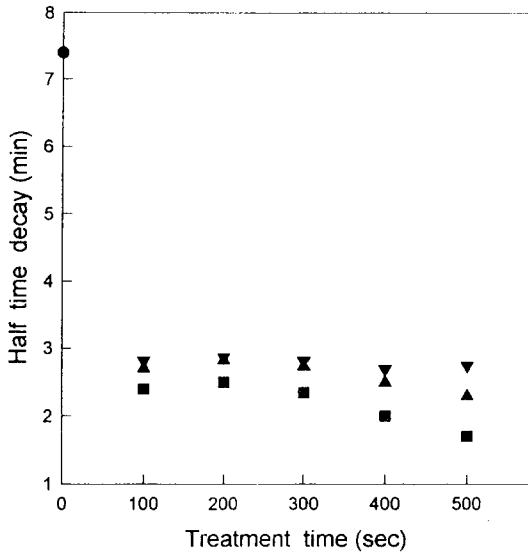


Fig. 6 Relationship between half time decay and treatment time of PET fabrics treated with sputter etching ;

● : untreated, ■ : after sputter etching, ★ : washing of 5 times after sputter etching, ☆ : washing of 10 times after sputter etching.

따라서 sputter etching을 통하여 대전방지효과를 얻은 시료의 경시변화를 조사하기 위하여, sputter etching을 행한 직후와 처리후 시간의 경과에 따른 반감시간을 조사하였다.

Fig. 7은 처리후 시간의 경과에 따른 반감시간을 나타낸 것이다. 처리후의 반감시간과 처리한 다음 일정 시간경과 후 반감시간의 차가 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 sputter etching에 의한 대전방지효과는 경시변화가 크지 않음을 알 수 있다.

저온 plasma 처리에 의해서는 기질 표면에 물리·화학적 변화가 일어나고, 또 그 표면의 변화는 시간이 경과함에 따라 서서히 원래 상태인 소수성으로 되돌아오는 것으로 알려져 있으나¹⁰⁾, sputter etching의 경우 표면의 화학적인 개질보다도 물리적 개질 효과가 크기 때문에 그 때에 생성된 물리적인 변화는 화학적인 변화보다 표면의 경시변화에 미치는 영향이 적기 때문인 것으로 판단된다.

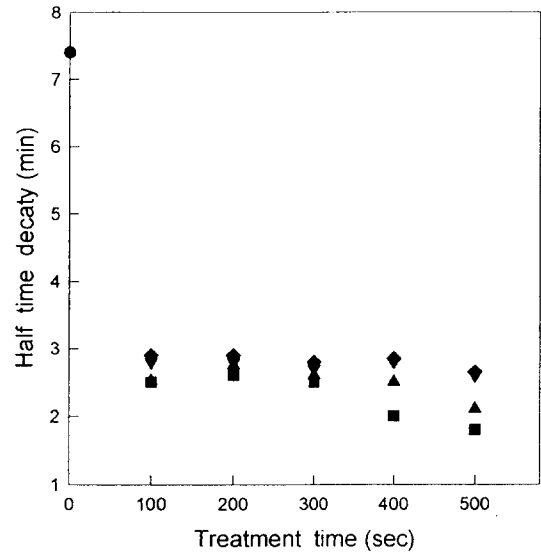


Fig. 7 Relationship between half time decay and treatment time of PET fabrics treated with sputter etching ;

● : untreated, ■ : after treatment, ★ : after 3 days, ☆ : after 1 weeks, ◆ : after 2 weeks.

4. 결 론

소수성 섬유인 PET, PPS, PP에 대전방지성을 부여하기 위하여 sputter etching 처리한 다음, 반감시간, 흡습성, 중량감소율을 조사하여 대전방지가능성에 대해 검토하고, 그 내구성과 경시변화에 대해 조사한 결과 다음과 같은 효과를 얻었다.

1. sputter etching 처리한 시료의 반감시간을 측정 한 결과, PET는 56분에서 10분으로, PPS는 80분에서 30분으로, PP는 40분에서 13분으로 미처리 시료에 비해 반감시간이 각각 감소한다.
2. sputter etching 처리한 시료의 물방울 침투시간 측정에서, 물방울 침투시간의 감소에 의해 흡습성이 증대됨을 알 수 있다.
3. sputter etching에 의한 중량감소가 할수록 반감시간이 감소하는 것을 알 수 있다.
4. sputter etching에 의한 시료의 반감시간은 세탁횟수에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내므로, sputter etching에 의해서 대전방지효과의 내세탁성이 있음을 알 수 있다.

5. 처리후 시간의 경과에 따른 반감시간의 측정 결과, 처리후 경과시간에 따른 경시변화가 크지 않음을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단과 영남대학교의 지원에 의해서 진행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. 鈴木正幸, 纖維機械學會誌, 47(12), 14(1994).
2. H. Cho and K. Koo, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 6, 234(1994).
3. K. Koo, T. Wakida, I. S. Cho, and H. Cho, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 3, 80(1991).
4. Y. B. Shim and M. C. Lee, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 9, 15(1997).
5. 脇田登美司, 解野誠司, 表面技術, 46, 1003(1995).
6. 小林文夫, 表面技術, 46, 993(1995).
7. H. Cho, H. C. Jeong, I. S. Cho, M. W. Huh, and D. S. Chang, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 2, 8(1990).
8. R. McGregor, *Sen-i Gakkaishi* (纖維と工業), 43, 183(1987).
9. 金原 榮, “스пат팅현상”, 東京大學出版會, 東京, 1989.
10. 日本エステル, 特開 昭 62-257425.
11. T. Wakida, H. Kawamura, J. C. Song, T. Goto, and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, 43, 79(1987).
12. I. Iriyama, T. Yasuda, D. L. Cho, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 249(1990).
13. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, M. Lee, H. Uchiyama, and M. Kanebo, *Text. Res. J.*, 63, 438(1993).
14. S. Tokino, T. Wakida, H. Uchiyama, and M. Lee, *J. Soc. Dyers Colour.*, 109, 334(1993).
15. H. Cho and K. Koo, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 6, 44(1994).
16. K. Koo, T. Wakida, I. S. Cho, and H. Cho, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, 3, 25(1991).
17. D. Briggs, D. G. Rance, C. R. Kecdall, and A. R. Blythe, *Polymer*, 21, 859(1980).
18. T. Hirotsu, Y. Hamanaka, K. Mizohuchi, and Y. Suda, *Sen-i Gakkaishi*, 40, 300(1984).
19. 花王, 特開 昭 57-29682, 57-139585.
20. 丁厚榮, 韓國纖維工學會誌, 9, 76(1972).
21. 田中朝海, 加工技術, 30, 435(1995).
22. 小杉元吳, 加工技術, 22, 603(1987).
23. 小松, 特開 昭 58-144189.
24. T. Hirotsu and S. Ohnishi, *J. Adhesion*, 11, 57(1981).