

接着技術(II)

崔 在 煥

2. 表面處理

接着의 過程에 따라서 被着體(固體)의 表面處理는 重要な 操作의 하나이다.

表面을 닦는다든지 各種의 表面處理를 할 경우, 接着强度의 差異에 對한 많은 文獻이 있지만 接着强度가 表面性質에 依해 어떻게 影響을 미치는지를 定量的으로 해명하는 것은 어렵다. 예를 들면 荷重에 따른 接着劑 內部的 不均一한 應力分布, 接着劑層 內에 存在하는 微視的 結合, 被接着劑와 接着劑와의 物性 差(彈性率, 熱膨脹率 등)에 依해서 생기는 內部 剪斷力, 動的인 變動 등 中에서 하나의 要因만을 抽出하여 接着强度와의 關係를 要한다는 것은 極히 困難하다. 따라서 表面處理의 效果는 結果적으로 顯著하며 單純히 表面에 칠을 잘 하는 것 뿐만 아니라 接着强度의 不均一을 減少시켜 耐久性, 信賴性의 向上에 關係하고 있다는 것을 否定할 수 없다.

2.1 表面處理에 依한 固體表面의 變化

2.1.1 表面組成과 接着

被接着體(固體)의 表面은 內部構造와 다른데, 金屬의 例를 들면 表面에 수십의 Å의 가스吸着層(大

氣中에서 H_2O , CO_2 , CO , O_2 , N_2 , 油脂 등의 分子膜型成), 그리고 數百 Å의 酸化皮膜層, 그 外에 研摩에 依해 生成된 非等方性微結晶의 덩어리層, 그 外 加工에 依한 塑性變形層이 있다.

鐵이나 銅의 自然發生的인 酸化皮膜의 組成은 앞 節의 그림 1.4에 나타내었다. 鐵의 表面은 Fe_2O_3 의 赤鐵鏽, 그 아래層이 Fe_3O_4 의 磁鐵鏽, 그리고 FeO 의 Wustite, 아래層 金屬인 鐵의 順으로 되어 있고 銅은 表面이 酸化第二銅 CuO , 그 아래가 酸化第一銅 Cu_2O , 그리고 그 아래가 金屬인 銅으로 되어 있다. 코발트는 表面이 Co_3O_4 , 그 밑이 CoO , 그리고 밑 金屬인 Co 로 되어 있다.⁸⁾

알루미늄을 물에 담그면 $160^\circ F (71^\circ C)$ 以下에서는 $\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Bayerite), 그리고 $160^\circ F$ 以上에서는 $\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Boehmite)의 水和酸化物 皮膜이 各各 生成된다. 그리고 크롬酸 濕合液으로 表面處理를 하면 安定한 非晶質 酸化層인 $\gamma-Al_2O_3$ 가 接着力이 강한 $\beta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 로 變化한다.⁹⁾ 또한 알루미늄 合金 2024-T3을 脫脂하여 크롬酸液으로 處理한 後 10分間 表 2.1에 나타난 溫度에서 水洗하고 乾燥시켜 Shell Epon VIII 接着劑(에폭시 接着劑)로 接着시킨 것으로 그 剪斷接着强度를 測定하면, $155^\circ F (68^\circ C)$ 에서 最高値를 얻을 수 있다. 즉 Bayexite 皮膜이 Boehmite 皮膜보다 接着力이 優秀하다는 것이다.

表2.1 接着强度와 破壞形式

洗淨水의 溫度 (°F)	接着强度 (psi)	破壞形式
70	2850	30% 凝集破壞
120	3100	75% 凝集破壞
150	3400	100% 凝集破壞
175	1750	100% 界面破壞
200	2500	95% 界面破壞

複雜한 金屬의 表面을 technical, clean, 그리고 pure 의 세가지로 分類하면 便利하다.⁸⁾ technical 面이란 市販되는 金屬板으로 酸化物, 防鏽油, 또는 加工油 等の 有機物, 水分 等の 여러 種類의 汚染物 質로 덮혀진 界面이다. clean 面은 表面酸化物, 水分 等이 存在하지만 有機物에 依한 汚染은 없는 面이다. pure 面은 酸化物, 有機物, 水分, 吸着가스 등이 전혀 存在하지 않는 表面이다. 이와같은 表面 狀態는 超高眞空 狀態에서만 存在가 可能하다. 이와 같이 表面에 酸化物이 없도록 하는 것은 쉬운 일이 아니다. 例를 들어 蒸着膜과 같이 酸化層을 얻는다고 해도 10^{-6} mmHg 의 眞空度에서도 約 1秒 동안에 酸素分子에 依해서 單分子層이 形成된다.⁸⁾ 우리가 接着面으로 使用하는 界面은 technical 面을 表面處理하여 얻을 수 있는 clean 面이라고 할 수 있겠다. 但, 表面處理에 依해서 汚染物質을 除去할 뿐만 아니라, 機械的 研摩에 依해서 接着을 阻害하는 自然發生的인 녹을 除去, 適切한 表面粗化에 依한 接着面積의 增大, 接着에 有效한 酸化皮膜 形成에 依한 表面 活性化 等を 볼 수 있으므로 活性化 된 clean 面이라고 하는 것이 適切 할 지도 모른다.

表 2.2는 銅조각을 各種의 表面處理液으로 處理한 것으로 全部 Cu_2O 가 檢出되고 있다.⁸⁾ 銅조각 接着에서는 本板에 對한 조각의 接着强度, 납땜, 耐熱性 등이 問題가 되기도 한다. 銅 表面은 가장 바깥쪽에 CuO 酸化皮膜이 있지만, 接着에는 Cu_2O 가 關與하므로 適切한 處理方法으로 活性化 할 수 있는 Cu_2O 皮膜을 形成시킨다. 銅의 電解, 研摩面의 酸化皮膜은 Cu_2O 라고 하지만 磷酸(H_3PO_4)로 處理한 銅의 表面에서는 鹽基性 磷酸銅鹽, 마그네슘에서

表2.2 表面處理液에 따라 處理한 後의 銅 表面의 生成物과 거칠음의 程度

表面處理液	表面處理液組成	處理方法	電子回折結果生成物	銅表面의 거칠음의 程度 (μm)
水酸化나트륨 過黃酸칼륨	NaOH 50g $K_2S_2O_8$ 10g 水 1ℓ	90~100°C 2~4分間 浸漬處理	Cu_2O	1.6
窒酸 磷酸 水酢酸	Conc. HNO_3 5g H_3PO_4 (85%) 35g 水酢酸 60g	常溫, 4~5分間 浸漬處理	Cu_2O	2.2
黃酸 重크롬酸칼륨	Conc. H_2SO_4 10% $K_2Cr_2O_7$ 5% 水 85%	上同	Cu_2O + Cu	2.2

는 MgO 와 $Mg(OH)_2$, 鐵의 경우는 $Fe_2O_3 \cdot FePO_4 \cdot 2H_2O$ 또는 $FeHPO_4 \cdot 4 \sim 8H_2O$ 가 固定되어져 있다. 또한 알루미늄을 크롬酸 處理하여 얻을 수 있는 크로메이트皮膜은 $Al_2O_3 \cdot 1 \sim 3H_2O$ 및 $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot xH_2O$ 또는 $Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH) \cdot CrO_4$ 의 混合이라고 말하여지고 있다.⁸⁾ 赤外線, 示差熱 및 濕式分析에 依해서 非結晶化된 酸鹽化成皮膜은 $Al_2O_3 \cdot 2CrPO_4 \cdot 8H_2O$, 結晶質化된 酸鹽皮膜은 $54Zn_3(PO_4)_2 \cdot 11AlPO_4 \cdot Ni_3(PO_4)_2 \cdot 144H_2O$, 非結晶質 크롬(非促進系) 皮膜은 $Cr(OH)_2HCrO_4 \cdot Al(OH)_3 \cdot 2H_2O$, 非結晶質 크로메이트(促進系) 皮膜은 $CrFe(CN)_6 \cdot 6Cr(OH)_3 \cdot H_2CrO_4 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ 라는 各各의 複雜한 化成皮膜의 組成이 推定되어지고 있다.

酸化皮膜이나 吸着가스, 水分 等의 汚染이 전혀 없는 金屬表面도 空氣中에서 곧바로 酸化한다는 것은 이미 敍述하였다. 그림 2.1은 常溫에서 여러 種類의 金屬의 酸化皮膜의 成長狀態를 나타낸 것이다. 銅, 鐵, 알루미늄은 10 時間까지는 膜의 두께가 急速하게 增加하지만 그 以後에는 漸次로 增加하고 있다. 이에 比하여 銀은 몇 時間 後膜의 두께 수십 Å 에서 飽和狀態를 나타내고 있다.

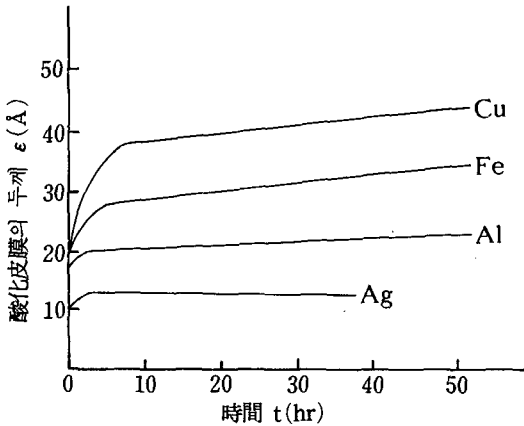


그림 2.1 室溫에서의 酸化皮膜의 生長

常溫에서 酸化皮膜의 두께와 時間과의 關係는 다음 式으로 나타낸다.

$$\epsilon = k \cdot \log(at+b) \dots\dots\dots (1)$$

ϵ : 時間 t에 따르는 膜의 두께, k, a, b: 常數.

例: 常溫에서의 Al, 100°C 以下에서의 Cu의 酸化 등

또는 中溫, 高溫에서는 (2), (3)式 및 (4)式의 關係가 있다.

$$\text{中溫 } \epsilon = k \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

$$\epsilon^3 = 3k \cdot t \dots\dots\dots (3)$$

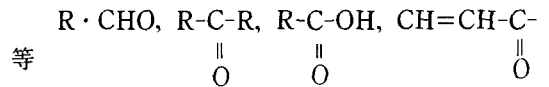
例: Cu의 100~256°C에서의 酸化

$$\text{高溫 } \epsilon^2 = 2k \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

溫度가 높고 皮膜이 두꺼울 때

플라스틱 中에서는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌 등의 폴리에틸렌類, 테프론, Kel-F, 폴리아세탈, 폴리에스테르 등은 接着하기 어려우므로 表面處理가 適用된다. 特히 폴리에틸렌類의 酸化機構, 電子線, 紫外線, 火炎, 藥液 등의 表面處理法과 表面組成의 變化에 關한 研究는 無數히 많다. 例를 들어 폴리에틸렌(PE)을 O_2 , O_3 , 發煙硝酸으로 酸化할 때의 IR 스펙트럼, O_2 , O_3 : $-OH < -C=C-$, $-C-O-C- < =C=O$, 發煙窒酸: 鎖切斷(低溫), 니트로화(高溫). 또는 빛 혹은 高溫酸化에서는¹¹⁾, 빛: $=C=O$ 와 $-CHO$ 는 거의 같은 量이 發生하고, 高溫酸化: $=C=O$ 가 $-CHO$ 보다 多量 發生한

다. PE를 熱酸化할 때 생기는 라디칼을 IR 스펙트럼에서 時間에 따라 檢出¹²⁾, 酸化는 120°C, 145°C, 加熱하면서 IR을 取하는 裝置를 使用한다. $-OOH$: 加熱 8 時間까지는 增加 酸化生成物의 組成은 다음과 같다.



그外 約 30가지의 PE 表面處理에 關係 文獻을 綜合 해 본 結果 表面成長物이나 變化는 다음과 같이 要約되어 진다.

- a) O_2 , O_3 에 의한 酸化: $-OOH$, $-OH$, $=C=O$ 의 生成
- b) 空氣中 酸化(120~145°C): $-OOH$, $-OH$, $=C=O$, $R \cdot CHO$
- c) 熱酸化: $-OOH$
- d) 빛에 의한 酸化: $=C=O$, $-CHO$
- e) γ 線: $=C=O$
- f) 酸化成酸素(O): 常溫 $-C=C-$ 切斷, 83°C 니트로化, $=C=O$

모두 表面이 極性化 됨에 따라 接着性이 顯著하게 좋아지며, 에폭시樹脂系 接着劑나 페놀릭 變性 接着劑 등으로 쉽게 接着할 수 있다.

2.1.2. 表面處理와 塗布

接着劑로 被接着材를 定確하게 接着하기 위해서는 接着劑의 凝集力은 물론이고 接着劑와 被接着體 사이에 分子間 힘이 作用할 必要가 있는데, 거기에는 接着劑의 被接着材에 의한 塗布가 第一의 條件이다. 固體 表面 위의 液體가 熱力學的 平衡狀態에 있을 때 液體와 液體蒸氣사이의 表面張力을 γ^{LV} , 固體와 液體蒸氣사이의 界面張力을 γ^{SV} , 固體와 液體사이의 界面張力을 γ^{SL} 이라고 하면, 各各의 相關係는 다음의 Young's¹³⁾ 式으로 表示되어 진다.

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cos \theta \dots\dots\dots (5)$$

(5)式을 다시 쓰면 (6)式이 된다.

$$\gamma^{SV} - \gamma^{SL} = \gamma^{LV} \cos \theta \dots\dots\dots (6)$$

(6)式에서 左邊을 固體表面에 液體가 濡해졌을 때의 表面 自由에너지 減少를 意味하는 것이므로, 右

邊의 $\gamma^{LV} \cos \theta$ 는 칠의 좋음과 나쁨을 나타내는 尺度가 된다. θ 는 接觸角이라 하고 液體가 固體表面에 完全이 퍼질 때 $\theta=0^\circ$, 전혀 칠해지지 않을 때는 $\theta=180^\circ$ 가 된다. 接着에서 固體는 被接着體, 液體는 接着劑에 該當된다. 接着劑를 一定하게 해놓고 여러가지 被接着體를 接着할 경우에는 γ^{LV} 가 一定하므로 θ 가 작을수록 잘 칠해진다. 被接着體에 對한 接着劑의 칠이 좋으면 좋을수록 ($\cos \theta$ 값이 커진다), 接着強度가 增加한 例를 그림 2.2⁸⁾에 나타냈다.

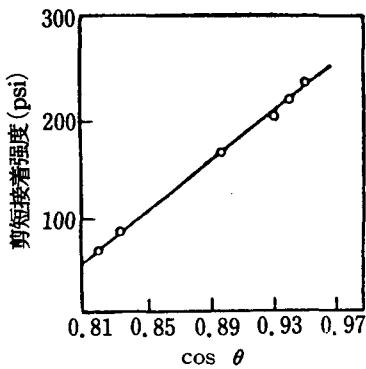


그림 2.2 表面을 酸化시킨 폴리에틸렌에 對한 에폭시 接着劑의 接觸角 θ 와 硬化後의 接着強度와의 關係

폴리에틸렌을 酸化시켜 表面에 極性基 (C=O, COOH 등)을 만들어 接着劑의 塗布性을 向上시켜 接着強度의 增大를 꾀한다. 接觸角 θ 가 작을수록 接着強度가 直線的으로 커지는 것을 알 수 있다.

接觸角의 값은 固體와 液體 物質이 定해지고 氣, 液, 固相의 平衡條件이 一定하면 하나의 物理常數로서 나타낼 수 있겠으나, 前述한 바와 같이 例를 들어 金屬表面 組成은 여러가지 變化를 나타내어 實際로 測定한 接觸角의 값은 그때의 系에 따르는 값이 된다. 따라서 表面의 汚染을 除去하고 必要하다면 化學的 處理를 하여 處理 前의 θ 값보다 可及의 작은 값으로 하여 칠의 向上을 꾀해야 할 것이다.

表 2.3은 銅에 여러가지 表面處理를 한 後 各各에 에폭시樹脂 接着劑로 接着하여 接觸角, 表面의

거칠음의 程度, 剪斷接着強度에 對하여 檢討한 結果이다. 表에서 알 수 있듯이 溶劑脫脂法을 除外한 處理方法은 接觸角을 確實하게 低下시키고 (處理前 $\theta=77^\circ$), 接着強度는 增加시킨다. 化學的 處理方法中에서 크롬酸: pH < 0.1에서 50% HNO₃ 10秒 處理까지 各 處理法에 걸쳐서 接觸角은 35~38°C, 表面의 거칠음 程度는 10~20 μ in 이지만, 接着強度는 104~130% (트리클로로에틸렌 脫脂의 接着強度를 標準 100%로 함)와 廣範圍하게 變하고 있다.

2.1.3 表面의 거칠음

表面處理 方法과 接着強度에 對한 報告는 表面의 거칠음이 거의 定量的이지 않고 定性的으로 記錄되어 있다. 그러므로 하나의 實驗值로 參考하는 것이 좋다. 또한 表面의 거칠음을 測定하여 定量的으로 記述한 것이라도 똑같은 條件下에서 다시 實驗하여도 接着強度에 再現性을 항상 얻을 수 있다고 限定 지을 수 없는 接着系도 있다. 機械的 表面處理에 依해서 表面을 거칠게 하는 것은 깨끗한 表面의 生成 (스틸의 除去), 高活性面의 生成, 比表面의 擴大, 剪斷 또는 破裂試驗에 依한 急速한 脆性破壞의 除御 등 여러 意味가 있지만, 여기에서 粗面上의 液滴 接觸角에 對해서만 보면 (7)式으로 나타낼 수가 있다.

$$\gamma(\gamma^{SV} - \gamma^{SL}) = \gamma^{LV} \cos \theta' \dots\dots\dots (7)$$

여기서 γ 는 表面의 거칠음에 對한 補正因子 거칠음係數¹³⁾라하며, θ' 는 거칠은 表面에 따른 液滴의 接觸角이다.

Young's의 式인 (5)와 (7)式에서 (8)式을 얻는다.

$$\gamma = \cos \theta' / \cos \theta \dots\dots\dots (8)$$

(8)式은 表面의 거칠음과 接觸角을 連結시킨 것이므로 表面의 거칠음이 커질수록 $\theta > 90^\circ$ 인 液體의 경우는 $\theta' > \theta$ 이 되어 칠하기가 어려워지고, $\theta < 90^\circ$ 인 液體라면 $\theta' < \theta$ 이 되어 보다 칠하기 쉽게 된다. (但 $\gamma > 1$, $\theta=90^\circ$ 이면 $\theta'=\theta$), 즉 被接着體 表面을 거칠게 한다는 것은 面에 對한 液體(여기서는 接着劑를 말함)의 粗面上 接觸角 θ' 를 平面上 接觸角보다 작게하려는 效果, 즉 칠하기 쉽게하는 것이 된다($\theta < 90^\circ$ 인 경우).

表面의 거칠음이 어떤 것이 接着에 더 效果的인지

表2.3 各種表面과 칠, 表面의 거칠음과 接着强度와의 關係(被接着體: 스틸, 接着劑: 에폭시
樹脂, 標準試片 트리클로로에틸렌(標準)의 剪斷接着强度: 1940 psi¹⁶⁾)

表 面 處 理	接觸角(°)	剪斷接着强度(%)	表面의 거칠기(μ in)
A. 溶劑處理의 影響			
None (as received)	77	28	10-15
Toluene	59	93	10-15
Heptane	51	93	10-15
Methyl ethyl ketone	47	94	10-15
Ethyl acetate	43	100	10-15
Trichloroethylene (standard)	42	100	10-15
Methyl chloroform	35	110	10-15
treatment in ultrasonic	12 min	114	10-15
vib ator	20 min	113	10-15
B. 機械的處理의 影響			
(Standard solvent-cleaned followed by mechanical treatment and again solvent cleaning)			
None (solvent-cleaned)	42	100	10-15
Sisal buffing (30 sec)	42	103	5
Polish (30 sec)+Sisal (1 min)	42	102	5
Polishing (1 min)	41	108	10
Buffing (1 min)	44	103	10-15
Grit blasting	36	125	80-100
C. 化學的 處理의 影響			
(Standard solvent cleaned followed by chemical treatment rinsing with water and drying with hot air gun)			
None (solvent-cleaned)	42	100	10-15
Chromic acid : pH=0.6~0.8	42	101	10-20
Chromic acid : pH<0.1	38	111	10-20
Hydrochloric acid	38	104	10-20
diluted to 50%	37	110	10-20
with water	7.5 min	113	10-20
Nitric acid diluted	1 sec	115	10-20
to 50% with water	5 sec	128	10-20
	10 sec	130	10-20
Sulphuric acid	0.5 min	105	25-30
dichromate etch	2.0 min	104	40-50
	5.0 min	108	60-70
Hydrofluoric acid	1.0 min	112	10-15
	2.5 min	115	10-15
Alkaline etch pH=12.6, 180°F, 10 min	36	119	10-20

試驗條件의 詳細

(1) 스틸 : SAE 1010, 10-15μ in 거칠기

(2) 接着劑 : Epon 828(100部) + Methane diamine (22.5部) + Versamid 115(20部) 室溫에서 48時間 + 250°F에서 3時間 硬化

는 被接着體와 接着劑의 組合에 따라 달라지므로 各各의 경우에 그 거칠은 程度를 바꿔 接着强度와의 關係를 보는 것이 옳을 것이다.

表面의 거칠음, 接觸角, SEM(走査型 電子顯微鏡) 등의 測定裝置가 있으면 接着强度와의 關係를 보다 定量的으로 알 수 있다. 參考로 세가지 實驗例

를 그림 2.3에 나타내었으며, 表面의 거칠음이 表示되지 않아 定性的이지만 表面의 거칠음의 相違에 依해 接着強度가 變하여도 세 種類의 接着劑의 接着強度 順位가 바뀌지 않는것을 알 수 있다. 더욱 에 에리페이퍼 研磨로는 接着強度가 #100이 가장 크고, 더 거칠게 되면 오히려 低下된다(# 50, 30). 그림 2.4는 輕金屬의 例이지만, 約 0.5~5 μ m의 거칠음 範圍에서는 接着強度가 表面거칠음에 比例하여 增加하고 있다.

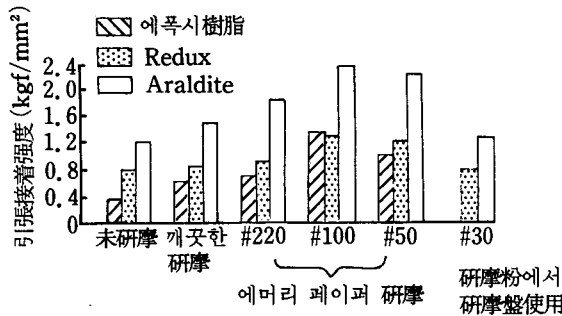


그림 2.3 表面의 거칠기를 다르게 한 銅을 接着한 경우의 接着強度의 比較¹⁴⁾

表 2.4는 알루미늄 및 스테인레스를 거칠음의 程度를 바꿔가며 研磨하여 에폭시樹脂 接着劑(主劑; DER 332, 硬化劑; Versamid 140, 配合比; 60 : 40, 解當製品)로 接着한 경우에 表面의 거칠음과 당기는 接着強度와의 關係를 나타낸 것이다. Al과 SS가 多少의 差異는 있지만 거칠은 쪽의 接着強

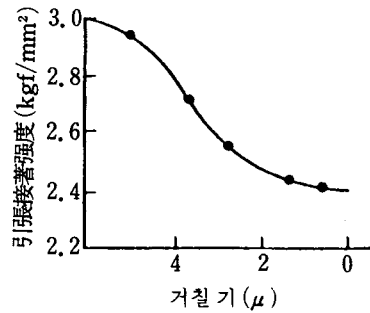


그림 2.4 알루미늄 합금(Al-Mg-Si)을 에폭시樹脂 AK-1으로 接着한 경우의 合金表面에 거칠기와 接着強度와의 關係¹⁷⁾

도가 더 크다.

이것들의 實驗結果로는 모두 거칠은 쪽이 接着強度가 크게 나타나 있지만, 그것은 어디까지나 實驗의 範圍 內의 것으로 거칠게 하면 할수록 좋다는 것은 아니다. 거칠게 하면 比表面積이 크게 되며 接着劑를 表面에 全部 칠하는 것이 可能하다면 接着強度(幾何學的 單位面積當의 接着力)는 크게 될 것이 分明하지만, 實際로는 깊이 들어간 部分의 空氣가 빈 空間을 形成하여 表面을 完全하게 칠하는 것이 不可能하며 그 空間이 應力集中의 原因이 되어 接着強度의 低下를 避할 수 없다. 接着劑가 高粘度일 때는 더욱 그렇다.

表2.4 DER 332-Versamid 140 (60/40)에폭시 接合의 引張 하에서 接着強度에 미치는 거칠기의 영향¹⁵⁾

Adherent	Adherent surface	Butt tensile strength (lb/in ²)
6061 Al	Polished	4720±1000
6061 Al	0.005-in. grooves	6420± 500
6061 Al	0.005-in. grooves, sand blasted	7020±1120
6061 Al	Sand blasted (40 50 grit)	7920± 530
6061 Al	Sand blasted (10 20 grit)	7680± 360
304 SS	Polished	4030± 840
304 SS	0.010-in. grooves.	5110±1020
304 SS	0.010-in. grooves, sand blasted	5510± 770
304 SS	Sand blasted (40 50 grit)	7750± 840
304 SS	Sand blasted (10 20 grit)	9120± 470

2.2 表面處理 效果에 影響을 주는 세가지 要因

2.2.1 環境의 差異에 依한 接着強度의 變化

表 2.5는 同一人이 試料의 條件을 아주 똑같이 하고 作業場所만 달리하여 接着한 結果이다. 研究室에서 接着한 것이 工場에서 接着한 것보다 接着強度가 크다. 前者는 濕度를 50~55%로 調整되어지고 있었고, 後者인 경우는 80~95%였다.

表2.5 試片 裝作 場所가 剪斷接着強度에 미치는 影響¹⁶⁾

工 場 (psi)	研 究 室 (psi)
1336	1550
1285	1540
1215	

試片은 全體 溶劑에서 拭拭한다. 100그리드 다음에 240그리드의 研摩材로 손으로 研摩, 試片 個數는 測定值에서 最少 10個를 취한다.

濕度가 높은 곳이 接着強度에 惡影響을 주고 있는 例이다.

2.2.2 높은 濕度의 影響

表 2.6은 接着劑를 칠하기 前까지 알루미늄 試片을 92%의 濕度에 保存했을 경우, 乾燥狀態보다 接着強度가 40% 低下되며, 試片과 接着劑를 모두 92%의 濕度에 保存했을 때는 57%의 低下를 나타낸 例이다. 알루미늄 合金에 對해서 表面處理 液, 接着劑, 實驗場所 等의 狀態가 接着強度에 미치는 影響을 調査한 報告²⁸⁾에 依하면 實驗場所에 따른 차이를 인정할 수 있다.

表2.6 剪斷接着強度에 미치는 關係濕度의 影響¹⁶⁾

	RH (%)	平均值 \bar{X} (psi)	變動係數 Cr	試片個數 N
研究室內	50	2462	13	試片個數 N
金屬試片, 樹脂와 觸媒塗布	92	920	7.75	試片個數 N
金屬試片, 放置	92	1580	28.9	試片個數 N

2.2.3 處理液, 水洗用 水質

表面處理液에 使用하는 물의 水質은 表 2.7에 나타낸 것을 따라야 한다. 特히 水洗用은 高純度여야 만한다. 問題는 最終水洗에 依해 생기고 있다. 그러나 接着劑의 種類에 따라 그 要求純度가 다르다 例를 들면 에폭시, 變性에폭시 接着劑는 鹽化物이나 알카리는 許容하는 反面, 酸에는 그렇지 못하다. 또한 最終水洗의 水溫에도 注意를 要하며, 通常 70°C 以上の 溫水로 水洗한다.

表2.7 使用水의 一般的인 要求事項¹⁷⁾

性 質	要 求 值
固有抵抗	50,000 ohm/cm ² , 30°C
알카리 度	max. 10 ppm, CaCO ₃
페놀프탈렌 알카리 度	max. 1 ppm, CaCO ₃
鹽化物 含有量	max. 15 ppm
pH	max. 7.5

2.3 表面處理와 接着強度

表 2.8은 알루미늄에 對한 表面處理 效果를 나타낸 것이다. 實驗 No. 18(未處理)의 剪斷接着強度 (平均值 \bar{X})는 31kgf/cm², 標準偏差(σ) 16.2 kgf/cm², 偏差變動率(C_v) 52.2%이지만, 重크롬酸 나트륨/黃酸處理, 蒸留水에 依한 水洗處理는 \bar{X} = 216kgf/cm², σ = 7.3kgf/cm², C_v = 3.5%가 되며, 接着強度의 增大와 C_v 의 顯著한 低下는 接着信賴性 向上을 意味하는 것으로 表面處理의 效果를 나타내고 있다. 이들 實驗結果는 앞의 表 2.3의 實驗結果와 같이 接着劑, 被接着體, 接着條件 等を 一定하게 하고, 一連의 表面處理法을 同一의 研究者가 比較한 것이므로 參考로 한다.

表面處理에 依한 폴리에틸렌의 表面生性物에 對해서는 먼저 접했고, 그림 2.5은 폴리에틸렌 필름을 옥시지메타라는 裝置속에서 酸化시켜 그때의 赤外線吸收 變化를 觀察한 것이다. 스펙트럼 A는 酸化 시키지 않은 필름으로 a의 化살표는 5.85 μ 의 = C=O의 吸收를 나타내고 b, c, d의 化살표는 7.94 μ , 9.85 μ , 12.6 μ 의 카보네이트基 O=C(O

-R)₂의 吸收를 나타낸다. B는 12.5時間 酸化시킨 것, C는 B의 필름 表面을 페이퍼타올로 닦은 것, D는 B 필름으로 接着시킨 後 이것을 떼어낸 것, E는 60.7時間 酸化시킨 것, F는 E의 필름 表面을 페이퍼타올로 닦은 것이다. 酸化시킨 필름의 接着力을 調査해 보면 酸化 初期에는 接着力이 顯低히 增加하지만 中間에 減少하고 그 後 다시 조금씩 增加하는 것으로 알려져 있다. 이 事實과 그림 2.6의 結果를 함께 생각해 보면 酸化에 依해 페이퍼타올로 문질러서 떨어뜨릴 수 있을 정도로 살짝 結合된 酸化物이 필름 面에 漸次로 生成되며, 이것의 量이 次次 많아지면 接着力이 減少하며, 한편 카르복실基(=C=O)가 生成되면 接着力이 增加하는 것을 알 수 있다.

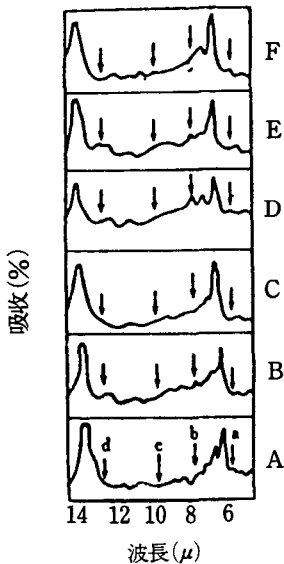


그림 2.5 여러가지 酸處理를 한 폴리에틸렌 필름의 赤外線 吸收¹⁹⁾

그림 2.7과 2.8은 폴리에틸렌의 表面을 石炭가스 버너의 酸化불꽃으로, 그림에 나타낸 溫度에서 一秒 동안 表面處理한 試料에 對해서 摩擦 回數와 表面의 물에 對한 接觸角 및 剪斷接着强度의 關係를 表示한 것이다. 여기서 摩擦 回數란 트리크렌으로 抽出 脫脂한 가제에 酸化크롬(Cr₂O₃)의 懸濁液을 묻혀 表面

處理한 폴리에틸렌 試片의 아래 面에 8장, 윗 面에 4장을 대고 1kgf/cm²의 荷重을 주어 10cm/sec의 速度로 摩擦한 回數를 나타낸 것이다. 그림을 보면 摩擦回數의 增加와 함께 接觸角이 增加하고(물에 젖기 어려워진다), 接着强度도 減少하는 것을 알 수 있다. 이것은 摩擦에 依해 表面의 酸化活性層이 문질러 떨어지는 것으로 그림 2.6의 結果와 마찬가지로. 불꽃處理 以外에 크롬酸 混合液處理, 紫外線處理 등에 對해서도 같은 結果를 얻을 수 있지만, 요컨대 表面處理에 依한 活性層은 대단히 얇고 機械的으로도 弱하므로 表面處理 後 取扱에 注意해야 한다.

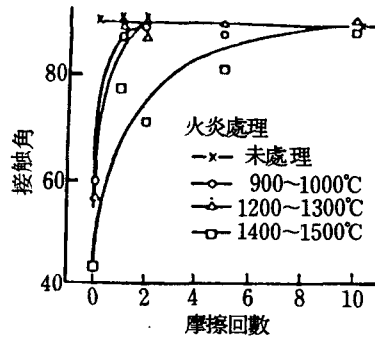


그림 2.6 폴리에틸렌을 불꽃 處理한 경우의 表面 摩擦 回數와 接觸角의 關係²⁰⁾

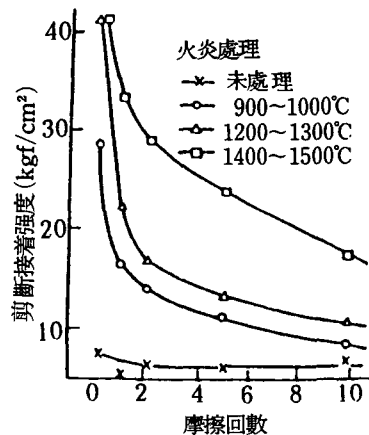


그림 2.7 폴리에틸렌을 불꽃 處理한 경우의 表面 摩擦 回數와 剪斷接着强度와의 關係

表2.8 알루미늄의 各種處理에 依한 剪斷接着強度*1,*2의 變化¹⁸⁾

表面處理法	\bar{X}^{*3} (kgf/cm ²)	σ (kgf/cm ²)	Cv(%)
1. 蒸氣浴脫脂, 그리드(grid)프라스틱·90mesh 그리드, 알카리 洗淨, Na ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ , 蒸留水 水洗	216	7.3	3.5
2. 蒸氣浴脫脂, 그리드프라스틱·90mesh 그리드, 알카리 洗淨, Na ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ , 水道물 水洗	206	15.1	7.3
3. 蒸氣浴脫脂, 알카리 洗淨, Na ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ , 蒸留水 水洗	196	21.5	10.96
4. 蒸氣浴탈지, 알카리洗淨, Na ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ , 水道물 水洗	193	8	4.1
5. 蒸氣浴脫脂, 알카리 洗淨, 크롬-黃酸, 脫 이온水 水洗	202	11.4	5.6
6. 蒸氣浴脫脂, Na ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ , 水道물 水洗	194	25.5	13.0
7. 陽極酸化(無封孔)	136	14.6	10.8
8. 蒸氣浴脫脂, 그리드프라스틱·90mesh 그리드	123	9.7	7.9
9. 蒸氣浴脫脂, 濕潤 또는 乾燥모래, 100+240mesh 그리드, N ₂ 가스분무	124	11.2	9.1
10. 蒸氣浴脫脂, 濕潤 또는 乾燥모래, 샌드페이퍼로 닦음	121	4.2	3.4
11. 溶劑清拭, 濕潤 또는 乾燥모래, 샌드페이퍼로 닦음	103	4.8	4
12. 溶劑清拭, 모래(윤기없는 乾燥한 모래) 120그리드	93	9.5	1.0
13. 溶劑清拭, 濕潤 또는 乾燥모래, 240그리드	94	14.4	15.2
14. 蒸氣浴脫脂, 알루미늄 清拭	104	—	—
15. 蒸氣浴脫脂, 15% NaOH 로 洗滌	117	—	—
16. 蒸氣浴脫脂	59	5.1	8.5
17. 溶劑清拭(벤젠)	25	—	—
18. 受理한 狀態(未處理)	31	16.2	52.2

*1 接着劑: Epon 934 (Shell Chem. Co.) 24°C, 16時間×82°C, 1時間 硬化處理.

*2 各各의 處理法에서 얻는 數値는 10~20組의 試片에 따름.

*3 \bar{X} = 平均值, σ = 標準偏差, $Cv(\%) = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 =$ 變動係數

폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀類의 表面處理法으로는 重크롬酸나트륨, 黃酸의 混合液(크롬酸 混合液이라 함)에 依한 化學藥品液處理, 불꽃 處理, 코로나放電, 紫外線, 프리미즘, 放射線, 不活性氣體에 依한 表面處理²⁰⁾가 있다. 테프론, Kel-F 등의 폴리머화 에틸렌에는 나트륨나프탈렌處理, 放電處理²¹⁾ 폴리에틸렌테라프타레이트의 紫外線處理²²⁾ 등이 있다.

接着性能을 向上시키기 위해 表面處理를 하고 表面에 極性基를 生成시켜 接着劑의 塗布를 좋게하는 것이 必要한 條件이지만 充分하다고 할 수 없다. 폴리에틸렌과 같이 넓은 分子量 分布를 갖는 폴리머가 表面 가까이에 分子量이 작은 폴리머가 存在하며,

이層(weak boundary layer)에서 凝集破壞가 일어나기 때문에 接着力이 작아질 수 밖에 없다.

表面에 있는 低分子量物質을 除去하지 않은 方法으로 酸化하거나, 다른 極性物質을 導入하는 것으로는 接着力이 커지지 않는다. 前述한 不活性氣體에 依한 方法(CASING: Crosslinking by Activated species of inert gasses라 함)으로는 電氣의 으로 생긴 不活性氣體(He, Ar, Kr, Ne, Xe)가 폴리머와 接着하면 水素原子를 빼내어 폴리머라디칼을 만든다. 이 라디칼은 不飽化結合과 反應하여 架橋가 된다. 그 結果 表面 附近에 凝集力이 懸著하게 增加한다.

2.4 表面處理法

2.4.1 清洗의 概念

工業分野에서 接着을 할 때 清潔表面이란 脫脂, 化學處理, 蒸留水나 脫이온수로 씻은 後 깨끗한 空氣 中에서 乾燥시킨 表面이라해도 좋을 것이다. 이와 같이 處理한 表面은 汚染이 없는 깨끗한 空氣(霧圍氣)와 平衡狀態가 되어 “清潔”하다고 생각할 수 있다. 金屬表面이 空氣 中의 汚染物質과 平衡이 되는 時間은 約 5 時間이라고 알려져 있다. 그림 2.8 을 보면 被接着體의 相違에 依해 水滴의 接觸角의 값이 다르나 約 5 時間 사이에 汚染에 依해 接觸角이 커지는 것을 알 수 있다. 이 結果는 研究室 條件이므로 工場에서의 스모그, 油, 酸, 실리콘, 플로로카아본, 왁스 등에서 發生하는 蒸氣 등이 있는 場所에서는 더욱 汚染이 深하므로 接着作業環境에 充分한 配慮가 必要하다.

2.4.2 金屬의 表面處理

切斷이나 切削 加工한 金屬材料는 通常 油脂, 먼지, 녹 등으로 汚染되는 경우가 많으므로 接着에 앞서 이들 汚染物質을 除去할 必要가 있다. 油脂의 汚染이 거의 없고 단지 녹의 汚染만이라면 아래 (1)의 方法으로 대개는 清潔해지는데 油脂가 附着된 경우에는 (3)의 方法中 하나로 脫脂한 다음 (1),

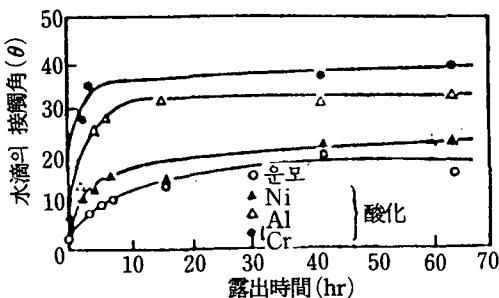


그림 2.8 研究室 內에서의 露出했을 때 表面의 汚染

(2) 또는 (4)의 方法으로 녹을 벗긴다. 一般적으로 이 程度에 接着이 可能하지만, 構造用으로 特別히 堅固한 接着力을 要할 경우에는 上記한 清洗處理를 行한 後 表面處理를 하여 接着力을 向上시키도록 活性表面을 만든다. 表面處理液은 金屬의 種類에 따라 다르며 組成, 配合은 多數의 例가 있으나 여기서서는 主된 것만 記載하기로 한다. 또한 接着劑 生産業體가 指定한 處理法에 따르는 것이 좋다.

- (1) 機械的 清潔法: 프라스트法, 바렐法
- (2) 研磨: 機械的 研磨, 電解研磨, 化學的 研磨
- (3) 脫脂: 溶劑脫脂, 알카리脫脂, 乳劑脫脂, 界面活性劑脫脂, 電解脫脂
- (4) 除鏽: 化學的 酸洗滌, 電解酸洗滌, 溶融鹽浴法

脫그리스劑: 사염화 탄소, 벤젠, 리그로인, 톨루엔.

脫脂劑: 아세톤, 메틸에틸케톤, 이소프로필알코올, 톨루엔, 크실렌, 트리클로로에틸렌, 퍼크로에틸렌, 프레온 등

a) 脫脂: 脫脂劑로 清潔하게 하려면 凝縮과 洗淨이 充分히 되도록 溶劑의 蒸氣를 쪼여야하며, 被接着物의 表面은 서로 接觸하지 않도록 하고, 또한 脫脂浴槽에 直接 浸漬시켜서는 안 된다. 그 理由는 表面에 汚染物質을 모이게 할 뿐만 아니라, 被接着物이 加熱되고, 溶劑蒸氣의 凝縮이 充分히 行해지지 않기 때문이다.

b) 溶劑拭拭: 널리 行해지는 清潔法(充分히 滿足할 效果는 없지만)으로 清潔한 형겉이나 종이에 淸淨한 溶劑를 묻혀 닦는 方法이다. 이 方法은 汚染을 防止하여야 하므로 溶劑를 形겉에 쏟아서 形겉이 溶劑의 容器에 接觸되지 않도록 하여야 한다. 被接着物은 形겉에 汚染의 흔적이 없어질 때까지 닦아야 한다. 닦은 表面에 줄무늬가 남아 있다면 形겉이나 溶劑가 깨끗하지 않음을 나타내는 것이다. 작은 被接着物은 깨끗한 溶劑로 몇 번 바꿔주면서 그 안에서 씻고, 乾燥한 깨끗한 窒素를 뿜어 乾燥하는 方法이 닦는 方法보다 優秀하다.

c) 蒸氣脫脂: 이 方法은 닦는 方法보다 優秀하며, 接着面이 끊임없이 溶劑의 蒸氣에 依해 이 沸點에서 洗淨된다. 表面의 汚染은 溶劑槽 中에서 濃縮되므로 被接着物은 溶劑槽 中에 넣어서는 안 된다.

어떤 種類의 汚染物質은 溶劑槽 속의 溶媒의 沸點은 上昇시켜서 表面에 좋지 않은 被膜을 形成할 수도 있으므로 蒸氣의 溫度를 살필 必要가 있다.

d) 超音波洗淨: 主로 小形部品에 하는 것으로 高周波發信器에서 發生한 超音波가 洗淨液 속의 部品에 傳播되어 洗滌되는 것으로, 洗淨하는 部品은 超音波를 消失, 屈曲시킬 수도 있으므로 바닥에 닿지 않도록 매달아 두어야 한다. 또 깨끗해진 部品의 表面에 汚染膜이 形成되는 것을 防止하기 위해 洗淨液을 時間을 두어 交換해야 한다.

超音波洗淨은 汚染物의 種類에 따라 多樣한 溶劑나 工程을 適用할 수 있다. 그리고 汚染物이 물, 洗劑 水溶液 또는 트리클로로에틸렌, 프레온과 같은 有機溶劑 中 어느 것에 가장 잘 녹는지를 考慮할 必要가 있다.

이 方法은 被接着物 表面의 微細한 部分의 汚染까지 洗淨할 수 있지만 洗淨液에서 部品을 꺼낼 때 再汚染의 念慮가 있다. 만약 充分히 洗滌하기를 원한다면 超音波洗淨 後 蒸氣脫脂를 한다.

e) 化成浴處理: 酸이나 알카리의 處理溶液은 副産物인 汚染物質이 過量으로 생기는 것을 막고 適切한 藥品濃度를 維持하기 위해 定期的으로 檢査하여야 한다. 浴槽의 溫度는 反應速度가 一定하게 되도록 規定에 맞게 維持시킨다. 그리고 溶液을 連續的으로 強制的으로 循環시키는 것은 均一한 處理를 위해 必要하다. 液面에 氣泡가 생긴 狀態는 液이 疲勞하기 때문이며 危險信號이다.

f) 研摩材에 依한 淸淨: 모래나 砂岩에 依한 研摩 프라스트(Flaster)는 特히 큰 部品의 汚染과 녹을 除去하는 簡便한 方法으로 자주 利用된다. 部品面의 油脂나 油膜은 汚染을 最大로 격제하기 위해서는 샌드프라스티作業 前에 蒸氣脫脂 혹은 溶劑로 닦아서 除去해야 한다. 모래나 研摩材料는 깨끗한 것을 使用해야 하며 再使用해서는 안 된다.

g) 샌드프라스트(Sand plaster) 샌드프라스트 操作은 다음의 두가지 理由 때문에 脫脂한 後 超音波洗淨 前에 行해야 한다.

- (1) 脫脂 前에는 샌드프라스트 研摩材와 汚染物의 除去가 充分히 이루어지지 않는다.
- (2) 샌드프라스트處理 後에는 表面에 研摩材와 酸

化皮膜이 남아 있으며 이것들을 다음의 超音波洗淨으로 除去할 수 있다.

샌드프라스트處理 後 異物質을 불어서 날리거나 表面을 乾燥하기 위해 使用하는 壓縮空氣나 不活性氣體는 油分을 含有하지 않는 것을 使用해야 한다.

h) 濕式프라스트法: 小型 또는 얇은 部品에 하는 것으로 보통의 샌드프라스트보다 부드러우며, 더우기 完全한 研摩淸淨方法으로 濕式프라스트法을 利用한다. 이 方法은 粒子의 크기가 다른 研摩材를 가늘게 하여 물에 分散시켜 洗淨劑, 防濕劑 등의 添加劑를 넣은 液으로 操作하는 것이다. 處理 後 充分히 물로 씻은 後 乾燥한다.

2. 4. 3 研摩材料 粒子의 크기

一般的으로, 機械的 表面處理法은 化學的 處理보다 均一한 處理가 어려우며 接着力도 떨어지므로 化學的 處理는 大型部品, 두꺼운 스케일, 혹은 酸化物의 除去에 有効하다.

研摩材는 粒子의 크기와 形狀이 重要하며, 粒子의 形狀은 날카로운 것이 좋으나(Al_2O_3 , SiC , SiO_2 等) 유리조각이나 金屬粒子는 表面에 附着되므로 接着障礙의 要因이 된다. 表 2. 9는 유리조각과 石英 粒子의 優劣을 나타냈고, 表 2. 10에는 여러 種類의 金屬에 對한 研摩材의 適切한 粒徑을 나타내었다. 接着力을 더 強하게 하기 위해서는 프라스트 處理 後, 溶劑噴射나 蒸氣浴(溶劑를 使用한다) 脫脂, 水洗 等으로 附着된 研摩粒子를 除去해야 한다.

2. 4. 4 表面保護와 貯藏

被接着物을 깨끗하게 한 後 接着을 할 때까지는 長時間내지 몇일간을 貯藏할 수도 있기 때문에 被接着物을 淸潔한 場所에서 個別的으로 包裝해야 한다. 特히 鐵, 鐵合金, 銅과 같이 銳敏한 表面을 가진 것들은 淸潔하게 한 後 即時 使用하는 接着劑系와 相溶性이 있는 프라이머(초벌칠제)를 接着하려는 表面에 塗布하는 것이 바람직하다. 淸淨表面의 保護와 함께 接着性 向上을 위해 專用프라이머와 같이 市販되고 있는 接着劑도 있다. 서로 다른 處理를

한 各種 金屬表面의 貯藏 時間에 關한 實驗結果가 있다.

表2.9 機械의 處理에 유리조각과 石英 研摩를 使用한 경우의 接着强度의 比較

被接着材(試片)	處理法	剝離接着	剪斷接着
		强度 (psi)	强度 (psi)
알루미늄 合金 2024-T3 페놀릭變性 고무界 接着劑 로 接着	유리조각	10-30	-
	石英·濕式	60-90	-
알루미늄 合金 2024-T3 變性에폭시 接着劑로 接着	유리조각 (400 mesh)	0-15	3300 - 5000
	石英·濕式	100-150	6000 - 7500

表2.10 各種 金屬에 對한 프라스트處理用 研摩材의 適應粒形

材 質	處理法	粒形(그리드)
銅	乾 式	80~100
알루미늄	濕 式	140~325
黃銅	乾 式	80~100
黃銅	濕 式	140~325
스텐레스鋼	濕 式	140~325

알루미늄	濕式샌드프라스트	72 時間
上同	黃酸/크롬酸處理	6 日間
上同	陽極酸化	30 日間
스텐레스	黃酸에틸	20 日間
鐵	샌드프라스트	4 時間
黃同	濕式샌드프라스트	8 時間

鐵과 黃銅의 貯藏期間이 짧은 것으로 이들의 表面이 얼마나 敏感한지를 알 수 있다.

2.4.5 各種 金屬의 表面處理法

(가)알루미늄과 그 合金

알루미늄 및 그 合金은 構造接着에 가장 널리 사용되고 있는 金屬이다. 機械의 强度, 低密度, 耐腐食

性 등의 點에서 航空機工業에서는 獨點의으로 使用되고 있다. 大氣와의 摩擦에 依해 表面溫度가 上昇하므로 超音速機까지는 使用되지 않는다 해도音速의 2倍인 航空機에 使用된다. 接着한 알루미늄은 建築用판넬, 스-키, 座席裝置, 冷藏庫 部品 等에도 널리 使用되고 있다. 表面處理液에 依한 工程에서는 處理條件에 따라 活性化皮膜의 組成이 變하므로 充分히 注意하여야 한다.

(나) 炭素鋼

炭素鋼의 固着方法으로는 接着劑 接合이 널리 應用되고 있다. 銅이나 銅 合金과 같이새로운 炭素鋼의 表面은 상당히 녹이 생기기 쉬우므로 使用할 接着劑系와 相溶性이 있는 프라이머를 칠하여 處理 後의 表面을 保護하는 것이 좋다. 또한 接着劑는 가능한 빨리 淸淨表面에 칠하여야 한다. 接着한 後에는 鋼과 接着劑의 接合部分의 腐食을 막기 위해 塗料을 칠하는 것이 좋다. 接着을 위한 鋼表面의 一般의인 處理方法은 샌드프라스트이며, 이것은 蒸氣浴脫脂 前에 行한다.

깨끗한 鋼의 表面은 쉽게 酸化되므로 處理 後의 表面乾燥用 壓縮空氣는 乾燥되고 油를 包含하지 않은 것이 좋다. 그리고 메틸에틸케톤과 이소프로필알코올과 같은 揮發性의 淸淨溶劑로 닦는 方法도 있다. 이들 溶劑는 通常 물을 含有하고 있기 때문에 녹을 發生시킬 念慮가 있으므로 注意해야 하며, 이 揮發性 溶劑가 金屬表面에서 蒸發할 때 蒸發潛熱이 생겨 溫度가 降下하고, 濕氣가 있는 곳에서는 水分이 凝結되어 洗淨效果를 잃게 된다.

濕式프라스트나 蒸氣프라스트는 接着體를 휘거나 損傷시킬 危險이 없으므로 작은 部品의 鋼에 使用된다.

水性懸濁 研摩劑는 濕潤劑와 防腐劑를 包含하고 있지만, 處理 後에는 깨끗한 물로 닦아 除去해야만 한다. 물과 相溶性이 있고 淸淨하게 乾燥된 溶劑를 使用하는 것이 물을 除去하는데 有效하다.

얇은 金屬조각 材料를 研摩法으로 洗淨하면 휘어 질지도 모른다. 스텐레스鋼에서 使用되는 酸處理液은 全部 炭素鋼으로 使用할 수 있으나 스텐레스鋼 보다도 炭素鋼이 더 빨리 反應하므로 注意깊게 使用해야 한다.

(다) 스텐레스鋼

洗淨操作은 油 또는 그리스 等 有機汚染膜을 除去하기 위해 蒸氣浴脫脂에 依해 行해진다. 그리트, 샌드프라스트 또는 와이어브러쉬와 같은 研摩處理가 有效하다. 샌드프라스트 한 後에 表面의 異物質을 깨끗한 乾燥空氣나 窒素가스를 뿜어 날린다. 작은 部品 等에는 懸濁한 研摩粒子를 갖는 물이나 蒸氣에 依한 蒸氣프라스트가 效果의이다. 蒸氣프라스트 한 後 깨끗한 물로 닦은 다음 깨끗한 乾燥空氣나 窒素가스를 뿜어 날려 버린다. 구부러짐을 避하기 위해 處理液 속에서 洗淨하여야 하며, 藥液處理를 하기 前의 均一한 研摩處理는 接着力을 增大시킨다.

스텐레스鋼의 表面은 炭素鋼처럼 銳敏하지 않으므로 淸淨 後 接着하기까지 數日間 放置해도 支障은 없으나, 그 사이 表面은 保護되어져야 한다.

(라) 티탄 및 그 合金

티탄은 宇宙時代의 金屬으로 超音速機에 使用되며, 티탄은 表面處理에 따라 600°F(316°C)의 溫度까지 接着耐久性을 가지는데, 널리 使用되고 있는 處理는 窒酸, 黃酸, 黃化物의 組合에 依한 것이다.

(마) 銅 및 그 合金

銅은 대단히 銳敏한 性質을 가지며, 銅과 그 合金의 處理는 같은 方法으로 한다. 黃銅은 腐食에 對해서 銅보다 銳敏하지 않으나 表面處理, 洗淨操作 後

에는 可能한 한 빨리 接着劑를 발라 接着하는 것이 좋다.

腐食이 된 接着劑도 있으므로 耐濕性 接着을 期待하며, 미리 銅 또는 黃銅 等の 被接着體에 對한 接着劑에 腐食이 미치는 影響을 調查하기 위한 豫備試驗을 하는 것이 좋다. 例를 들면 트리에틸렌테트라민 또는 디에틸렌트리아민으로 硬化한 에폭시樹脂는 특히 濕度가 높은 곳에서는 銅이나 黃銅에 對해 腐食性을 나타내므로 注意해야 한다.

(바) 마그네슘

構造接着에 使用되는 가장 가벼운 金屬인 마그네슘은 腐食에 對해 가장 敏感하다. 마그네슘 固有의 處理法은 주로 腐食防止를 目的으로 하고 있다. 마그네슘 特有의 表面處理法은 Dow chemical company 와 같은 마그네슘 메이커에 依해 開發되었다.

2.4.6 鍍金

鐵과 銅, 놋쇠 (brass) 等の 金屬은 酸化에 變色하기 쉬우므로 防濕이나 裝飾을 위해 鍍金을 하는 일 이 많다. 鍍金에 依한 表面의 處理로서 酸處理나 研摩材 等에 依한 機械的 淸淨操作은 鍍金을 벗길 念慮가 있으므로 不適當하다.

金屬을 腐食으로부터 保護하는 鍍金은 반드시 接着性을 向上시키는 것은 아니다. 貴金屬(金, 白金 等)에 對한 吸着 研究에 依하면 이들의 銅과 같은

表2.11 銀이 充塡된 에폭시 接着劑의 固有抵抗과 引張 接着強度²³⁾

로트番號	被接着體	硬化	固有抵抗 (ohm/cm)	引張接着強度*1 (kgf/cm ²)	破壞形式
1	놋쇠 *2	3 時間, 149°C	1820.0	272	100% 凝縮
	놋쇠, 銀鍍金	3 時間, 149°C	0.56	166	部分的인 接着界面으로 因한 銀鍍金の 破壞
2	놋쇠	16 時間, 135°C	0.015	146	100% 凝集銀
	놋쇠, 銀鍍金	16 時間, 135°C	0.0014	101	100% 銀界面
	놋쇠, 金鍍金	16 時間, 135°C	0.0015	123	95% 凝集

*1 接着劑: 充塡劑와 함께 銀플레이크 (flake)65%를 含有한 디시안디아미드 硬化에폭시 樹脂

*2 놋쇠 表面은 接着 直前에 研摩布로 研摩한 後, 메틸에틸케톤으로 淸拭.

銀 또는 金 表面은 接着하기 約 4 時間 前에 鍍金한다. 接着劑의 두께는 約 0.25mm 이고, 各各의 試片마다 測定한다.

표 2-12 表面處理法 (1)

材 料	處 理 方 法		注 意 事 項	適 用 規 格
	機 械 的 處 理	化 學 的 處 理		
알루미늄 및 알루미늄 합금	接着面을 KS L 6003 (研磨紙) 240 番으로 研 磨 後, 트리클로로에틸렌으로 充分히 拭고, 乾燥한다. 또한 上記의 處理를 한 後, 化學 的 處理를 한다.	(1) 藥液組成: 重크롬酸나트륨 水 黃酸 (2) 處理溫度: 67±3℃ (3) 處理時間: 10分 (4) 冷水로 充分히 拭은 後, 乾燥(70℃未滿)	表面處理 溫度가 70℃를 넘으면 表 面處理에 依한 酸化皮膜이 脆弱한 組成이 되어, 接着強度의 低下를 초 來한다.	KS M 3718
	有機溶劑로 脫脂한 後, 그리드쇼트 또는 샌 드프라스트(200~400그리드)한다. 表面에 光 澤이 없어질 때까지 샌드프라스트 한다. 濕式프라스트를 한 경우에는 물로 拭은 後, 溶劑나 蒸氣로 脫脂를 하고 乾燥한다.	(1) 藥液組成: (a) 또는 (b) (a) 크롬酸 黃酸(比重 1.84) 脫이온水 (b) 重크롬酸나트륨 黃酸(比重 1.84) 脫이온水 (2) 處理溫度: 60~65℃ (3) 處理時間: 30±2分 (4) 水洗(60℃未滿)後, 乾燥(65℃未滿)	1) 處理液은 1리터마다 새로 調製한 溶液을 0.5g/l의 알루미늄을 加 해 熟成 시킨다. 鹽化物 含有量 (NaCl이라면)은 最高 200mg/l로 하고, 銅含有量은 最高 1g/l로 한 다. 2) 물 洗滌에 使用되는 洗淨水는 이 온化하는 固形分이 거의 350ppm (NaCl이라면)에 相當하는 電氣傳 導度가 100마이크로 시멘 未滿이 어야 한다.	ISO/DP 4588.2
炭 素 綱	接着面을 KS L 6003 으로 研摩한 後, 트리클로 로에틸렌으로 充分히 拭고, 乾燥한다.	(1) 有機溶劑脫脂: 鹽素산화水素 또는 適當한 溶劑속에 室溫에서 10分間 浸漬 後, 乾燥(蒸氣脫脂裝置 使用) (2) 70%硝酸에 室溫에서 1分間 浸漬 後, 물을 拭으면서 나일론브리쉬로 브리싱한다. (3) 2%의 벤질술폰酸을 含有한 鹽化水素酸(比重 1.19) 에 1分間 浸漬 水洗한 後, 乾燥(70℃未滿) 한다.	炭素綱은 酸化하기 쉬우므로 處理 後, 可能한 한 빨리 接合해야 한다.	KS M 3718
	接着面을 KS L 6003 으로 研摩한 後, 트리클로 로에틸렌으로 充分히 拭고, 乾燥한다. 또한 上記의 處理를 한 後, 化學的 處理를 한다.	(1) 藥液組成 重크롬酸나트륨 水 黃酸 (2) 處理溫度: 74±3℃ (3) 處理時間: 10~20分 (4) 冷水로 充分히 拭은 後, 乾燥器(95℃)에서 10~15分間 乾燥		KS M 3718

材 料	處 理 機 械 的 處 理	方 法 的 處 理						注 意 事 項	適 用 規 格
		化 學 的 處 理							
스 테 레 스 鋼	有機溶劑로 脫脂한 後, 그리드쇼트나 샌드 프라트(200~400그리드)한다. 表面에 光澤이 없이 질 애까지 샌드프라스트하여 乾燥空氣 나 窒素를 불어 깨끗하게 한다. 濕式프라스트를 한 경우에는 물로 씻은 後, 蒸氣로 脫脂하고 乾燥한다.	藥液	方法	a	b	c	d	e	f
		H ₂ SO ₄ HCl C ₂ O ₄ , H ₂ , 2H ₂ O Na ₂ Cr ₂ O ₇ H ₂ O HF H ₂ O ₂ (30%) H ₃ PO ₄ 酒精劑 溫度(°C) 時間(分) 水洗 乾燥(°C) 提案國	10 10 80 16 9 60±3 30 水蒸氣 乾燥	30 30 70 16 9 室溫 15 水	43 33 10 30 9 室溫 10~30 水	200 10 30 2 93 美國	100 30 30 63±3 15 水 93 美國	50 30 45 2 10 60~65 10 水 美國	ISZ/DP 4588. 2
銅 및 銅 合金	接着面은 KS L-6003으로 研磨 後, 트리클로로 에틸렌으로 充分히 씻고 乾燥한다. 또한 上記 의 處理를 한 後, 化學的 處理를 한다. 有機溶劑로 脫脂한 後, 그리드쇼트나 샌드프라스트(200~400그리드)한다. 表面의 光澤이 있어 질 애까지 샌드프라스트하여 乾燥空氣 나 窒素를 불어 깨끗하게 한다. 濕式프라스트를 한 경우에는 물로 씻은 後, 蒸氣로 脫脂하고 乾燥한다.	(1) 藥液組成 銅化第二鐵(42%水溶液) 窒素(比重 1.5) 水 (2) 處理溫度: 室溫 (3) 處理時間: 1~2分 (4) 冷水로 充分히 씻은 後, 乾燥	藥液	方法	a	b	c	d	
		15~18 部(容量) 30~32 部(容量) 197~200部(容量)	18 8 0.4 73.6	197 15 30	100 100 7.5 15	KS M 3718			
		다음의 (a)~(d)의 하나를 使用한다. NaOH NaClO ₂ Na ₂ PO ₃ H ₂ O FeCl ₃ (42%溶液) HNO ₃					銅 및 銅合金은 酸化하기 쉬우므로 淸淨하게 한 後에는 可能的 한 限까지 接合해야 한다.	ISO/DP 4588. 2	

材 料	處 理 的 處 理		化 學 的 處 理				注 意 事 項	適 用 規 格
	機 械	處 理	溫 度 (°C)	時 間 (分)	室 溫	室 溫		
티탄 및 티탄 합금		그리드프라스트, 蒸氣프라스트 또는 에메리 크로스(100그리드)로 研摩 後, 트리클로로에 탈렌으로 脫脂한다	90~100 水 熱空氣 英國	10~15 水 熱空氣 英國	2 水 熱空氣 美國	室 溫 1~2 水 熱空氣 프랑스	--- 一般着用	
			다음의 溶液속에서 20°C로 5~10分間 담근다. 非化나트륨 三酸化크롬 黃酸(96%, 比重 1.84) 水 水洗 後 蒸留水로 헹구고, 93°C로 熱風乾燥한다.	다음의 溶液속에서 20°C로 2分間 담근다. 非化水素酸(60%) 鹽 酸(37%) 磷 酸(85%) 水洗 後 蒸氣水로 헹구고, 93°C로 熱風乾燥한다.	다음의 溶液속에서 70~75°C로 5分間 담근다. 水酸化나트륨 水 冷水로 水洗 後, 다음의 溶液속에서 20°C로 5分間 담근다. 三酸化크롬 水 無水黃酸나트륨 冷水로 水洗 後 蒸留水로 헹구고, 40°C에서 溫風乾燥한다.	126重量部 1000重量部 100重量部 100 重量部 28重量部		
마그네슘 및 마그네슘 합금		에메리크로스(100그리드)로 研摩 後, 트리클로로에탈렌으로 脫脂한다. 研摩 後, 接着劑를 塗布하여 迅速하게 接着한다.	다음의 溶液속에서 20°C에 2~4 分間 浸漬 鹽酸(37%) 水 溫水로 水洗 後, 蒸留水로 헹구고, 66~71°C로 30分間 熱風乾燥한다.	10~20容量部 90~80容量部	10~20容量部 90~80容量部	10~20容量部 90~80容量部	鹽酸 대신에 水醋酸을 使用해도 좋 다. --- 一般着用.	

材 料	處 理		方 學 的 處 理		注 意 事 項	適 用 規 格
	機 械 的 處 理	理	化	法		
카드라이프 금속 · 鉛 · 出	그리드프라스트, 蒸氣프라스트 또는 에메리 크로스(100그리드)로 研摩 後, 트리클로로에틸렌으로 脫脂한다.			니켈 또는 鎳으로 電氣 鍍金한다.	一般接着用	
白金 銀	에메리크로스(300그리드)로 研摩 後, 트리클로로에틸렌으로 脫脂한다.				最高剝離 強度用	
니켈	에메리크로스(100그리드)로 研摩 後, 트리클로로에틸렌으로 脫脂한다.			窒酸(69%, 比重 1.41) 속에서 20℃에 5秒間 浸漬. 冷水 및 溫水로 씻은 後 蒸留水로 헹구고, 40℃로 空氣乾燥한다.	一般接着用	
크롬	그리드프라스트, 蒸氣프라스트 또는 에메리 크로스(100그리드)로 研摩 後, 트리클로로에틸렌으로 脫脂			다음의 溶液속에서, 90~95℃에 1~5分間 浸漬 鹽酸(37%) 水 冷水나 溫水로 水洗 後, 蒸留水로 헹구고, 熱風乾燥	最高 剝離強度用(化學的 處理의 경우) 一般接着用(機械的 處理의 경우)	
팅스텐 및 팅스텐合金	트리클로로에틸렌으로 脫脂한다.			다음의 溶液속에서, 20℃에 1~5分間 浸漬 窒酸(69%, 比重 1.42) 용해水素酸(60%) 黃酸(96%, 比重 1.84) 水 20%過酸化水素 水洗 後 蒸留水로 헹구고, 71~83℃로 15分間 熱風乾燥한다		
벨륨	트리클로로에틸렌으로 脫脂한다.			다음의 溶液속에서 5~10分間 浸漬 水酸化나트륨 蒸留水 水樽물로 씻은 後 蒸留水로 헹구고, 121~177℃의 오븐에서 10分間 乾燥한다		
우라늄	液狀接着劑(에폭시樹脂使用)속에서 金屬을 浸漬시켜 研摩한다.				金屬의 酸化를 防止한다.	

表 2-12 表面處理法 (2)

分類	材 料	處 理 方 法	適 用 規 格 及 其 他
플	셀룰로오스아세테이트 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 에틸셀룰로오즈 니트로셀룰로오즈 폴리카보네이트 폴리스티렌 폴리메틸스티렌 폴리염화비닐 폴리메타아크릴릭메틸	接着面은 메탈알코올을 형강에 적서 3회 닦고, 溶劑의 냄새가 表面에서 없어질 때까지 接着面을 위로하여 乾燥한다. 이 어서 接着面을 研磨紙 400番으로 表面의 光澤이 없어질 때까지 닦고, 面에 남은 粒了는 깨끗한 乾燥綿布로 닦아낸다. 다시 메탈알코올을 使用해서 反復한다.	KS M 3718
라	에폭시樹脂 페놀樹脂 유리아樹脂 멜라민樹脂 디아릴프타레이트樹脂 폴리에스테르樹脂 폴리아미드 폴리우레탄	接着面은 아세톤을 적신 綿布로 3회 닦고, 溶劑의 냄새가 表面에서 없어질 때까지 接着面을 위로하여 乾燥한다. 이 어서 接着面을 研磨紙 400番으로 表面의 光澤이 없어질 때까지 닦고, 面에 남은 粒了는 깨끗한 乾燥綿布로 닦아낸다. 다시 아세톤을 使用해서 反復한다.	KS M 3718
스	폴리올레핀(低 또는 高密度 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 照射폴리에틸렌) 염화폴리에테르 폴리아세탈	接着面을 아세톤으로 적신 綿으로 3회 닦고, 溶劑의 냄새가 없어질 때까지 接着面을 위로하여 乾燥한다. 그리고 다시 아래의 組成을 갖는 크롬酸 混液에 浸漬시킨다. 1部 1部 水 30部 硝酸 10部 폴리올레핀은 室溫에서 1時間 以上, 鹽化폴리에테르는 71±3℃에서 3分間, 폴리아세탈은 室溫에서 10秒 以內에 處理한다. 다음 冷水로 充分히 씻고 乾燥한다.	KS M 3718
틱	삼불화 에틸렌樹脂 사불화 ~	接着面을 아세톤을 적신 綿으로 3회 닦고, 溶劑의 냄새가 없어질 때까지 接着面을 위로하여 乾燥한다. 이어서 接着面을 나트륨나프탈렌테트라하이드로프란溶液에, 室溫에서 15分間 浸漬시킨다. 金屬을 使用하여 溶液에서 꺼내 이 아세톤으로 닦고, 이 물로 充分히 씻은 後, 30±3℃에서 1時間 乾燥한다. 나트륨-나프탈렌테트라하이드로프란溶液 나프탈렌 테트라히드로프렌	KS M 3718 (1) 表面處理液이 直接 皮膚에 닿지 않도록 注意할 것. (2) 表面處理에 依해 被處理物의 表面이 淡褐色이나 暗褐色으로 되고, 물에 갈 것게 되는데, 處理가 充分히 안된 것은 새로운 處理液으로 處理한다. (3) 長 時間, 多量의 被處理物을 處理하면 液溫이 上昇하여 危險하므로, 液溫에 注意할 것. (4) 効力을 잃은 處理液을 버릴 때는 알코올을 少量씩 添加하여 나트륨을 分解한 後, 排水口에 물을 흘려 稀釋시키면서 버릴 것.

分類	材 料	處 理 方 法	適 用 規 格 及 其 他
		<p>金屬나트륨 23g</p> <p>處理液은 니프탈렌을 녹인 테트라히드로프렌溶液에, 벨릿 사이즈의 金屬나트륨을 조금씩 加하며, 約 2時間 攪拌해서 만든다(吸濕性, 물과 反應하므로 取扱에 注意할 것).</p>	<p>(注) 危險物處理法에서는, 酸 또는 알칼리 處理 때의 溶液의 pH를 5.8~6.3以內로 規定하고 있다.</p> <p>KS M 3718</p>
	<p>폴리아세탈</p>	<p>그리드프리스트, 蒸氣프리스트 또는 에메리코스(100그리드)로 研摩한 後, 아세톤이나 MEK로 脫脂한다.</p> <p>또는 다음의 溶液속에 20℃에서 10~20秒間 浸漬.</p> <p>5重量部 重크롬酸나트륨 8重量部 水 黃酸(96%, 比重 1.84) 100重量部 水 水洗 後 蒸留水로 씻고 空氣乾燥한다.</p>	
	<p>폴리아미드</p>	<p>다음의 溶液속에 60~90℃로 1分間 浸漬.</p> <p>5重量部 水酸化나트륨 95重量部 水 冷水로 水洗 後, 熱風乾燥한다.</p>	
	<p>폴리메틸렌옥사이드 폴리알분</p>	<p>메탄올로 脫脂한다.</p>	
	<p>고 무</p>	<p>接着面을 아세톤을 직선 綫으로 3回 닦고, 漆劑의 냄새가 없 어질 때까지 擦拭面을 위로하여 乾燥한다. 表面에 남은 粒 子는 깨끗한 乾燥綫으로 닦아낸다. 다시 아세톤을 使用해 서 反復한다.</p>	<p>KS M 3718</p>
	<p>클로로프로펜고무 ① 스티렌 부타디엔고무 ② 니트릴부타디엔고무 ③ 에틸렌프로필렌고무 ④</p>	<p>브리쉬研摩, 그리드프리스트, 蒸氣프리스트 또는 에메리 코스(280그리드)로 研摩한 後, ①은 톨루엔이나 MEK, ②는 톨루엔, ③은 메탄올, ④는 아세톤이나 MEK로 닦는다.</p>	
	<p>이크릴니트릴·부타디엔· 스티렌(ABS樹脂)</p>	<p>그리드프리스트, 蒸氣프리스트나 에메리코스(220그리드)로 研摩한 後, 아세톤으로 脫脂한다.</p> <p>또는 크롬酸 處理 後, 아래의 溶液속에, 60℃로 20分間 浸 漬.</p> <p>黃酸(96%, 比重 1.84) 26重量部 重크롬酸 鈣 3重量部 水 11重量部 水 水이나 蒸留水로 씻고, 熱風으로 乾燥한다.</p>	

分 類	材 料	處 理 方 法	適 用 規 格 及 其 他
木 材	木 材 及 木 質 材 料	普 通 用 材, 普 通 合 板, 構 造 用 合 板, KS F 3104 (particle board), KS F 3203 (硬 質 纖 維 板), F 3202 (半 硬 質 纖 維 板) 等 的 試 片 材 料 是 含 水 率 15% 以 下 的 乾 燥 合 板, 集 成 材, 카티클보-드, 硬 質 纖 維 板, 半 硬 質 纖 維 板 等 的 試 片 材 料 的 處 理 是 木 材 的 試 片 材 料 에 準 하여 處 理 한 것 을 使 用 한 다.	KS M 3718
其 他	세라믹	(1) 아세톤이나 MEK로 脫脂한다. (2) 그리드프리스트나 샌드페이퍼로 研摩한다. 溶劑를 完全히 蒸發시키기 위해 몇 分間 乾 燥 是 充 分히 完 全 乾 燥 시 킨 다.	
無 機 材 料	콘크리트	(1) 샌드프리스트, 와이어브리쉬 등으로 表面을 研摩한다. (2) 피클로 에틸렌으로 脫脂한다. (3) 溫 水 로 잘 씻어 乾 燥 한다. 콘크리트의 表面狀態에 對해 是 是 接 着 前 에 充 分히 強 度 等 을 查 査 乾 燥 한다.	
機 材 料	유리 및 石英	(1) 아세톤, MEK나 트리클로렌으로 脫脂한다. (2) 그리드프리스트로 研摩하고, 溶劑로 再脫脂한다. (3) 100°C로 30分間 乾 燥 한다. 또는, (1) 脫脂 後 아래 的 溶 液 中 에 室 溫 (20~25°C) 으로 10~15分間 浸 漬 無 水 크 呂 酸 1 重 部 分 蒸 留 水 4 重 部 分 (2) 蒸 留 水 로 洗 淨 하 여, 100°C로 30分間 乾 燥 한다.	最 適 的 強 度 를 얻 기 위 해 是 是 有 理 가 따 듯 한 동 안 에 接 着 劑 를 바 른 다. 化 學 用 有 理 는 이 種 的 要 求 도 해 서 는 안 된 다.
皮 革	皮 革	(1) 아세톤이나 MEK를 乾 燥 前 에 묻혀 닦아 脫脂한다. (2) 샌드페이퍼로 거칠게 한다. (3) 研 摩 가 루 가 남 기 서 우 무 로 再 脫 脂 하 여 完 全히 除 去 한 다.	

金屬보다도 吸着이 弱하다는 것은 指摘하고 있다. ^{21),22)} 따라서 그들의 接着力은 보다 낮다는 것을 豫想할 수 있다. 接着性을 向上시키는 하나의 方法은 鍍金 前에 金屬表面을 샌드프라스트 한다. 이 方法은 表面積을 增加시키고 投錨效果를 期待할 수 있다. 表2.11은 鍍金하지 않은 窒素와 金이나 銀으로 鍍金한 窒素에 對한 接着의 結果를 나타낸 것이다. 銀을 넣은 두 種類의 에폭시樹脂系 接着劑에 依한 評價이다. 固有抵抗에서 鍍金하지 않은 窒素의 抵抗值가 높은 것은 表面이 酸化된 結果이며 抵抗值가 큰 窒素에서는 接着強度가 크고, 破壞도 接着劑의 凝集破壞를 나타내고 있다. 이것은 酸化된 極性 表面이 貴金屬表面(酸化되지 않음)보다 높은 에너지 表面에서 接着性이 優秀함을 나타낸다.

2.4.7 플라스틱, 고무 其他 表面處理 表2.12²⁴⁾에 各種 金屬의 表面處理法과 함께 나타내었고, 表속의 處理溫度, 時間, 水洗, 乾燥條件 等은 檢討 結果 最適의 條件이다.

참 고 문 헌

1. 接着の技術, 1, 1(1981).
2. 芝良 一郎: 接着百科(上), 高分子刊行會 (1975).
3. 接着の技術, 1, 2 (1981).
4. 日本接着協會誌, 19, 3 (1983).
5. 工業材料, 18, 13 (1970).
6. 日本接着協會編: 接着ハソドブシク, 日刊工業新聞社 (1971).
7. 東京夫文台編: 理科年表, (1984).
8. 村川享男: 日本接着協會誌, 4, 20, 166, 438 (1968).
9. D.D. Eley & Rudham: Adhesion-Fundamentals and Practice, p.91, Univ. of Nottingham, McLaren & Sons Ltd., London (1969).

10. 福村勉郎: 高分子, 19(219), 461 (1970).
11. A.L. Goldenberg: "Infrared spectrascope investigation of the structural change in polyethylene during oxidation" *Primenenie Metodov 9 kekuoskopii v Prom.* Leningrad. Univ. im A.A. Zhdnova 1955, 79~90 (Pub. 1957).
12. J.P. Luongo: *J. Polym. Sci.*, 42, 139-150 (1960).
13. Young, Thomas: *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), 95, 65 (1805).
14. W. Schäfer: *Plaste u. Kautschuk*, 5(7), 267 (1958).
15. C.W. Jenning: *J. Adhesion*, 4(1), 25 (1972).
16. N. Chessin & V. Curran: *Appl. Polym. Symposia*, No. 3, 319 (1966).
17. N.L. Rogers: *Appl. Polym. Symposia*, No. 3, 319 (1966).
18. N. Chessin & V. Curran: *ditto*, (19) p.319.
19. F.J. Bockhoff *et al.*: *I.E.C.*, 50(6), 904 (1958).
20. 井本: 日本接着協會誌, 15(12), 581 (1979).
21. 角田, 千葉, 福村: 工化, 72(11), 2451 (1969).
22. 角田, 大場, 福村: 高分子論文集, 35(4), 229 (1978).
23. N.J. DeLollis: *Adhesives for Metals -Theory and Technology*, Industrial Press Inc., New York (1970).
24. 接着と接着劑選擇のポイソト編輯委員會編: 接着と接着劑選擇のポイソト, 日本規格協會 (1979) 11月刊の卷末の付表 (JIS K 6848, ISO/DP 45882, J. Thilds, B. Sc. "Adhesive Handbook", Butterworths, (1970).