

접착의 원리와 이론

崔 世 永

1. 서 론

접착(adhesion)은 물질의 접착력(주로 분자간 인력)에 의하여 동종 또는 이종 고체 즉, 피착제(adherent)를 접합하여 재료로서의 필요한 성질(예, 물리적 강도)을 발휘케 하는 조작으로 정의된다. 그래서 이 접합에 사용되는 물질을 접착제(adhesive 또는 bonding agent)라고 부른다. 한편 이 접착제와는 달리 반유동체로서 준안정성을 갖는 물질을 점착제라고 한다. 다음 표 1은 점착과 접착의 차이점을 나타내고 있다.

접합에 쓰이고 있는 접착제에서 제일 중요한 성능은 접착력(adhesive force)이지만 이 접착력은 예를 들면 그림 1에 나타낸것 처럼 접착제에 하중을 걸어서 파괴되는 부위를 측정함으로써 알아낸다. 파괴부위는 그림 1에 표시한 3개소로 대표된다. ①의 부위 파괴는 접착제층의 응집 파괴(cohesive failure), ②의 부위 파괴는 접착제면파괴(adhesive interface failure), ③의 부위 파괴는 피착제의 응집 파괴라고 부른다.

점착제로서 갖추어야 할 구비요건은 다음과 같다.

표 1. 점착과 접착의 비교

성 질	점 착	접 착
초기 및 최종 접착 강도의 차이	크다	거의 없다
접착강도	크다	비교적 약하다
접착후의 변형정도	거의 없다	쉽다
온도에 따른 접착강도의 변화	비교적 약하다	크다
화학적인 반응 수반 여부	있는 경우가 많다	거의 없다
접착제 자체의 강도(피착제에 대해)	반드시 클 필요는 없다	더 강해야 한다
사용시의 두께	두꺼울 수도 있다	대체로 얇다
반복사용 여부	어렵다 (비가역적)	가능하다 (가역적)

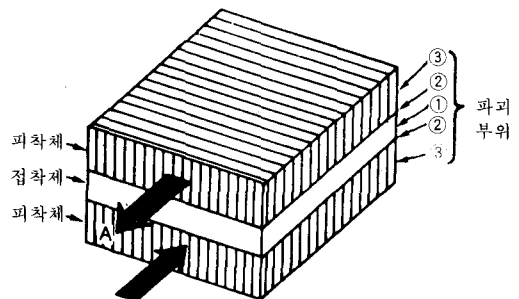


그림 1. 접착제의 파괴부위

- ① 액체일 것
- ② 피착제를 적실 것
- ③ 접착과정에 고화할 것

우선, 구비요건①은 피착제의 표면상태와 밀접한 관계를 갖는다. 피착제의 표면은 아무리 평활하게 조정하여도 미시적으로 보면 요철이 있기 때문에 접촉각이 커져서 접착력이 아무리 큰 접착제 일지라도 전체적으로 큰 접착력 발현이 어려워진다. 그러므로 접착제는 용이하게 이동하는 액체일 필요가 있는 것이다. 구비요건 ②는 접착제가 피착제의 요철부분에 흘러들어가

요철을 평면으로 형성시키는데 필요한 성질이다.

마지막 구비요건③은 접착제를 자신의 응집강도에 관계가 있다. 즉 접착제층이 액상 그대로는 응집강도가 적으므로 접착과정에 용매(유기용제나 물)의 증발, 중합, 축합, 부가중합등의 경화반응, 혹은 냉각 등에 의하여 고화하여 그 응집강도를 높일 필요가 있다.

접착제의 종류를 들자면 수백종에 이르지만 대표적인 접착제를 화학적성질, 경화mechanism, 접착방식으로 분류하면 그림 2, 3, 표 2와 같다.

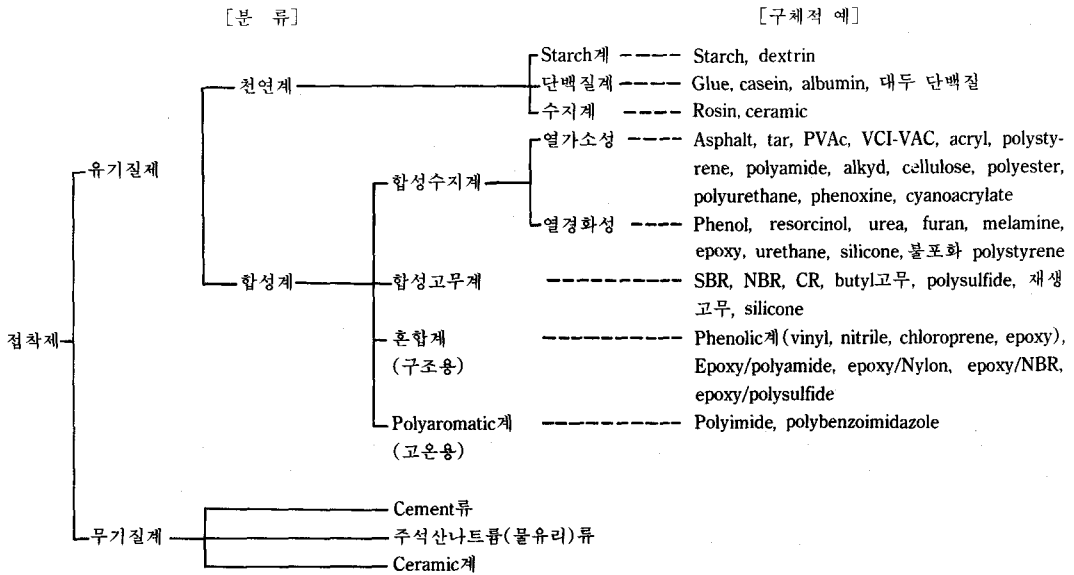


그림 2. 화학적 성질에 따른 접착제의 분류

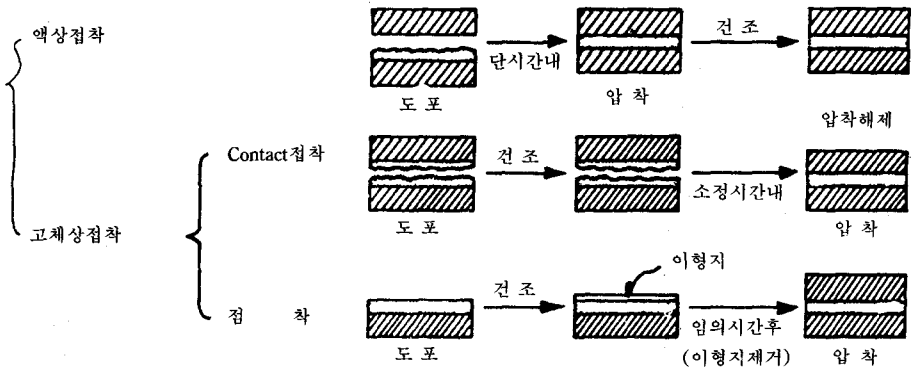


그림 3. 접착방식 설명도

표 2. 경화기구에 의한 접착제의 분류

분 류	접착제의 상태	접착시의 상태	경화(고화)방식	대 표 예
반응 경화 type	액체분말 (시멘트만)	액 상	화학반응에 의한 고분자량화	페놀수지계, 요소수지계, 메라닌수지계, 우레탄 수지계, 에폭시 수지계, cyanoacrylate계(순간접착제), di-m-acrylate계(힘기성 접착제), 시멘트
상온 건조 type	액 체		분산매(용제 또는 물의 증발)	NBR용액계, CR용액계, PVAc용액계, NBR latex계, CR latex계, PVAc latex계 acryl latex계, 녹말풀, water glass
Hot-melt type	고 체		냉 각	Ethylene vinyl acetate공중합체계, polyethyl계, polyamide계, glue
감압 type	액 체	고체상	분산매(용제 또는 물의 증발)	천연고무용액계(접착제), SBR용액계(접착제), NBR용액계(contact접착제), CR용액계(contact접착제), acryl latex계(contact접착제)

2. 접착력의 발현

2.1 접착력을 구성하는 인자

접착제는 피착체의 미세한 기공(micropore)에 유입, 경화하여 못과 같이 접합하는 기계적 접착력과, 피착체와 화학적으로 반응하여 결합하는 공유결합에 의한 접착제와 피착체의 분자간인력에 의한 접착력등의 3가지 방식에 의하여 접착한다고 알려져 있다. 그림 4에서 그 체계도를 보여주고 있다.

우선, 기계적접착(mechanical adhesion)의 그 개념은 제일 구체적으로 이해하기 쉬우나 실제의 접착조건이 성립하기 위하여는 ① 피착체의 표면에 기계적으로 가능한 형상의 micropore가 존재하여 ② 도포할 때에 접착제가 그 micropore에 흘러들어가 충전될 필요가 있다. 다음으로는 화

학적접착(chemical bond adhesion)이 있다. 이 접착력을 구성하는 각종 화학결합력의 크기를 표 3에 비교하여 나타냈다. 공유결합력은 분자간 힘에 비하여 훨씬 크지만 이 결합이 되기 위하여는 ① 접착제가 반응기를 갖고 있어야 함과 동시에 ② 피착체가 그것과 반응할 기를 갖고

표 3. 화학결합의 종류와 에너지크기 비교

화학결합의 종류	결합력의 에너지 (Kcal/mol)
공유결합	15~170
분자간 힘	
수소결합	~12
쌍극자간의 힘	~5
분산력	~10
쌍극자와 유도	
쌍극자간의 힘	~0.5

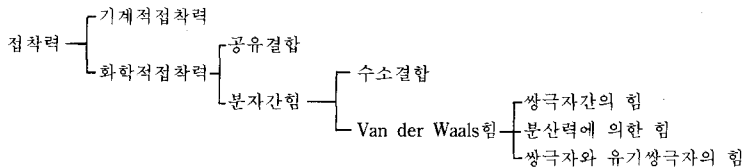


그림 4. 접착력을 구성하는 인자

있어야 하고 ③ 접촉조건하에서 쌍방간 반응기 사이에서 화학반응이 일어날 수 있어야 한다.

2.2 접촉에서 주역을 담당하는 분자간 힘

분자간 힘은 Van der Waals 힘과 수소결합력으로 이루어진다. Van der Waals 힘은 일반적으로 성립하지만 수소결합력이 형성되는데는 특수한 분자간으로 한정된다. Van der Waals 힘은 쌍극자간 힘, 분산력에 의한 인력, 쌍극자와 유도쌍극자간의 힘으로 구성되어 있다.

2.2.1 쌍극자간 힘

분자의 전자구름이 분극하여 있으면 이 분극한 분자(즉, 쌍극자)간에는 정전기적 인력이 작용한다. 예를 들면 HCl은 H원자쪽에 $+0.81 \times 10^{-10}$ esu의 전하, Cl의 원자 쪽에 -0.81×10^{-10} esu의 전하가 있으나 전자나 이온의 단위전하는 4.80×10^{-10} esu이므로 실제로 단위전하의 17% 전하가 대전하여 있는것이 된다. 원자핵에 상당하는 전하중심을 ●로서 표시하면 HCl의 분극은 그림 5와 같이 나타낼 수 있다.

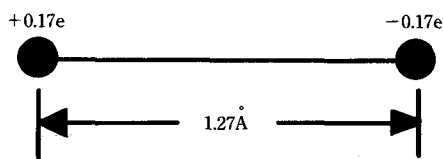


그림 5. HCl분자의 분극 (e는 단위전하)

이와같은 분극분자에 있어서 한쪽방향의 전하 X거리 = μ (μ 는 dipole moment)로 나타낼 수 있다. HCl의 dipole moment는 $(0.81 \times 10^{-10} \text{esu}) \times (1.27 \times 10^{-8} \text{cm}) = 1.03 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ 가 된다. μ 의 단위는 Debye 즉 $D = 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ 가 사용된다. μ_{HCl} 은 1.03D이다. 몇몇 분자에 관하여 dipole moment를 표 4에 나타냈다.

2.2.2 쌍극자와 유도쌍극자간 힘

전장에 비극성($\mu=0$)분자를 두면 이 분자는 전장에 의하여 분극화하여 mD라고 하는 dipole moment를 갖게 된다(그림 6)

표 4. 분자의 쌍극자 능률(단위 Debye)

분자	μ (D)	분자	μ (D)	분자	μ (D)
H ₂ O	1.85	Toluene	0.4	HCONH ₂	3.4
Ethanol	1.7	Chlorobenzene	1.6	초산에틸	1.85
Phenol	1.5	Acetone	2.85	C-Cl	1.4
n-Hexane	0	CH ₃ NO ₂	3.1	C-H	0.4
Benzene	0	CH ₃ CN	3.4	C-OH	1.7

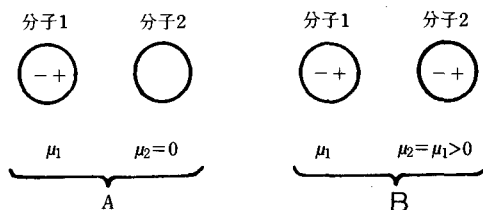


그림 6. 쌍극자에 의한 유도현상(분자1과 분자2의 역학적 중심거리 : r)

물론 m은 전장의 세기 $F(\text{esu/cm}^2)$ 에 비례한다. 즉 $m = \alpha F$ [여기서 $\alpha(\text{cm}^3)$ 는 polarizability]이다. 그림 6에서 A의 경우에는 분자1과 분자2의 인력이 분자1의 쌍극자능률만에 관계하지는 않는다. 여기에 대하여 B의 경우는 유도현상에 따라 분자2에도 유도쌍극자능률 μ_2 를 생성시키고 이것이 분자1에도 역작용을 하므로 분자간 힘은 μ_1 과 $\mu_2(\mu_1)$ 의 곱이 된다.

2.2.3 분산력에 의한 힘

쌍극자가 아닌 중성분자간의 인력은 분산력(dispersion force)라고 부른다. 이 개념은 F. London이 발표한 이론에 기초를 둔 것으로서 London dispersion force라고도 불리어진다. Polyethylene과 같은 무극성분자간의 인력을 설명하는 중요한 Van der Waals 힘이다.

2.2.4 수소결합에 의한 힘

수소결합(hydrogen bond)은 물 또는 얼음의 결정으로 고찰해보면 제일 이해하기 쉽다. 물분자는 증기상에서는 그림 7과 같이 평면구조의 단순한 분자로 존재하지만, 결정화 하면 그림 8과 같이 질서정연하게 배열하여 육방계결정을 형성한다.

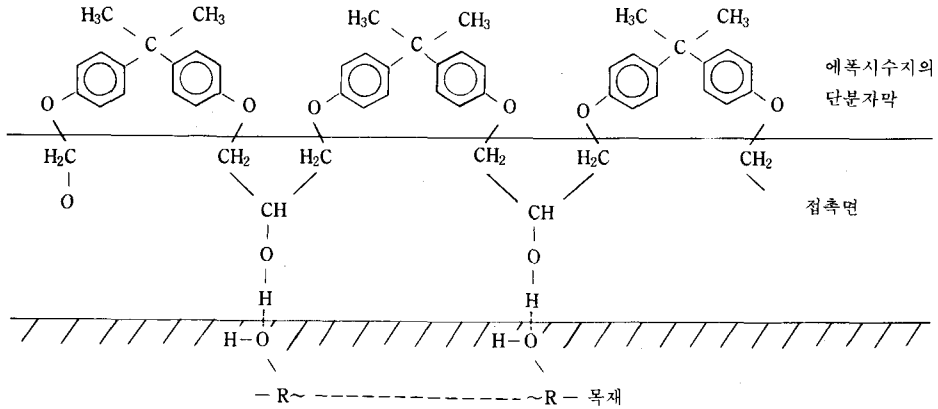


그림 11. 에폭시수지와 목재간에 형성되어지는 수소결합

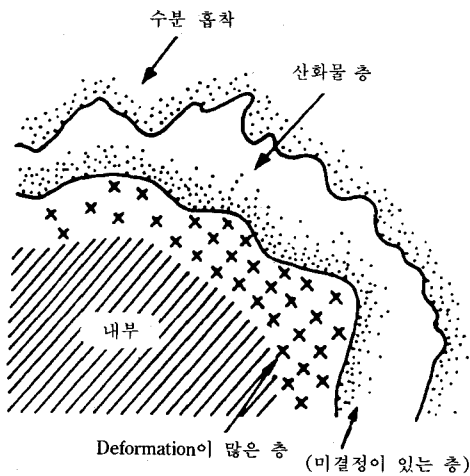


그림 12. 금속 표면의 구조

2.4 기계적결합에 의한 접착

기계적접착효과는 치밀한 구조의 피착체에서는 문제가 되지 않으나 다공질체의 경우에는 충분히 고려하여야 할 기구이다. 실증되어진 것은 아니지만 종래부터 경험적으로 그 효과는 확인이 되어 있는것으로 anchor효과라고도 부른다. 최근 phenol수지계 접착제에 의한 베니어판의 접착에서 그 기계적접착효과의 실증적 확인이 되었다. 베니어판을 $130^{\circ}\text{C} \times 20\text{kg}/\text{cm}^2$ 정도의 조건에서 가압접착하고 그 단면을 스케치 한 것이 그림 13이다. 목재를 10% $\text{HNO}_3 + 10\% \text{H}_2\text{CrO}_4 + 72\%$

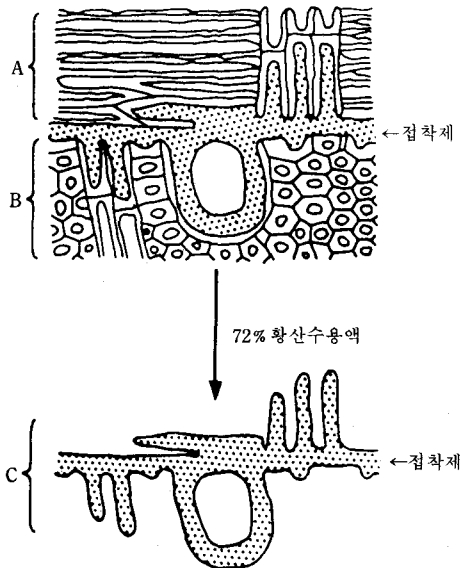


그림 13. 베니어판-페놀수지 접착제계로 부터의 경화된 접착제의 취출

H_2SO_4 로 용해하면 접착제만이 잔류하게 된다. 이렇게 잔류한 접착제표면의 전자현미경사진이 그림 14이다. 이 사진을 보면 명확히 phenol수지가 목재의 도관에 침입하여 경화된 것을 알 수 있다.

페놀수지에 의한 베니어판의 접착에서는 기계적접착효과와 화학적접착효과가 공존한다고 할 수 있을 것이다. 페놀수지로서 베니어판을 접착

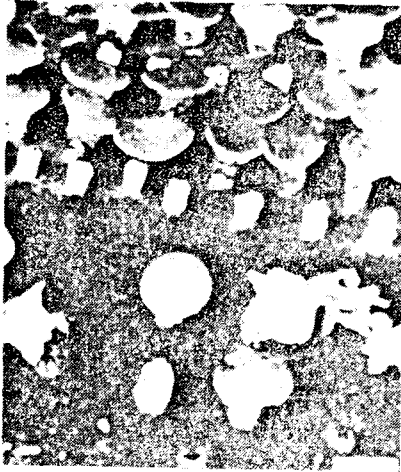


그림 14. 페놀수지계 접착제의 베니어판 내부에서의 구조

한 경우 접착강도는 16.9kg/cm^2 인데 대하여 polypropylene의 경우는 10.5kg/cm^2 이다. 따라서 기계적접착 효과의 기여는 10.5kg/cm^2 이고 화학적 접착효과 기여는 6.4kg/cm^2 이라고 할 수 있다. (표 5 참조)

표 5. 목재의 접착

접착제	접착효과	접착강도 (Kg/cm ²)
Polypropylene(A)	기계적 접착	10.5
Phenol(B)	기계적 접착 + 화학적 접착	16.9
A-B		6.4

2.5 물에 의한 유리판의 부착현상으로 본 접착의 실제

접착이라는 것이 어떤 것인가에 대하여 이해하는데 도움이 되는 것으로 물에 의한 유리판의 접착을 예를들면 좋다. 물은 이미 기술한 접착제로서의 조건, 즉 자격요건 ①, ②를 만족시키고 있다. 이 물로서 그림 15와 같은 유리판을 접착하여 하중을 걸어 h를 변화시켜 유리판이 낙하하는 하중을 측정한다면 표 6과 같은 결과치가 얻어진다. 즉 물은 유리를 0.71g/cm^2 로서 접착한

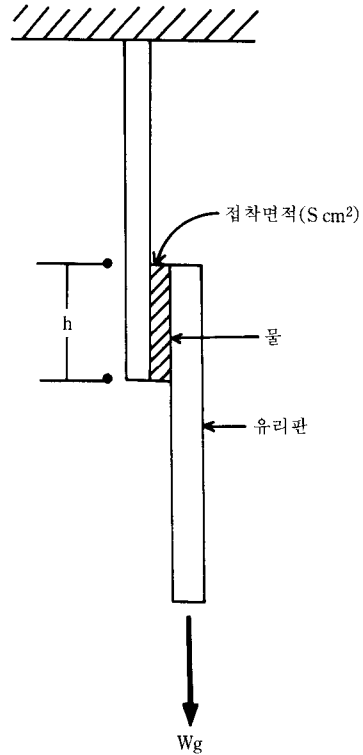


그림 15. 물에 의한 유리판의 접착

표 6. 유리판이 낙하하는 중량

접착높이 (h)	접착면적 (S)	지탱무게 (M)	1cm ² 당 지탱무게(M/S)
2.0cm	5.28cm ²	4.14g	0.78g/cm ²
2.9	7.66	5.37	0.70
2.9	7.66	5.45	0.71
7.9	20.86	13.45	0.65

것을 알 수 있다.

이와같이 물이 유리판을 접착한다고 하는 것은 우선 물이 그림 16에서 보여주는 바와 같이 물이 유리판 미세구조의 요철부분 사이에 끼어듬과 동시에 유리판 표면에 접착하고 물분자 자신들도 Van der Waals힘과 수소결합력등의 분자간힘에 의하여 접착한다. 물분자와 유리판표면과의 접착도 그림 17에서 보여주는 바와 같이 물분자와 유리판표면의 수산기와 Van der Waals힘에 의한 인력과 수소결합에 의한 것으로 생각된다.

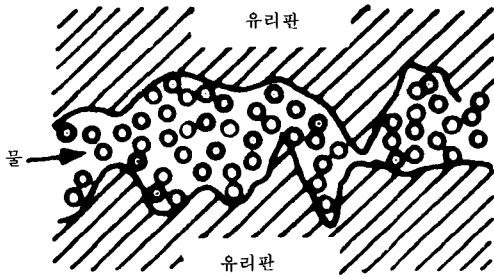


그림 16. 유리판 사이의 물

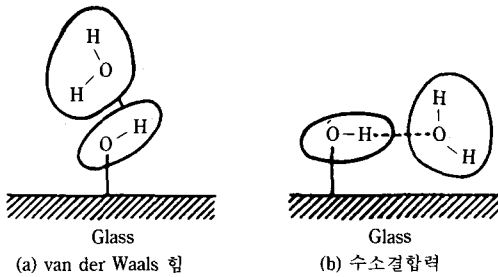


그림 17. 유리표면과 물의 인력

더욱이 접착제가 피착체에 잘 접착하는 경우의 현상적조건으로서 접착제가 피착체에 잘 적셔질 필요가 있다. 상술한 바와 같이 물은 유리판을 잘 적시지만 이 적신다라고 하는 현상은 일체가 된다고 하는것은 아니다. 이것을 도식적으로 설명한것이 그림 18이다. 이 그림은 유리판위에 물방울을 떨어뜨려 놓은 것으로 경계선은 물방울 끝이다(a).

이 끝이 진행하면 적셔지고 진행하지 않는다고 하면 적셔지지 않는 것이다. 유리판표면에는 물을 -OH기가 있기 때문에 한개의 물분자를 끌어당겨 우측으로 이동하면 (b), 다음으로 여러개의 물분자가 끌려 경계선을 넘으면 (c)가 된다. 이렇게 점점 물분자가 이동하여 유리판은 물로 적셔지게 된다. 이와같이 하여 보면 물이 유리

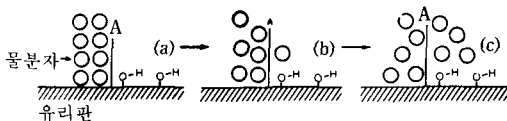


그림 18. 유리표면에서의 물분자의 퍼짐

판을 적신다고 하는 것은 결국 물과 유리판간의 분자간힘이 있다고 하는것을 의미한다. 여기서 유리판을 적시지 않는 액체로는 유리판을 접착시킬 수 없다. 이미 알고 있듯이 수은은 유리판을 적시지 않으므로 유리판을 접착하지 못한다. 이상 기술한 것은 액체인 물에 의한 유리판의 접착이지만 액체는 응집력이 작고 또한 이미 기술한 자격요건 ③을 갖추지 못하고 있다. 따라서 접착강도를 높이기 위해서는 접착한 물을 고체화하지 않으면 안된다. 얼리면 확실히 접착강도는 상승하여 물의 접착강도는 $0.71g/cm^2$ 으로부터 $1.88g/cm^2$ 로 된다. 그러나 물은 취약한 결정을 형성하기 때문에 고체화 한 경우의 접착강도도 결코 높다고도 할 수 없다.

3. 접착의 계면형상

3.1 적심과 접착력

과착체표면에 대한 적심이 접착제로서의 중요한 자격요건임은 상술하였으나 이 적심현상에 대하여 자세히 살펴보기로 한다.

3.1.1 적심현상

고체표면에서의 액체방울에 대하여 보면 이 액체방울은 고체표면상에서 접촉각(contact angle) θ 를 갖는다. 그림 19에 나타낸 바와 같은 평형상태에 도달하였다고 하면 다음과 같이 Young의 식이 성립한다. 즉,

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta$$

여기서, γ_s : 고체의 표면장력

γ_l : 액체의 표면장력

γ_{sl} : 액체 계면의 계면장력

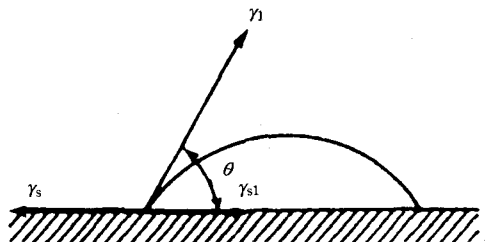


그림 19. 고체 표면상에서의 물방울

그림 19에서 적심의 정도는 접촉각으로서 나타나 $\theta=0^\circ$ 에서는 완전적심이, $\theta=180^\circ$ 에서는 전혀 적서짐이 없는 것이다. 그 중간에서는 θ 가 적어짐에 따라서 적심의 정도는 커지는 것이다.

표면장력이라고 함은 본래 물질을 구성하는 분자의 분자간 힘이 표면을 수축하도록 하는 힘 (dyne/cm)이다. 따라서 표면장력이라 함은 그 수축력에 역으로 표면을 1cm^2 만큼 넓히는 데 필요한 에너지 ($\text{dyne}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2=\text{erg}/\text{cm}^2$)로 볼 수도 있다.

따라서 Young식을 다시 써서

$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos\theta \equiv \Delta F_i$ 로 하면 $\gamma_s - \gamma_{sl}$ 은 고체표면을 액체로서 적심에 의한 표면자유에너지의 감소가 된다. 자유에너지가 감소하는 쪽이 계가 안정화하는 쪽이므로 $\gamma_l \cos\theta$ 가 큰 편이 고체표면은 적셔지기 쉽다는 것이 된다. ΔF_i 는 습윤장력이라고도 부른다.

3.1.2 임계표면장력

액체의 표면장력과 고체의 표면장력과의 상대적인 관계에 의하여 적심이 결정된다. 액체의 표면장력은 직접 측정할 수 있으나 고체의 표면장력은 어떻게 하여 측정할 것인가? 현재로서는 고체표면장력을 직접 측정할 수는 없으므로 대신에 간접적인 방법으로서 측정된 임계표면장력 (critical surface tension)이 이용된다.

이 임계표면장력은 고체에 대한 동족열액체의 접촉각측정으로 부터 결정된다.

그림 20에 나타낸 것은 테프론에 대한 *n*-알칸의 접촉각($\cos\theta$)인데 $\cos\theta$ 와 γ_l 간에는 거의 직선관계가 성립한다. 이 직선에서 $\cos\theta=1(\theta=0^\circ)$ 의 외삽치는 그 고체(그림 20에서는 테프론)의 고유체로서 임계표면장력(γ_c)으로 불린다. 이와같이 하여 측정된 각종 고체의 임계표면장력은 표 7과 같다. 그림 20의 직선관계는 임계표면장력 γ_c 를 쓰면 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\cos\theta = 1 + k(\gamma_c - \gamma_l)$$

이 식에서 밝혀진 바와 같이 γ_c 보다도 표면장력이 큰 액체는 그 고체위에서 일정한 접촉각을 형성, 평형에 이르지만 γ_c 보다도 표면장력이 적

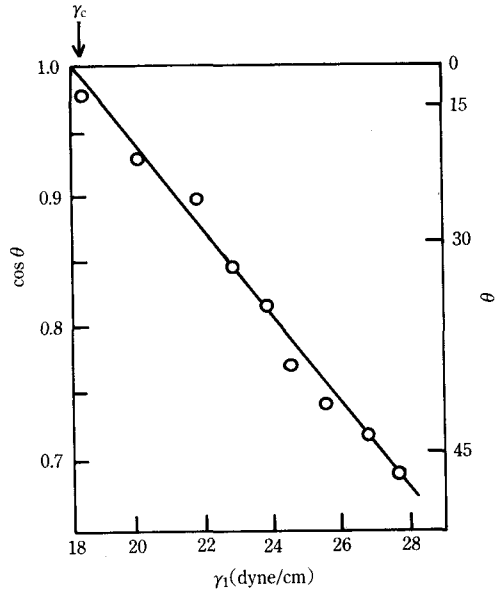


그림 20. Teflon에 대한 *n*-alkane의 표면장력(γ_l)과 $\cos\theta$ 의 관계(20°C)

표 7. 각종 고체의 임계표면장력(20°C)

고체의 종류	γ_c (dyne/cm)	고체의 종류	γ_c (dyne/cm)
Teflon	18.5	Cellulose	45.5
Polyvinyl fluoride	28	Nylon 66	46
Polystyrene	33	Epoxy resin	50
Polyvinylalcohol	37	Paraffin · wax	26
Polyethylene	32	Copper	44
Polypropylene	31	Aluminium	45
Polymethylmet- acrylate	39	건조소다석회 유리	47
Polyvinyl chloride	39	습한소다석회 유리	31
Polyvinylidene chloride	40	용융 silica	78
Polyethylene te- rephthalate	43	산화철	107
		산화티탄	110

은 액체는 자발적으로 넓어져 그 고체표면을 적시게 된다.

3.2 용해도 Parameter

접착성의 지표로서는 상술한 적십이외에도 용해도 parameter(solubility parameter)가 있다. 이 값(SP)은 접착제와 피착체의 혼합성 혹은 접착제와 용제와의 혼합성 지표이다.

3.2.1 SP와 혼합성

2종의 물질이 혼합하는지 않는지의 문제는 열역학적으로 혼합에 의하여 자유에너지가 감소하는가, 아닌가에 의해 판단된다. 즉 다음식이 있다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- 여기서, G : Gibb's free energy
- H : Enthalpy
- S : Entropy
- T : Kelvin temperature

혼합을 할 때 계의 자유에너지가 감소할 경우 즉 $\Delta G < 0$ 의 경우는 그 혼합이 진행된다. $\Delta G < 0$ 가 성립되기 위해서는 위식에서 $\Delta H < T\Delta S$ 의 조건을 만족시켜야만 한다. 혼합의 엔탈피변화 ΔH 가 엔트로피의 변화에 기준한 에너지변화 $T\Delta S$ 보다도 적어야만 한다. 이상의 조건이 만족되어 혼합이 진행될 경우 ΔH 는 적어질수록, ΔS 는 커질수록, 또 온도는 높을수록 혼합성은 양호하게 된다. 다음으로 혼합성을 지배하는 ΔS 와 ΔH 에 대하여 상세히 살펴보고자 한다.

ΔS 는 분자종1과 분자종2를 혼합하는 경우 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta S = k(N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2)$$

- N_1 : 분자종1의 분자수
- N_2 : 분자종2의 분자수
- V_1 : 분자종1의 분자용적
- V_2 : 분자종2의 분자용적
- K : Boltzman constant

위식은 저분자량물질과 폴리머 모두에 적용할 수 있지만 폴리머는 고분자량 이므로 일정체적 중에 있는 분자수는 저분자물질의 수백만분의 1~수천분의 1정도 까지 될 수 있으므로 주의를

요한다.

이 때문에 폴리머가 관계하는 혼합에서는 ΔS 가 대단히 적게 된다. 정성적으로 말하자면 분자종이 양쪽 모두 저분자인 경우의 혼합>>한 쪽이 저분자이고 다른 한쪽이 고분자물질인 경우의 혼합>>양쪽 모두 고분자물질인 경우의 혼합 순서로 ΔS 는 급격히 적어진다.

예를들어 살펴보기로 하자. 먼저 용제와 폴리머의 혼합인 경우(용액의 제조 혹은 가소화의 경우), 용제의 분자용적을 100ml, 폴리머의 분자용적을 100,000ml(중합도 1000)으로 하고 300°K에서 각각 1ml씩 혼합한다고 하면 $R\Delta S$ 는 4.15 cal가 된다. 그러나 양쪽이 모두 폴리머이면 $T\Delta S$ 는 0.0083cal로 되어 엔트로피효과는 거의 없음을 알 수 있다.

다음은 ΔH 인데 Hildebrand에 의하면 이 에너지는 분자간의 분자종1-분자종1결합과 분자종2-분자종2결합을 나누어 2조의 분자종1-분자종2결합을 만드는 에너지 $-\Delta\epsilon$ 에 비례한다. 분자종1-분자종2결합의 수를 N_{12} 라고 하면 다음식이 성립된다.

$$\Delta H = N_{12}\Delta\epsilon = Nzv_1v_2\{\epsilon_{12} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2\}$$

- $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}$: 분자간의 potential energy
- N : 격자의 총수
- Z : 1개의 격자점 당 배위수

격자점을 차지하고 있는 분자 혹은 segment가 구형에 가깝고 분자간 힘이 분산력정도인 경우는 $|\epsilon_{12}|$ 가 성분분자의 기하평균 $\sqrt{|\epsilon_{11}| |\epsilon_{22}|}$ 에 근사하므로 $\Delta\epsilon$ 는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta\epsilon = (\sqrt{|\epsilon_{11}|/2} - \sqrt{|\epsilon_{22}|/2})^2$$

에너지를 단위체적당의 량 즉 응집에너지 밀도 (cohesive energy density ; CED), 예를들면 분자종1에서는 $|\epsilon_{11}|/2v_0$ (v_0 는 격자체적)로 나타내어 위 두식을 결합하면 다음 식으로 된다.

$$\Delta H = V_m Z v_1 v_2 (\sqrt{CED_1} - \sqrt{CED_2})^2$$

여기서 V_m 은 혼합계의 전체적이다. CED는

저분자액체의 경우 증발열의 측정으로 구할 수 있다.

CED는 SP값(δ)과 다음의 관계가 성립한다.

$$CED = \delta^2$$

폴리머의 δ 는 이내 δ 값을 알고 있는 액체에 대한 그 가교체의 팽윤극한으로부터 얻을 수 있다.

위 두식으로부터 다음식이 얻어진다.

$$\Delta H = V_m Z v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

이 식으로부터 명백히 알 수 있는 것은 ΔH 는 $\delta_1 = \delta_2$ 일때가 가장 최소치가 된다. 표 8에 몇종의 폴리머의 δ 값을 나타냈다.

3.2.2 SP와 접착력

SP는 혼합성이라는 개념을 통하여 접착성의 지표가 된다. 피착체와 접착제가 폴리머인 경우는 대단히 이해하기 쉽다. 특히 접착제와 피착체와 동일한 폴리머인 경우는 적정한 온도조건 하에서 압착만으로 폴리머-분자의 확산, 혼합이 일어나 일체가 되어 완전한 접착이 행하여진다. 그림 21에는 실온에서 가압하의 고무의 접착거동을 나타내고 있다.

이 경우 접착의 중간에 비활성인 올레인산이 개재되어 있어도 관계없이 접착이 이루어짐에 주목할 필요가 있다.

접착시간을 단축하거나 높은 T_g 의 폴리머를

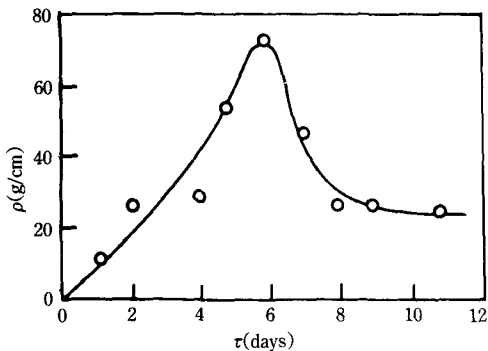


그림 21. 1.75 μ 께의 sodium oleate를 사이에 끼운 천연고무 sheet의 박리강도(p)에 미치는 압착시간(τ)의 영향

표 8. 각종 Polymer의 SP치

Polymer의 종류	응집 energy	CED	Tg (°K)	δ
천연고무	4972	66.4	201	8.15
Polyacrylonitrile	4907	65.6	378	8.1
Polybutadiene(cis)	4089	70.2	165	8.4
Polychloroprene	4698	88	228 (trans)	9.4
Polyethylene	1077	65.6	148	8.1
Polymethylene	1074	65.6	-	8.1
Polyethylene terephthalate	16521	114.5	342	10.6
Polyisobutylene	3604	59.3	200	7.7
Polymetaacrylonitrile	7105	114.5	393	10.6
Polymethylmetacrylate	7198	85.6	378	9.2
	7432	88.4	-	9.4
Polystyrene	8172	83.2	373	9.15
Teflon	930	38.4	160 : 400	6.2
Polyvinyl acetate	6439	88.4	301	9.4
Polyvinyl chloride	4116	91.2	354	9.55
Polymethylacrylate	7263	103.0	279	10.2
Polyethylacrylate	7934	94.1	249	9.7
Polypropylacrylate	8562	81.0	225	9.0
Polybutylacrylate	10156	81.9	218	9.05
Polyvinylidene	5174	85.4	254	9.25
Polypropyleneoxide	3409	58.7	198	7.7
Polyethylmetacrylate	-	83.7	330	9.2
Polybutylmetacrylate	-	81	249	9.0
Polyiso-butylmetacrylate	-	74.8	326	8.65

접착할 경우는 가열하여 폴리머의 microbrownian motion을 활발히 하여 주면 좋다. 소위 heat seal이 여기에 해당한다. 이 동종 폴리머 간의 접착거동은 자착(autohesion)이론으로서 Voyutskii에 의해 전개 되었으나 결국은 혼합이론으로서 SP에 의해 이해할 수 있게 되었다.

그림 22는 polyethylene terephthalate(PET)의 접착으로, 피착체인 PET의 δ 에 일치하는 값을 갖는 접착제가 가장 강한 접착력을 얻을 수 있음을 나타내었다. 즉 δ 가 10.3인 PET는 δ 가 10~

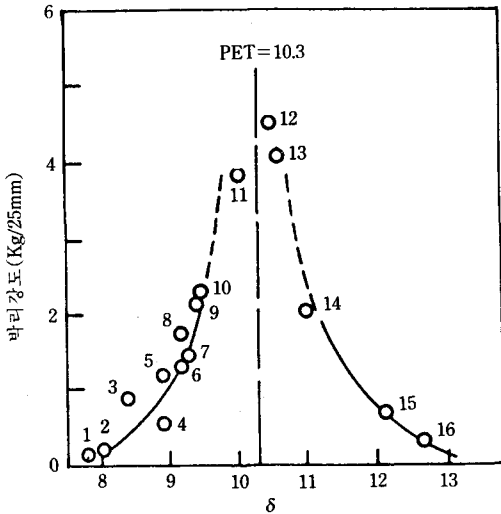


그림 22. PET film접착에 있어서의 접착제의 δ 와 박리강도의 관계

11사이인 접착제가 가장 높은 박리강도를 나타냈다.

SP 혹은 CED는 분자간 포텐셜의 직접적 표현이고 표면장력도 똑같이 분자간 상호작용의 척도이므로 접착력에 대하여 유사한 거동을 나타내는 것은 당연하다.

실험적으로는 임계표면장력과 δ 와의 사이에는 그림 23과 같은 직선관계가 확인되었다.

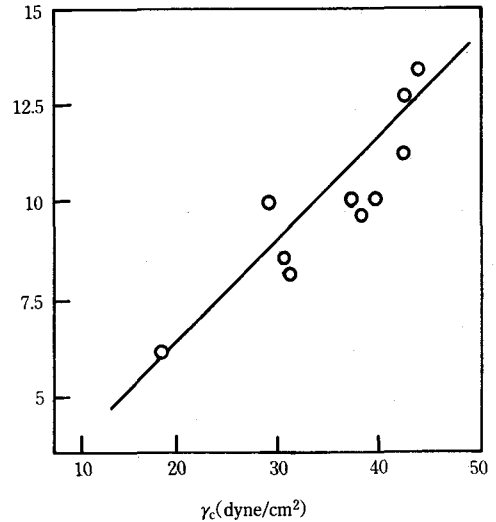


그림 23. 임계표면장력(γ_c)과 δ 의 관계

3.3 프라이머 처리에 의한 피착체의 표면개질

피착체를 기준으로 하여 이것을 접합시키기 위한 접착제의 선택을 하는 것이 일반적이기는 하지만 그렇지 못할 경우도 종종 있다.(접착 tape의 제조에서 종종 해당된다) 이러한 경우 피착체를 프라이머로 처리하여 그 표면을 개질하는 것이 일반적 방법이다. 프라이머 처리의 한 전형적 예로서 유리표면의 유기실리케이트화합물에 의한 처리를 들 수 있다. Hydrotrichlorosilane으로 유리를 처리하면 chlorosilane과 유리표면의 -OH기가 반응하여 hydrosilane기가 유리표면에 결합, 그 표면적성질을 vinyl화합물과 같이 변화된다.(그림 24)

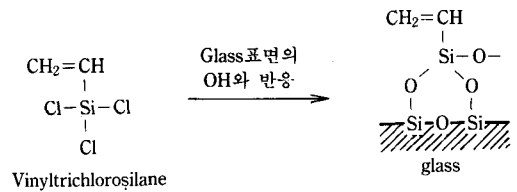


그림 24. Vinyltrichlorosilane에 의한 유리의 표면처리

따라서 그 후는 폴리머계 접착제로서 용이하게 높은 접착력을 얻을 수 있다.

다른 전형적 예로서는 접착tape제조에서 tape기체의 프라이머 처리가 있다.

예로서 PVC film에 천연고무계 접착제를 도포하는 경우에는 PVC에 높은 접착성을 갖는 polymethylmethacrylate를 천연고무에 graft공중합한 프라이머를 사용하면 현저한 효과를 얻을 수 있다.

4. 접착의 실제

4.1 이론접착강도와 실제접착강도

실제로 측정된 접착강도는 분자간 힘으로부터 계산된 접착강도에 비하여 대단히 낮은 값이다.

그것은 첫째로 이론계산의 불비에 의한 것으로 생각되는 바도 있기는 하지만 접착과정에서의 접착강도를 저하시키는 여러 요인에 기인된다. 이론접착강도와 실제 측정된 접착강도 간에 개재되는 접착저해요인을 그림 25에 나타냈다.

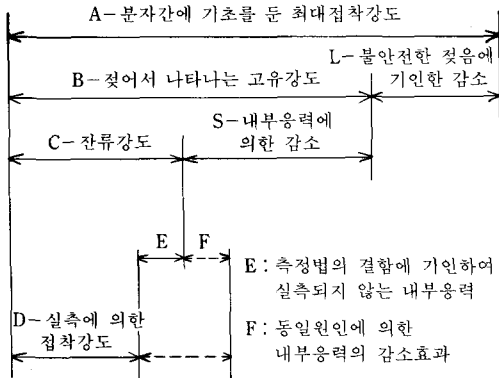


그림 25. 접착력을 저해하는 인자

이론(최대)접착강도는 먼저 접착제에 의한 피착체의 불완전한 젖음이 원인이 되어 B의 수준까지 저하한다. 이것은 주로 접착제가 피착체에 대하여 분자차원의 거리(Å단위)까지 근접하지 못함에 의한 것이다. 다음으로 B수준의 접착강도는 접착제의 고화과정에서 생기는 내부응력 또는 피착체 표면상의 결합장소 걸리는 응력집중현상으로 C의 수준까지 저하한다. 이 C수준의 잔류접착강도가 실제의 접착강도이지만 실제의 측정에서는 그 값도 시험체의 형상이나 시험방법의 영향을 받아 변화한다.

4.2 실제의 접착력을 지배하는 인자

접착력을 지배하는 주된 인자로서는 피착체 표면의 오염, 내부응력, 접착체층의 두께를 들 수 있다.

4.2.1 피착체표면의 오염

피착체 표면은 보통 오염이 되어 있다.

예를들어 금속의 표면에는 먼지, 유지 및 금속산화물등의 층이 부착하여 있으므로 이것을

제거하지 않으면 높은 접착력을 얻을 수 없다. 실제로 이들 오염은 trichloroethylene에 의한 세척, 황산이나 인산에의 침지, 혹은 sand paper에 의한 연마 등으로 제거한다. 표 9에는 각종의 크리닝처리와 접착강도의 관계를 나타냈다. 크리닝에 의하여 접착강도를 4배정도 까지도 향상시킬 수 있음을 보여주고 있다. 그러나 위와 같은 오염의 제거처리를 하여도 그대로 방치하면 산소 및 대기중의 각종 가스(H₂O, CO₂, CO등)의 흡착으로 표면의 활성은 급속히 떨어진다.

각종의 금속에 대하여 오염제거처리 직후 측정된 물에 대한 접촉각과 대기중에 10시간 노출 후의 접촉각 비교를 시험하여 그 결과를 표 10에 나타내었다.

4.2.2 피착체 표면의 거칠기 정도

어떠한 피착체라고 할지라도 그 표면이 완전히 평활한것은 존재하지 않는다. 크거나 작거나 간에 요철은 있다. 예로서 언뜻보기엔 평활한 것 같은 금속판도 현미경으로 보면 그 표면은 요철이 있다. 표 11은 각종 강판의 표면평활도를 예로서 나타냈다. 이러한 표면이 거친 즉 요철이 있는 피착체에 접착제를 도포할 경우 접착제가 그 요철의 구석구석에 까지 침투하지 않을 수도 있다.

Newton유체의 경우에는 구석에로의 유입은 다음식으로 나타낼 수 있다.(그림 26)

$$Z^2 = k\gamma_1 \cos\theta \delta \frac{t}{\eta}$$

Z: t시간후에 접착제가 도달하는 깊이

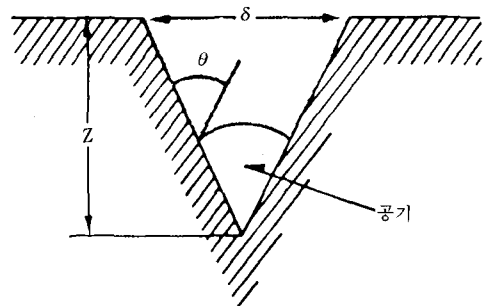


그림 26. 균열이나 구멍으로의 액체유입

k : constant[이 경우에는 $1/(1.40 \times 6)^{2/3}$

δ : 기공의 직경

η : 접착제의 점도

즉, 접착제의 점도가 낮을수록, 또는 시간이 많이 걸릴수록 접착제는 요철의 홈으로 유입이

완전해진다. 요철에로의 유입이 완전해지면 표면이 울퉁불퉁한 피착체가 걸보기 면적이 커지므로 접착력도 완전히 평활한 면을 갖는 피착체보다 커질수 있다고 생각된다. 그러나 실제의 접착과정에 있어서는 요철의 구석에까지 접착제

표 9. Cleaning처리와 접착강도

표 면 처 리	접촉각 (°)	인장강도		표면거칠기 (μ)
		접착강도 (Kg/cm ²)	비율	
용 제 처 리				
무처리	77°	35	0.28	} 0.25 ~0.38
Trichloroethylene(표준)	42	137	1.00	
Triene	59	126	0.93	
Heptane	51	127	0.93	
Methyl ethyl ketone	47	127	0.94	
Ethyl acetate	43	137	1.00	
초음파처리	5min	35	1.10	
(Methylchloroform)	12min	34	1.14	
용액중	20min	34	1.13	
기 계 적 처 리				
무(trichloroethylene세정만)	42	137	1.00	} 0.25 ~0.38
Bath, 30sec	44	139	1.03	
Bath, 1min	44	141	1.03	
연마, 30sec	44	147	1.08	
연마, 1min	41	148	1.08	
Grit blast	36	171	1.25	
화 학 적 처 리				
무(trichloroethylene세정만)	42	137	1.00	} 0.25 ~0.51
Chromic acid(pH0.6~0.8)	42	138	1.01	
Chromic acid(pH<0.1)	38	153	1.11	
HCl(물로 2배 희석)	1min	38	1.04	
	3.5min	37	1.10	
	7.5min	35	1.13	
초산(물로 2배 희석)	1sec	38	1.15	
	5sec	35	1.28	
	10sec	35	1.30	
황산 증크롬산염처리	0.5min	34	1.05	
	2.0min	34	1.04	
	5.0min	34	1.08	
불소화수소산	1.0min	29	1.12	
	2.5min	29	1.15	
Alkali처리(pH12.6, 82°C)	10min	36	1.19	

표 10. Cleaning처리한 피착체표면에 대한 물의 접촉각의 시간경과에 따른 변화

피착체의 종류	Cleaning직후 (도)	10시간후 (도)
Nickel · Chrome 합금	25°	35°
Aluminium	15	32
Nickel	10	20
Mica	5	15

표 11. 금속판 표면의 거칠기

표면 종류	산의 최대높이 (μ)
열간압연판	12~100
냉간압연판	0.4~12
Drawing 압출	3~35
Bath연마	0.4~0.6
Sand-blast	12~50
Die casting	12~25

가 완전히 흘러들어 가는것을 기대할 수는 없다. 접착제가 불완전히 유입한 경우 그 최전선을 glue line이라고 부른다.(그림 27)

이러한 경우에는 접착면이 불연속으로 되므로 응력의 집중점이 되어 접착력은 커질 수도 있으나 반대로 조기접착파괴가 일어나게 된다.

이상은 폐쇄된 구멍의 경우이지만 개방된 모세관을 갖는 다공질 피착체의 경우는 접착제의 공급이 충분하면 모세관 현상에 의하여 침투하여 접착력을 증대시키게 된다. 그러나 접착제의 공급이 불충분하면 주요부분의 접착제층이 얇아져

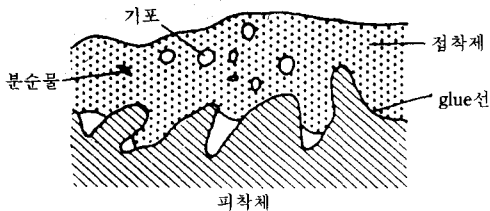


그림 27. 피착체의 미세구멍으로의 접착제의 유입

서 접착력저하를 초래하게 된다. 그림 28에 표면처리와 접착강도의 관계를 나타냈다.

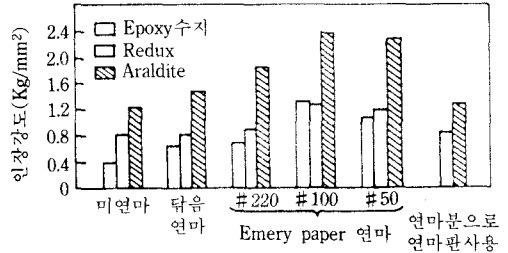


그림 28. 강판의 표면처리와 접착강도

4.2.3 접착제층의 두께

접착제층이 두꺼워지면 인장 및 전단강도는 저하하고 박리강도는 증대한다. 또 충격강도는 접착제층의 탄성률에 따라 달라져서 탄성률이 낮을 때는 접착제층이 두꺼울수록 증가하지만 탄성률이 높을 때는 접착제층의 두께에 거의 관계가 없거나 약간 저하하는 경향을 나타낸다. 접착의 creep저항성은 접착제층이 두꺼우면 저하한다. 이하에 실제의 data를 나타냈다. 그림 29는 접착제층의 두께와 인장강도의 관계이다. 인장, 전단강도는 20~80 μ 두께에서 충분한 강도가 얻어진다. 이 두께를 넘으면 접착강도는 급격히 저하한다. 그러나 경화수축률이 적은

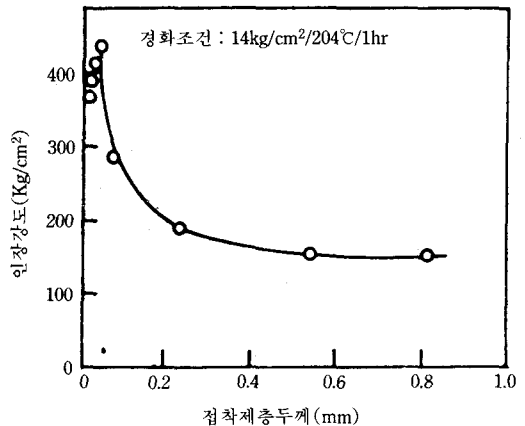


그림 29. 접착제층의 두께와 인장강도(강철판-nitrile-phenol계 접착제)

epoxy수지 같은 접착제에서는 이 저하의 경향이 대단히 적다.

그림 30은 접착제층의 두께와 박리강도의 관계이다. 이 경우에 그림 29의 경향과는 달리 접착강도는 접착제층이 두꺼울수록 상승한다.

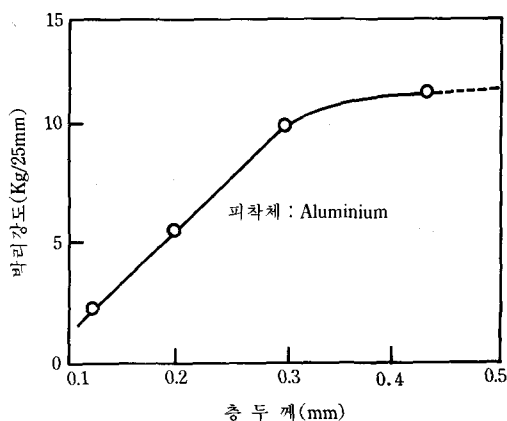


그림 30. 접착제층의 두께와 180°박리강도의 관계 (Aluminium/저 modulus nitrile-phenol계 접착제)

4.2.4 내부응력

접착력을 제일 크게 저하시키는 것은 내부응력의 존재인데 이 내부응력은 다음의 원인에 의해 생긴다.

- ① 접착제의 상변화(액상→고상)
- ② 온도의 변화
- ③ 조성의 변화
- ④ 시간의 경과에 따른 변화

이 중 가장 큰 원인은 접착제의 상변화와 온도변화(가열경화처리→냉각)이다.

상기의 요인은 모두 치수변화를 동반하여 내부응력을 생성하게 되는데 그 크기는 다음의 인자에 따라 결정된다.

- ① 접착제와 피착체의 탄성률
- ② 접착제와 피착체의 소성유동
- ③ 접착제와 피착체의 열팽창계수
- ④ 접착부의 설계
- ⑤ 접착제의 두께
- ⑥ 표면의 상태

그림 31은 철판을 비닐-페놀계 접착제로서 접착한 경우 잔류응력과 접착강도의 관계이다. 비닐의 함유율이 높을수록 접착제의 탄성률은 저하하지만 그 기에 따라서 잔류응력이 저하하여 접착강도는 상승하게 된다. 접착과괴의 상태를 보아도 비닐의 함유율이 40%이하에서는 간단히 접착과괴를 일으키지만 그 이상의 함유율에서는 접착이 강고하여 응집과괴가 일어난다.

그림 32는 경화수축률이 적은 epoxy수지에 의한 철판접착의 경우이다. 접착강도는 100°C의 경화를 제외하고는 경화시간에 따라 상승하지만 최대값에서 부터는 저하한다. 여기서 그 최대값

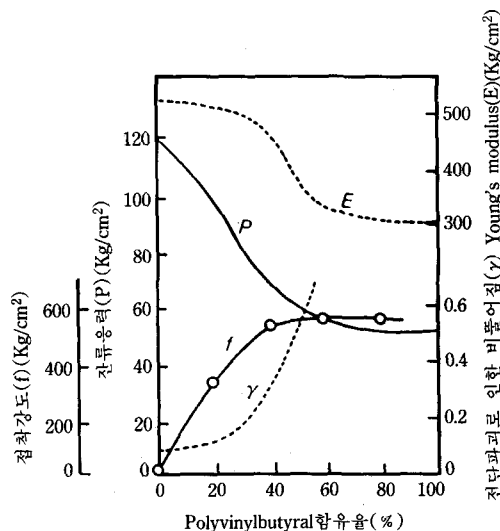


그림 31. 잔류응력과 접착강도(접착제: vinyl phenol계, 피착체: 강판)

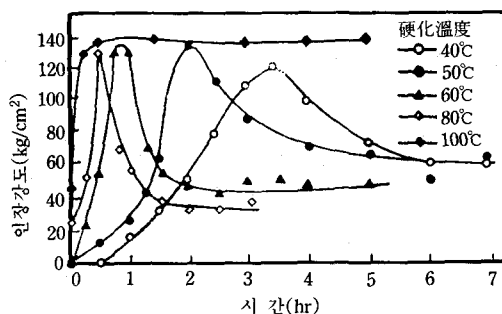


그림 32. 경화시간의 함수로서 epoxy수지의 접착강도(피착체는 강판)

을 보이는데 까지의 경화시간은 경화온도가 높을수록 짧아진다. 경화에 수반하여 접착제층의 응집력 상승과 경화수축에 의한 내부응력의 증대가 동시에 진행하지만 당초 접착강도의 상승은 응집력의 증대에 원인을 둔 것이고 극한값을 거쳐 저하를 하는 것은 내부응력의 증대가 그 원인이다.

다음으로 온도변화의 영향인데 이것은 접착제와 피착체의 열팽창계수의 차이에 기인한다. 주로 가열경화형 접착제의 경우에 문제가 된다. 즉 유기질재료인 접착제에 비하여 피착체인 유리, 금속, 무기재료의 열팽창계수가 비교적 적기 때문에 접착온도와 실온의 차이가 크면 열팽창계수의 차이에 따라 생기는 편차수축에 의해 내부응력이 생긴다. 이 열팽창계수의 차이에 의해 생기는 내부응력크기(p)는 다음식과 같다.

$$p = \epsilon E$$

p : 접착제층의 단위면적당 내부응력(열응력)

ϵ : 열팽창

E : 접착제의 Young률

$$\epsilon = \Delta t \Delta \alpha$$

Δt : 접착온도 또는 T_g 와 실온의 차이

$\Delta \alpha$: 열팽창계수의 차이

따라서 열팽창이 적어도 접착제의 Young률이 크면 열응력은 접착과피나 응집과피의 원인이 될만큼 커진다. 이 열응력을 줄이기 위해서는 접착제의 열팽창계수를 피착체의 열팽창계수가깝게 하든지 접착제의 Young률을 줄이는 것이 중요하다. 근성이나 시간의 경과에 따른 변화는 비교적 영향이 적으므로 여기서는 생략한다.

4.3 접착력의 내구성

접착제가 실제로 사용될때는 건물내부에서나 건물외부이거나 간에 엄밀히 자연조건(산소, 자외선, 열, 습기)의 영향을 받게 된다. 접착제 그 자체가 화학적 변화를 받든지 접착상태(물이나 습기의 영향)나 내부응력의 상태(온도변화에 의한 피착체의 수축의 영향)가 변화한다.

표 12에 알루미늄합금(황산-중크롬산나트륨 처리)을 여러종류의 접착제로 접착한 계를 하중하(150mm의 중앙에 6mm의 굴곡을 주는 하중)에서와 무하중하에서 3년간 방치한 결과이다. 다음으로 3년간 방치한 결과이다. 다음으로 그림 33에는 접착강도에 미치는 물속에 침지함과 고습도의 영향을 나타냈다. 접착제로서는 흡수경향이 적은 니트릴-페놀계와 약간의 흡수성이 있는 나일론-에폭시 수지계를 사용하여 알루미늄판을 접착하고 이것을 24°C의 물에 연속침지한 경우와 93% RH의 고습도하에(30°C × 48hr - 65°C

표 12. 경화기구에 의한 접착제의 분류

접착제	상태 접착강도 (Kg/cm ²)	Florida				Panama			
		비하중		하중		비하중		하중	
		접착강도 (Kg/cm ²)	보지율 (%)	접착강도 (Kg/cm ²)	보지율 (%)	접착강도 (Kg/cm ²)	보지율 (%)	접착강도 (Kg/cm ²)	보지율 (%)
Acryl(용액계)	238	53	24	0	0	135	54	36	15
Acryl(용액계)	368	306	79	74	19	394	105	290	72
Vinyl-phenol계(용액계)	397	246	62	0	0	330	69	302	75
Vinyl-phenol계(fiml), primer사용	310	243	78	0	0	308	97	304	95
Vinyl-phenol계(film)	309	300	97	194	60	248	83	271	87
Nitrile-phenol계(film), primer사용	280	179	65	80	28	247	88	168	60
Nitrile-phenol계(film)	261	196	73	149	56	252	98	229	85
Epoxy/Elastomer-phenol계	235	200	89	48	21	199	85	131	55

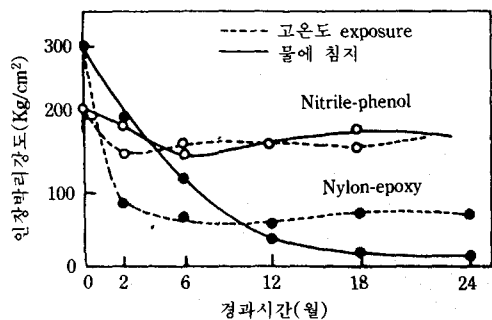


그림 33. 고습도 및 물속 침지하에서의 접착력의 내구성

×48hr)을 cycle로 하여 시험한 경우이다.

내수성이 우수한 니트릴-페놀계는 접착강도 시험에서 2년간의 시험기간을 통하여 모두 응집 파괴를 일으키고 접착파괴의 징후는 거의 나타 내지 않았다. 여기에 대하여 내수성이 약한 나 일론-에폭시수지계는 2개월 이내 초기의 응집 파괴로부터 접착파괴로 이행하고 있다. 물의 침 지와 고습도의 결과를 비교하면 접착강도는 고 습도하에서 77kg/cm²까지 급격히 저하하고 그후 는 거의 수평을 유지한데 비하여 물속침지에서는 18개월에 걸쳐 급속히 저하하고 나서 서서히 제 로에 이른다. 모두 흡습 또는 흡수에 의한 접착 강도의 저하이지만 이것은 접착제의 끝부터 침 입한 수분이 접착계면의 수분이나 금속산화물의 강한 분극에 끌려 접착제의 내부보다도 접착계 면에 많이 집중하기 때문이다. 극단적으로 보면 그림 34와 같은 상태로 되고 금속-산소-물- 접착제라고 하는 연결이 파괴되기 때문이라고 생각된다.

4.4 하중이 걸리는 방향과 접착력

접착을 할때에 적절한 접착제를 선택하는것이 물론 제일 중요하지만 접착부의 설계가 적절하지 못하면 어떠한 우수한 접착제를 사용하여도 그 능력을 충분히 발휘하지 못하게 된다. 접착제에 의한 접합은 기계적접합과 비교하여 ① 단위강도가 적고, 하중을 받는데 큰 면적을 필요로 한다. ② 하중의 종류나 방향에 의해 강도가 현저히

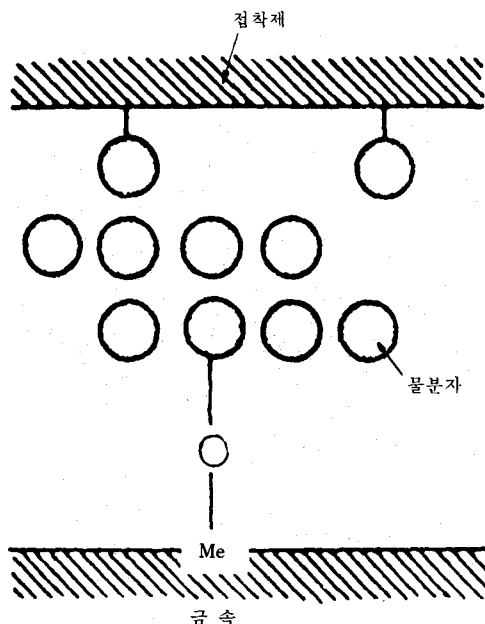

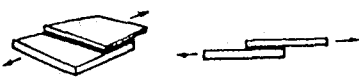
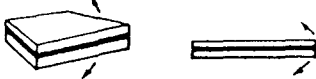
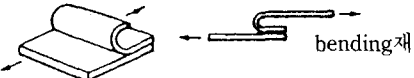


그림 34. 접착계면에서의 물의 침입으로 인한 접착력의 저하

달라진다는 등의 점에서 크게 다르다. 따라서 접착설계를 할 때는 이점 충분히 유의할 필요가 있다.

접합부에 걸리는 하중은 표 13에 보이는 바와 같이 기본적으로 인장, 전단, 갈라짐 및 박리의 4종으로 대별된다. 피착체의 성질에 따라 하중이 걸리는 방향은 각각 다르다. 피착체가 강체인 경우는 인장, 전단 및 갈라짐의 3종류의 하중이 걸린다. 접착부에 작용하는 응력은 인장에서 제일 균일하고 전단은 다소 한쪽으로 치우치고 갈라짐은 한쪽에만 집중하여 걸린다. 따라서 강체의 접착에는 가능한한 갈라짐 하중이 걸리는 것을 피하고 인장 혹은 전단하중 혹은 그 양쪽 모두가 걸리도록 접합부를 설계하는 것이 중요하다. 피착체가 굽힘성이 있는 경우는 전단과 박리하중이 걸리지만 일반적으로 박리하중이 걸리는 수가 많다. 박리하중이 걸리면 응력이 접합의 끝의 좁은 선상 부분에 집중하므로 접착강도는 갈라짐보다도 낮아진다. 한편 하중이 걸리는 방향에 따라 그림 35에 나타난 바와 같이 접착제의 탄

표 13. 접착제에 걸린 하중과 그의 특징

하중의 걸린 방법	도 시	특 징
인 장		<ul style="list-style-type: none"> • 응력은 접착면에 대하여 직각이고 균일하게 작용한다. • 접착부 전체는 동일한 moment의 응력을 갖는다. • 접착부는 최대의 접착강도를 나타낸다.
전 단		<ul style="list-style-type: none"> • 응력은 접착면에 대하여 평행이며, 전면으로 작용한다. • 실체는 하중이 걸린 위치가 치우쳐있으므로 끝부분이 갈라지거나 박리력을 유기한다. • 접착제 전량이 전단력에 대항하므로 접착강도는 저하된다.
갈라짐		<ul style="list-style-type: none"> • 접착부의 한끝만은 큰 응력이 작용한다. • 접착강도는 현저히 낮다.
박 리		<ul style="list-style-type: none"> • 응력은 접착끝에 매우 좁은 선상부분에 집중한다. • 갈라지는 것 보다도 접착강도는 낮아진다.

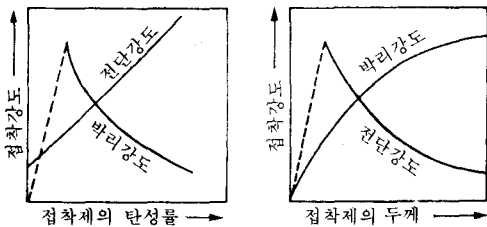


그림 35. 하중이 서로 다른 접착제의 탄성률 혹은 두께와 접착강도의 관계

성률과 접착강도의 관계 및 접착제의 두께와 접착강도의 관계가 변화함에 주의할 필요가 있다. 즉 접착제의 탄성률이 높을수록 전단강도는 거의 직선적으로 향상하지만 박리강도는 낮은 탄성률에서의 극대값을 거치고 나서 반대로 저하한다. 여기에 대하여 접착제의 두께와 접착강도의 관계는 거의 역으로 된다.

참 고 문 헌

1. 芝崎一郎, 「接着百科(上), 高分子 刊行會 (1975), p. 61
2. 室井宗一外, 接着協會誌, 19, 5(1983)
3. J. Glazer, *J. polymer Sci.*, 13, 355(1954)
4. E. Bock, *Angew. Macromol. Chem.*, 4/5, 116 (1968)
5. 井本稔, 黄接雲, 「接着どういふことか」, 岩波新書(1980), p. 64
6. M. J. Barbarisi, *Nature*, 215, 283(1967)
7. 遠山三夫外, 日本接着協會誌, 6, 356(1970)
8. 井上幸彦, 工化, 59, 124(1956)
9. 矢野彰一郎外, 工化, 73, 1476(1970)
10. R. F. Blomquist, *J. Polymer Sci.*, 6(2), 161 (1962)
11. N. J. Delollis, O. Montoya, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 983(1967)
12. 中尾一宗, 「接着Handbook」, 日刊工業新聞社(1971), p. 54