

4원 공중합체 박리형 아크릴 점착제의 특성에 관한 연구

서영옥·설수덕†

Studies on the Characteristic of Removal Type Pressure-Sensitive Acrylic Adhesives

Young-Ok Seo and Soo-Duk Seul†

요약

4원 아크릴 점착제를 합성하기 위하여 butyl acrylate(이하 BA), 2-ethylhexylacrylate(이하 2-EHA), methylmethacrylate(이하 MMA), 2-hydroxyethylmethacrylate(이하 2-HEMA)를 사용하였다. 점착제 구조는 FT-IR, 분자량 분포는 GPC로 측정하고 점도, 고형분 그리고 점착력도 조사하였다. 단량체와 용제의 부피비가 1.3:1일 때 점착력이 160 g_f/25 mm이며 가장 범용성이 있었다. 열처리속도가 50 m/min이었을 때 가사시간이 30 s이었으며, 최소 경화시간은 30 s로 확인하였다. 내후성 시험에서 1000 h 경과 후에도 점착력이 160~180 g_f/25 mm로 거의 일정하게 유지되었고, 점착 잔유물은 없었다.

ABSTRACT

To prepare acrylic type pressure-sensitive adhesive, quarter polymers were synthesized from butylacrylate (BA), 2-ethylhexylacrylate (2-EHA), methylmethacrylate (MMA), 2-hydroxyethylmethacrylate (2-HEMA). The quarter polymer was identified by FT-IR. Molecular weight was measured by Gel Permeation Chromatography. Also, viscosity, solid content and peel strength were investigated. The peel strength was 160 g_f/25 mm when the volume ratio of feed monomer to solvent was 1.3:1 and the ratio was relevant to commercial usage. The pot life of adhesive was 30 s at the 50 m/min of heat treatment rate, and it indicated that the minimum drying time was 30 s. Not only weathering resistance keep up peel strength 160~180 g_f/25 mm after 1000 h, but also no residual remains.

KEYWORDS : QUARTER POLYMER, PRESSURE-SENSITIVE ADESIVE, PEEL STRENGTH

• 2000년 5월 30일 접수(received), 2000년 7월 22일 채택(accepted)

• 동아대학교 공과대학 화학공학과(Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: sdseol@daunet.ac.kr

1. 서론

산업이 발전함으로써 산업 각 분야에 걸쳐 고기능성의 접착 테이프를 필요로 하게 되었고 그 시장도 점점 커져 가고 있는 실정이다.^[1,2] 특히 전기·전자 절연성 테이프, 자동차용 테이프, 의료용 테이프, 라벨용 테이프, 건축·토목의 양생 및 방수용 테이프, 가정용 테이프, 마스크용 테이프, 표면보호용 테이프, 강판가공용 테이프, 도로표시용 테이프 등 다양한 용도로 사용되어지고 있다.^[3-6]

접착제를 제품형태로 분류해 보면 용액형, 유화형, 핫멜트형 및 액상경화형 등의 형태로 만들어지나 일반적으로 용액형과 유화형으로 대별된다.^[7] 유화형에는 아크릴계 접착제와 고무계 접착제가 있다. 유화형은 물을 매체로 사용하기 때문에 유기용매를 사용할 때보다 내수성이 떨어지는 단점이 있으나 도포 가공시 안전위생, 무공해 등의 장점이 있다. 그리고 용액형은 고무계 접착제, 아크릴계 접착제 및 실리콘계 접착제가 있으며 툴루엔 및 에틸아세테이트 같은 유기용매를 사용하여 제조되고 무용제형에는 핫멜트형 접착제가 대부분을 차지하고 있다. 또한 구성 성분으로 분류하면 고무계, 비닐계, 실리콘계, 아크릴계 등으로 나눌 수 있다.^[8-10] 고무계는 예전부터 가장 널리 사용되는 접착제로서 접착력과 피착면과의 밀착성은 좋으나 불포화기를 함유하고 있기 때문에 내열성과 내후성이 약하고 온도변화에 따라 유동성이 심하므로 고온에는 부적합하다. 비닐계는 내수, 내유성은 좋으나 내후, 내열성이 나빠서 아크릴계와 공중합시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 실리콘계는 가장 최근에 개발된 접착제로 내후성, 전기절연성은 좋으나 응집력이 약하며 특수한 용도에만 국한되어 있고 가격이 비싸며, 특히 범용성으로 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다.

한편 아크릴계 접착제는 아크릴산 고급에스테르류를 주성분으로 하는 라디칼 중합체로 고무계와 실리콘계 접착제가 가지지 못한 내후성, 내열성, 내유성이 우수하며, 고분자 분자 중에 임의의 극성기를 유도하면 목적에 맞는 접착제를 비교적 용이하게 만들 수 있는 특징을 가진다. 또한 빛과 산소에 노출이 되어도 투명성과 접착력에 변화가 적으며 젖은(wetting) 상태에서도 좋은 접착성을 띠고 독성이 적어 알러지(allergy) 반응을 일으키지 않으므로 외과 수술용 테이프와 식품 포장에 사용되며 종이와 나무 같은 다공성 표면을 잘

고착시키므로 실용면에서 여러 가지로 가치가 크다.^[11-15] 이러한 특성으로 인해 아크릴계 접착제의 수요는 최근에 증가하고 있는 실정이며 접착 가공제품의 확고한 지위를 구축해 가고 있다. 아크릴계 접착 테이프에 대한 대부분의 연구는 상품화를 위해 행해졌으며 특허 등으로 많이 알려졌으나 그 기초 물성에 대한 연구논문은 많이 알려져 있지 않다.

또한 연구의 대부분은 2원이나 3원 공중합체를 이용하여 그 물성에 대한 연구가 대부분이며 최근에 들어서야 4원 공중합체에 대한 연구가 실시되고 있는 실정이다.^[16-19] 본 연구에서는 환경문제를 적게 발생시키고 인체에 비교적 적은 영향을 미치는 용제를 사용하여 바리가 용이하고 피착체에 얼룩이나 흠집이 생기지 않는 4원 아크릴계 접착제를 합성하고 그의 특성을 파악하여 최종 생산제품의 안정성과 균일성을 향상시키고자 하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1 시약

4원 아크릴계 접착제(이하 BEMH)의 주원료인 butylacrylate(이하 BA), 2-ethylhexylacrylate(이하 2-EHA), methylmethacrylate(이하 MMA), 2-hydroxyethylmethacrylate(이하 2-HEMA)는 Junsei Chemical사의 1급 시약을 묽은 아황산 나트륨 수용액, 5% 수산화나트륨 수용액, 20% 염화나트륨 수용액의 순서로 세척하고 무수황산나트륨으로 24 h 탈수시킨 후 감압증류하였다. 개시제인 benzoyl peroxide(이하 BPO)는 일본 Kanto Chemical사제 1급 시약으로 클로로포름에 상온에서 용해시킨 후 다량의 메탄올 속에 주입시켜 재침전법으로 정제를 하였으며,^[20] 용제인 ethyl acetate(이하 EAc)는 Sigma Chemical사의 1급 시약을 그대로 사용하였다. 경화제인 이소시아네이트(일본 Polyurethane Kogyo사제)는 그대로 사용하였다.

2.2 4원 공중합체 합성장치 및 실험방법

교반기, 정량펌프, 온도계, 질소 도입관 및 환류 냉각기가 장치된 pyrex 재질의 용량이 1 L인 회분식 반응장치를 사용하였으며 반응기 도식도는 Figure 1에 나타내었다. 실험방법으로는 먼저 반응기에 일정량의 용제를 주입시킨 후 일정비로 혼합시켜 놓은 단량체와 개시제를 일정하게 유지된 중합온도 80°C에서 일정 교반속도로 4 h 동안 일정 유속으로 적하시켰으며, 전체 중합시간은 8 h으로 하였다. 또한 중합반응은 질소 기류하에서

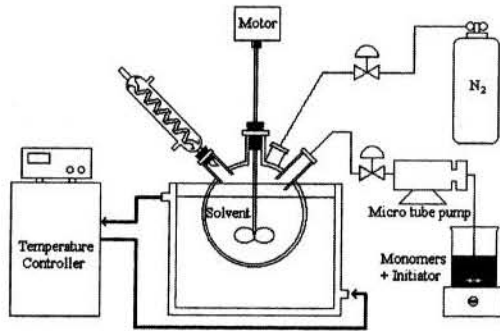


Figure 1. Schematic diagram of polymerization apparatus.

실시하였으며, 반응과정이 발열반응을 동반하므로 일정반응온도를 유지시키기 위해 자동온도조절장치를 사용하였다. 이상과 같은 방법으로 공급 단량체, 반응온도, 개시제, 용제 등의 농도변화를 주어서 Table 1과 같은 조건하에서 중합하였다. 합성된 BEMH를 재침전법에 의해 미반응물들을 분리 제거한 후 질소기류로 밀봉된 시료병에 넣어 건조기 내에 보관하였다. 합성된 BEMH에 일정량(2g)의 경화제인 이소시아네이트를 주입하여 점착력을 시험하였다.

2.3 분석

2.3.1 4원 공중합체 구조와 분자량 분포 측정

합성된 4원 공중합체의 구조를 분석하기 위하여 THF에 용해시킨 시료를 KBr window에 도포한 후 용제를 건조시키고 Nicolet사의 model 710의 퓨리에 변환 적외선 분광분석기(FT-IR spectrophotometer)로 분석하였다. 또한 공중합시킨 BEMH의 수평균분자량(\overline{M}_n)과 중량평균분자량(\overline{M}_w)을 측정하기 위하여 미국 Waters 150°C 겔투과크로마토그래피(GPC)를 이용하였

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties of Quarternary Polymers

| Polymer | Reaction materials(mol) | | | | Reaction conditions | | | | Conversion (%) | viscosity (cps) | Solid content (wt%) |
|---------|-------------------------|-------|------|--------|---------------------|----------|-------------------|---------|----------------|-----------------|---------------------|
| | BA | 2-HEA | MMA | 2-HEMA | Temp (°C) | Time (h) | Monomers /Solvent | BPO (g) | | | |
| BEMH-1 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 1 | 1.2 | 72 | 930 | 30 |
| BEMH-2 | 0.44 | 0.16 | 0.05 | 0.05 | 80 | 8 | 1 | 1.2 | 70 | 850 | 26 |
| BEMH-3 | 0.44 | 0.16 | 0.08 | 0.05 | 80 | 8 | 1 | 1.2 | 71 | 905 | 28 |
| BEMH-4 | 0.44 | 0.16 | 0.17 | 0.05 | 80 | 8 | 1 | 1.2 | 74 | 954 | 33 |
| BEMH-5 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.04 | 80 | 8 | 1 | 1.2 | 71 | 910 | 27 |
| BEMH-6 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.07 | 80 | 8 | 1 | 1.2 | 72 | 950 | 32 |
| BEMH-7 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 1 | 0.8 | 75 | 1157 | 39 |
| BEMH-8 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 1 | 1.0 | 74 | 1100 | 36 |
| BEMH-9 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 1 | 1.4 | 72 | 920 | 31 |
| BEMH-10 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 70 | 8 | 1 | 1.2 | 73 | 1130 | 37 |
| BEMH-11 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 75 | 8 | 1 | 1.2 | 73 | 1050 | 32 |
| BEMH-12 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 90 | 8 | 1 | 1.2 | 71 | 870 | 28 |
| BEMH-13 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 0.6 | 1.2 | 67 | 500 | 15 |
| BEMH-14 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 0.7 | 1.2 | 68 | 620 | 20 |
| BEMH-15 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 0.75 | 1.2 | 69 | 840 | 25 |
| BEMH-16 | 0.44 | 0.16 | 0.13 | 0.05 | 80 | 8 | 1.3 | 1.2 | 73 | 1100 | 35 |

다. 측정조건은 시료농도 0.5%(THF 용액), 시스템 온도 40℃, 유속 1.0 mL/min이었으며 column은 투과율 500, 10³, 10⁴ 및 10⁵ Å 순서로 된 μ -Styragel column을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품(Waters Associates)를 이용하였다.

2.3.2 점착제 점도와 고형분 측정

25℃ 항온수조에 합성한 점착제를 30 min 유지시킨 후 일본 Tokyo Keiki사제 C-형 점도계를 사용하여 측정하였다. 또한 합성한 시료 1 g을 진공건조기 속에서 40℃, 50 mmHg에서 48 h 유지하여 유기용매를 완전 제거하여 건조시킨 후 고형분의 무게를 계산하였다.

2.4 점착력 측정과 내후성 시험

지지체로 폴리에틸렌(한화중합화학사제) 필름을 사용하였고, 이 필름에 시료인 BEMH를 직접 50 μ m의 두께로 균일하게 도포하여 100℃에서 3 min간 건조시켜 표준상태에서 24 h 방치한 것을 시료로 하였다. 표준상태는 실내온도 23±1℃, 상대습도 65±2%로 하였으며 두께를 균일하게 도포시키는 데 doctor blade법(일본 Yasuda Seiki Seisakusho사제)을 사용하였으며, 두께는 dial thicknessgauge(일본 Mitutoyo사제)를 사용하여 측정하였다. 점착력 시험장치로 사용한 인장 시험기는 push-pull 장치(일본 Imada사제)를 사용하였으며, 압착장치는 수동식 로울러를 각각 사용하였다. 시험판은 유리판을 사용하였고 점착력(peel strength) 시험법은 180° 당겨벗김법을 채택하였다. 시험방법으로는 세척된 시험판에 시험편의 점착면을 아래로 하여 시험판과 시험편의 길이 방향의 한쪽 끝을 일치시키고 시험편이 시험편의 나비 방향 중앙에 오도록 하여 시험편의 남은 약 125 mm의 부분을 남겨 놓고 남겨진 부분의 점착면에 탈크를 바르거나 또는 종이를 붙인다. 다음에 시험편의 위에서 로울러를 약 300 mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착한다. 압착 후 20~40 min 사이에 시험편의 남은 부분을 180° 되짚어 약 25 mm 벗긴 후 시험편은 위쪽 물림구에, 시험판은 아래쪽 물림구에 끼우고 300±30 mm/min의 속도로 시험편을 당겨 벗긴다.

당겨 벗기기 시작해서 20 mm를 벗긴 시점부터 80 mm까지 사이의 평균치를 적분계로 구한다. 또한 시간의 경과에 따라 변화하는 테이프 및 시트의 길모양이나 물리, 화학적 변화를 알아보기 위해 내후성 시험을 하였다. 시험방법으로는 항온 항습기(일본 Tokyo Keiki사제)를 사용하여 조건은 온도 65±5℃, 상대습도 70±5%에 방치시킨 후 일정한 시간 간격으로 최고 90일까지 점착력 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 점착제의 특성

아크릴 점착제 주요 성분으로 사용되는 단량체는 유리전이온도(T_g)가 낮고 유연한 성질이 있는 것과 여기에 T_g 가 높고 딱딱한 성질을 가진 단량체를 소량 첨가하여 중합하여 점착성과 응집성의 균형을 이룰 수 있는 종류이어야 한다. 본 연구에서는 점착성을 부여할 목적으로 BA, 2-EHA을, 실온에서 점착력을 증가시키기 위해 가교화 작용기를 가진 MMA는 점착력과 응집성 및 반응성의 필요성에 의해서, 또한 T_g 값이 중간인 2-HEMA는 양쪽 물성의 균형을 이루기 위하여 각각 사용하였다. Table 1에 공급단량체의 농도, 개시제 농도, 공급단량체와 용제의 농도비, 반응온도 변화에 따른 BEMH 합성과 그 결과를 나타내었다. 먼저 아크릴 점착제 합성여부를 고찰하기 위하여

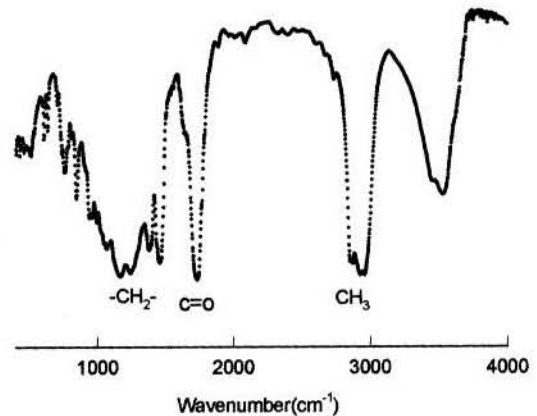
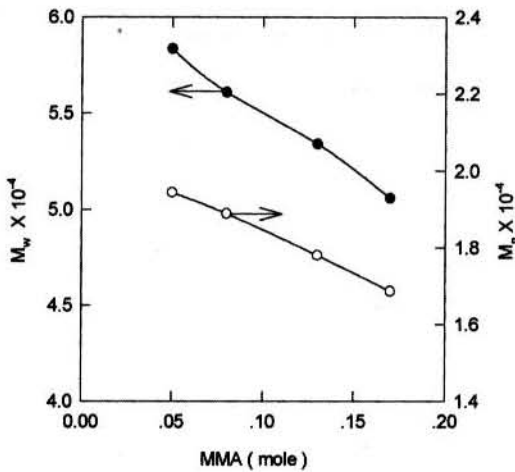


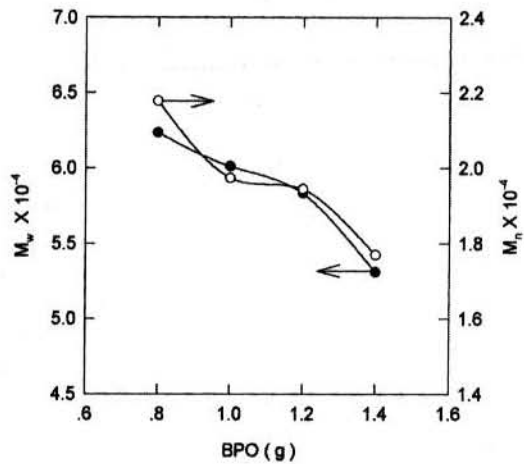
Figure 2. FT-IR spectra of BHMH-1 in the present studies.

BEMH-1의 푸리에변환 적외선 분광분석(FT-IR)의 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 2960 cm^{-1} 와 2870 cm^{-1} 에서 알킬기의 CH_3 신축진동과 1450 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CH}_2-$ 변각진동이 각각 존재하고 1750 cm^{-1} 에서 아크릴레이트의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동이 나타나고 있으므로 중합된 접착제의 구조를 확인할 수 있었다. 다음으로는 Table 1의 여러 반응조건 변화에 따른 분자량 분포 경향성을 Figure 3에 나타내었다. 먼저 (a)는 공급

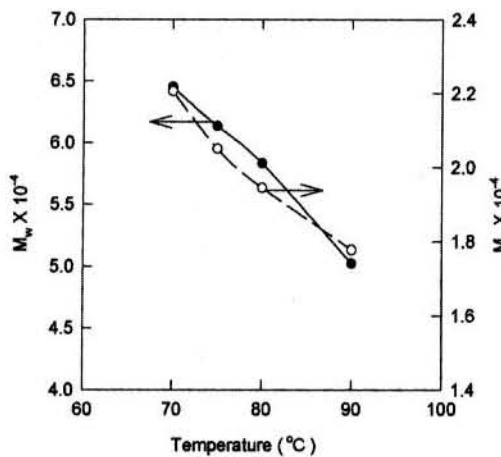
단량체 조성 중 MMA의 조성 변화에 따른 분자량 분포를 나타낸 것으로 MMA의 조성이 증가할수록 분자량은 감소함을 보이고 있다. 다음은 개시제 농도, 반응온도 변화에 따른 분자량 분포를 각각 그림 (b), (c)에 나타내었는데 개시제 농도 증가와 중합온도 상승에 따라 수, 중량평균분자량은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 개시제 농도 증가와 중합온도 상승에 따라서 개시제 라디칼이 과잉으로 생성되어서 정지반응이 증가하기 때



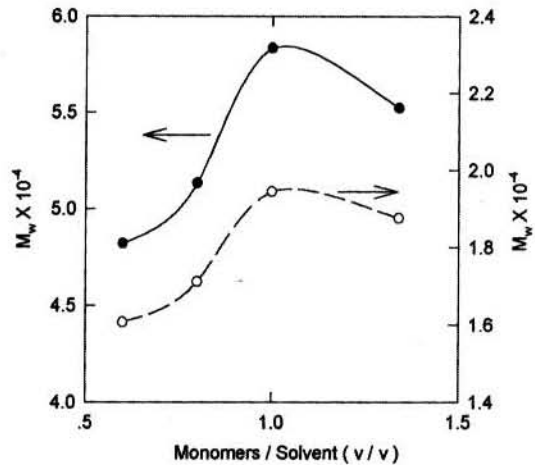
(a) Variation of molecular weight against MMA concentration



(b) Variation of molecular weight against initiator concentration



(c) Variation of molecular weight against temperature concentration



(d) Variation of molecular weight against Monomers/solvent ratio

Figure 3. Characterization of BHMH. [- ● - : M_w , - ○ - : M_n]

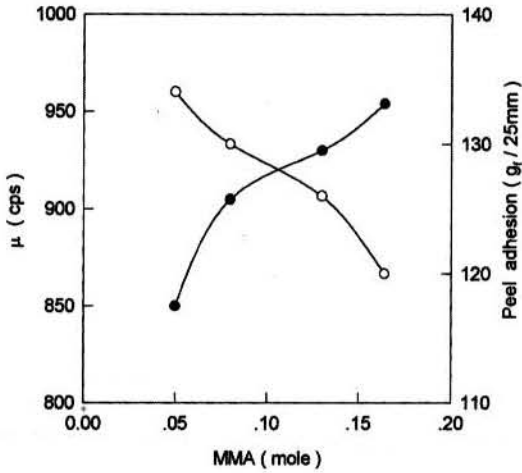


Figure 4. Correlation of viscosity and peel adhesion against MMA concentration. [- ● - : viscosity, - ○ - : peel adhesion]

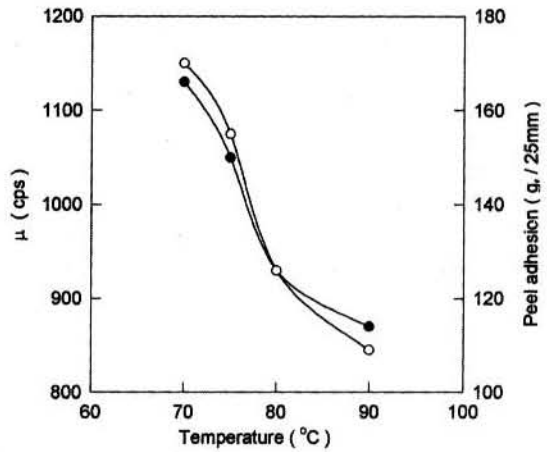


Figure 5. Correlation of viscosity and peel adhesion against temperature. [- ● - : viscosity, - ○ - : peel adhesion]

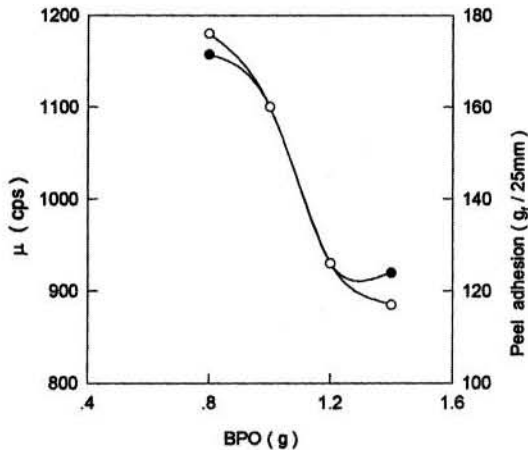


Figure 6. Correlation of viscosity and peel adhesion against initiator concentration. [- ● - : viscosity, - ○ - : peel adhesion]

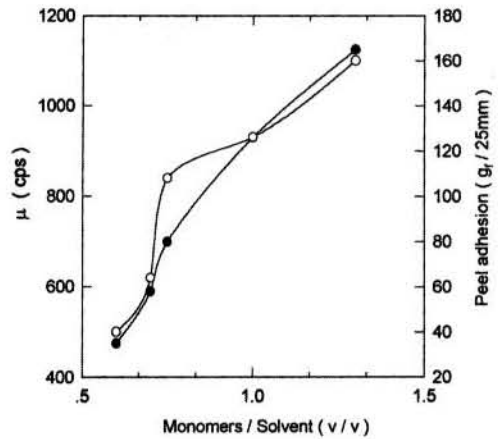


Figure 7. Correlation of viscosity and peel adhesion against monomers/solvent ratio. [- ● - : viscosity, - ○ - : peel adhesion]

문이며 라디칼 중합에서 나타나는 경향성^[21]과 유사하다. (d)는 전체 공급단량체 양과 용제의 혼합부피 변화에 따른 경향성을 나타낸 것으로 공급단량체 양이 증가함에 따라 분자량이 증가하나 전체 공급단량체 양과 용제와의 혼합부피비가 1:1 이상일 때는 감소하는 경향을 보이고 있다.

3.2 점도와 점착력 변화

점착제 제조에 있어 점도^[20]는 점착물성뿐만 아니라 반응시간과 같은 반응조건을 결정하는 기준으로 작용하고 또한 점착제 사용면과 지지체의 종류에 따라 결정되어야 한다. 본 연구에서는 여러

가지 반응 조건, 즉 공급단량체 조성, 반응온도, 개시제 농도 변화 그리고 공급단량체와 용제의 부피를 변화시켜 합성하여 얻은 BEMH의 점도와 점착력 변화를 구하여 Figures 4~7에 나타내었다. 먼저 Figure 4에는 실온에서 soft한 아크릴계 공중합체들의 점착력을 증가시키기 위하여 T_g 가 높은 단량체인 MMA를 사용하여 그 조성 변화에 따른 점도와 점착력 변화를 나타내었다. 일반적으로 아크릴계 접착제는 점도가 증가함에 따라 점착력은 감소하는 경향성을 보이며 또한 점착력은 분자량이 증가함에 따라 어느 정도까지 같이 증가한다. 여기서는 점착제 구성 성분 중 점착력을 증가시키기 위하여 MMA 조성이 증가함에 따라 점도는 증가하나 점착력은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 MMA를 적정량 넣어야만 점착제의 점착력 증가효과를 볼 수 있음을 나타내고 있다. 반응온도, 개시제 농도 변화에 대한 점도와 점착력을 Figures 5, 6에 나타내었다. 반응온도가 상승함에 따라 점도는 감소하고 점착력 또한 감소하는 경향성을 보이며, 개시제 양 변화에 대해서도 반응온도에서 보이는 경향성과 유사함을 보이고 있다. 그러나 개시제의 양이 1.2 g 이상에서는 점도와 점착력 변화가 그다지 크지 않음을 보이고 있다. Figure 7는 공급단량체와 용제의 부피 변화에 따른 점도와 점착력 변화를 나타낸 것으로 공급 단량체의 조성이 용제의 양보다 많을

수록 점도와 점착력은 증가함을 나타내고 있으며 일반적으로 범용성이 우수한 접착제의 점착력은 160~180 g_f/25 mm 정도이다. 따라서 단량체 조성과 용제의 양의 비는 1.3:1일 때 가장 널리 사용되는 접착제의 점착력을 보이고 있다.

3.3 생산속도와 점착력 변화

접착 테이프를 제조하는 공정의 순서는 원단풀림공정(unwinder), 도포공정(resin coater), 건조공정(dry chamber), 두루말이공정(winder)이다. 이 중 두루말이공정의 속도에 변화에 따른 점착제(BEMH-16)의 점착력의 변화를 Figure 8에 나타내었다. 여기서는 두루말이공정의 건조속도를 30, 40, 50, 60, 75 m/min으로 변화시켜 주었다. 건조속도, 즉 열처리속도가 50 m/min이었을 때 pot life가 30 s였다. 이것은 제품의 최소 경화시간이 30 s임을 의미하는 것이다. 따라서 열처리속도를 50~75 m/min로 유지시켜 주었을 때 가장 범용성 있는 제품을 생산할 수 있음을 알 수 있었다. 다음은 점착제 성능의 균일성과 안정성을 유지할 수 있는 내후성 시험을 실시하여 Figure 9에 나타내었다. 시간경과에 대해서 다소 점착력은 떨어지고 있지만 1000 h 경과 후에도 범용적으로 사용할 수 있는 점착력을

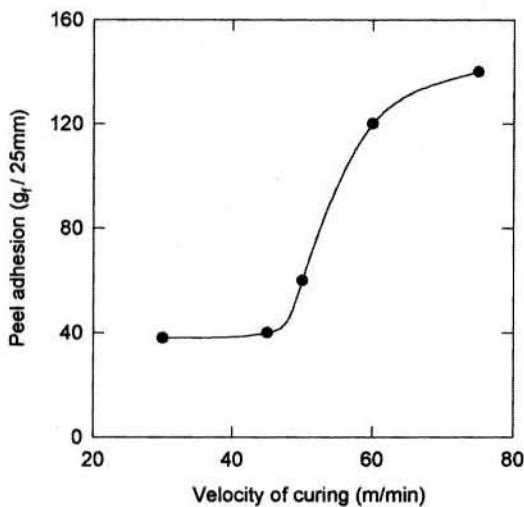


Figure 8. Correlation of peel adhesion to velocity of drying.

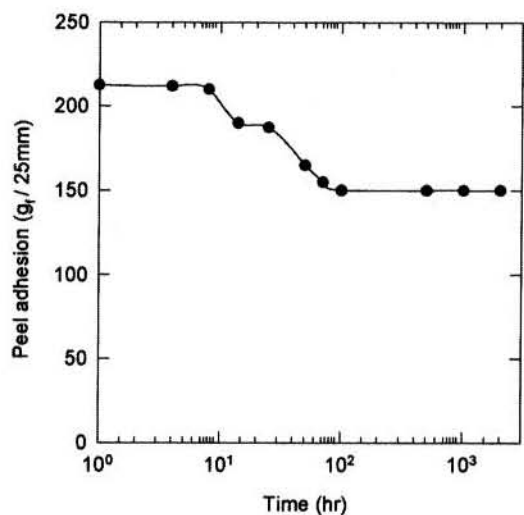


Figure 9. Correlation of peel adhesion to aging.

가진 점착제임을 그리고 접착 테이프에는 점착 잔유물이 전혀 발생하지 않음을 알 수 있었다. 이것으로 제품의 생산에 있어 균일성과 안정성이 유지됨을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 박리형 아크릴계 점착제를 여러 가지 반응조건들을 변화시켜 합성한 후 그에 따른 분자량 분포 경향성과 점도, 고형분 함량, 점착력, 내후성을 측정하여 최적의 조건을 알아본 결론은 다음과 같다.

1. 단량체들과 용제와의 혼합비가 1.3:1, 점도가 1000~2000 cps일 때 점착력이 160 g_t/25 mm 정도의 성능을 나타내었으며, 점착력이 가장 우수하였다.
2. 건조 후 점착제의 고형분이 30%일 때의 점도가 최적이었으며 상온 경화형 점착제로서 적합함을 알 수 있었다.
3. 열처리속도가 50 m/min이었을 때 가사시간이 30 s이었으며, 최소 경화시간이 30 s임을 알 수 있었다.
4. 내후성 시험에서 1000 h 경과 후에도 점착력이 160~180 g_t/25 mm로 거의 일정하게 유지되었고 점착 잔유물은 없었다.

참 고 문 헌

1. K. J. Fukuzawa, *J. Jap. Adhesive Soc.*, 18, 8, 14 (1982).
2. N. Brenda, *Adhesive Age*, 30, 28 (1987).
3. C. Wangman, *Adhesives Age*, 20(4), 23 (1977).
4. 三谷惠敏, 上北廣一, “粘着製品の 最新應用技術”(株)シエムシー, 72, 65 (1989).
5. 森本雄一, “粘着製品の 最新應用技術”, (株)シエムシー, 101 (1989).
6. K. C. Stueben, *Adhesives Age*, 20(6), 16 (1977).
7. Y. Ota, T. Moritani, and Y. Tanaka, *Jpn. Kokaki*, 78-117 (1978).
8. J. T. Hayes, *Adhesive Age*, 22(3), 34 (1979).
9. S. J. Yamazaki, *Color Materials*, 50, 6, 13 (1977).
10. D. W. Aubrey, and M. J. Sherriff, *J. Polymer Sci., C*, 16, 263 (1978).
11. F. M. Mussur, *Adhesive Age*, 19(17), 38 (1976).
12. W. W. Mooncai, *Adhesive Age*, 11(10), 33 (1968).
13. 金子 讓, 日本接着協會誌, 12, 431 (1976).
14. O' Malley, W. J., *Adhesive Age*, 18(6), 17 (1975).
15. 伊藤俊男, 日本接着協會誌, 13(22), 59 (1977).
16. H. S. Park, *J. Korea Polymer*, 9(4), 277 (1985).
17. H. S. Park, *J. Korea Polymer*, 16(6), 693 (1992).
18. J. S. Bae, E. K. Park, H. S. Park and, M. S. Pyoun, *J. Korea Polymer*, 203 (1993).
19. H. S. Park, *J. Korea Fiber Sci.*, 35, 1, 44 (1998).
20. J. W. Hagan et al., *Adhesive Age*, 22(4), 30 (1979).
21. N. S. Kim, S. D. Seul, Y. E. Cheong, K. H. Park, and J. J. Choi., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 10, 5 (1999).