

접착제의 물성해석과 응용실례 (제11회)

김현중¹ · 김대준² 공역

¹서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실
²삼성전기(주) 생산기술연구소 생산기술팀
(2006년 5월 26일 접수)

제 5 장 폴리머알로이의 표면 편석과 접착 물성 제어-2

4. 폴리머블렌드에 의한 점착물성의 제어

일반적으로 감압 점착제(점착제)로서 고무계, 아크릴계, 실리콘계, 비닐에테르계가 이용되고 있다. 일본에서는 특히 아크릴계 점착제가 포장, 인쇄, 의용, 전기/전자, 자동차 등의 폭 넓은 분야에서 이용되고 있다. 아크릴계 점착제의 점착물성은 점착부여제나 이중 폴리머와의 블렌드의 분자량과 그 분포, 극성 모노머와의 공중합 및 가교 시스템 등에 의해서 제어된다. 水町 등[37-39]은 아크릴계 점착제/각종 점착부여제계에 있어서의 점착 물성과 상용성과의 관계를 조사하였다. 또 宮下 등[40] 및 山本 등[41]에 의한 아크릴계 블록공중합체의 합성이나 점착물성에 관한 보고도 있다.

필자 등은 아크릴계 점착제의 주성분인 폴리아크릴산 부틸:PBA의 점착물성이 P(VDF-HFA)를 블렌드함에 의해 제어할 수 있다는 것에서 착안하고 점착물성에 미치는 각종 인자의 영향을 검토했다^{3,5,6)}. 이 장에서는 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 상용성과 표면분석에 관한 결과4)와 함께 설명하기로 한다.

4.1. PBA/P(VDF-HFA)블렌드의 점착물성과 역학적 성질

표 5-3에 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 점착물성을 정리했다³⁾. 180° 박리강도나 프로브택은 P(VDF-HFA)를 블렌드함에 따라 저하하고 있고, 반면에 유지력은 증가하고 있다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드는 실온에서 상용하고 있으므로 그 점착물성은 역학적 성질이나 표면장력에 의해서 영향된다고 판단된다. Yang[42]은 경험적으로 점착물성 T는 다음 식으로 평가할 수 있다고 하였다(상세 내용은 제 2장에서 설명함).

$$T \propto Wa \cdot G''(\omega_1)/G'(\omega_2) \quad (22)$$

† Corresponding author: e-mail: hjokim@snu.ac.kr

* 이 내용은 加納義久(古河電氣工業(株)) 및 일본 고분자간행회의 허락에 의해 번역된 것입니다.

여기서 Wa는 점착제와 피착제와의 계면의 분리에 필요한 에너지(열역학적 점착일), $G''(\omega_1)$ 는 해결합 주파수에서의 손실탄성률 및 $G'(\omega_2)$ 는 결합주파수에서의 저장탄성률이다. 각 점착물성 시험에서 해결합주파수는 점착제의 두께와 박리 시의 분리속도로부터 간단히 산출된다[43]. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 표면장력은 거의 일정한 값을 나타내고 기하평균으로부터 산출된 Wa값은 거의 영향하지 않는다. 따라서 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 점착물성 T는 $G''(\omega_1)/G'(\omega_2)$ (역학적 성질)과 상관성이 있다고 판단된다.

PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서 $G''(\omega_1)$, $G'(\omega_2)$ 값은 동적점탄성의 합성곡선으로부터 구해진다. 한 예로서 PBA/P(VDF-HFA)(80/20) 블렌드의 G' , G'' , 역학적 손실점 $\tan \delta$ 의 합성곡선을 그림 5-12에 나타내었다³⁾. (80/20) 블렌드에서의 해결합주파수 및 결합주파수는 고무상태로부터 유동상태 영역까지 대응하고 있다. 그림 5-13에 나타나는 PBA/P(VDF-HFA)(80/20) 블렌드의 시프트 팩터(log a_T)와 온도와의 관계는 이하의 WLF식으로 나타낼 수 있다³⁾.

$$\log a_T = [-C_1(T-Tr)]/[C_2 + (T-Tr)] \quad (23)$$

여기서 C₁, C₂는 정수, Tr은 기준온도(298 K)이다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 파라미터(C₁, C₂)를 표 5-4에 정리했다.

그림 5-14에 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 180° 박리강도와 $G''(\omega_1)$, $G'(\omega_2)$ 와의 관계를 나타내었다³⁾. 계면과피를 나타내는 영역에서 180° 박리강도는 $G''(\omega_1)$, $G'(\omega_2)$ 가 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 있어 Yang의 결과[42]와 일치한다. 한편 점착제 층의 응집과피를 나타내는 영역에서도 180° 박리력이 $G''(\omega_1)$, $G'(\omega_2)$ 의 증가에 따라서 증가하고 있다. 응집과피를 나타낸 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 $G'(\omega_2)$ 는 1.5×10^5 (dyn/cm²)이 이고 Dahlquist Criterion[44]보다 현저히 낮다. 따라서 점착제와 피착제와의 겹보기 접촉 면적은 포화 상태라고 추측된다. 따라서 응집과피 영역에서 180° 박리력과 $G''(\omega_1)$, $G'(\omega_2)$ 와의 정 상관에는 $G''(\omega_1)$ 의 값이

표 5-3. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 접착 성능³⁾

| P(VDF-HFA) content (wt%) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----|----|
| 180° 박리강도 ^a (g/25 mm) | 1850 ^b | 200 | 80 | 22 | 10 | - |
| 프로브택(g/5 mmΦ) | 736 | 745 | 587 | 207 | 39 | 15 |
| 유지력(s) | 78 ^b | 1243 ^b | 5504 ^c | 57531 ^b | - | - |

^a 접착 후 24시간 후 평가
^b CF, 접착제 층의 응집 파괴

표 5-4. PBA/P(VDF-HFA)(80/20) 블렌드의 WLF 파라미터 (C₁, C₂)

| P(VDF-HFA)content (wt%) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C ₁ | 5.45 | 5.48 | 5.76 | 7.89 | 17.20 | 17.44 |
| C ₂ | 127.6 | 127.6 | 133.6 | 126.2 | 175.3 | 166.7 |

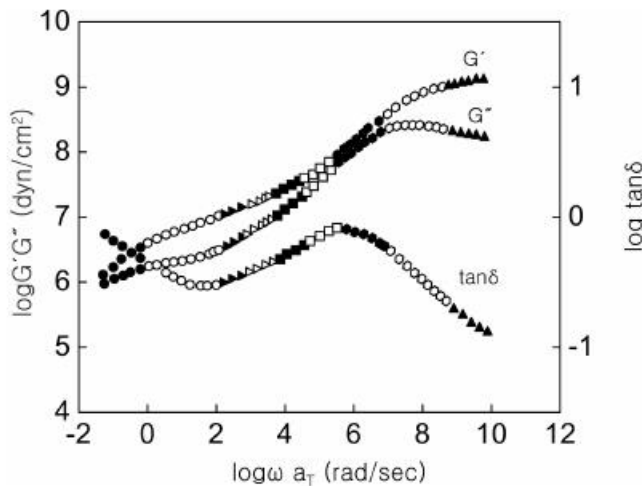


그림 5-12. PBA/P(VDF-HFA)(80/20) 블렌드의 저장탄성률 G', 손실탄성률 G'', 역학적 손실정점 tan δ의 합성 곡선(기준온도; 25°C)³⁾.

영향을 미치고 있다고 판단했다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서 프로브택과 G''(ω₁), G'(ω₂)와의 관계를 그림 5-15에 나타내었다⁵⁾. 프로브택도 180° 박리강도의 경우와 같이 G''(ω₁), G'(ω₂)에 비례해서 증가하고 있다. 접착물성(180° 박리강도, 프로브택)과 G''(ω₁), G'(ω₂)와의 관계는 계면파괴로부터 응집파괴로 전이하는 영역에서 현저히 변화하고 있다. 파괴모드의 차이가 접착물성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 응집파괴를 나타내는 영역에서는 동적점탄성 측정에서 선형영역으로부터 크게 벗어나 접착제가 대변형하고 있는 것이라고 생각된다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서 평균마찰계수 $\bar{\mu}$ 와 a)저장탄

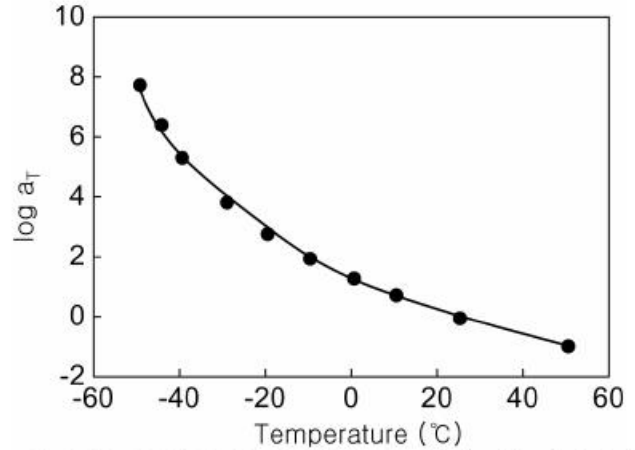


그림 5-13. PBA/P(VDF-HFA)(80/20) 블렌드의 시프트팩터(log a_T)와 온도와의 관계³⁾.

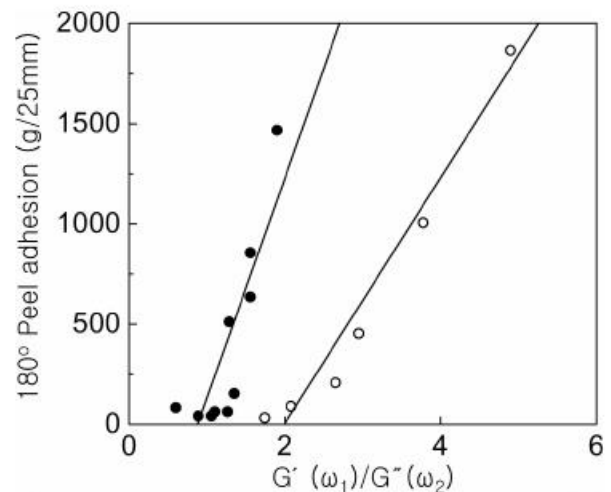


그림 5-14. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 180° 박리력과 G''(ω₁), G'(ω₂)과의 관계⁵⁾ (●: 계면파괴, ○: 응집파괴).

성률 G', b)손실탄성률 G''와의 관계를 그림 5-16에 나타내었다⁵⁾. $\bar{\mu}$ 는 G', G''와 함께 증가하는 영역에서는 접착제의 소성 변형에 기인하는 해결합 과정에 의해 지배된다고 판단된다. 한편 $\bar{\mu}$ 값이 G', G''와 함께 감소하는 영역에서는 결합과정에 의해서 지배된다고 추측된다. 이 영역에서는 $\bar{\mu}$ 값은 접착제와 강구와

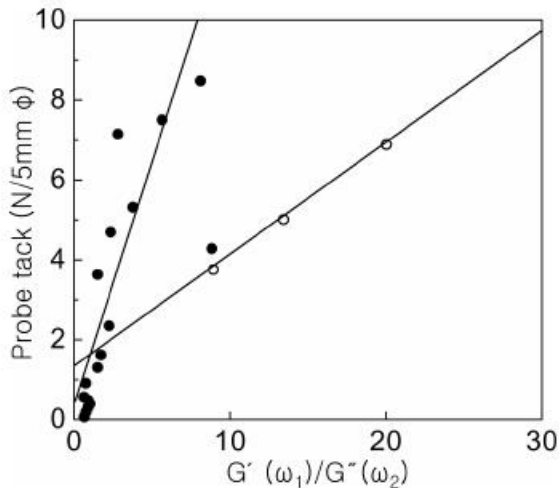


그림 5-15. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 프로브택과 $G'(\omega_1)$, $G''(\omega_2)$ 와의 관계⁵⁾ (●: 계면과피, ○: 응집과피).

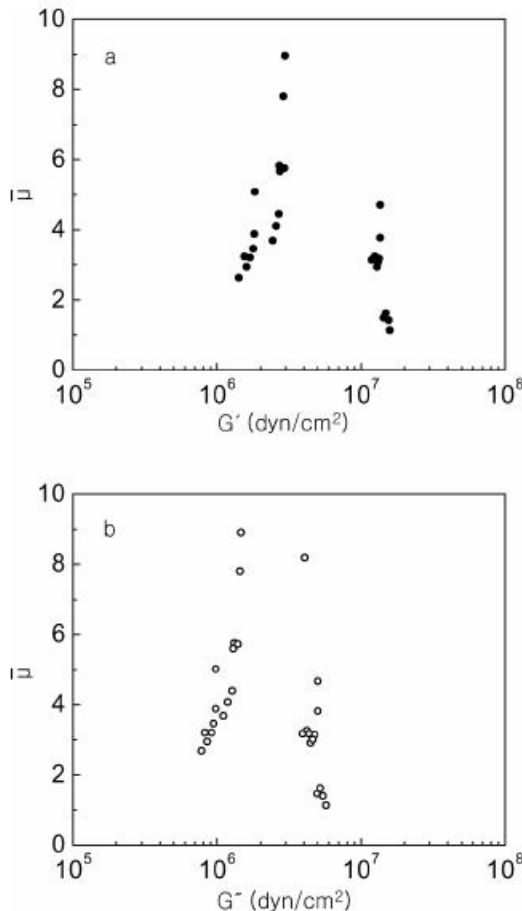


그림 5-16. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 평균마찰계수 $\bar{\mu}$ 와 a) 저장탄성률 G' , b) 손실탄성률 G'' 와의 관계⁵⁾.

의 점착일 W_a 와 접촉면적 S_a 의 곱에 의해서 표현된다 [45]. W_a 는 점착제의 표면장력 γ 에 비례해서 증가하고 S_a 는 G' , G'' , γ 의 감소에 따라서 증가한다. PBA/P

(VDF-HFA) 블렌드의 γ 은 블렌드비에 의하지 않고 거의 일정값을 나타냈으므로 $\bar{\mu}$ 값은 S_a 에 의존하는 G' , G'' 에 의해서 지배된다고 추측된다. 또 이 절에서는 생략했지만 폴리아크릴산 에틸: PEA/P(VDF-HFA) 상용 블렌드에서와 같이 점착물성의 제어가 가능하다는 것을 덧붙인다^{7,8)}.

4.2. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 유지력의 해석

유지력은 일정 하중하에서 발생하는 점착제의 유동에 동반되는 박리현상이나 감겨진 점착 테이프에서 생기는 텔레스코핑 등에 영향을 주는 점착 테이프의 특성을 평가하는 방법이다. JIS 등의 규격에서는 피착체에 점착 테이프의 일정면적을 붙여서 테이프의 수직 방향에 일정한 하중을 가한다. 이 때 일정시간 경과 후 미끌린 거리 또는 낙하할 때 까지의 시간을 측정하고 유지력으로 한다. 그러나 이 평가방법은 유지력의 값을 미끌린 거리나 낙하까지의 시간만으로 평가하고 있어 전단에 의한 미끌림 중의 점착제의 변형거동을 무시하고 있다. 만약 전단에 의한 미끌림 과정 중 미끌린 거리와 시간의존성을 측정하면 유지력과 역학적 특성(탄성률, 점도)와의 인과관계를 파악할 수 있다. 이미 제 2장에서 설명했지만 전단 미끌림 변형의 거리를 μm 단위로 평가할 수 있는 장치가 제작되어 많은 연구자가 점착제의 전단 미끌림 변형량과 역학적 성질과의 관계를 연구하고 있다[46-48]. 이 절에서는 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에서의 유지력 해석 결과를 소개하겠다.

그림 5-17에 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 유지력과 40°C , 1 Hz에 있어서 G' , G'' 와의 관계를 나타내었다³⁾. 유지력은 G' , G'' 에 비례해서 증가하고 있음을 알 수 있다. P(VDF-HFA)의 G' , G'' 가 PBA 보다 높기 때문에 유지력과 P(VDF-HFA)를 블렌드함에 따라 증가된 것으로 추측된다. 점착제의 역학적 성질이 유지력에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 대해서 전단 변형량의 시간 의존성을 그림 5-18에 나타내었다⁶⁾. 전단 변형량-경과시간 곡선은 P(VDF-HFA)를 블렌드함에 의해서 장시간 측으로 시프트하고 있다. 제 2장에서 언급한 바와 같이 전단 변형의 시간의존성은 점탄성의 4요소 모델을 적용해서 다음 식으로 나타낸다.

$$\gamma = \sigma_0 \{ (1 / G_1) + [1 - \exp(-t / \tau)] / G_2 + (t / \eta_3) \} \quad (0 < t < t_0) \quad (24)$$

여기서 t_0 은 4요소 모델로 나타낼 수 있는 전단 미끌림 시간, γ 은 전단 미끌림, σ_0 은 최초의 하중, τ 는 완화시간이다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 대해서 $0 < t < t_0$ ($0 < \gamma < 1$)의 범위에서의 전단 변형 γ 의 시

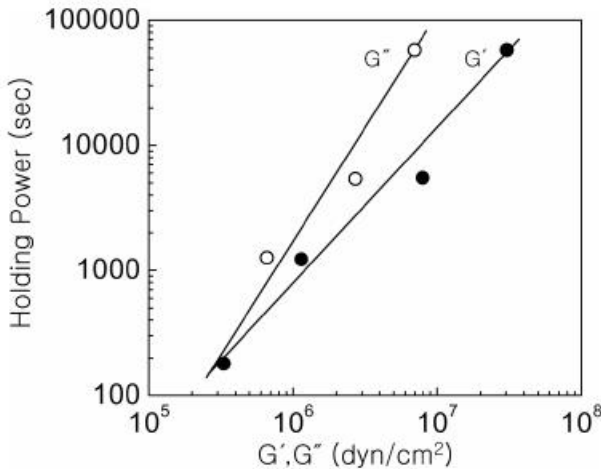


그림 5-17. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 유지력과 40°C, 1Hz에 있어서 G' , G'' 와의 관계³⁾

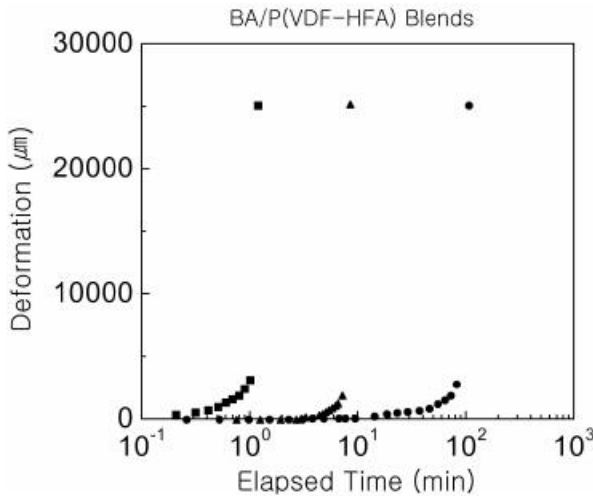


그림 5-18. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 전단 미끌림 γ 과 경과 시간과의 관계⁶⁾ (하중: 1 kg, P(VDF-HFA) 중량분률(wt%): ■; 0, ▲; 10, ●; 20).

간 의존성을 그림 5-19에 나타내었다⁶⁾. 이 범위에서는 γ 과 경과시간과의 실측값이 식(24)에 의해서 계산된 곡선과 잘 일치되고 있다. 점탄성 모델 정수를 표 5-5에 정리하였다⁶⁾. 완화시간 τ 에 있어서 탄성률 G_2 는 측정주파수($\omega=1/\tau$)에서의 저장탄성률 G' 과 거의 일치했다. 따라서 $0 < t < t_0$ 의 범위에 있어서 전단 미끌림 거동은 점탄성의 4요소 모델로 평가할 수 있을 것이라고 판단된다.

4.3. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 상용성과 표면분석

앞서 언급한 바와 같이 PBA의 점착물성은 P(VDF-HFA)을 블렌드함에 의해서 제어할 수 있고 또한 그 물성값은 역학적 성질에 크게 의존한다. 단지 점착물성에는 표면조성도 영향을 미친다고 예상된다. 사실

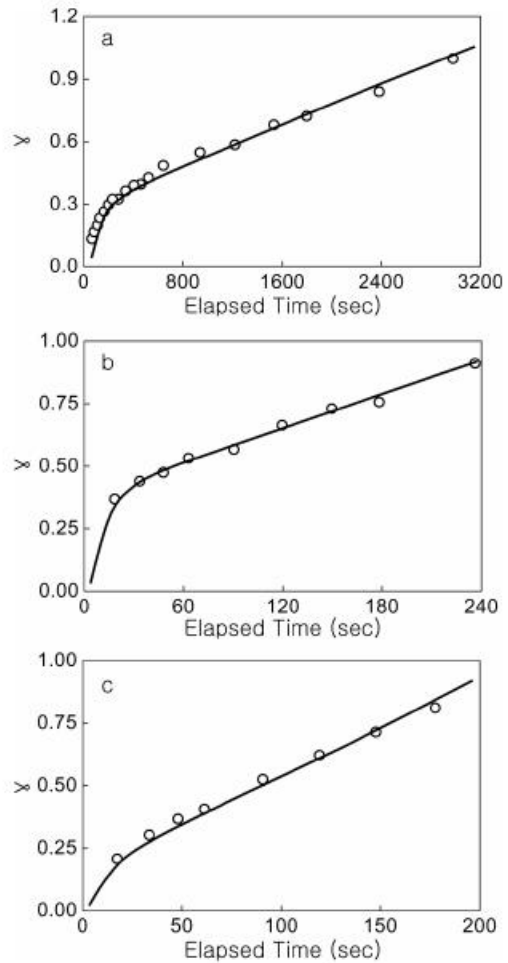


그림 5-19. 전단 미끌림 γ 과 경과시간과의 관계⁶⁾ (a: PBA/P(VDF-HFA)(90/10) 블렌드, 0.2 kg 하중, b: PBA/P(VDF-HFA)(90/10) 블렌드, 0.5 kg 하중, c: PBA/P(VDF-HFA)(80/20) 블렌드, 1 kg 하중).

표 5-5. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 규격화된 점탄성 모델의 정수⁶⁾

| P(VDF-HFA)중량분률(wt%) | 90 | | 80 |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | 하중(kg) | | |
| G_1 (dyn/cm ²) | 1×10^9 | 1×10^9 | 1×10^9 |
| G_2 (dyn/cm ²) | 1×10^5 | 2×10^5 | 1×10^6 |
| τ (s) | 100 | 10 | 10 |
| η_3 (dyn · s/cm ²) | 1.3×10^8 | 3.5×10^8 | 4×10^7 |

제 3절에서 언급한 바와 같이 PEA/P(VDF-HFA) 블렌드는 표면분석을 나타낸다. 여기서는 측정길이가 다른 PBA와P(VDF-HFA) 블렌드의 상용성과 표면분석의 결과⁴⁾를 소개한다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 상용성을 DSC로 평가한 결과 단일한 T_g 가 관찰되었다. 또 PBA와 P(VDF-HFA)는 실온에서 상용하고 있음이 SEM

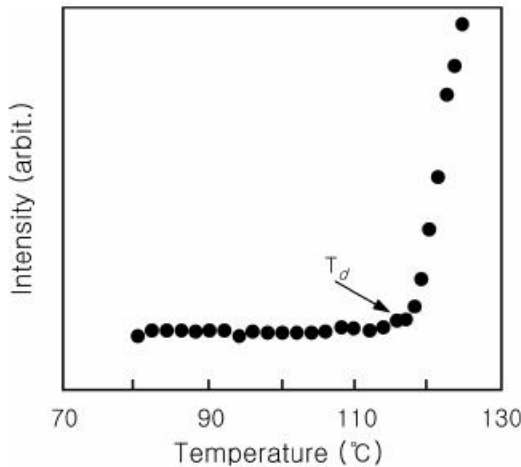


그림 5-20. PBA/P(VDF-HFA)(90/10) 블렌드의 광투과성의 온도 의존성⁴⁾ (T_d : 운점).

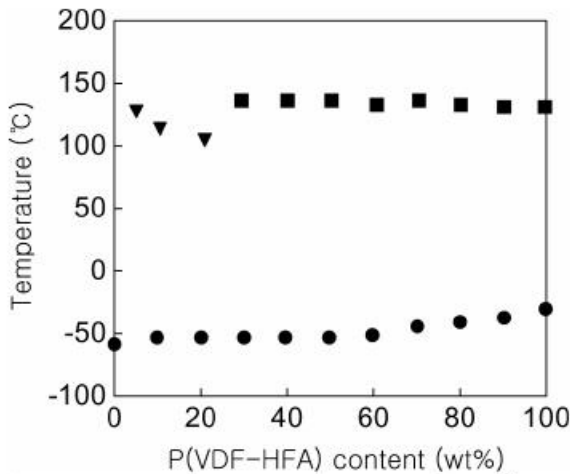


그림 5-21. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 상태도⁴⁾ (▼: 운점, ■: 융점, ●: 유리전이온도).

관찰에 의해서 확인되었다. PBA/P(VDF-HFA)블렌드는 실온 이상의 온도에서 LCST 상거동을 나타낸다고 예상된다. 그림 5-20에 PBA/P(VDF-HFA)(90/10) 블렌드에 있어서 광투과성의 온도의존성을 나타내었다⁴⁾. 투과성은 116°C에서 급격히 저하되어 이 온도를 상용~상분리 상태로의 전이온도(운점 : T_d)로 했다. 광투과성은 P(VDF-HFA) 중량분률이 30 wt% 이상의 블렌드에서도 평가했다. 그러나 이들 블렌드의 T_d 는 융점 T_m 보다 낮았기 때문에 감지할 수 없었다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 상태도를 그림 5-21에 나타내었다⁴⁾. 앞서 언급한 PEA/P(VDF-HFA) 블렌드의 T_d 는 낮다. 아크릴폴리머의 측쇄길이가 P(VDF-HFA)와의 상용성에 영향을 미치고 있다. 만약 블렌드 성분 간의 상용성이 표면분석 거동에 영향을 미친다면 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 표면분석의 정도는 PEA계 보다 강하다고 추측된다.

그림 5-22에 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 XPS에 의

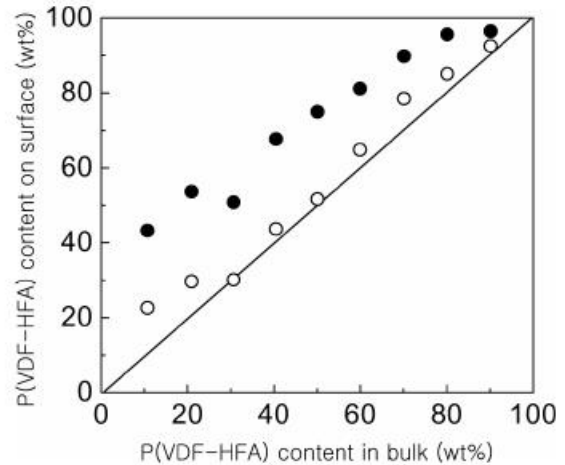


그림 5-22. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 표면조성과 벌크조성과의 관계⁴⁾ (탈출각: ●; 15°, ○; 90°).

해 얻은 표면조성과 벌크조성과의 관계를 나타내었다⁴⁾. P(VDF-HFA) 성분의 표면중량분률은 XPS스펙트럼 속의 탄소에 상당하는 면적; C와 불소에 상당하는 면적; F와의 원자수비; F/C에 의해서 다음 식으로 산출하였다.

$$F/C = (2.32W_1/70) / [(2.08W_1/70) + (7(1-W_1) / 128)] \quad (25)$$

여기서 분모 및 분자는 각각의 모노머 단위 속의 탄소 수 및 불소 수를 나타낸다. 또 W_1 은 P(VDF-HFA)의 표면중량분률이다. 모든 블렌드에 있어서 탈출각 15°로 얻어진 표면에서의 P(VDF-HFA)중량분률은 벌크에서의 중량분률보다 크다. 더욱이 P(VDF-HFA) 성분의 표면분석이 표면에서 2 nm의 깊이에서 생김을 알 수 있다. 한편 탈출각 90°에서 얻어진 표면에서의 P(VDF-HFA)중량분률은 벌크에서의 중량분률과 거의 일치하고 있다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 표면분석은 표면에서 6~9 nm까지의 깊이에서 생김을 시사한다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서 표면분석의 정도는 PEA/P(VDF-HFA) 블렌드에서와 같은 정도이다. 상술한 것과 같이 상용성이 표면분석의 정도에 영향을 미친다면 표면분석의 정도도 아크릴폴리머의 측쇄길이에 따라서 변화할 것이다. 그렇지만 표면분석의 정도는 같은 정도였다. PBA 및 PEA의 표면장력 γ 을 상태 파라미터에서 산출한 결과, PBA (40.0 dyn/cm), PEA (40.8 dyn/cm)였다. 따라서 PBA나 PEA나 P(VDF-HFA)와의 블렌드에서 나타나는 표면분석은 성분간의 표면장력의 차에 의해서 형성되어진 것으로 판단된다.

그림 5-23에 PBA/P(VDF-HFA)(90/10), (80/20) 블렌드에 있어서 depth profile을 나타내었다. PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서 측정깊이 d 는 다음 식으로부터 결정했다.

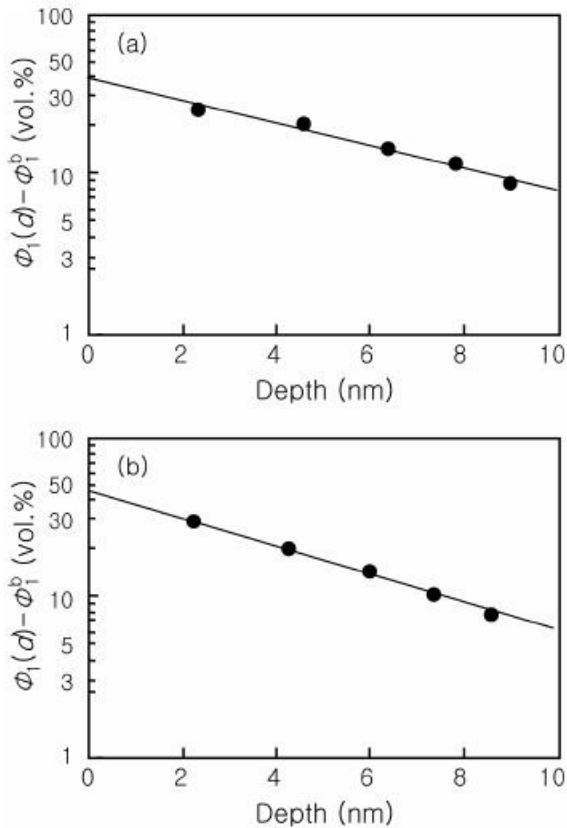


그림 5-23. XPS 표면분석에 의해서 얻어진 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 depth profile($\ln(\Phi_1(d)-\Phi_1^b)$ vs. 측정깊이(d) 그래프)⁴⁾ (P(VDF-HFA)중량분률 (wt%): a; 10, b; 20).

$$d = 3\lambda_{PBA} \cdot \sin\theta \cdot W_2 + 3\lambda_{P(VDF-HFA)} \cdot \sin\theta \cdot W_1 \quad (26)$$

여기서 λ_{PBA} 및 $\lambda_{P(VDF-HFA)}$ 은 각각 PBA 및 P(VDF-HFA)에 있어서 평균자유공정, W_1 및 W_2 는 벌크 속에 있어서 P(VDF-HFA) 및 PBA의 중량분률을 나타낸다. 깊이 d에 있어서 P(VDF-HFA)성분의 체적분률 $[\Phi_1(d)]$ 는 다음 식을 이용해서 산출했다.

$$F/C = (2.32W_1^S/70) / [(2.08W_1^S/70) + (7(1-W_1S) / 128)] \quad (27)$$

$$\Phi_1(d) = (W_1^S/\rho_1) / [(W_1^S/\rho_1) + (W_2^S/\rho_2)] \quad (28)$$

여기서 W_1^S 및 W_2^S 는 각각 P(VDF-HFA) 및 PBA의 표면에 있어서 중량분률, ρ_1 및 ρ_2 는 그들의 밀도이다. 어떤 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서도 $\ln[\Phi_1(d) - \Phi_1^b]$ 는 측정깊이 d의 증가에 따라서 감소하고 (직선의 기울기는 벌크상관장 ξ_b 에 상당함), PBA계와 같은 결과를 나타내었다. 더욱이 평균장 이론에 의해서 계산된 depth profile은 아크릴폴리머/P(VDF-HFA) 상용블렌드에 대해서 적용할 수 있다고 판단된다.

5. 끝으로

이 장에서는 각종 폴리머 아크릴산 에스테르/P(VDF-HFA) 블렌드의 구조 제어와 기능 발현에 관해서 특히 표면분석과 점착성 제어에 관한 연구에 초점을 두어 설명했다. 서두에서 말했던 폴리머아크릴산 에스테르는 그 측쇄 길이의 변경에 의해서 P(VDF-HFA)와의 블렌드에서 여러 구조가 형성되어지며 그 기능도 매우 다양하다. 먼저 폴리머 블렌드의 표면분석에 미치는 영향을 검토한 보고들의 예를 소개했다. 그 다음으로 필자 등이 연구한 PEA나 PBA나 P(VDF-HFA)와의 블렌드에 대해서 그 점착성, 상용성 및 표면분석 결과를 설명했다. 특히 PEA/P(VDF-HFA) 블렌드에서 나타나는 표면분석 거동에 대한 열처리의 영향을 소개했다. 또 Kammer의 이론에 근거하여 표면분석 거동을 표면장력으로부터 시뮬레이션하는 시험을 하였다. 더욱이 depth profile에 대해서는 Schmidt와 Binder의 평균장 근사에 의한 모델 계산이 PEA, PBA/P(VDF-HFA) 블렌드에 적용할 수 있음을 보고하였다. 한편 PBA에 P(VDF-HFA)를 블렌드하면 그 점착특성을 쉽게 제어할 수 있기 때문에 “왜 점착하는가”를 해명하는 기초 연구의 시료로서 이 계는 흥미롭다. 이 장에서는 PBA/P(VDF-HFA) 블렌드의 점착특성을 동적점탄성과 표면장력과 연관시켜 설명하였다. 또 유지력에 대해서는 제 2장에서 소개한 평가 장치를 이용해서 평가했다. 최근 천연 고무계 점착제에서도 점착특성과 상용성, 점탄성과의 관계가 현상론적으로 논의되고 있다[49]. 이후 폴리머알로(polymer alloy)이를 이용해서 점착특성의 이론적 측면으로부터의 접근이 진전할 것을 기대한다.

참고 문헌

37. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 201(1995).
38. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 175(1995).
39. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Adhesion*, **49**, 112(1995).
40. T. Kakehi, H. Miyashita, H. Yasuda, and E. Ihara, *Proceedings of The International Pressure Sensitive Adhesive Technoforum*, p.195, Tokyo, November 6-7 (1997).
41. 山本道治, 中野史子, 土井知子, 諸石裕, 第38回日本接着學會年次大會講演要旨集, pp.193-196 (2000).
42. H. W. H. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 645 (1995).

43. M. F. Tse, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3**, 551 (1989).
44. C. A. Dahlquist, "Adhesion : Fundamentals and Practice", MacLaren, London (1996).
45. 加納義久, 齋藤隆則, 日本接着協會誌, **23**, 51 (1987).
46. Z. Miyagi and K. Yamamoto, *J. Adhesion*, **21**, 243 (1987).
48. 早川基行, 朱峰承興, 千嶋芳郎, 第38回日本接着學會年次大會講演要旨集, pp.127-128 (2000).
49. 藤田美知子, 日本ゴム協會誌, **73**, 233 (2000).