

아크릴계 접착제의 합성과 그의 접착특성에 관한 연구(II)

朴 洪 洙

釜山大學校 工科大学 化學工學科

(1985년 5월 11일 접수)

A Study on Preparation and Adhesive Characteristics of the Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives (II)

Hong Soo Park

Department of Chemical Engineering, Busan National University, Busan, Korea

(Received May 11, 1985)

Abstract: Quarter polymers(EBAG) were synthesized from 2-ethyl hexyl acrylate (2-EHA), n-butyl acrylate(BA), acrylic acid(AA) and glycidyl methacrylate(GMA) to prepare acrylic type pressure-sensitive adhesives(PSA's). The EBAG solutions were coated directly onto polyester film for the subsequent tape evaluation. Typical characteristics of the acrylic PSA's are as follows; 1. Polymerization being carried out with 60°C and 5hrs was the optimal conditions of quarter polymerization based on glycidyl methacrylate in the range of monomer mole ratio such as 2-EHA 0.40~0.70mol, BA 0.30~0.50mol, AA 0.03mol and GMA 0.01mol. 2. EBAG consisting of 2-EHA 0.40~0.70mol, BA 0.35~0.50mol, AA 0.03mol and GMA 0.01mol gave such excellent performance as to be practically used for removable PSA's. This EBAG are 220~350g/inch in peel strength, more than 24hrs of holding power, 4/32~6/32 for tackiness and 80~90°C for heat resistance.

1. 서 론

접착제는 도공형태에 따라 용액형, 유화형, hot melt형 및 액상경화형 등의 형태로 만들어

지나 대체적으로 용액형과 유화형으로 크게 구분된다.

용액형은 톨루엔, 에틸아세테이트와 같은 유기용매를 사용하여 제조되어지고, 저분자량이기

때문에 중합 후에도 가교제를 첨가하여 가교결합을 시켜 응집력을 높여 점착제로 사용한다. 유화형은 자체 중합도가 높아서 분자량이 수십만에 이르기 때문에 가교제를 별도로 첨가하지 않고 제조시에 유화제와 물을 사용한다. 유화형은 물을 매체로 쓰기 때문에 유기용매를 사용할 때보다 내수성이 떨어지는 단점이 있으나 도포가 공할 때의 안전위생, 무공해 등 여러가지 좋은 장점을 지니고 있다.

또한 점착제를 성분적으로 분류하면 고무계 점착제¹, 비닐계 점착제², 실리콘계 점착제³ 및 아크릴계 점착제⁴ 등으로 나눌 수 있다. 고무계, 비닐계 및 실리콘계 점착제 등은 이미 상당한 연구가 진행되어 왔으나, 아크릴계 점착제는 최근에 이르러 선진 각국에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 아크릴계 점착제는 주로 아크릴산 에스테르류를 주성분으로 하는데 다른 점착제보다 특히 내후성, 내유성 등이 우수하고 더우기 고분자 분자중에 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있고 또한 가교 등에 의해 점착제 3물성인 응집력, 점착성 및 접착력을 임의로 조정할 수 있는 큰 이점을 지니고 있어 최근에 점착제로서 가장 각광을 받고 있다.

저자⁵는 이미 아크릴계의 용액형 점착제에 관해 제 1보에서 밝힌 바 있으므로 본 연구에서는 아크릴계의 유화형 점착제를 택하였다.

아크릴계 유화형 점착제에 관한 연구는 현재 까지 Puskadi⁶에 의한 2-ethyl hexyl acrylate, acryl amide, acrylic acid와 maleic anhydride의 공중합법과 Yasuhiko⁷ 등에 의한 2-ethyl hexyl acrylate, acrylic acid와 vinyl acetate에 의한 것과 Janouic⁸ 등에 의한 acrylonitrile, styrene과 2,4,6-tribromophenyl acrylate의 공중합 등이 주류를 이루고 있다. 그러나 자기 가교성을 나타내는 glycidyl methacrylate에 의한 아크릴계 수지만으로 된 점착제 합성은 거의 발표된 적이 없었다.

따라서 본 연구에서는 아크릴계 수지로서 Tg가 낮고 점착성을 부여하는 2-ethyl hexyl

acrylate와 n-butyl acrylate, Tg가 높고 응집력을 부여하는 acrylic acid와 자기 가교성 수지인 glycidyl methacrylate를 사용하여 4원 중합 유화형 합성제를 선택하여 합성하였다.

합성한 중합체의 구조를 IR로 확인하였고 GPC로 분자량 분포를 측정하였으며 합성한 중합체를 polyester film에 직접 도포하여 점착제의 3가지 물성⁹인 접착력, 응집력, 점착성과 내열성, 재박리성 등을 측정하여 재박리형 점착제로서의 사용가능 여부를 검토 확인하였다.

2. 실험

2-1. 약 품

단량체 2-ethyl hexyl acrylate, n-butyl acrylate, acrylic acid 및 glycidyl methacrylate는 일본 동경화성사 특급시약을 사용하였다. 촉매로 사용한 ammonium persulfate, sodium acetate-trihydrate 및 sodium bisulfite는 일본 Hayashi社 특급시약을 사용하였다. 유화제로 사용한 sodium dodecyl benzene sulfonate와 polyoxyethylene nonylphenol은 일본 일방사 1급시약을 사용하였다.

2-2. 4원공중합물의 합성

교반기, 적하깔때기, 온도계, 질소가스 도입관 및 환류 냉각기를 붙인 5구 반응조에 sodium dodecyl benzene sulfonate 2g과 polyoxyethylene nonylphenol 8g을 70°C의 온수 60ml에 용해하여 30°C 이하로 충분히 냉각시킨 후 2-ethylhexyl acrylate (이하 2-EHA로 약함) 128.80g(0.70mol), n-butyl acrylate(이하 BA로 약함) 44.80g(0.35mol), acrylic acid(이하 AA로 약함) 2.16g(0.03mol) 및 glycidyl methacrylate(이하 GMA로 약함) 1.42g(0.01mol)을 4.4ml/min. 속도로 적하 투입하였다. 투입하기전 단량체에 포함된 중합금지제 hydroquinone monomethyl ether는 NaOH-NaCl 수용액으로 2회 세척한 후 포화식염수로 2회 세척하고 무수염화칼슘으로 탈수한 후 사용하였다. 150 rpm의 속도로 교반하에 촉매 ammonium

persulfate 1.20g과 sodium acetate-trihydrate 0.80g을 물 40ml에 용해시켜 주입하고, 같은 온도에서 30분간 교반시키면 pre-emulsion으로 된다. 여기에 sodium bisulfite 0.20g을 물 40ml에 용해시켜 주입하고 질소가스를 흡입시켜 공기를 질소로 치환시킨 후에 반응온도를 40°C 까지 올리면 반응이 개시된다. 이때 발열반응이 급격히 일어나므로 상온까지 냉각을 시킨 다음에 반응온도를 60~65°C로 올려서 동온도에서 5~6시간 반응시키면 점도 300~700 cP 인 형광빛 유청백색 4원 공중합체(이하 EBAG로 약함)가 얻어진다. 이와같은 방법으로 Table 1의 시료 EABG No. 1~No. 11의 조성을 각각 달리하는 11개의 시료를 합성하였다. 합성한 EBAG를 재침전법¹⁰에 의해 미반응물을 분리 제거 한후 질소기류로 밀봉된 시료병에 넣어 건조기 내에 조절 보관하였다.

2-3. 분석

2-3-1. IR분광분석

일본 JASCO社 Diffraction Grating Infrared Spectrophotometer DS-701G를 사용하여 합성한 EBAG를 KBr 0.1mm liquid cell에 균일히 도포(농도 20%)하여 측정하였다.

2-3-2. GPC에 의한 분자량분포 측정

미국 Waters社 GPC R401을 사용하여 합성한 EBAG를 THF에 0.1wt% 농도로 희석하여 4개의 column(Shodex HF 803, 804, 805, 806)을 사용하여 25°C에서 용매 THF 1ml/min의 속도로 측정하였다.

2-3-3. 점도(cP 단위) 측정

25°C 항온수조에 합성한 EBAG를 30분 유지시킨 후 일본 동경계기사 Brookfield 점도계(BH형)를 사용하여(spindle #6, 10 rpm) 측정하였다.

2-3-4. Intrinsic Viscosity 측정

25ml의 volumetric flask에 THF 10ml와 EBAG 50ml를 취하여 용해시키고 이 용액을 30±0.02°C로 유지된 항온조에 설치된 Ubbelohde capillary viscometer에 의하여 유출시간을 측

정하였다. 유출시간은 5회 반복하여 평균치를 취하였다.

2-3-5. 고형분 측정

합성한 EBAG 1g을 105±1°C 항온 건조기에 3~4시간 방치하여 수분을 충분히 건조시킨 후에 멸전의 무게를 측정하였다.

2-4. 성능시험

2-4-1. 점착제의 도포

지지체로 polyester film(일본 Tolay社 S-10 #25)를 사용하여 이 film에 합성한 EBAG를 직접 25μ의 두께로 도포하여 80°C에서 120초간 건조시켜 20°C에서 24시간 방치한 것을 시료로 하였다. 이때 25μ의 두께로 도포시키는데 D.D.S Bar Coater(#40)법을 사용하였으며, 두께는 peacock-upright dial gauge(Teclock SM-112형)를 사용하여 측정하였다.

2-4-2. 점착력 시험

시료(25μ)를 SUS-304 #280 stainless steel 판(JIS G-4305)에 부착시키고 automatic pressing roll testing machine의 2kg 고무로 울러로 5mm/sec 속도로 8왕복 압착시켰다. 30분 후 Autograph(일본 Shimadzu社 P-100형)를 사용하여 25°C에서 180도의 방향으로 300mm/min의 속도로 박리강도를 측정하였다.

또한 합성한 EBAG를 위와 같은 방법으로 polyester film에 두께별(15, 25, 35, 45, 55μ)로 도포하여 박리강도를 측정하였다.

2-4-3. 응집력 시험

시료(25μ)를 SUS-304 #280 stainless steel 판에 접착면적 25×25mm² 되게 부착시키고 2kg의 고무로 울러로 8왕복 압착시킨 후 25°C의 항온실에서 1시간 방치시키고 난 다음 각도를 0도로 유지하여 하단에 1kg의 하중을 걸어 20°C에서 자연 낙하하는 시간을 측정하였다.

또한 측정온도를 변화시키면서 자연낙하하는 시간을 측정하였다.

2-4-4. 점착성 시험

J. Dow 법인 경사식 ball tack 측정법¹¹으로 온도 25°C, 각도 30도에서 측정하였다.

2-4-5. 내열성 시험

응집력 시험과 동일한 방법으로 시편을 만들어 25°C에서 45분, 40°C에서 15분 방치한 후 2°C/min의 속도로 40°C에서 100°C까지 승온할 때의 낙하온도를 측정하였다.

또한 EBAG를 두께별(15, 25, 35, 45, 55μ)로 도포하여 낙하온도를 측정하였다.

2-4-6. 재박리성 시험

일본 Toyorika社 standard sunshine weather meter를 사용하여 black pannel 온도 60°C, 9 spray cycle/120분의 조건으로 100시간 조사 후의 재박리성을 검토하였다. 피착체로는 stainless steel판, ABS판, 아크릴판 등을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. EBAG 합성

일반적으로 아크릴계 점착제의 주성분으로 사용되는 단량체는 비교적 Tg가 낮고 유연한 단량체가 적합하며 여기에 Tg가 높고 딱딱한 단

량체를 소량 첨가하여 공중합시키면 점착성과 응집력의 균형¹²을 이룰 수 있다. 본 연구에서 2-EHA, BA, AA 및 GMA를 택한 것도 이러한 이유 때문이다.

EBAG 합성은 Fig. 1의 일반식으로 표시된다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응이 개시되면 AA의 carboxyl group과 GMA의 epoxy group 사이에서 epoxy ring이 개환되어 AA의 carboxyl group과 반응하여 ester 가교결합이 형성된다. 이 ester에 의한 가교결합을 시키는 이유는 분자량을 증가시켜 점착제의 응집력과 내열성 향상에 그 목적이¹³이 있다. 본 반응은 발열반응이므로 중합열의 제어가 용이하고 입자 분포가 균일한 단량체 첨가법을 채택하였으며 열전도의 안전성을 위해 음이온과 비이온 유화제를 병용하였다. EBAG 합성에 있어서의 반응조건, 전하율, 점도 등의 결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 반응전하율이 높은것은 EBAG 합성에 사용된 단량체의 비점

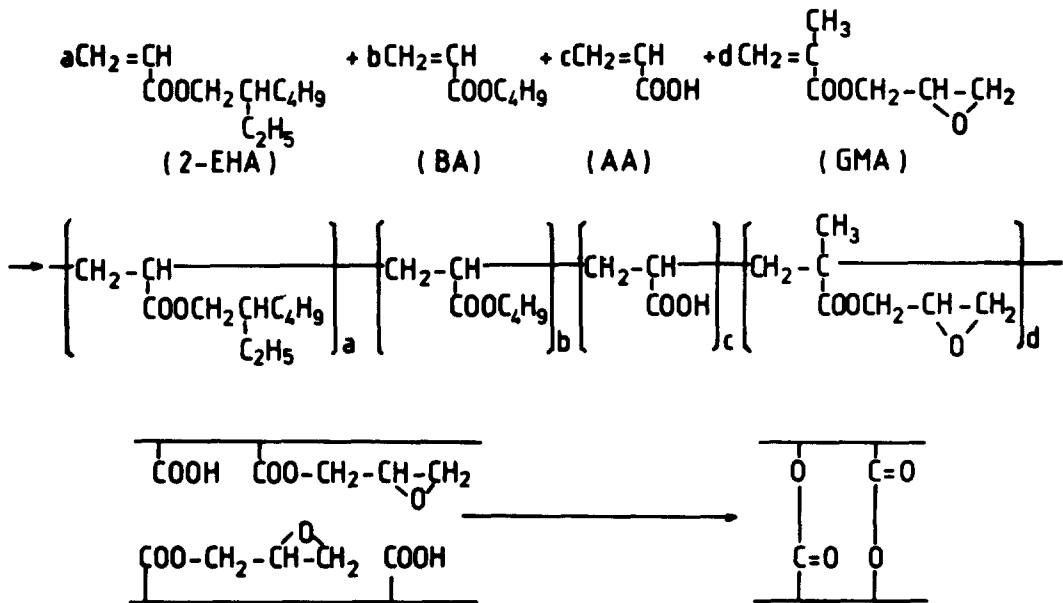


Fig. 1. Synthetic scheme of EBAG.

Table 1. Polymerization Condition and Physical Property of EBAG

Products	Materials				Reactions		Conversion (%)	η^* (cP)	$\eta_{int.}$	Solid content (wt. %)
	2-EHA g(mol)	BA g(mol)	AA g(mol)	GMA g(mol)	Temp. (°C)	Time (hrs)				
EBAG-1	165.60 (0.90)	25.60 (0.20)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	60	5.5	89	500	2.21	58
EBAG-2	147.20 (0.80)	38.40 (0.30)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	60	5.0	96	700	2.08	57
EBAG-3	128.80 (0.70)	44.80 (0.35)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	60	5.0	95	600	2.55	56
EBAG-4	110.40 (0.60)	38.40 (0.30)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	65	5.5	93	300	2.63	52
EBAG-5	92.00 (0.50)	51.20 (0.40)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	60	6.0	90	500	2.47	52
EBAG-6	73.60 (0.40)	64.00 (0.50)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	60	5.0	91	700	2.73	51
EBAG-7	128.80 (0.70)	44.80 (0.35)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	50	7.0	95	200	1.58	56
EBAG-8	128.80 (0.70)	44.80 (0.35)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	70	5.0	94	1000	2.81	55
EBAG-9	128.80 (0.70)	44.80 (0.35)	2.16 (0.03)	1.42 (0.01)	80	4.0	91	1100	2.90	56
EBAG-10	11.04 (0.06)	3.84 (0.03)	64.80 (0.90)	42.6 (0.30)	60	5.0	94	1500	3.04	48
EBAG-11	11.04 (0.06)	3.84 (0.03)	64.80 (0.90)	63.9 (0.45)	60	5.0	95	1600	3.06	51

* Measured by BH Viscometer at 60°C.

이 비교적 높고 증기압이 낮으며, 유화제와 개시제를 사용한 낮은 반응온도 때문에 반응도중 증발손실이 적어 전화율이 높은 것으로 사료된다.

EBAG-1에서 EBAG-6까지는 60°C에서 약 5시간 반응시켜 300~700 cP의 고른 점도 분포를 얻었다. 그러나 EBAG-7에서는 50°C에서 7시간 반응시켜도 점도가 200 cP 이상으로 쉽게 상승되지 않았고 EBAG-8,9에서는 70~80°C의 고온에서 4~5시간 반응시켜도 급격한 점도의 상승을 가져왔다. 특히 80°C 이상의 고온에서는 유화제가 반응도중 파괴될 우려로 합성치 않았다. 따라서 반응 최적 조건은 60°C에서 5시간임을 보여준다. 한편, EBAG-10,11에서는 관능성기인 AA와 GMA의 몰비를 2-EHA, BA보다 높인결과 분자량이 높은 고중합체로 되어 급격한 점도의 상승을 가져왔다. 여기서 반응조건을 점도를 기준으로 하여 반응시간 등을 결정할 이유는 본 연구가 접착제 제조이므로 점도의 고저¹⁴가 점착물성에 중요한 인자로 작용하기 때문이다. 즉, 점도는 접착제 사용면과 지지체의 종류에 따라 결정되기 때문이다. 일반적으로 재박리형 점착제일 경우 점도는 200~800 cP임을 볼때 EBAG-1에서 EBAG-

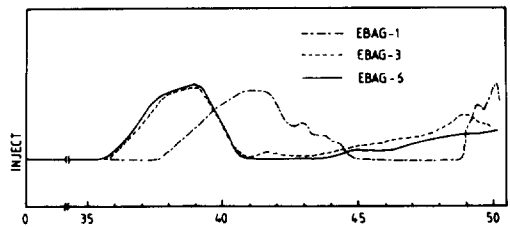


Fig. 2. Molecular weight distribution curves for EBAG determined by GPC.

-6까지는 재박리형 점착제로서 일단 외관상으로는 적합함을 보여준다.

Intrinsic viscosity 측정 (Table 1)과 GPC에 의한 분자량 분포 측정 (Fig. 2)을 미루어 보아 고중합물이 얻어짐을 알 수 있었고, 가교밀도가 높아 내부 응집력이 커서 재박리형 점착제로서의 물성에 적합함을 알았다.

고형분은 다음의 식에 의해 계산하였는데 실험결과 51~56 wt%로 도포가 용이하고 작업성이 좋았다.

$$\text{solid content (wt\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_3 - W_2} \times 100$$

$W_1 - W_2$: 건조후 에멀전 무게

$W_3 - W_2$: 건조전 에멀전 무게

한편, EBAG-3과 EBAG-10의 IR 스펙트럼

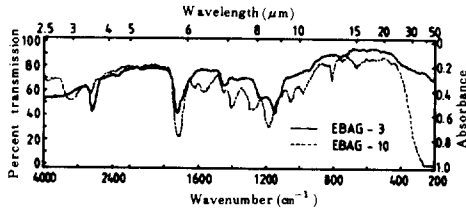


Fig. 3. IR spectra of EBAG-3 and EBAG-10.

을 Fig. 3에 표시하였다.

Fig. 3에서 $1,600\text{cm}^{-1}$ 부근에 acrylate의 $\nu_{\text{C-O}}$ 흡수대¹⁵, $1,730\text{cm}^{-1}$ 에 $\nu_{\text{C=O}}$ 및 에스테르 가교결합을 표시하는 $\nu_{\text{C-O}}$ 의 강한 흡수대¹⁶가 나타나서 에스테르에 의한 가교결합이 형성되었음을 확인할 수 있다.

3-2. 점착제의 성능 비교

합성한 점착제가 사용상 적합한가를 판단할 수 있는 점착제의 3가지 물리적 성질인 접착력, 응집력, 점착성과 내열성을 측정된 결과를 Table 2에 표시하였다.

EBAG-1,2에서는 접착력과 점착성이 높고 응집력과 내열성이 떨어지는 결과를 나타내어 재박리형 점착제보다는 오히려 영구형 점착제로서 가능성을 보여 주는데 이것은 Tg가 극히 낮은 2-EHA의 몰비를 많이 취한 결과임을 나타낸다. 이 현상은 Rehberg¹⁷가 Tg에 따른 여러 가지 중합물의 물성변화에서 밝힌 이론과 일치

함을 보여준다.

EBAG-1~6에서는 재박리형 점착제의 3가지 물성의 한계 조건인 접착력 $50\sim 400\text{g}/\text{inch}$, 응집력 24시간 이상, 점착성 2/32~8/32의 범위에 속하므로 재박리형 점착제로 사용 가능함을 나타낸다. EBAG-7은 재박리형 점착제로 적합치 못하며, EBAG-8,9는 합성 때의 반응온도가 높은점 등을 감안하면 EBAG-1~6 보다는 못하다. EBAG-10,11은 점착제로서의 성질을 지니지 못하는데 그 이유는 Mao¹⁸의 이론 즉, 점착제로 이용이 가능한 공중합물들의 물성의 한계치에서 밝힌 분자량과 몰비와의 관계 수치와 유사함을 보여준다.

한편 EBAG-3을 사용하여 각 피착제에 대한 접착력과 재박리성의 결과를 Table 3에 나타내었다.

이 표에서와 같이 각 피착제 재질에 따라 접착력과 재박리성이 다소 차이가 있음을 알 수 있고, 대체적으로 양호한 수치를 나타내 여러 가지 용도의 재박리형 점착제로 사용 가능함을 알 수 있었다.

응집력에 대한 온도와의 관계는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 온도가 상승할수록 응집력은 급격히 떨어짐을 알 수 있었다.

내열성은 대체적으로 양호하였으며 Fig. 5

Table 2. Properties of Pressure-Sensitive Adhesive

Base	Peel strength (g/inch)	Holding power (hrs)	Tackiness	Heat resistance (°C)
EBAG-1	700	7	8 / 32	60
EBAG-2	450	9	7 / 32	70
EBAG-3	350	over 24	5 / 32	85
EBAG-4	280	over 24	6 / 32	85
EBAG-5	250	over 24	5 / 32	80
EBAG-6	220	over 24	4 / 32	90
EBAG-7	900	over 24	14 / 32	50
EBAG-8	150	over 24	4 / 32	90
EBAG-9	150	over 24	4 / 32	90
EBAG-10	50	3	3 / 32	90
EBAG-11	50	1	2 / 32	90

Table 3. Peel Strength and Removability of EBAG-3 against Substrate

Test specimen	Peel strength (g/inch)	Removability*
Stainless steel plate	300	◎
Glass plate	200	◎
ABS plate	350	◎
Acryl plate	400	◎
Beckelite plate	200	◎
Melamin plate	200	◎
Aluminum plate	250	◎
Styrene plate	500	○
PVC plate	500	○
Polycarbonate plate	550	◎
Polypropylene plate	200	◎

* ◎ : excellent
 ○ : suitable
 × : partially glue-residue on to the test plate

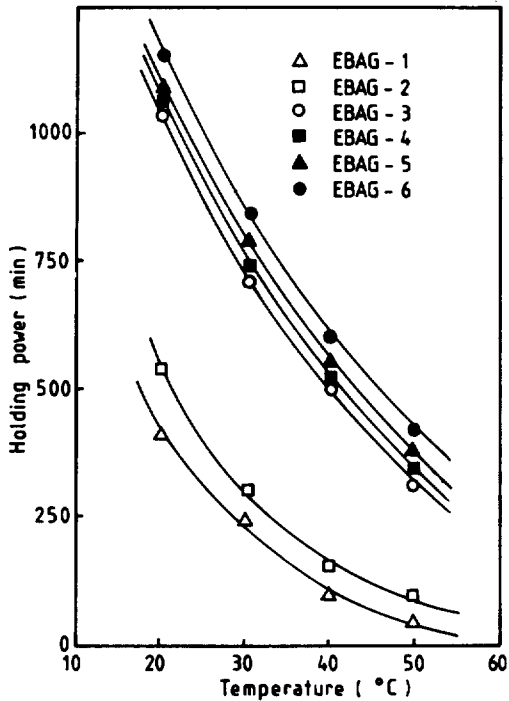


Fig. 4. Relation between the holding time and temperature.

에서 보는 바와 같이 내열성은 접착제 두께에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

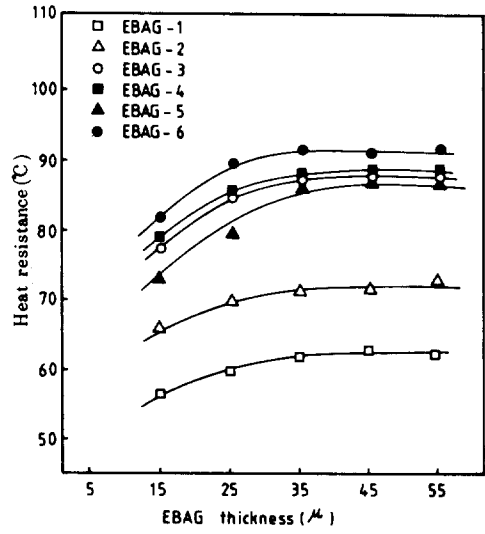


Fig. 5. Relation between the heat resistance and the EBAG thickness.

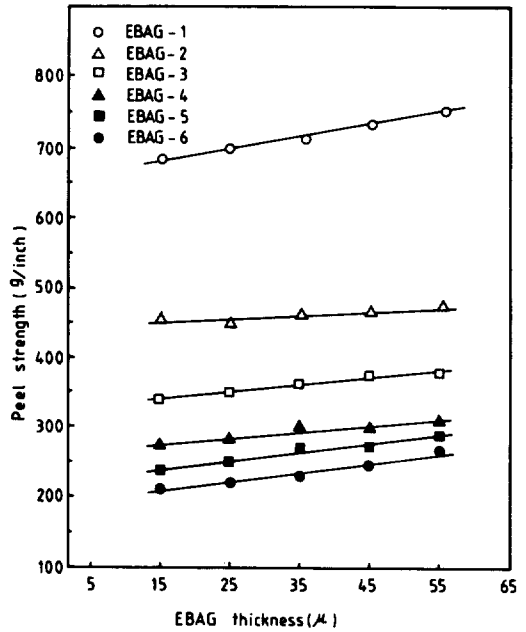


Fig. 6. Relation between the peel strength and the EBAG thickness.

3-3. Kable 박리식 실험

합성한 EBAG를 polyester 필름에 두께별 (15, 25, 35, 45, 55 μ)로 도포하여 점착성을 살펴 본 결과 Fig. 6과 같이 표시된다.

Kalble의 박리식¹⁹에서 박리력 P는

$$P = \frac{bt_a f_c^2}{4E_a} \text{ 단, } \begin{array}{l} b : \text{테이프의 폭} \\ t_a : \text{점착제의 두께} \\ f_c : \text{박리막의 한계 내부응력} \\ E_a : \text{점착제 탄성율} \end{array}$$

이다.

윗 식에서 3 조건 b, f_c , E_a 를 일정하다고 가정하고 점착제 두께만을 변화시키면서 박리력을 측정 한 결과 Fig. 6에서와 같이 점착제 두께 10 μ 증가에 따라 박리력은 평균 10g/inch 증가하였다. 그러므로 박리력은 점착제 두께에 정비례함을 확인하였다.

4. 결 론

아크릴계 유화형 점착제를 제조하기 위하여 2-ethyl hexyl acrylate, n-butyl acrylate, acrylic acid 및 glycidyl methacrylate를 4원 공중합시키고, 점착제의 3 가지 물성인 접착력, 응집력, 점착성과 내열성, 재박리성 시험을 거쳐 그 성능을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자기 가교성 수지인 glycidyl methacrylate를 사용한 4원 공중합 반응의 적당한 물비는 2-ethyl hexyl acrylate 0.40~0.70mol, n-butyl acrylate 0.30~0.50mol, acrylic acid 0.03mol 및 glycidyl methacrylate 0.01mol 이었고, 60°C에서 5 시간 반응시키는 것이 최적 조건임을 알았다.
2. 4 원 공중합체들 중 EBAG-3, -4, -5, -6은 점착제의 3 가지 물성면에서 볼때 점착력 220~350g/inch, 응집력 24시간 이상, 점착성은 4/32~6/32로서 재박리형 점착제로 충분히 사용할 수 있는 물성을 지니고 있었다.
3. EBAG-3은 여러가지 피착제의 재질에 양호한 접착력과 재박리성을 나타내어 넓은 용도 범위에서 재박리형 점착제로 사용가능함을 알았다.

참 고 문 헌

1. D. J. St. Clair, *Adhesive Age*, 17, March, 30 (1980).
2. D. M. Fity Genanta, *Paint Tech.*, 29, No. 6, 28 (1965).
3. J. Greeman and R. H. Montgomery, *Adhesive Age*, 12, May, 28 (1969).
4. R. E. Duncan and J. E. Bergerhouse, *Adhesive Age*, 17, March, 37 (1980).
5. H. S. Park, *J. Kor. Polym. Soc.*, 7, No. 3, 191 (1983).
6. F. Puskadi, U. S. Patent, 4,196, 254 (1980).
7. Ota. Yasuhiko et al, Jpn. Patent, 81-22371 (1981).
8. Z. Janovic and K. Saric, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 2713 (1983).
9. M. K. Koshiji, *J. Jap. Adhesive Soc.*, 16, No. 5, 21 (1980).
10. B. H. Lee, "Technic and Application of the PSA's," 1st ed., Soo Suh Weon Publishers Ltd., 374, 1982.
11. J. Johnston, *Adhesive Age*, 26, Nov., 34 (1983).
12. D. W. Aubrey, "Developments in Adhesives," Applied Science Publishers, Ltd., 127, 1977.
13. D. Satas and R. J. Mihalik, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 2371 (1968).
14. J. W. Hagan et al., *Adhesive Age*, 22, 29 (1979).
15. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., Methuen & Co., London, 179, 1966.
16. Shimauchi Takehiko, "Analysis of Infra-red Spectrophotometer", 8th ed., Sanko Publishers Ltd., 29, 1969.

17. C. E. Rehberg and C. H. Fisher, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1429 (1948).
18. T. J. Mao and S. L. Reegen, "Proceedings of the Symposium on Adhesion and Cohesion, Philip Weiss ed., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 209, 1962.
19. D. H. Kalble, *Trans. Soc. Rheol.*, **9**, No. 2, 135 (1965).