

접착이론 및 접착기술

조 길 원 · 이 대 호

1. 서 론

접착은 분자, 원자, 이온의 인력에 의하여 두 표면이 붙여진 상태를 말하며¹ 접착체는 계면인력에 의하여 두 물질을 붙일 수 있는 물질로 정의된다. 고분자를 포함하는 계면의 접착성은 고분자/금속, 고분자/무기재료, 고분자/고분자 등의 형태로 여러 산업분야에서 접하게 되는 문제이다. 접착현상은 일상 생활에서 널리 사용되는 테이프 및 식품포장용 필름에서부터 최첨단이라 일컬어지는 반도체산업 및 우주, 항공산업분야에 이르기까지 전 산업분야에서 광범위하게 이용되고 있고 또한 피착체의 종류도 고분자, 무기재료, 금속재료등 매우 다양하다. 이에 따라 접착현상은 피착체 및 접착체의 종류, 접착방법 등에 따라 그 특성이 다르게 나타나는 복잡한 현상이라 할 수 있다. 특히 최근에는 기본적인 접착성외에도 접연성, 내열성, 난연성 및 도전성 등 다양한 기능을 지닌 기능성 접착제²도 개발되었으며 피착체의 종류에 따라 적당한 접착체의 선택 등을 위해서는 접착에 대한 이해가 요구되어 진다.

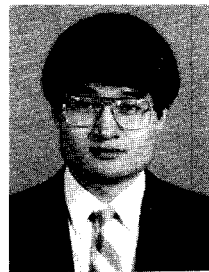
그러나 접착은 적용분야가 광범위하고 이에 따라 요구되는 특성이 모두 달라 적절한 접착체의 선택 및 개발, 접착력 향상의 방법 등을 위해서는 물리, 화학, 재료과학, 표면과학 등 다양한 학문분야에서 접착에 대한 전반적인 이해가 요구된다. 이를 위해서는 먼저 계면에서 이루어지는 미시적 수준의 현상에 대한 이해가 선행되어야 하며 이를 기본으로 하여 여러 접착계에서 나타나는 접착현상을 파악하여야 한다.

이에 본 고에서는 지금까지 연구되어진 접착현상을 설명하는 이론을 정리, 소개하여 계면에서 일어나는 미시적 수준의 현상을 밝히고 이러한 이론이 접착계에 적용되는 예를 소개하고자 한다. 또한 이러한 접착 현상이 산업계에서 적용되는 실제 사용예와 접착력을 측정하는 방법 및

최근 접착제의 개발동향 등을 소개하여 접착에 대한 이해를 돕고자 한다.

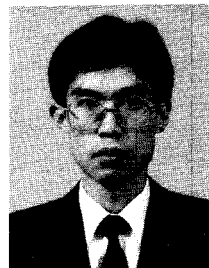
2. 접착메카니즘

초기 접착강도가 높고 접착후 사용분위기에서 시간이 경과하여도 안정된 접착이 형성되기 위해서는 접착제/피착체 계면에서 분자간의 계면접촉(interfacial contact)이 필수적이며 또한 계면에서 고유접착력(intrinsic adhesion force)이 있어야 한다. 아울러 고유접착력의 세기와 성질이 매우 중요하다. 이같이 접착제/피착체의 계면에서 작용하는 고유의 힘(intrinsic force)을 접착메카니



조길원

1975~ 서울대학교 공업화학과
1980 (B. S.)
1980~ 서울대학교 공업화학과
1982 (M. S.)
1983~ Univ. of Akron, 고분자과학과
1986 (Ph. D.)
1986~ Univ. of Akron
1987 (Post-Doc. Fellow)
1987~ IBM Research Center
1988 (Visiting Scientist)
1988~ 포항공과대학교 화학공학과
현재 부교수



이대호

1982~ 서울대학교 공업화학과
1986 (B. S.)
1986~ 동양나이론, 삼성종합기술원
1991 (연구원)
1992~ 포항공과대학교 화학공학과
1994 (M. S.)
1994~ 포항공과대학교 화학공학과
현재 (박사과정)

Science and Technology of Adhesion

포항공과대학교 화학공학과 (Kil-won Cho and Dae-ho Lee, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Kyungbuk 790-600, Korea)

증이라 하며 현재 다음과 같은 접착메카니즘이 제안되어 있다.

- (1) 기계적 맞물림 (Mechanical interlocking)
- (2) 확산 이론 (Diffusion theory)
- (3) 정전기 이론 (Electrostatic theory)
- (4) 흡착 이론 (Adsorption theory)
- (5) 화학 결합 (Chemical bonding)
- (6) 약한 계면층 (Weak boundary layer)

2.1 기계적 맞물림 (Mechanical Interlocking)

기계적 맞물림은 접착제가 피착체의 표면에 존재하는 요철에 침투하여 고유접착력이 형성된다는 이론이다. 이 이론의 예로는 인쇄회로기판에 사용되는 에폭시적층판과 구리, 니켈과의 접착을 들 수 있다.³ 이 접착계에서 금속 표면의 형태 (topography)에 따른 에폭시 수지와 금속의 접착에너지는 표 1에 나타내었다. 에폭시 수지와 금속의 접착에너지는 금속표면의 형태에 크게 영향을 받는데 평평한 표면보다는 피라미드 구조와 dendrite, club-headed nodular 구조의 표면형태를 가지는 금속과의 접착에너지가 높음을 알 수 있다. 이는 이러한 구조의 내부로 에폭시 수지가 침투하여 기계적 맞물림이 형성되어 나타나는 결과이며 피착체의 표면형태가 접착의 주요한 요인임을 나타낸다. 기계적 맞물림에 의한 접착의 다른 예로서 고분자/알루미늄⁴ 및 고분자의 도금^{5,6}을 들 수 있다. 그러나 요철이 없는 평평한 표면을 지니는 마이카,⁷ 고무⁸의 접착에 있어서도 높은 접착력을 지닌 접착이 형

성되며 전형적인 공업적 표면처리방법으로 처리된 금속과 에폭시 수지의 접착에서 금속표면을 관찰하여 보면 기계적 맞물림을 형성하기 위한 요철이 없음에도 강한 접착력을 보여주고 있다.⁹ 이와같이 기계적 맞물림이 어느 정도 일어나는지 또 기계적 맞물림이 일어난다면 계면의 접착강도와 안정성에 어느 정도 영향을 주는지는 아직 논쟁의 여지가 있다.

폴리프로필렌 표면의 비정형 (amorphous) 부분을 산으로 에칭하여 표면의 형태를 조절하고 이에 구리를 전기로 금하여 접착연구를 행한 결과를 살펴보면 에칭에 의하여 요철이 형성되고 따라서 기계적 맞물림에 의하여 접착력이 향상되었다는 보고가 있다.¹⁰ 그러나 이 경우, 계면에서 화학결합 (copper oxide/hydroperoxide)이 형성되어 기계적 맞물림과 화학결합이 복합적으로 작용하고 있음이 판명되었다.

접착력에 대한 기계적 맞물림과 화학결합의 영향은 다음 식으로 표현될 수 있으며^{11,12}

$$\text{접착력} = \text{상수} \times \text{기계적 맞물림의 영향} \times \text{화학결합의 영향} \quad (1)$$

일반적으로 화학결합의 영향이 기계적 맞물림의 영향보다 2배정도 큰 것으로 알려져 있다.^{11,12} 이와같이 기계적 맞물림만으로 접착현상을 설명할 수 있는 예는 매우 적으며 다른 접착메카니즘과 복합적으로 작용하거나 또는 기계적 맞물림이 아닌 다른 접착메카니즘이 작용한다고 할 수 있다.

피착체의 표면을 기계적으로 마모시켜 접착력의 향상을 얻은 결과도 있다.¹³ 그러나 이같은 표면처리는 기계적 맞물림을 위한 요철을 형성시키지 못하는 것으로 알려져 있고⁹ 기계적 마모에 의한 접착력의 향상은 피착체의 표면에서 이형제, 유기물질 등의 불순물을 제거함으로써 젖음 (wetting)이 쉽게 진행되게 한다든지 혹은 접착부위에 응력이 가해졌을 때 먼저 파괴가 일어나는 약한 계면층 (weak boundary layer)을 제거함으로써 나타나는 현상으로 설명되고 있다.⁹ 또한 기계적 마모에 의한 접착력의 향상은 계면접촉면적의 증가, 계면에서의 응력분산의 변화에서 기인된다는 보고도 있다. 접착강도는 고유접착력과 crack의 끝부분에서 고유접착력에 의해 유도된 접착제 또는 피착체의 변형시 점탄성변형 및 소성변형으로 소모되는 에너지에 의해 결정되는데 피착제 표면의 요철은 접착부의 파괴가 진행되는 동안 이러한 에너지 소모를 증가시키는 역할을 한다.^{14,15}

이상에서 살펴본 바와 같이 기계적 맞물림은 접착의 주요 메카니즘의 하나이며 기계적 맞물림을 위해서는 피착체의 표면은 전처리를 통한 적당한 표면형태를 지니고 있어야 한다. 그러나 이러한 예는 극히 소수에 지나지 않음

표 1. Peel Adhesion of Electroformed Copper Foil to Epoxy Laminates³

Surface topography of copper foil		Peel energy	
Description	Diagrammatic representation	kJ/m ² 1bf/in	
Flat		0.66	3.8
Flat + 0.3μm dendrites		0.67	3.8
Flat + 0.3μm dendrites + oxidation		0.77	4.4
3μm high-angle pyramids		1.0	5.9
2μm low-angle pyramids + 0.3μm dendrites		1.3	7.4
2μm low-angle pyramids + 0.3μm dendrites + oxidation		1.5	8.8
3μm high-angle pyramids + 0.3μm dendrites + oxidation		2.4	13.5
Nickel foil with club-headed nodular structures		2.3	13.1

며 표면의 요철의 증가에 따른 접착력의 향상은 약한 계면층의 제거, 계면접촉(젖음, 계면접촉면적)의 향상 및 접착부의 에너지 소모의 증가 등 다른 요인에 기인한 것이라 할 수 있다.

2.2 확산이론(Diffusion Theory)

열역학적으로 상용성이 있거나 부분적인 상용성을 지닌 고분자 사이에서는 고분자 계면에서 고분자 사슬의 상호 확산에 의해 계면이 사라지거나 균일한 상을 보인다.^{16,17} 고분자 시편사이의 접착에서도 이같은 현상에 의해 계면을 경계로 한 쪽에서 다른 쪽으로 서로 상호확산된 고분자 사슬이 다른 고분자 사슬과 사슬엉킴(entanglement)을 형성하게 되며^{18,19} 외부의 응력에 의해 두 고분자 시편을 분리하는 경우 사슬엉킴이 풀리거나 고분자 사슬이 파괴되어 접착력의 증가를 나타낸다.^{20,21} 이와같이 계면사이의 고분자 사슬의 확산에 의해 접착력이 형성되는 것이 접착에 대한 확산이론이다.

Voyutskii²²는 접착강도에 대한 접착온도, 고분자의 분자량 및 접착시간의 영향을 살펴본바 이러한 요인의 영향이 확산과정에서 기대되었던 결과와 유사함을 발견하였고 확산에 의한 접착메카니즘을 제안하였다. Voyutskii의 결과는 Vasenin,²³ de Gennes,^{24,55} Wool²⁵ 등의 모델연구를 통하여 어느 정도 이론적으로 검증되었다. Fick의 확산법칙을 처음으로 접착메카니즘에 이용한 Vasenin의 kinetic 이론을 살펴보면 상호확산이 일어나는 계(system)의 어느 한 지점에서의 고분자 사슬의 확산계수는 시간에 따라 변화하게 되므로 Fick의 제 2법칙을 적용하여 확산깊이(depth of penetration), I_p 를 다음과 같이 표현하였다.

$$I_p = (D t_c)^{1/2} / k_3^{1/2} \quad (2)$$

여기서 k_3 는 고분자 사슬의 결합각, 결합깊이 등을 포함하는 상수이며 D 는 고분자 사슬의 운동성과 관련이 있는 상수이다. 또 t_c 는 접착시간을 나타낸다. 또한 계면에 걸쳐 존재하는 고분자 사슬의 수, N_c 를 (3)식과 같이 추정한다.

$$N_c = (2Nd/M)^{2/3} \quad (3)$$

여기서 N 은 아보가드로수, d 는 밀도, M 은 분자량을 나타낸다.

접착강도, $P(t)$ 는 계면에서의 사슬의 확산깊이와 계면에 존재하는 사슬의 수와 비례한다고 가정하여 (4)와 같은 결과식을 얻었다.

$$P(t) = k_4 (2Nd/M)^{2/3} D t_c^{1/2} t_c^{1/4} \quad (4)$$

Wool²⁵은 reptation 모델로부터 위와 유사한 결과를 도출하였으며 Wu²⁶는 서로 상용성이 있는 두 개의 고분자 PMMA와 PVF₂의 접착연구를 통하여 같은 결론을 도출하였다. 그림 1은 polyisobutylene의 접착에 대한 결과로 실험치와 모델을 통한 이론치가 잘 일치하고 있음을 나타내고 있다.²⁷ 또 고분자 사슬의 확산시, 확산깊이가 확산된 고분자 사슬이 새로운 사슬엉킴을 형성할 수 있을 정도이면 충분한 접착력이 형성되는 것으로 알려져 있다.²⁸ 이처럼 확산에 의한 접착은 접착력에 대한 접착온도, 접착시간, 압력 및 분자구조의 영향을 살펴 간접적으로 증명되었으며 직접적으로는 광학현미경, UV luminiscence 등의 분석기법에²⁹ 의하여 실험적으로 증명되었다.

확산이론에 의한 접착의 예로서 고분자/고분자의 접착을 들 수 있다. 두 고분자가 용해도 상수(solubility parameter)가 유사할 경우 접착하고자 하는 부위를 유리전이온도 이상의 온도에 도달되게 열을 가하거나 용매로 처리함으로써 두 표면의 고분자 사슬은 상호확산이 일어날 수 있는 충분한 유동성을 가지게 된다. 용매는 고분자의 표면을 가소화시켜 free volume과 고분자의 유동성을 크게하고 따라서 고분자 사슬의 상호확산 정도와 속도를 증가시키는 역할을 한다. 예를 들면 polyolefin/butyl rubber의 경우³⁰ 접착온도가 polyolefin의 녹는점 이하이면 약한 접착력을 나타내나 접착온도가 녹는점 이상이 되면 접착력은 급격하게 증가한다. 이러한 접착력의 급격한 증가는 고분자 사슬이 충분한 유동성을 지녀 상호확산이 이루어져 나타나는 결과로 이는 internal reflection IR, interference microscopy 등에 의해 확인되었다. 또한 PMMA의 autohesion의 경우³¹ 같은 접착온도에서 가소화된 PMMA가 가소화되지 않은 PMMA보다 높은 접착력을 나타낸다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 가소제가 용매의 역할을 함으로써 상호확산의 정도와 속도를 증가시켜 나타난 결과이다.

최근에는 고분자블렌드시 사용되는 상용화제인 블록공중합체, 그래프트 공중합체를 계면접착제로 사용하여 서

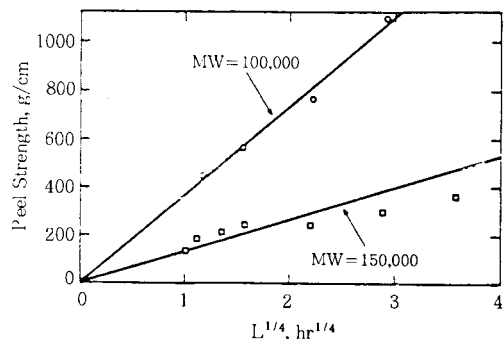


그림 1. Kinetics of autohesion of polyisobutylenes.²⁷

로 상용성이 없는 두 고분자사이의 접착력을 증가시키는 연구도 활발히 진행되고 있다.^{32,33} 이런 예로써 비상용성인 PS와 PMMA 사이의 계면에 PS-b-PMMA 블록공중합체를 첨가하면 계면에서 블록공중합체의 PS, PMMA성분이 각기 접착하고자 하는 PS, PMMA고분자로 확산되어 PS/PMMA의 접착력을 향상시키게 된다.³²

접착에 대한 확산이론을 정리하면 이는 고분자/고분자 접착에서 주로 나타나는 현상이며 계면에서 고분자 사슬의 상호확산을 통한 접착이 이루어지는 것이다. 이를 위해서 두 고분자는 상용성이 있어야 하며 또한 충분한 유동성을 지니고 있어야 한다. 고무/고무의 접착(autohesion), 상용성이 있는 비정형고분자의 열 혹은 용매에 의한 접착은 이와 같은 조건을 만족하며 이 경우 상호확산이 접착의 주요 메커니즘이다. 그러나 두 고분자의 용해도가 다르거나 고분자가 결정화, 가교화되는 경우 및 접착조건이 유리전이온도 이하일 경우, 확산의 영향은 크지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 이 이론은 피착체가 금속, 금속산화물 및 유리인 경우에는 적용되지 않는다.

2.3 정전기 이론(Electrostatic Theory)

정전기 이론은 Deryagun³⁴에 의해 처음으로 제안되었다. 상이한 전자 띠 구조(electronic band structure)를 갖는 두 물질이 접착하면 페르미 준위(Fermi level)를 맞추기 위해 전하가 이동하여 계면에서 전기 이중층(electrical double layer)이 형성된다. 정전기 이론은 capacity역할을 하는 이러한 전기 이중층을 분리하는데 에너지가 소모된다는 이론이다. 그러나 접착부의 분리없이 전기 이중층의 존재를 증명하는 것이 어려운 일어서 전하이동이 접착의 원인인지 아니면 단순히 접착의 결과인지는 그 동안 논쟁의 대상이 되어 왔다. 최근, Possart³⁵ 등이 접착부의 분리없이 고분자/금속 계면에서 전기 이중층의 존재를 확인하였고 이러한 전하이동에 의한 전기 이중층이 접착에 어느 정도 기여를 하는지에 관한 연구가 진행되어 왔다.

Deryagun은 PVC/유리, 천연고무/유리, 천연고무/철의 접착연구에서 전기 이중층에 걸친 인력(attractive force)과 계면을 분리하는데 소모되는 에너지를 계산하여 이를 실험으로 구한 접착에너지와 비교하여 접착에너지가 전기 이중층을 분리하는데 필요한 에너지와 밀접한 관계가 있음을 보고하였다. 그러나 계속된 연구결과 이러한 일치는 단지 우연에 지나지 않았고 전기 이중층을 분리하는데 필요한 에너지는 접착에너지에 비해 매우 적음이 밝혀졌다. 예를 들어 Skinner³⁶의 금속/고분자/금속의 접착연구에서 정전기 이론에 의한 이론적 접착강도는 40 kPa에 지나지 않으나 실제 접착강도는 7 MPa에 달하며 Roberts³⁷의 고무/유리의 접착연구에서도 정전기에 의한 이론값은 실제 접착강도의 10% 이하로 나타

표 2. Electrostatic Contribution to Adhesion of Vacuum-deposited Metals on Glass Substrate³⁸

Metal films	Work of adhesion(mJ/m ²)		Adhesive peel energy (mJ/m ²)
	Electrostatic contribution	van der Waals contribution	
Gold	5	950	1,400 ± 300
Copper	80	400	800 ± 200
Silver	115	800	1,000 ± 200

났다. Harrach와 Chapman³⁸의 연구결과를 표 2에 나타내었는데 이를 보면 전기 이중층이 접착력에 미치는 영향은 상당히 미미함을 알 수 있다. 그러나 전하이동에 의한 접착이론은 Cadmium sulfide 단결정/Zirconium-coated gold의 접착현상을 잘 설명할 수 있는 예도 있다.³⁹ 이와 같이 어느 특정한 접착에서는 전하이동에 의한 정전기 이론이 적용될 수도 있지만 일반적으로 전하이동의 고유접착력에 대한 기여는 10% 이하, 대개의 경우 0.1~1% 정도인 것으로 받아들여지고 있다.

2.4 흡착이론(Adsorption Theory)

흡착이론은 접착을 분자론적으로 설명하는데 널리 적용되는 이론으로 두 물질사이에 분자적 접촉이 있어야 표면 인력에 의해 두 물질이 접착한다는 것이다. 가장 대표적인 분자간 인력은 이차결합의 하나인 van der Waals 힘이다. van der Waals힘은 매우 약한 힘이지만 계에 따라서는 접착강도에 중요한 힘이 될 수도 있다. 표면인력의 척도인 젖음성(wettability)은 그림 2에 나타난 것과 같이 고체표면 위에 액체방울(접착제)을 기준으로 정량적으로 정의된다. 그림에서 γ_{LV} 는 액체/기체 계면장력, γ_{SL} 은 고체/액체 계면장력, γ_{SV} 는 고체/기체 계면장력을 나타낸다. 이러한 계면장력은 평형표면접촉각 θ_e 와 다음과 같은 관계식으로 표현된다.⁴⁰

$$\gamma_{LV} \cos \theta_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

또한 spreading coefficient, S는 다음과 같다.⁴¹

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (6)$$

$S > 0$ 인 경우 액체가 고체표면에 퍼져 고체표면이 완전히 젖는 것을 의미한다. 열역학적으로 이차결합이 작용하는 고체와 액체사이의 단위면적을 분리하는데 필요한 에너지를 접착일(work of adhesion, W_A)이라 하고 이는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

이상의 이론전개에서 살펴볼 때 고체와 액체(접착제)사이의 계면장력이 작을수록 젖음이 잘 일어나며 접착에

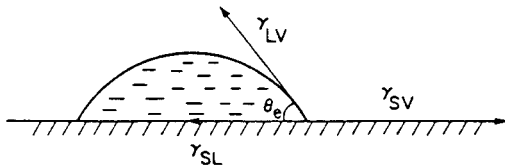


그림 2. Contact angle of a sessile drop on solid surface.

너지가 증가함을 알 수 있다. 즉 불완전한 젖음은 계면에서 결합을 형성시켜 응력이 가해졌을 경우 이런 결합에 응력이 집중되어 접착부의 파괴가 진행된다.

순수한 상의 표면에너지는 분산력(disperse force)과 극력(polar force)으로 나눌 수 있으며 Kaelble과 Uy 등은 접착일을 분산력과 극력으로 구분하였는데 이 중 대표적인 것은 다음과 같다.⁴²

$$W_A = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (8)$$

여기서 d, p는 각각 표면에너지의 분산력과 극력성분을 나타낸다.

이러한 접착일과 실제 접착에너지의 비교를 표 3에 나타내었다.¹² 이론적인 값과 실험값이 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 동일한 접착일을 나타내는 다른 접착제에서 서로 상이한 접착에너지를 보여주고 있는데 이는 표면에너지외에 다른 요인이 접착에 영향을 미쳤음을 나타내고 있는 것이다.

고유접착에너지(intrinsic adhesion energy, G_0)를 다음과 같이 표현한다⁹

$$G_0 = iG_0(\text{계면}) + bG_0(\text{접착제}) + sG_0(\text{피착제}) \quad (9)$$

$$i + b + s = 1$$

파괴가 오직 이차결합이 있는 계면에서만 진행될 경우 $G_0 = W_A$ 가 된다. 그러나 파괴가 오직 계면에서만 진행되는 것이 아니라 접착제 또는 피착제를 통하여 진행되면 비록 W_A 가 같더라도 접착제 또는 피착제를 변형시키는데 에너지가 더 소요되어 더욱 큰 접착에너지를 나타내게 된다.

이러한 흡착이론은 특히 상호화산이 없는 고분자/유리, 고분자/금속의 접착에 잘 적용되며 그러한 예로서 에폭시 수지가 금속과 우수한 접착성을 나타내는 것은 대부분의 에폭시에 존재하는 수산기(hydroxy group)와 금속 표면에 존재하는 수산기가 이차결합의 일종인 수소결합을 형성하기 때문이다.⁴³

2.5 화학결합 (Chemical Bonding)

표 4에 나타난 바와 같이 1차결합인 화학결합은 van der Waals인력보다 강하므로 계면에 화학결합이 형성되면 접착력이 크게 증가하고 수분 등 주위 환경에 안

표 3. Values of the Intrinsic Fracture Energy, G_0 and the Thermodynamic Work of Adhesion, W_A for Styrene-Butadiene Rubber Adhering to Various Substrates¹²

Substrate	$G_0(\text{mJ/m}^2)$	$W_A(\text{mJ/m}^2)$
Fluorinated ethylene-propylene copolymer	22	48
Plasma treated ethylene-propylene copolymer	69	57
Poly(chlorotrifluoroethylene)	75	71
Nylon 11	71	71
Poly(ethylene terephthalate)	79	72

표 4. Bond Type and Typical Bond Energy⁴⁴

Type	Bond energy (kJ/mol)
Primary bonds	
Ionic	600~1,100
Covalent	60~700
Metallic	110~350
Donor-acceptor bonds	
Bronsted acid-base interaction	Up to 1,000
Lewis acid-base interaction	Up to 80
Secondary bonds	
Hydrogen bonds	
Hydrogen bonds involving fluorine	Up to 40
Hydrogen bonds excluding fluorine	10~25
van der Waals bonds	
Permanent dipole-dipole interaction	4~20
Dipole-induced dipole interactions	Less than 2
Dispersion(London) forces	0.08~40

정하다.⁴⁴ 특히 피착제가 열경화성 수지와 같이 치밀한 구조를 가진 경우 계면에서 접착제의 확산이 어려워 약한 접착성을 나타내게 되므로 화학결합이 형성되어야 계면 접착력이 향상하게 된다. 이와같이 두 표면사이에서 화학결합이 형성되어 접착력이 형성되는 것이 접착의 화학결합 이론이다. 화학결합은 계면의 두께가 매우 작아서 분석하기 어려우나 몇몇의 경우 계면에서의 화학결합이 접착력 향상의 주요인임이 밝혀졌다. 에폭시/셀룰로오스의 경우⁴⁵ 에폭시 수지의 에폭사이드와 셀룰로오스의 수산기가 반응하여 공유결합이 형성됨이 보고되어 있다. 또한 폴리우레탄/에폭시의 경우⁴⁶ 공유결합뿐만 아니라 결합에 참여한 원자들의 서로 다른 전기음성도(electronegativity)에 기인한 이온결합의 성질로 높은 접착력을 나타내게 된다.

수분 등 외부 환경에 안정하고 강한 접착강도를 형성하기 위해 계면에서 화학결합을 형성시키는데 사용되는 대표적인 것이 실란결합제(silane coupling agent)이다.⁴⁷ 실란결합제는 일반적으로 $X_3Si(CH_2)_nY$ 의 구조를 지니며 여기서 X는 가수분해가 가능한 알콕시, 염소 등이며 Y는 주어진 고분자의 반응기와 반응을 할 수 있는 관능성 알킬기로 비닐, 글리시딜, 메타크릴옥시 등이다. 이와 같은 결합제는 실란계외에도 티탄, 크롬복합체가 있으며 실란결합제의 경우 다음과 같은 반응을 통하여 화학결합

을 형성하게 된다.

1) X가 실란올로 가수분해되고 피착제 표면의 수산기와 반응하여 옥산결합을 형성한다.

2) 가수분해된 실란올은 축합반응에 의해 폴리실록산이 된다.

3) Y의 관능기가 고분자의 관능기와 반응하여 고분자/피착제를 화학적으로 결합시킨다.

실란결합제에 의한 화학결합의 예를 그림 3에 나타내었다.⁴⁷ 이런 화학결합을 이용할 때 특히 주의할 점은 관능기의 농도에 따른 접착력이 접착제에 따라 상이한 결과를 나타낸다는 것이다. 즉 에폭시/알루미늄, PVF/철의 접착에서는 접착력과 고분자내의 관능기의 농도사이에는 직선적 관계가 나타나나 그림 4에서와 같이 접착력은 관능기의 농도가 증가함에 따라 증가하다 일정해지든지 혹은 감소하는 경향을 보이기도 한다. 이는 피착제 표면에 단층(monolayer)을 형성하고 남은 결합제 또는 관능기가 계면의 성질을 악화시키는 역할을 하여 나타나는 현상이다.⁴⁸ 이와 같은 화학결합을 형성시켜 접착력을 향상시키는 방법은 결합제 사용에 의한 고분자/유리섬유, 탄소섬유의 접착, 고분자/금속의 접착 및 관능기를 도입시킨 고분자/고분자의 접착에 널리 이용되고 있다.

2.6 약한 계면층(Weak Boundary Layer)

Bikerman⁴⁹은 모든 접착제에서 아주 작은 두께이지만

항상 약한 계면층이 존재하므로 오직 계면만의 파괴로 접착부의 파괴는 진행되지 않는다고 주장하였다. 그 근거로 확률적으로 계면의 파괴가 응집파괴(cohesive failure)에 비해 어렵고 두 물질사이의 인력(A_{12})은 같은 물질사이의 인력(A_{11} , A_{22})의 사이값이므로 ($A_{11} > A_{12} > A_{22}$) 인력이 낮은 물질(2)에서 파괴가 진행된다는 것이다. 약한 계면층이론은 매우 유용한 개념으로 이는 저분자량성분, 윤활제 및 첨가제가 표면으로 이동하여 형성된다고 알려져 있다. 약한 계면층의 예로는 철의 녹과 같은 금속산화물을 들 수 있다. 특히 고분자의 경우 오염물질,

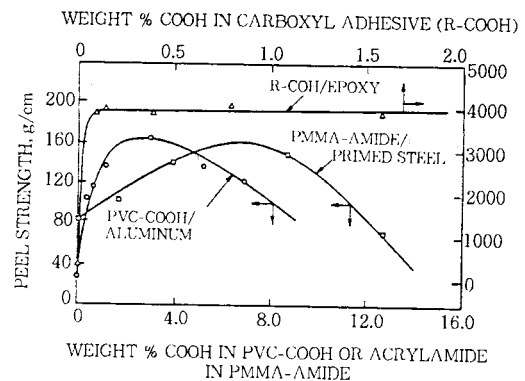


그림 4. Peel strength versus amount of functional group.⁴⁸

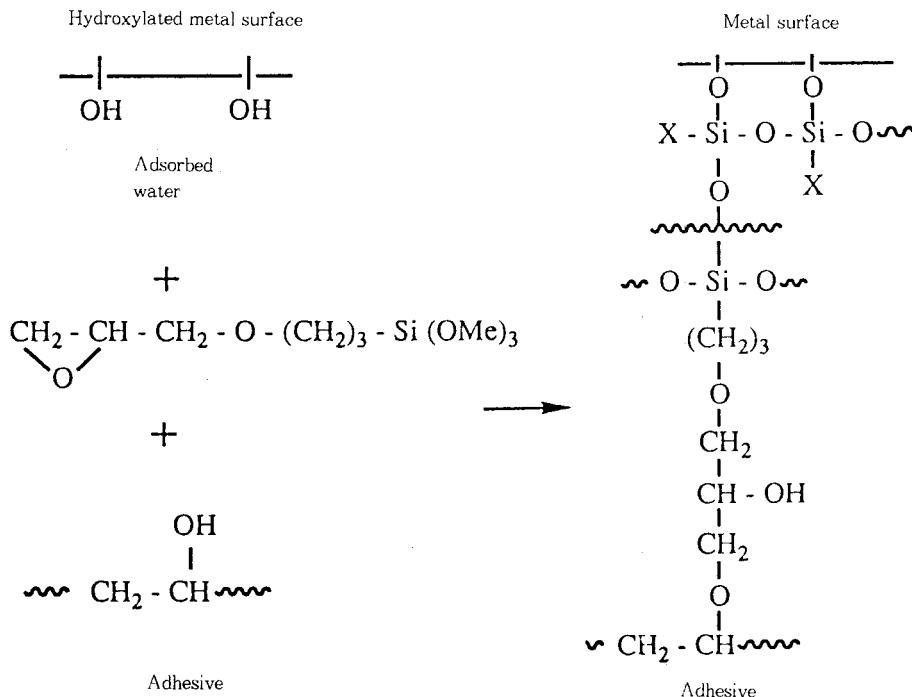


그림 3. Proposed schematic diagram of the mechanism of adhesion for epoxy adhesive/ γ -glycidoxypolytrimethoxysilane primer/ferric oxide interface.⁴⁷

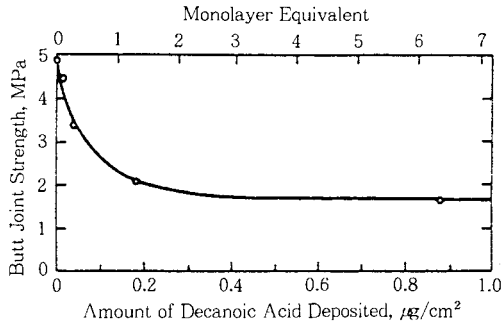


그림 5. Butt joint strength versus amount of decanoic acid deposited.⁵¹

산화방지제 등의 첨가제 및 저분자량성분의 표면이동에 의하여 형성되거나 결정성 고분자의 경우 결정화가 일어나는 동안 표면으로 이동한 저분자량의 물질이 약한 계면층을 형성하는 것으로 알려져 있다.⁵⁰ 이러한 예로 철/PVAc/철의 접착에서 철의 표면에 decanoic acid의 농도를 변화시켜 접착력을 측정할 것을 들 수 있다. 그림 5를 보면 철의 표면에 0.14 μg/cm²의 단층 decanoic acid는 접착력을 급격하게 감소시킴을 알 수 있다.⁵¹ 이와 유사하게 철표면에 stearic acid층의 존재는 철/에폭시/페인트/에폭시/철의 접착력을 감소시킴을 보여준 결과도 있다.⁴⁸ 그러나 위와 같은 예는 약한 계면층의 존재를 간접적으로 증명한 것 뿐이며 이를 분리하여 직접적으로 약한 계면층의 존재를 증명한 예는 없다. 따라서 약한 계면층이 접착력과 접착부의 파괴현상에 얼마나 영향을 미치는지는 아직 알 수 없는 상태이다.

3. 접착에너지 및 접착강도 측정

본 절에서는 실험실에서 접착제의 접착력을 측정하는데 적용되는 전형적인 표준방법에 대하여 다루고자 한다. 그러나 계면파괴가 진행되었다 하여도 이런 표준방법으로 계면에 작용하는 고유접착력을 측정하는 것은 불가능하며 특히 접착제에서 응집파괴가 일어나는 경우 대부분의 측정방법은 접착부위의 설계에 필요한 기본적인 물성도 제공하지 못한다. 예로 많은 분야에서 간단하게 접착력을 측정하는 방법으로 사용되는 single lap joint 방법에서도 접착부의 응력에 대한 creep 특성, 강도, stiffness 등은 피착제의 탄성률, 두께 및 접착층의 두께 등의 영향을 받아 고유접착력의 측정을 어렵게 하고 있다.⁹

접착에너지를 측정하는 표준방법은 ASTM에 의해 규정되어 있는데 그 대표적인 예를 표 5에 나타내었다. 그 중 대표적인 것을 소개하면 single lap joint test와 peel test는 상대적으로 쉽고 간단한 측정방법이다. 또한 single lap joint test와 double lap joint test는 수분, 온

도 및 염 등 주위분위기에 따른 접착력의 변화를 측정하는데 널리 이용된다. Peel test는 유연한 물질이 단단한 물질에 접착되어 있을 경우 접착력을 측정하는데 적당한 방법으로 실제 이러한 유형의 응력이 접착부위에 많이 가해지며 유연한 기질의 두께, 접착제 및 전처리 방법 등의 선택에 유용한 방법이다. 접착강도(adhesion strength)와 접착에너지(adhesion energy)는 서로 간단한 수식에 의한 변환이 가능하며 이들 모두 측정속도, 온도, 응력의 유형의 영향을 받는다. 그러나 접착강도가 시편의 모양의 영향을 받는데 비해 접착에너지는 시편의 영향을 받지 않으므로 접착에너지가 접착부위의 성질을 측정하는데 더욱 유용하다고 할 수 있다.⁴⁸

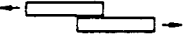
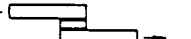
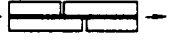
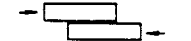
4. 접착의 응용 및 발전

접착제 및 접착현상은 전 산업분야에 걸쳐 응용되고 있다. 서론에서 언급한 바와 같이 가정에서 첨단산업분야까지 그 적용범위가 매우 넓으며 또한 피착제도 유기재료, 금속재료, 무기재료 등 광범위하다. 따라서 본 절에서는 대표적인 산업분야에서 적용되는 접착제 및 접착현상을 소개하고 특수한 목적으로 사용되는 기능성 접착제에 대하여 소개하고자 한다.

항공기, 자동차 등의 금속 및 섬유강화 복합재료의 접착에 이용되는 구조용 접착제⁵²는 높은 하중에서도 장시간 사용할 수 있는 접착제로 고강도의 단단한 피착제와의 접착, 피착제와 동일한 응력전달 및 실제 환경하에서 장시간 접착강도의 유지를 필요로 한다. 이러한 구조용 접착제는 주로 항공기, 자동차조립공정에서 이용되는데 항공기 조립공정에서는 각종 날개 등 기체의 안전과 관련이 있는 부위의 접착, 내벽, 판별 등의 구조부위의 접착 등을 예로 들 수 있다. 또한 자동차산업에서도 클러치 페달, 브레이크라이닝의 접착 등에 구조용 접착제가 이용되고 있다. 이러한 구조용 접착제는 조립공정의 간소화, 응력분산, 경량화 및 기밀효과 등의 장점이 있으나 내열성의 한계, 피착제의 표면처리, 비파괴검사의 어려움 및 수명예측이 곤란한 단점이 있어 최근에는 강인화를 위한 변성기술, 내열성수지의 개발, 수명예측기술의 발전 등이 이루어져 위의 단점을 개량한 제품이 생산되고 있다. 이러한 구조용 접착제로는 주로 에폭시수지, 페놀수지, 아크릴수지 및 우레탄수지 등이 사용되고 있다.

최근 국내외로 각광을 받고 있는 반도체산업에서도 접착은 많이 적용되고 있다. 반도체소자에는 회로를 형성하는 금속/금속, 실리콘웨이퍼와 회로사이의 금속/무기재료, 반도체 소자의 passivation용 고분자와 회로, 또는 실리콘웨이퍼간의 금속/고분자 및 무기재료/고분자와 passivation용 고분자와 봉지제용 고분자의 고분자/고분

5. Standard Test Methods for Adhesive Joint¹

Joint geometry	Standard	Comments
Axially loaded(tensile) butt joints		
	ASTM D 897-78	For substrates in 'block' form
	ASTM D 2094-69 and D 2095-72	Specifically for bar-and rod-shaped substrates
	BS 5350:Part C3:1979	UK version of above
	ASTM D 429-73	Rubber-to-metal bonding
	ASTM D 816-82	Specifically for rubbery adhesives
	ASTM D 1344-78	Cross-lap specimen specifically for glass substrates
Lap joints loaded in tension		
	ASTM D 1002-72	Basic metal-to-metal single-lap joint test giving the 'single-lap-shear strength'
	BS 5350:Part C5:1976	UK version of above test
	ASTM D 2295-72	Single-lap joint test for metal-to-metal joints at elevated test temperatures
	ASTM D 2557-72	As above but at low temperatures
	ASTM D 3163-73	Single-lap joint for rigid plastic substrates
	ASTM D 3164-73	Single-lap joint where a small rectangle of plastic substrate is sandwiched between metallic substrates
	ASTM D 3528-76	Basic metal-to-metal double-lap joint test giving the 'double-lap-shear strength'
	BS 5350:Part C5:1976	UK version of test
	ASTM D 3165-73	Metal-to-metal laminate test for large bonded areas but may also be used with plastic substrates
	ASTM D 906-82	Specifically for adhesives used in plywood laminate constructions
	ASTM D 2339-82	Specifically for wooden(two-ply) laminate substrates
	ASTM D 3983-81	Thick substrates used in a single-lap joint ; shear modulus and strength of adhesive determined
Lap joints loaded in compression		
	ASTM D 905-49	Mainly intended for wooden substrates
	ASTM D 4027-81	For measuring shear modulus and strength of adhesive ; uses 'rails' to maintain only shear load
Torsional shear		
	ASTM D 3658-78	Specifically for ultraviolet light-cured glass-to-metal joints
	ASTM E 229-70	Uses a 'napkin ring' test for determining shear modulus and shear strength of structural adhesives
Cleavage		
	ASTM D 1062-78	Metal-to-metal joints
	ASTM D 3807-79	For engineering plastics substrates
	ASTM D 3433-75	Flat and contoured cantilever-beam specimens for determining the adhesive fracture energy, G_{Ic}
Peel joints		
	ASTM D 3167-76, BS 5350:Part C9: 1978	Floating roller test

Joint geometry	Standard	Comments
   	BS 5350:Part C10: 1976	90° peel test for flexible-to-rigid joints
	BS 5350:Part C14: 1979	90° peel test for rigid-to-rigid joints
	ASTM D 903-49, BS 5350:Part C11: 1979	180° peel test
	ASTM D 1876-72, BS 5350:Part C12: 1979	'T' peel test
	ASTM D 1781-76 ASTM D 429-73 ASTM D 2558-69	Climbing drum peel test for skin-sandwich assemblies For rubber-to-metal bonding For shoe-soling materials
Impact resistance	ASTM D 950-82	Uses a block shear joint
Disc shear strength in compression	ASTM D 2182-78	Determines adhesive shear strength in compression
Creep resistance	ASTM D 1780-72, ASTM D 2294-69 ASTM D 2293-69 BS 5350:Part C7:1976	Single-lap joint loaded in tension employed Single-lap joint, having a long overlap and between 'rails', loaded in compression Various test geometries permitted
Fatigue	ASTM D 3166-73	Single-lap joint loaded in tension employed
Environmental resistance	ASTM D 896-84 ASTM D 904-57 ASTM D 1151-84 ASTM D 1183-70 ASTM D 1828-70 ASTM D 1879-70 ASTM D 2918-71 ASTM D 2919-71 ASTM D 3762-79 ASTM D 3632-77	General method for assessing resistance of joints to chemicals; may use any ASTM standard test geometry General method for assessing resistance of joints to artificial and natural light; may use any ASTM standard test geometry General method for assessing resistance of joints to moisture and temperature; may use any ASTM standard test geometry General method for assessing resistance of joints to a cyclic laboratory aging environment (moisture and temperature); may use any ASTM standard test geometry General method for assessing resistance of joints to natural outdoor aging; may use any ASTM standard test geometry General method for assessing resistance of joints to high-energy irradiation; may use any ASTM standard test geometry Method for assessing the effect of stress and moisture and temperature; uses a peel-joint test As above but uses single-lap joints loaded in tension As above but uses a wedge (cleavage) test Effect of a high-pressure oxygen environment on wood-to-wood and wood-to-metal joints; uses a lap joint test
Pressure-sensitive tack	ASTM D 2979-71 ASTM D 3121-73	Inverted probe test Rolling-ball test

자 등 여러 접착제가 있음을 알 수 있다. 이와 같은 접착제에서 장시간 사용시 발생하는 열, 조립공정에서의 응력 및 수분 등에 의한 접착의 파괴는 반도체의 신뢰성에 영향을 미치게 되므로 각별한 주의가 요구되고 있다. 예로 실리콘 웨이퍼와 폴리이미드 사이의 접착을 들면 초기에는 접착력의 향상을 위해서 실리콘웨이퍼에 결합제로 처리하는 방법이 사용되었다.⁵³ 그러나 이 방법은 반도체 조립에 있어 한 공정이 추가로 도입되고 결합제의 열안정성이 떨어지는 단점이 있어 최근에는 폴리이미드 주쇄내에 실록산 성분을 도입하여 경화반응중 실리콘웨이퍼와 폴리이미드사이의 화학결합을 형성시켜 접착력을 증가시키는 방법이 사용되고 있다.⁵⁴ 또한 봉지제로 사용중인 에폭시수지와 폴리이미드의 접착력 향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있으며 에폭시수지의 경화반응으로 생성되는 내부응력에 의한 접착제면의 파괴를 막기 위한 연구도 활발하다.

이외에도 접착의 응용은 전자산업에서 경량화, 소형화를 위해 전자부품의 인쇄회로기판상의 표면실장, 액정표시소자의 접착, 비디오/오디오필름에 자성물질 접착 등 이루어 해라기가 어려운 정도이다.

고분자관련 산업을 살펴보면 1960년대 이후 석유화학산업의 발전과 아울러 각종 고분자필름이 생산되어 포장재료로서 널리 사용되고 있다. 용도에 따라 2종 이상의 고분자 필름을 사용하는데 이러한 고분자 필름의 접착도 중요한 문제로 대두되었다. 2종 이상의 고분자 필름의 접착에 사용되는 접착제는 기계적 물성이외에도 인체에 완전히 무해할 뿐만 아니라 내수성, 내균성 등 다양한 성질이 요구되는 특성이 있다. 또한 고분자의 강화제로 사용되는 유리섬유, 탄소섬유의 표면처리를 통한 고분자와의 접착성 향상 및 섬유의 경우 부직포의 접착 등은 고분자관련 산업에서 볼 수 있는 대표적인 접착의 예이다.

최근에는 금속 혹은 유기기판에 TiN, TiC, SiC 등 세라믹재료를 코팅하여 형성된 초박막과 고분자재료로 형성된 박막이 물체의 보호, 미관, 색상 및 감촉 등의 목적으로 생활에 이용되고 있으며 선박, 건축용 판넬의 접착, 스키, 테니스라켓, 골프클럽 등 레포츠 분야, 목재, 종이의 접착 및 페인트 등 우리의 실생활에 밀접한 관련을 가지고 접착현상이 적용되고 있다.

이와 아울러 기능성 접착제²에 대한 연구도 활발한데 그 예를 간략하게 소개하면 최근 초음속수송기의 구조재에는 177~232℃에서 5만시간의 내구성이 요구되어지고 있으며 자동차의 엔진실 등의 고온 및 전자 전기기기의 집적화, 고출력화로 인하여 열발생이 많은 곳에 사용되는 접착제가 요구되어지고 있다. 따라서 이러한 목적에 적합한 내열성 접착제에 대한 연구가 진행되어 지르코니아, 실리카 등의 무기접착제 및 폴리이미다졸, 폴리이미드 등의 유기접착제가 개발되고 있다. 이와는 반대로 우

주로켓, 항공기 및 액화천연가스 수송선의 저장탱크 등은 영하 수십도의 온도에서도 강한 접착력과 안정성을 요구하고 있어 이 분야에 사용될 수 있는 저온용 접착제에 대한 연구도 활발하다. 이외에도 난연성, 전기절연성, 도전성 등 특수한 목적으로 사용하고자 하는 기능성 접착제에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

5. 맺 음 말

이상과 같이 지금까지 알려진 접착이론과 접착강도 및 접착에너지의 측정방법에 대하여 논하였으며 또한 우리의 실생활과 산업체에 적용되는 접착의 사례 및 최근의 연구에 대하여서도 언급하였다. 최근 접착의 적용은 산업분야에서 공정의 단순화, 자동화등 생산성향상과 품질의 고급화 등의 이유로 점차 고기능화가 요구되어지고 있어 이에 대한 연구가 필요하다고 생각되어지며 이와 아울러 접착부위의 수명예측, 접착부위의 설계 등을 통한 보다 안정한 접착의 제공이 중요하리라 생각된다. 앞서 언급한 바와 같이 접착은 매우 광범위하게 적용되며 접착제의 종류도 다양하여 전반적으로 이해하기가 어려우나 물리, 화학, 표면과학, 재료과학 등 다방면에서 접근이 가능하여 서로 보완적 연구를 통하여 접착현상에 대한 심도깊은 이해 및 고성능 접착제의 개발에 기여하리라 생각된다. 이런 의미에서 이 짧은 글이 접착에 대한 이해와 인식을 돕는데 도움이 되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. ASTM Glossary of ASTM Definitions, 2nd Ed., Americal Society for Testing and Materials, Philadelphia (1973).
2. 鳥居 芳典, 宇田川慶一, 柳原 榮一, 接着의 技術, 日本接着學會, 4, 1 (1984).
3. D. J. Arrowsmith, *Trans. Inst. Metal Finish*, 48, 88 (1969).
4. W. V. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1759 (1969).
5. K. Kato, *Polymer*, 9, 419 (1968).
6. A. Rantell, *Trans. Inst. Metal Finish*, 47, 197 (1969).
7. D. Tabor and R. H. S. Winterton, *Proc. Roy. Soc.*, A312, 435 (1969).
8. K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, A324, 301 (1971).
9. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Chapman & Hall, London, 1984.
10. L. E. Perrins and K. Pettett, *Plastics and Polymers*, 39, 391 (1971).
11. A. N. Gent and J. Schultz, *J. Adhesion*, 3, 281 (1972).
12. E. H. Andrews and A. J. Kinloch, *Proc. Roy. Soc.*, A332, 385 (1973).

13. C. W. Jennings, *J. Adhesion*, **4**, 25 (1972).
14. J. R. Evans and D. E. Packham, *J. Adhesion*, **10**, 177 (1979).
15. T. T. Wang and H. N. Vazirani, *J. Adhesion*, **4**, 353 (1972).
16. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982).
17. E. Eelfand and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592 (1972).
18. R. P. Wool, *J. Polym. Sci. Polym. Letters*, **20**, 7 (1982).
19. R. S. Ragahava and R. W. Smith, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2525 (1981).
20. H. R. Brown, *Macromolecules*, **24**, 2752 (1991).
21. H. Jud and H. H. Kausch, *Polymer Bulletin*, **1**, 697 (1979).
22. S. S. Voyutskii, *Adhesive Age*, **5**, 30 (1962).
23. R. M. Vasenin, *Adhesive Age*, **8**, 21 (1965).
24. P. G. deGennes, "Microscopic Aspect of Adhesion and Lubrication" (J. M. Georges Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1982.
25. R. P. Wool, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 307 (1984).
26. S. Wu, H. K. Chuang, and C. D. Han, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **24**, 143 (1986).
27. S. S. Voyutskii and B. V. Shatarkh, *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 548 (1957).
28. K. Jud, H. H. Kausch, and W. G. Williams, *J. Mater. Sci.*, **16**, 204 (1981).
29. L. F. Plisko, V. V. Lavrentyev, V. L. Vakula, and S. S. Voyutskii, *Vysokomol. Soedin.*, **A14**, 2131 (1972).
30. S. S. Vogutskii, *Adhesive Age*, **5**, 30 (1962).
31. L. P. Morozova and N. A. Krotova, *Kolloid. Zh.*, **20**, 59 (1958).
32. K. Cho and H. R. Brown, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1699 (1990).
33. E. J. Krammer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 1 (1984).
34. B. V. Deryaguin, *Research*, **8**, 70 (1955).
35. W. Possart and A. Roder, *Phys. Status Solid A*, **84**, 319 (1984).
36. S. M. Skinner, R. L. Savage, and J. E. Rutzler, *J. Appl. Phys.*, **24**, 439 (1953).
37. A. D. Roberts, "Adhesion-1" (K. W. Allen Ed.), Applied Science Publishers, London, 1977.
38. G. H. Harrach and B. N. Chapman, *Thin Solid Films*, **13**, 157 (1972).
39. J. Krupp and W. Schanbel, *J. Adhesion*, **5**, 296 (1973).
40. T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **95**, 65 (1905).
41. S. Wu, "Polymer Blends" (D. R. Paul and S. Newman Ed.), Academic Press, New York, 1978.
42. D. H. Kaelbe and K. C. Uy, *J. Adhesion*, **2**, 50 (1970).
43. W. G. Potter, "Epoxide Resins", Iliffe, London, 1970.
44. L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond" Cornell University Press, New York, 1960.
45. R. N. O'Brien and K. Hartman, *J. Polym. Sci.*, **C34**, 293 (1971).
46. I. E. Klein, J. Sharon, A. E. Yaniv, H. Dodiuk, and D. Katz, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **3**, 159 (1983).
47. E. P. Plueddmann, "Silane Coupling Agent", Plenum, New York, 1982.
48. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker INC., New York, 1982.
49. J. J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 40 (1967).
50. H. Schonhorn, "Polymer Surface" (D. T. Clark and W. J. Feast Ed.), John Wiley, New York, 1978.
51. S. W. Lasoski and G. Kraus, *J. Polym. Sci.*, **18**, 359 (1955).
52. 大坪 悟, 接着の技術, 日本接着學會, **13**, 16 (1980).
53. L. B. Rothman, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2216 (1980).
54. K. Cho, D. Lee, S. K. Seo, and T. O. Ahn, *SPE ANTEC*, **41**, 2899 (1995).
55. P. G. deGennes, "Mechanical properties of polymer interface" in *Physics of Polymer Surface and Interfaces*, I. C. Sanchez Ed., Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1992.