

# 接着の理論

大阪市立大学工学部\* 井本立也

## §1 はしがき

接着という現象は接着剤で接合するときのみおこるものでない。塗料をぬるときも、コーティングやライニングするときも、固体表面が汚れるときも、コンクリート形成も溶接もそしていわゆる樹脂加工もすべて接着である。つまり2つの固体（一方が液体でもよい）が接してその界面で何らかの引っぱり合う力が生ずればそれは接着である。摩擦はだから接着とほぼ同義である。一方最近接着剤がいろいろの方面に広く使用されはじめてきている。構造（用）接着剤ということばも出てきた。また包装革命とまでいわれているように近ごろは包装材料に格別の発展をみることができがこれらもこの接着剤あつてのことである。

このように広義の接着現象が日常の生活から工業生産にいたるまで広く利用されてくるようになったその背後には、無数の接着に関する研究と多彩は接着理論がある。また逆にかかる接着研究のおかげで利用が盛んになったともいえる。

しかし接着は界面現象である。その界面というものは周知のように複雑怪奇である。だから接着のプロセス、機構を把握することはとてもむづかしい。おかげでこの怪物に対するまぢまぢの見解が登場している。そしてまともでない。以下そのまともでない接着理論について大ざっぱな紹介を試みることにする。何かのお役に立てば幸いである。もっとも紙数の関係で簡単なレビューしかできない。くわしいことはいくつかの綜説・成書<sup>1) 3~8, 18, 29, 45, 46, 51, 69, 72, 80, 96, 196)</sup>を見て頂きたい。

## §2 力学的接着

接着現象を単純な力学的なものとするものに、ファスナー (fastener) 説、摩擦説<sup>9)</sup>、投錨効果<sup>9)</sup>、液膜存在説<sup>9)</sup>などがある。主として金属の場合に成立する。つまり金属表面は複雑な凹凸をもっている。もしA固体のミクロな凸部がB固体の凹部に何らかの外力で押しこまれると両者は離れにくくなる。ファスナーである。また凸部

どうしが圧縮されると塑性変形して界面が近接するか、溶けあう（摩擦説）。さらに凹部の中に接着剤が流れこみ固化すると、ちょうどいかりを海底につきさしたのと同じようになる（投錨効果）。またA, B固体表面の凹凸の間はちょうど無数の毛細管がたてよこに乱れ並んでいるようなものであり、その間に空気中の水分が凝縮する。そこは負圧である。だからA, B固体は大気圧でおさえつけられる（液膜存在説）。

この力学的接着の考え方はまことに単純であり、しかも古い。だが一がいに否定することはできない。

## §3 熱力学的接着理論

等方性物体では表面自由エネルギー  $F$  と表面張力  $\gamma$  とはひとしい。単位表面積あたりの凝集破壊仕事  $W_C$ 、界面破壊仕事  $W_A$  はしたがってそれぞれ

$$W_C = 2F - 0 = 2\gamma \quad (3.1)$$

$$W_A = (\gamma_L + \gamma_S) - \gamma_{LS} \quad (\text{Dupr\`eの式}) \quad (3.2)$$

であらわされる。添字の  $L$ ,  $S$  は別の物体をしめすが、 $L$  は接着剤および液体、 $S$  は固定をあらわすとしてもよい。接着強度<sup>170)</sup> は結局  $W_A$  の大きいほど強いわけであるから  $W_A$  を測定すればよいことになる。一方有名な Young 式

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3.3)$$

ただし  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  はそれぞれ固体表面、液固界面および液体表面の表面張力である。そこで (3.2) (3.3) から

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (3.4)$$

となるから、 $\theta$  接触角と液体の表面張力を測定<sup>117, 118, 123~125)</sup>すれば接着の良否を  $W_A$  で判定することができる。式からわかるように  $\theta = 0^\circ$  のときに「完全ぬれ」となり、 $W_A$  は最大値  $2\gamma_{LV}$  となる。

このぬれについては液滴が表面を拡がりうる能力から判定する方法もある。つまり（初期）拡がり係数<sup>10~13)</sup>

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) = W_A - 2\gamma_{LV} = W_A - W_C \quad (3.5)$$

を考える。液が拡がるときは  $S > 0$  で、そのとき  $W_A > W_C$

\* 大阪市住吉区杉本町459

となる。また接着エンタルピー、同エントロピーでも表現しうる<sup>14,15,18,19,20</sup>。これらは浸漬熱(湿潤熱)を測定すれば求まる。

しかし  $W_A$  は分子間力から理論的に求めることもできる<sup>120</sup>。それは分子間力を分散力だけに限定すれば、分子間相互作用エネルギーを2つの面に拡張して(Hamaker 定数  $A$ ) 計算すればよい。固体分子間および液体分子間の Hamaker 定数をそれぞれ  $A_{SS}, A_{LL}$  とすると

$$W_A = 2[A_{SS}A_{LL}/\{(24\pi)^2(1/2)^4(r_{LL}+r_{SS})^4\}]^{1/2} \quad (3.6)$$

で与えられる。 $r_{SS}, r_{LL}$  は固体・液体中での分子間距離である。また  $\gamma_{LV}$  はパラコールで表現することができる<sup>135,136</sup>。

また Bikermann は液体中の一コの分子を界面までもち出す仕事  $\phi$  および固体表面の分子を液体にとりこむに要する仕事を  $\psi$  とすると、接触角  $\theta$  は  $(\phi-\psi)/\phi$  で与えられるものであることをのべている<sup>121</sup>。

しかし以上はいずれも固体表面が完全平面であるという見方に立っている。実際の面は粗面である<sup>21</sup>。したがって、たとえば同心円形正弦波状曲面モデル(図1)で

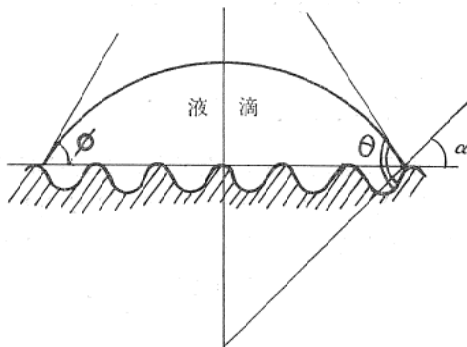


図1 同心円形正弦波状曲面モデル (Johnson and Dettre)

粗面をあらわすとしても、真の推触角  $\theta$  とみかけのそれ  $\phi$  とは  $\phi=\theta+\alpha$  だけ異なる。だから粗面に関しては何らかの補正が必要である<sup>16,17</sup>。この点については筆者の知る限りすっかりした理論がない。また多孔面における接触角についても別の考察が必要である<sup>22,120</sup>。

また固体は均一な一成分からなるとは限らない。二成分以上からなり、ミクロ的に不均一である場合には液滴端の位置が複雑になる<sup>25</sup>。これについては、それぞれの成分の分率を  $\sigma_i$ 、接触角を  $\theta_i$  とするとき見かけの接触角  $\theta$  は

$$\cos \theta = \sum \sigma_i \theta_i \quad (3.7)$$

で近似する<sup>24</sup>こともある。また部分的に結晶化している

場合についても考察がなされている<sup>26,134,135</sup>。逆に液体が2成分以上のときには

$$\gamma = \sum x_i \gamma_i \quad (3.8)$$

が成立する<sup>126,127</sup>。

ところで Zisman<sup>27,28</sup> は表面張力の異なる各種液体に対するある固体の  $\cos \theta$  をプロットすると、その固体表面について一本の直線関係が得られることを見出している(図2)。この直線と  $\cos \theta=1$  なる横軸との交点にお

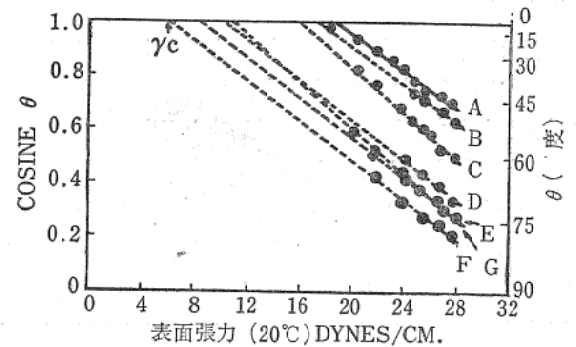


図2 各種フッ化物に対する-アルカンの接触角と表面張力との関係(Zisman)

- A. ポリテトラフルオロエチレン(テフロン)
- B. FEP(テフロン)
- C. ポリパフルオロエチレン
- D. 過フッ化ラク酸の単分子層
- E. 過フッ化アクリル酸の単分子層
- F. 過フッ化ラウリン酸の単分子層
- G.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{OH}$  のポリメチルメタクリル酸エステル

ける表面張力を臨(限)界表面張力とよび  $\gamma_c$  であらわす。 $\gamma_c$  の小さいものほど一般にぬれにくく接着しにくいものである。これを用いると、任意の固体表面に対し

$$\gamma_{LV, \max} = (1/b) + (\gamma_c/2) \quad (3.9)$$

といった最大の  $W_A$  値をしめす液体を探すことができる。いま

$$\phi = (\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}) / 2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}} \quad (3.10)$$

で与えられる接着仕事関数<sup>41</sup>(可逆的接着仕事の、凝集仕事の幾何平均に対する比)をとると、 $\gamma_c = \phi^2 \cdot \gamma_{SV}$  である<sup>133</sup>。もし  $\phi=1$  なら  $\gamma_c = \gamma_{SV}$  である<sup>36</sup>。

一方  $\gamma_c$  のかわりにぬれ応力  $\beta_{SL}$

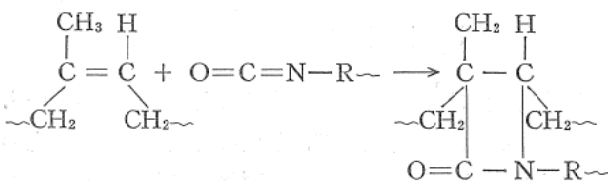
$$\beta_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3.11)$$

なるものを  $\theta=0^\circ$  に外挿したときに得られる  $\beta_{SL_0}$  でもって固体表面特性をあらわそうというドイツ学派<sup>31,32,33,37,39,40</sup>の試みがある。この  $\beta_{SL_0}$  は  $\gamma_{SV}$  にひとしい。つまり  $\gamma_c$  に近い性格をもっている。これらの点についてはかなりの論争が行なわれてきた<sup>29,34,35,38</sup>。

ところで固体表面の性質はいろいろの方法によって変えることができる。いわゆる CASING 法(Crosslinking by Activated Species of Inert Gas) はポリエチレンなどの表面にある弱い境界層 weak boundary layer をとりのぞくとともに、架橋をつくることによって、表面の  $\gamma_0$  を増加せしめ、ぬれ易くし接着を可能ならしめている<sup>89,91,138</sup>。また金表面にメルト・ポマリーを流し冷却したフィルムから金を溶かし去ると、その表面が結晶化したものが得られる。これは  $\gamma_0$  が増大しており、強く接着するようになる<sup>172,173</sup>。このような  $\gamma_0$  の増大は金属の表面酸化によっても得られる<sup>177</sup>。またポリエチレンでも酸化することによって接着力が増大する<sup>139,140</sup>。なお Voyutskii は接着とぬれとは基本的に別物であると述べている<sup>121</sup> が一見に値する。

#### § 4 界面に働く力

接着において界面に働く力はファンデルワールス力であると考えられている<sup>51,55,56</sup>。とくにそのうちの分散力による寄与が大きい。ときには共有結合をしている点がないとはいえない<sup>50</sup>。たとえば



のような反応も考えられる。しかしもし共有結合があるのなら、接着強度はもっと大きいはずである。

水素結合もありうる<sup>52</sup>。しかし面白いのは Long<sup>53</sup> や Thelen<sup>54</sup> の研究である。この人達は別箇ながら固体表面はすべて水でおおわれているとしている。だから接着というのは表面に付着している水との接着であり、それは水素結合だという。しかしやはり分散力だと規定する実験例の方がはるかに多い<sup>154</sup>。その上接着は界面全般でおこっているのではなく、限られた点でおこる。面積というなら1%以下だという<sup>56,57,92</sup>。

ところで Berthelot の幾何平均法則<sup>43</sup> というのがある。A という物質の構成部分間に働く力定数  $A_{ab}$ 、B のそれ  $A_{bb}$  は A、B 間に働く力定数  $A_{ab}$  と

$$A_{ab} = (A_{aa}A_{bb})^{1/2} \quad (4.1)$$

の関係にあるというものである。さきの (3.10) 式の分母はそれに相当するものである<sup>41,44</sup>。この考え方を適用したのが Fowkes の式<sup>42</sup>

$$\gamma_{LS} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} \quad (4.2)$$

である。 $\gamma_L^d$ 、 $\gamma_S^d$  はそれぞれ液体および固体の分散力に

もとづく表面自由エネルギーである。この式はよく実験事実と一致する<sup>174</sup>。

ところでこの界面に働く力は接着剤自身の凝集力より大きいとされている<sup>2,80</sup>。つまり界面で破壊するよりもさきに凝集破壊がおこる。たとえ一見界面破壊に見えている場合でも固体表面に接着剤の分子が何層か残っている。ポリエチレンがふつうそのままでは接着剤とくっつかないのはポリエチレンからにじみ出てきた低分子物が表面に weak boundary layer を形成しており、それがたやすく破壊されるからだという。しかし一方界面破壊を唱えている向きもある<sup>92</sup>。Delollis<sup>168,132</sup>によると水はたやすくポリマーを透過する。そして被着体が金属のようなときは接着剤層を通して金属表面にいたり、そこに層をつくる。だからその水層(または水酸化物層)で破壊する。一種の界面破壊だという。最近それを支持する報告もある<sup>190</sup>。

また充填材をいれるとある程度までは接着強度がふえる<sup>8,150,151,152</sup>。これはポリマー分子が粒子のまわりに配向しそのため凝集力がふえるからである。したがってまた接着強度は接着剤自体のレオロジー的性格として追求することができる<sup>7,68</sup>。また凝集エネルギー密度の平方根である solubility parameter (SP) はその意味で、接着剤選定の近似的手段となる。つまり SP 値の等しい2物体が互にもっとも溶け易く、親和性がありつまり接着しやすいからである<sup>45-48,142</sup>。

#### § 5 プロセスとしての接着

接着はそれ自体プロセスであり速度過程である。そしてつぎの3つの段階にわけて考えられる<sup>79</sup>。

- 接着剤の被着材表面への接近。つまり接着剤分子の固体表面への流動や物質移動である。
- 接着剤と被着材との界面における接着力の発生。これはファンデルワールス力などの発生であり、現象的には吸着である。
- 接着剤自体における凝集力の増加(接着強度の増加)または減少。これは接着剤の硬化や劣化その他である。

こういったプロセス樹念を明確に把えてはいないが接着現象の中心が吸着であるという考え方がかなり広まっている<sup>58-60,75</sup>。つまり(1)溶液または融液から、ポリマーの固体表面への拡散(2)接着剤分子が固体表面からある範囲(5 Å)内に入ると、ファンデルワールス力ないし水素結合が働らき接着力が生ずる、というのがこの理論である。この理論はいくたの接着現象をうまく説明するが、たとえば接着剤分子の極性が大きいときにかえって接着強度が減るといった現象とはむじゅんを来すことになる。

また自着や経時変化をうまく説明できない。

これに対して「2つの異種物体がごく近距離に接近すると、電子移動またはプロトン移動によって電気二重層を生じ、その間に静電引力が働らく。だからこれを急激に剥離すれば空气中に放電する」という接着理論が生れた<sup>62~65,67,68,69</sup>。しかし接着は電気二重層だけでは説明できない。だから最近はあまり重視されていない。

一方 Voyutskii ら<sup>70~74,149</sup> は「相溶性のあるポリマー間では、界面にある線状ポリマー（セグメント）の相互拡散によって、からみあいが生じ接着力が発生する」とうい説をたてた。だから分子量の増大、極性の増加、温度低下、ポリマー分子の柔軟性の減少などにより接着強度は低下する。この拡散説はまた自着（同種物質の接着）をうまく説明することができる<sup>143,144</sup>。最近接触接着 contact adhesion<sup>183</sup> が問題になっているがそれもこの自着の一形態である。それはともかくこの拡散説に対する吸着説派の批判がかなり行なわれた<sup>76~78</sup>し、また両説とも case by case で正しいという見解<sup>141</sup>もある。

しかしこれらの3説は接着現象を本節のはじめにのべたような逐次プロセスであると思なせばいずれもその中に包括されることになる。しかもその他のプロセス現象もうまく組み入れることができる。たとえば被着材表面にある無数の凹部への接着剤の流入が接着強度に影響するというプロセス<sup>80~82,120</sup>がある。こういった界面における流動はレオロジカルな問題としても興味があるものである<sup>165~167,188</sup>。

一方高分子の固体表面への吸着については、たとえ接着と直接関係がないものとしても、ぼう大な研究が行なわれてきている<sup>156~164</sup>。その内で筆者らは飽和吸着量  $A_s$  と分子量  $\bar{M}$  との関係として

$$A_s = k(\bar{M})^\alpha \quad (5.1)$$

が成立し  $\alpha$  が1のときは末端で、 $\alpha=0$ のときに分子全体として、中間のときはループ吸着（図3、4）をすることを実験的に見ている<sup>184,185</sup>し、また極限粘度の影響<sup>186</sup>や2種のポリマーの競争吸着<sup>187</sup>について論じた。また酸化したポリエチレンの接着についても吸着式が利用できる<sup>140</sup>。

またプロセス(c)の接着強度の増減についてもいろいろの説明がある。一次反応速度式で増加するというもの<sup>84</sup>、官能基の網目生成速度<sup>48</sup>として考えるもの、Eyring 理論と関連させるもの<sup>85,86</sup>、からまりの増大によるもの<sup>153</sup>など<sup>87</sup>があるが、これらはいずれも接着強度の増大を説明するものである。しかしキュア時間とともに接着強度がある極大を経て減少することがある<sup>83,88</sup>。これはポリマーの劣化とか剛性率の増加にともなう緩和時

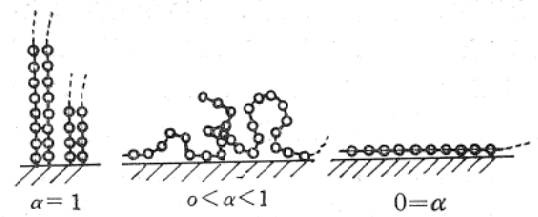


図3 吸着された高分子のモデル

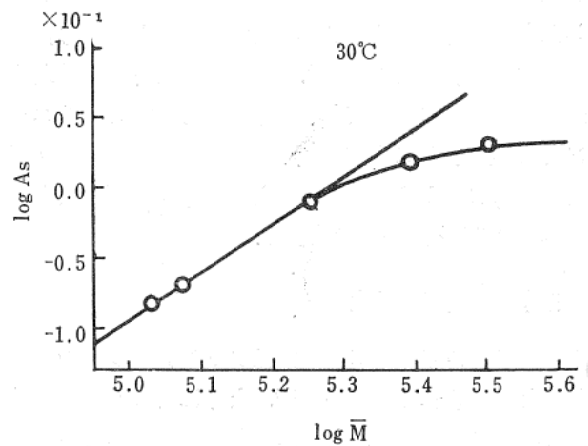


図4 エチレン-酢ビ共重合体のベンゼン溶液からガラス表面への吸着における  $A_s$  と  $\bar{M}$  との関係（原，井本）

間の減少その他によって説明することもできる<sup>81,175,176</sup>。一言でいえばもろくなって、かえって凝集力がへるということである。だから接着剤の硬化時におけるレオロジ的性質は接着剤の耐久性の面からしても重要な問題であり、多くの研究が行なわれている<sup>88~90,155,169,179~181</sup>。

## §6 粘 着

粘着は接着と本質的にことなる<sup>93</sup>。Mark<sup>94</sup>らによると  $10^2 \sim 10^4$  ポイズの粘性係数を持ち、緩和時間が  $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ sec}$  であるような物質がしめす性質というが、これでは定義にならぬ。Voyutskii<sup>72</sup>の考え方は図5でしめすように、粘着剤がのび、細くなりついに切れるまで

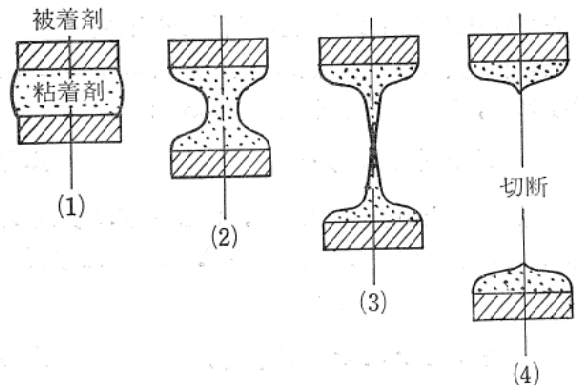


図5 粘着模型

の抵抗である。そして図でわかるように粘着剤と固体との間是不変である。Dow<sup>95)</sup>は「粘着テープに軽い荷重をごく短時間かけることによって急速にくっつき、そして短時間後に粘着剤と被着体との界面で分離するとき何らかの力がある現象<sup>96)</sup>」としているがあまり本質的でなく、また界面破壊は上述のように疑問である。粘着はむしろ粘着したものをはく離するときの力として表現できる。そのはく離では図6に示すように、粘着剤の圧

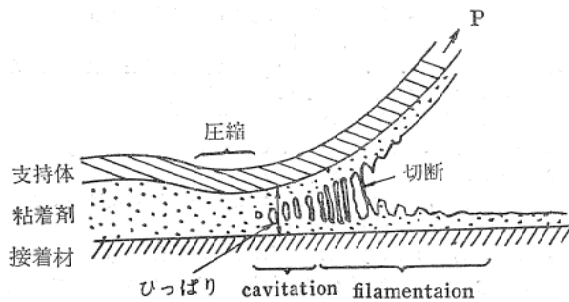


図6 はく離モデル

縮、のび、cavitation, filamentation およびその切断、さらにははく離してしまつた部分ののびといった6つの仕事がかまれている。これらの仕事に要する総合的な力のはく離力である。もっともこの他に粘着剤層ではずれもおこっている。

この粘着力を近似的にあらわすのに Stefan の式があり、理論的にも誘導できる<sup>80, 98)</sup>。しかしあくまで近似式であるから限界がある<sup>96, 97)</sup>。また中尾<sup>100)</sup>は粘着剤層がうすくなると粘着力が減ることを見出しているが、これは接着における常識および Stefan の式に相反している。しかし中尾の場合は一応レオロジカルに考えられることである。なお粘着についての簡単なレオロジック的取扱いが試みられている<sup>171)</sup>。

ここで一言つけ加えておきたいのは、もし接着も粘着も凝集破壊するものであれば、接着剤層といえども粘弾性変形する以上、両者の区別がなくなるということである。

## §7 はく離の理論

接着の良否はふつう破壊するときの強度で判定される(非破壊試験法も工夫されている)。しかし接着したもの形状、力のかかり方などによってその解析は複雑になる<sup>178)</sup>。そこではく離試験をすることが多い。はく離はそのわりに解析が簡単であるからである。そしてまた粘着についてもその粘着強度を知ることができるからである。

しかしはく離についてもいろいろの解析がなされてきている(その詳細な総論として文献29を参照されたい)。

そしてこの場合でも界面破壊がありうることをのべる報告がかなりある<sup>84, 91, 107, 111, 113)</sup>。はく離の解析として一ばん古いのは恐らく Bikerman<sup>114)</sup>であろう。それによると90°はく離ではく離強度  $P$  は

$$P = 0.3799 b F_0 (E_s / E_a)^{1/4} t_s^{3/4} t_a^{1/4} \quad (7.1)$$

となる。 $b$  は接着剤(テープ)幅、 $F_0$  は引張強度、 $E$  はヤング率、 $t$  は厚み、添字  $s, a$  は被着材(支持体)、接着剤をあらわす。この式は近似的であり事実と一致しないことがある<sup>112)</sup>。

それをはく離切断部における曲面を考慮したのが、Jouwensma<sup>115)</sup>であるし、図5における圧縮が計算に入ってくるように基本的に解析し直したのが Gardon<sup>107)</sup>である。

さらにはく離角が90°でなく任意の角度である場合が Kaelble の解析<sup>104~106)</sup>である。それによるとはく離試験は180°はく離がもっとも特性を表示し、また安定なデータが得られるという。

しかしこれらの研究はいずれも支持体や接着剤をフックアン弾性体としてとりあつかっているところに欠陥がある。畑<sup>101~103)</sup>はそれを粘弾性体として表現し、フォークト模型による解析を行なっている。さらに Chang<sup>99)</sup>はフォークト模型とスプリングとの三要素模型を用いて試みているし、それを Airy の応力関数を使って数値解を出し実験と一致させたのが野中<sup>110)</sup>である。また福沢<sup>111)</sup>はさらに精密な理論を立てているし、Yurenka の材料力学的立場からの解もある<sup>109)</sup>。

どの解析が最高であるかということは一がいにいえないが Yurenka と Chang をのぞき、ここでのべた Kaelble 理論よりあとの諸解法はいずれも有用である。

## §8 おわりに

以上レビューしてきたのは、いうまでもなく筆者が関心をもっている範囲のなかのことである。しかもかなりの見落しもあることである。接着理論に関する他の部分、たとえば寸法効果、接着剤の分子構造の影響、ホットメルト理論、破壊理論その他いくらかもあるであろう重要なポイントを、たくさん省略している。この点お許しねがいたい。

接着に関する理論は最近どんどん伸長しつつある。数年前に日本接着協会ができ接着協会誌を発行しはじめたが、アメリカでも昨年 Journal of Adhesion が発刊された。現在接着理論をのせた専門誌はまずこの2誌(ドイツの Adhäsion も近い)だけといえるようだが、それらには、ここに紹介しなかったいろいろの理論研究が多種報告されている。ぜひ参照せられたい。

## 文 献

- 1) Patrick, R. A. (ed) "Treatise on Adhesion and Adhesives", Vol. 1 (Theory) (1967)
- 2) Bikerman, J. J. & Marshall: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1031 (1963)
- 3) 井本, 接着, **4**, 30 (1962); **5**, 19 (1963); **6**, 426, 504, 586, 664, 828, (1964); **7**, 114 (1965): 「接着便覧」(高分子刊行会, 1966)
- 4) 井本, 別冊化学工業, 「物理化学」(1966)
- 5) 井本, 「近代工業化学, 第20巻」(朝倉) (1967)
- 6) Eley, D. D.: "Adhesion" (1961) (Oxford Univ. Press)
- 7) 金丸, 「高分子物性工学」(地人書館, 1968): 「接着と接着剤」(大日本図書, 1969)
- 8) Houwink, R. & de Bruyne, N. A.: "Adhesion & Adhesives" (1965)
- 9) Nearn, W. T.: *Official Digest*, **37**, 720 (1965)
- 10) Bangham, D. H., Razouk, R. I.: *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1459 (1937)
- 11) Harkins, W. D.: *Chem. Rev.*, **29**, 408 (1941)
- 12) Sell, P. J.: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **39**, 322 (1963)
- 13) Bikerman, J. J.: *Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere*, **191**, Hft. 1, 33 (1963); **202**, Hft. 1, 46, 48 (1965)
- 14) Zettlemoyer, A. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **57**, No. 2, 27 (1965)
- 15) Dunning, W. J.: *Oil & Colour Chemist Assoc.*, 1965, 509
- 16) Johnson, R. E., Jr., Dettre, R. H.: *Advances in Chemistry*, **43**, 112 & 136 (1964)
- 17) Wenzel, R. N.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936); *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1466 (1949)
- 18) 角田, 色材協誌, **36**, 489 (1963); 表面, **2**, 88 (1963); 化学と工業, **16**, 5 (1966); 高分子, **17**, 506 (1968)
- 19) Tsunoda, T.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35**, 1570 (1962); **36**, 445, 450 (1963); *2nd International Congr. of Surface Activity*, III, 153 (1957)
- 20) 角田, 高分子, **10**, 865 (1960); 油化学, **9**, 28 (1960); 表面, **4**, 322 (1966)
- 21) 松本, 表面, **4**, 33 (1966)
- 22) Kossen, N. W. F., Heertjes, P. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 593 (1965)
- 23) Paddy, J. F.: *Proc. 2nd Int. Congr. on Surface Activity*, **3**, (1957)
- 24) Cassie, A. B. D.: *Discussion Faraday Soc.*, **3**, 11, (1948)
- 25) Johnson, Jr., R. E., Dettre, R. H.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 1744 (1964)
- 26) Schonhorn, H.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1084 (1965)
- 27) Zisman, W. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **55**, No. 10, 18-38 (1963)
- 28) Zisman, W. A.: *Advances in Chem. Series*, **43**, ("Contact Angle, Wettability, and Adhesion") 1 (1964)
- 29) 井本, ゴム協会誌 (協会誌), **39**, 761 (1966)
- 30) Wolf, K. L.: *Z. Phys. Chem.*, **225**, Hft. 1/2, 1 (1963)
- 31) Sell, P. J.: *Z. Phys. Chem., N. F.*, **39**, 322 (1963)
- 32) Neumann, A. W., Sell, P. J.: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **41**, 183 (1964)
- 33) Sell, P. J., Neumann, A. W.: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **41** 191 (1964); *Z. Phys. Chem.*, **227**, 187 (1964); *Angew. Chem.*, **78**, 321 (1966)
- 34) Wolfram, E.: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **44**, 367 (1965)
- 35) Wolfram, E.: *Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere*, **182**, Hft. 1-2, 75, (1962)
- 36) 井本, 日接協誌, **4**, 321 (1968)
- 37) Neumann, A. W., Sell, P. J.: *Z. Phys. Chem., N. F.*, **44**, 369 (1965)
- 38) Phillips, M. C., Riddiford, A. C.: *Z. Phys. Chem., N. F.*, **47**, 1/2, 17 (1965)
- 39) Sell P. J., Neumann, A. W.: *Z. Phys. Chem., N. F.*, **47**, 1/2, 20 (1965)
- 40) Driedger, O., Neumann, A. W., Sell, P. J.: *Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere*, **201**, 52 & 101 (1965)
- 41) Gilifalco, L. A., Good, R. J.: *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957); **64**, 561 (1960)
- 42) Fowkes, F. M.: *J. Phys. Chem.*, **66** 382 (1962); *Advances in Chem. Ser.*, **43**, 99 (1964); *Ind. Eng. Chem.*, **56**, No. 12, 40 (1964)
- 43) Berthelot, D., *Compt. rend.*, **126**, 1703, 1857 (1898)
- 44) 角田, 戸田, 表面, **4**, 322 (1966)
- 45) 高分子学会編, 「接着—理論と応用」改訂版 (1965)
- 46) 黄慶雲「接着の理論と実際」
- 47) Forbes, W. G. & McLeod, L. A.: *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **34**, No. 4, 154 (1958)
- 48) 古川, 最新の化学とその応用, **11**, 78 (1959)
- 49) Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953)
- 50) 岩倉, 高分子, **12**, 328 (1963)
- 51) Mark, H. F.: "Adhesion and Cohesion" ed. by P. Weiss. (1962) pp. 240~269
- 52) Glazer, J.: *Polymer Sci.*, **13**, 355 (1954)
- 53) Long, J. S. et al.: *Official Digest*, **35**, 11 (1963)
- 54) Thelen, E.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 150 (1962)
- 55) Krupp, H., Sandstede, G., Schramm, H.: *Chem. Ing. Technol.*, **32**, 99 (1960)
- 56) Kraus, Mason: *J. Polymer Sci.*, **6**, 625 (1951); **8**, 448 (1952)
- 57) Taylor, Rutzler: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 928 (1958)
- 58) De Bruyne N. A. *J. Appl. Chem.*, **6**, 303 (1955); Houwink & De Bruyne, "Adhesion & Adhesives", rev. ed. (1965)
- 59) McLaren, A. D., et al.: *J. Polymer Sci.*, **4**, 63 (1949); **3**, 652 (1948)
- 60) McLaren, A. D.: *Mod. Plastics*, **31**, 114 (1954); "Adhesion & Adhesives" ed. by Rutzler, Jr. & Savage (1954) p. 57
- 61) Rowland, F., Bulas, R., Rothstein, E., Eirich, F. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **57**, No. 9, 46 (1965)
- 62) Deryagin, B. V., Krotova, N. A.: *Doklady Akad. Nauk., SSSR*, **61**, 849 (1948)
- 63) Deryagin, et al.: *ibid.*, **89**, 109 (1953); **97**, 475 (1954)
- 64) Deryagin, et al.: *Zhur. Fiz. Khim.*, **30**, 1921 (1956)
- 65) Morozova, L. P., Krotova, B. A.: *Rubber Chem. & Technol.*, **33**, 240 (1960)
- 66) Deryagin, Zherebkov, S. K., Medveva, A. M.: *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 837 (1957)
- 67) Skinner, S. M., Savage, R. L., Rutzler, Jr., J. E. *Appl. Phys.*, **24**, 438 (1953)
- 68) 畑, 高分子, **12**, 314 (1963); **17**, 594 (1968)
- 69) 畑, 接着協誌, **1**, 6 (1965)
- 70) Voyutskii, S. S., et al.: *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 544, 546 (1957); **31**, 712 (1958)
- 71) Voyutskii, S. S., Vakula, V. L.: *J. Appl. Polymer sci.*, **7**, 475 (1963)
- 72) Voyutskii, S. S.: "Adhesion & Autohesion of High Polymers" (1963) 邦訳「接着と自着」(高分子刊行会, 1967)
- 73) Voyutskii, S. S., Vakula, V. L., Gul, V. E., Yun-Tsui, Ho.: "Research in Surface Forces", ed. by B. V. Deryagin, 中北訳, 表面, **4**, 125 (1966)
- 74) 蒲生, 接着雑誌, **1**, 325 (1965)
- 75) 今村: 表面, **4**, 333 (1966)
- 76) Weidner, C. L., Croker, G. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 1323 (1960); **34**, 1190 (1961)
- 77) Weidner, C. L.: *Adhesives Age*, **6**, No. 7, 30 (1963)
- 78) 井本, 原: 接着, **6**, 893 (1964)
- 79) 井本: 接着協誌, **1**, 241 (1965)

- 80) Bikerman, J. J.: "The Science of Adhesive Joints", 2nd Ed. (New York, Academic Press., 1968)
- 81) 金丸: 高分子, 12, 249 (1963)
- 82) Imoto, T., Hosokawa, H.: *Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere*, 208, 153 (1966)
- 83) 井本, 原: 接着協誌, 2, 82 (1966)
- 84) Bright, W. M.: "Adhesion & Adhesive" ed. by Rutzler (1954)
- 85) Hatfield, M. R., Rathman, G. B.: *J. Phys. Chem.* 60, 957 (1956)
- 86) Brunt, N. A.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 548 (1962)
- 87) Rayevoskii, Voyutskii: *Sci. in USSR.*, 4, No. 4, 722 (1963)
- 88) Ward, R. J., Bobalek, E. G.: *Ind. Eng. Chem., Product Res. & Develop.*, 2, 85 (1963)
- 89) Schonhorn, H., Sharpe, L. H.: *J. Polymer Sci.*, B2, 719 (1964); A3, 569 (1965); A3, 3087 (1965)
- 91) Hansen, R. H., Schonhorn, H.: *J. Polymer Sci.*, B4, 203 (1966); *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1461 (1967); *ibid.*, 12 1231 (1968)
- 92) Huntsberger, J. R.: *J. Polymer Sci.*, A1, 1339 & 2241 (1963)
- 93) 井本, 「粘着」(高分子刊行会 1965) p. 1-14
- 94) Josefowitz, D., Mark, H., *India Rubber World*, 106, 33 (1942)
- 95) Dow, J., "Adhesion & Adhesives," ed. by Rutzler, 127, (1954)
- 96) 堀豊, 「粘着」(高分子刊行会 1965) p. 60.
- 97) Bikerman, J. J., "Rheology Theory and Application," ed. by F. R. Eirich, Vol. III 479 (1960)
- 98) 井本, 「概説レオロジー・上巻」(東京化学同人) (1963)
- 99) Chang, F. S. C., *Trans. Soc. Rheology*, 4, 75 (1960)
- 100) 中尾, 日接協誌
- 101) 如敏雄ほか, 高分子化学, 4, 67, 72, 77 (1947)
- 102) 畑, 材料, 341 (1964); 表面, 6, 281 (1968)
- 103) 畑, ほか, 高分子化学, 22, 152, 160 (1965)
- 104) Kaelble, D. H., *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 161 (1959); 4, 45 (1960); *Adhesives Age*, 3, No. 5, 37 (1960)
- 105) Kaelble, D. H., "Adhesion & Cohesion" ed. by Weiss, (1962) p. 74-80: その他
- 106) Kaelble, D. H., *Trans. Soc. Rheology*, 9, No. 2, 135 (1965)
- 107) Gardon, J. L., *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 625 & 643 (1963)
- 108) Barenholtz, G. J. Rutzler Jr. J. E., Bobalek, E. G., I. & E. C., *Product Res. & Develop.*, 2, No. 4, 270 (1963)
- 109) Yurenka, S., *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 136 (1962)
- 110) 野中, 日接協誌, 1, 319 (1965); 2, 153 (1966); 3, 344 (1967); *J. Adhesion* (1969)
- 111) 福沢, 小阪, 松川, 日接協誌, 1, No. 2, 1 (1965); 2, 160 (1966); 5, 2 (1969) 他
- 112) Satas, D. & Egan, F., *Adhesives Age.*, 9, No. 8, 22 (1966)
- 113) McLaren, A. D., C. J. Seiler, *J. Polymer Sci.*, 4, 63 (1949)
- 114) Bikerman, J. J., *J. Appl. Phys.* 28, 1487 (1957)
- 115) Jouwersma, Co., *J. Polymer Sci.*, XLV, No. 145, 253 (1960)
- 116) Bikerman, J. J., *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 216 (1959)
- 117) Roe, R. J., *J. Phys. Chem.*, 69, 2809 (1965)
- 118) Dettre, R. H., Johnson, R. E., Jr., *J. Colloid Sci.*, 21, 367, 610 (1966)
- 119) Padday, J. F., Ufindell, N. D., *J. Phys. Chem.*, 72, 1407 (1968)
- 120) Zvonar, V., *Kolloid-Z. u. f. Polymere*, 212, 113 (1967)
- 121) Bikerman, J. J., *Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere*, 218, 52 (1967)
- 122) Voyutskii, S. S., *ibid.*, 214, 97 (1966)
- 123) Roe, R. J., Bacchetta, V. L., Wong, P. M. G., *J. Phys. Chem.*, 71, 4190 (1967)
- 124) Roe, R. J., *ibid.*, 72, 2013 (1968)
- 125) Fordham, S., *Proc. Roy. Soc., (London)* A194, 1 (1948); Stauffer, C. E., *J. Phys. Chem.*, 60, 1933 (1956)
- 126) Shereshfsky, J. L., *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 317 (1967) (表面, 6, 587 (1968) に紹介)
- 127) Sprow, F. B., Prausnitz, J. M., *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1105 (1966)
- 128) Bernett, M. K., Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, 70, 1064 (1966)
- 129) Bott, T. R., Harvey, A. P., Palmer, D. A., *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 211 (1966)
- 130) Baer, E., McLaughlin, T. F., *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 240 (1961)
- 131) Boehm, H. P., *Angew. Chem.*, 78, 617 (1966) [表面, 5, 530 (1967) に紹介されている]
- 132) 村川享男, 表面, 5, 563 (1967); 日接協, 4, 20, 82, 166 (1968)
- 133) Gardon, J. L., *J. Phys. Chem.*, 67, 1935 (1963)
- 134) Schonhorn, *J. Phys. Chem.*, 69, 1084 (1965)
- 135) Roe, R. J., *J. Phys. Chem.*, 69, 2809 (1965)
- 136) Lee, I. J., Muir, W. M., Lyman, D. J., *ibid.* 69, 3220 (1965)
- 137) Hansen, R. H., Schonhorn, H., *J. Polymer Sci.*, B4, 203 (1966); *J. Appl.* 203 (1966); *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1461 (1967)
- 138) Schonhorn, H., Ryan, F. W., *J. Polymer Sci.*, A-2-6, (1968), 7, 105 (1969); *J. Adhesion*, 1, 43 (1966)
- 139) 中尾一宗, 日接協誌, 2, No. 4, 239 (1966)
- 140) Hara, K., Imoto, T. *Kolloid Z. u. Polymere*, 229, 4 (1969); 237, 311 (1970)
- 141) Lee, L. H., *J. Polymer Sci.*, A-2-5, 751, 1103 (1967)
- 142) Iyengar, Y., Erickson, D. E., *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 2311 (1967)
- 143) Shtarkman, B. P., Voyutskii, C. C., Kargin, B. A., *Vycokomol. Coed.*, 7, 135, 141 (1965)
- 144) Baumbach, D. O., *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1755 (1967)
- 145) Skewis, J. D., *Rubber. Chem. Techn.* 38, 689 (1965)
- 146) Bussemaker, O. K., *ibid.*, 37, 1178 (1964)
- 147) Parry, S. A., Ritchie, P. F., *Adhesives Age*, 1966, No. 11, 28
- 148) 占部誠亮, 時川邦夫, 日接協誌, 4, 90 (1968)
- 149) Voyutskii, S. S., Kamenskij, A. N., Fodimann, N. M., *Kolloid Z. u. Z. f. Polymere*, 215, 36, (1967)
- 150) Nieslsen, L. E., *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 97 (1966)
- 151) Raevskii, V. G., Yagnyatinskaya, S. M., Episeeva, S. N., Voyutskii, S. S., *Vysokomol. Soedin.* 7, 1504 (1965); *Rubber Chem. Techn.*, 39, 601 (1966)
- 152) Reegen, S. L., *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1247 (1966)
- 153) Miyashita, I., Hara, K., Imoto, T., *Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere*, 221, 108 (1967)
- 154) Kaelble, D. H., *J. Adhesion*, 2, 66 (1970)
- 155) Jenkins, R., Karre, L., *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 303 (1966)
- 156) 今村喜夫, 表面, 4, 333 (1966)
- 157) 辻利哉, 中尾一宗, 日接協会誌 (協会誌), 3, 10 (1967)
- 158) 木村欣士, 表面, 5, 152 (1967)
- 159) Patat, E., Killman, E., Schliebener, C., *Rubber Chem. Techn.*, 39, 36 (1967)
- 160) Stromberg, R. R., "Treatise on Adhesion and Adhesives" ed by R. L. Patrick, Vol. 1, 69 (1967)

- 161) Howard, G. J., McConnell, R., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2974, 2991 (1967)
- 162) Zettlemyer, A. C., et al, *ibid.*, **71**, 414, 2787 (1967)
- 163) Eltekov, Yu. A., *J. Polymer Sci.*, **C16**, 1931 (1967)
- 164) Litwiniszyn, J., *Int. J. Eng. Sci.*, **5**, 435 (1967); *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1315 (1967)
- 165) Mahato, B. K., Shemilt, L. W., *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 183 (1968)
- 166) Weaver, J. A., Metzner, A. B., *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 655 (1961)
- 167) Melrose, J. C., *Ind. Eng. Chem.*, **60**, No. 3, 53 (1968)
- 168) Delollis, N. J., Monotoya, O., *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 983 (1967)
- 169) Wegman, R. F., O'Brien, F. L., *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 291 (1966)
- 170) Krotova, N. A., Toporov, Yu. P., 表面, **5**, 736 (1967) に転載.
- 171) Kaelble, D. H., Hamm, F. A., *Adhesives Age*, **11**, No. 6, 30; No. 7, 28 (1968)
- 172) Schonhorn, H., Ryan, F. W., Hansen, R. H., *J. Adhesion*, **2**, 93 (1970)
- 173) Hara, K., Schonhorn, H., *ibid.*, **2**, 100 (1970)
- 174) Schonhorn, H., *J. Adhesion*, **1**, 38 (1969)
- 175) Kanamaru, K., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **209**, 151 (1966)
- 176) 矢野, 小菅, 金丸, 工化, **73**, 1476 (1970)
- 177) Sykes, J. M., Hoar, T. P., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1385 (1969)
- 178) たとえば Tiezzi, G. J., Doyle, H. M., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A3** (7) 1331 (1961)
- 179) Shimazaki, A., *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2013 (1968)
- 180) Cuthrell, R. E., *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 955 (1968)
- 181) Lee, H. T., Levi, D. W., *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1703 (1969)
- 182) Delollis, N. J., *Adhesives Age*,
- 183) Anand, J. N., et al., *J. Adhesion*, **1**, 16, 24, 31 (1969)
- 184) Mizuhara, K., Hara, K., Imoto, T., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **229**, 17 (1969)
- 185) Hara, K., Imoto, T., *ibid.* **237**, 297 (1970)
- 186) Hara, K., Mizuhara, K., Imoto, T., *ibid.* **238**, 438 (1970)
- 187) Mizuhara, K., Hara, K., Imoto, T., *ibid.* **238**, 442 (1970)
- 188) Whitaker, S., *Ind. Eng. Chem.*, **61**, No. 12, 14 (1969)
- 189) 高分子学会編「接着と積層」(高分子工学講座9)(地人書館, 1965)
- 190) Zolin, B. I., *Chem. Eng. Progress*, **66**, No. 8, 31 (1970)