

핫멜트 점착제 및 아크릴 점착제에 대한 접촉속도(pretest speed)가 택에 미치는 영향

임 동 혁* · 김 성 은* · 김 범 준* · 도 현 성* · 김 현 중*,†

The Effect of Pretest Speed on Probe Tack in SIS-based Hotmelt PSA and Water-borne Acrylic PSA

Dong-Hyuk Lim*, Sung-Eun Kim*, Birm-Jun Kim*, Hyun-Sung Do*, and
Hyun-Joong Kim*,†

요 약

택(tack)은 아주 가벼운 힘으로 단시간에 피착체와 점착하는 능력이다. 택의 측정기기 중 프로브 택(probe tack)은 실험적인 영향인자를 설정할 수 있기에 택의 이론적 고찰이 유리하다. SIS계 핫멜트형 점착제(SIS-based hotmelt PSA)와 수분산성 아크릴 점착제(Water-borne acrylic PSA)를 사용하여 probe가 점착제 표면에 다가가는 속도가 택에 미치는 영향을 살펴보았다.

ABSTRACT

“Tack” is defined as “the property that enables an adhesive to form a bond with the surface of another material upon brief contact under light pressure”. The tack depends on a number of experimental parameters. We can control various experimental factors (contact force, dwell time, pretest speed) using probe tack tester. We are here concerned with pretest speed of experimental factors using SIS-based hotmelt PSA and water-borne acrylic PSA.

KEYWORDS: TACK, PRETEST SPEED, CONTACT FORCE, DWELL TIME, PSA

1. 서 론

점착제(Pressure Sensitive Adhesives, PSAS)는 19세기 의료용 테입으로 시작해서 현재는 점착라벨, 셀로판 테이프 등 일상생활 용품

에서부터 포장산업, 전기전자산업에 이르기까지 점착제 이용분야는 다양하다. 점착제는 크게 3가지 점착물성(tack, peel, holding power)으로 그 특성을 파악할 수 있다. 택(tack)이란 아주 가벼운 힘으로 단시간에 피착체와 점착하는 능력

• 2003년 11월 14일 접수(received), 2003년 12월 19일 채택(accepted)

• * 서울대학교 입산공학과 바이오복합재료 및 접착과학 연구실(Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Dept. of Forest Products, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

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

을 말한다. 점착력(peel)은 점착체와 피착체의 접촉에 의해 생기는 힘으로 정의하고, 유지력(holding power)은 피착체에 붙인 점착 테이프의 길이방향으로 일정한 하중을 가했을 때 점착제의 전단력에 대한 저항력이라고 정의한다.^[1]

3가지의 점착 물성 중 택은 다른 두 개의 특성에도 크게 관여하고, 가장 잘 점착의 특성을 구현하고 있기에 그 중요성이 크다. 택은 피착체와 점착제의 결합을 이루는 능력 또는 힘을 의미하지만 피착체와 점착제가 결합을 하려는 힘을 측정하기 어렵다. 이를 대신해서 짧은 시간동안 작은 압력조건에서 피착체에 점착제를 붙힌 시편을 파괴할 때 필요한 에너지를 측정한다.^[2] 일반적으로 택을 가장 쉽게 측정할 수 있는 방법은 지택(finger tack)이다. 가장 손쉬운 방법이지만 정량적 측정이 어렵기 때문에 여러 택 측정 방법이 고안되었다. Rolling ball tack test는 오래된 방법이자 널리 사용되는 실험방법이다. 이는 점착제 위에 구리볼(copper ball)을 굴리고, 정지한 구리직경(copper diameter) 혹은 정지거리에 의해 택의 정도를 판정하는 방법이다. 대표적인 ball tack 측정법으로는 일본의 J.DOW 법, 외국의 PSTC-6 법등이 있다. Loop tack test는 필름에 점착제를 도포한 후 외측으로 환(loop)을 시편으로 사용한다. 인장시험기의 크로스 헤드(cross head)에 환(loop)을 걸고 크로스 헤드를 오르내리게 하여 택을 측정하는 방법이다. Probe tack test는 지택(finger tack)을 모형화하여 개발되었다. Probe tack 시험기는 로드셀(load cell) 등의 응력검출기에 probe를 달아놓은 것이다. 이 장치는 접촉시간(dwell time), 압착하중(contact force) 및 접촉속도(pretest speed), 분리속도(separation speed)를 임의로 설정할 수 있기에 택의 이론적 고찰에 유리하다.^[3]

Zosel^[4]은 택을 점착과정(bonding process)과 파괴과정(debonding process)으로 나누어서 설명하였다. 점착과정은 probe와 점착제가 접촉을 하는 과정을 말하며, 점착제의 젖음성, 흐름성, 점착제 변형(deformation)의 정도에 따라 점착의 정도가 달라진다. 파괴과정은 점착제에 접촉하고 있던 probe가 떨어지는 과정이다. 파괴과정에서 점착제가 피착체에서 분리될 때 필요한 최대의 힘을 택이라고 한다. 점착제의 점탄성, 화학구조, 표면특성에 따라서 택은 달라진다.

택의 영향인자는 크게 분자적 요인, 시편의 형태적 요인, 실험적 요인으로 구별할 수 있다. 분자

적 요인은 화학구조, 화학구성, 표면에너지 등을 들 수 있다. Zosel은 아크릴 점착제를 사용하여 분자량과 점도 그리고 택의 관계를 살펴보았다. Polysobutylene을 이용하여 분자량을 변화시켜 가며 택을 측정해본 결과 분자량이 증가함에 따라 택이 증가하다가 최대값을 보이고 감소하는 경향을 보였다.^[5] Toyama는 피착체와 점착제의 표면장력이 비슷한 값을 가질 때 택이 최대값을 보인다고 하였다.^[6] 또한 가교량(crosslinking density)이 증가하면 유지력은 증가되지만 택은 감소하는 경향을 보인다.^[7] 택은 점착부여 수지(tackifier)에 따라서도 달라지는데, 일반적으로 연화점이 50 °C 이하의 점착부여 수지는 택을 증가시키지만, 연화점이 70 °C 이상의 점착부여 수지는 택을 감소시킨다.^[8]

시편의 형태적 요인은 표면 roughness, 점착제층의 두께 등을 들 수 있다. Greenwood와 Williamson은 roughness와 점착특성에 대해서 연구하였다. 점착 표면의 roughness, 압착하중, 접촉시간은 프로브와 점착제 표면의 접촉면적에 영향을 발표하였다.^[9] Hui는 점탄성 물질인 점착제의 표면 roughness에서 압착하중과 접촉시간이 접촉 면적에 미치는 영향을 모델링을 통해서 밝혔다.^[10] Tordjema는 점착제층의 두께가 커질수록 실제 접촉면적은 커지고, 택도 증가한다고 밝혔다.^[11]

실험적 요인은 접촉시간(dwell time), 압착하중(contact force) 및 접촉속도(pretest speed), 분리속도(separation speed), 온도 등이 있다. Zosel^[5,12]은 접촉시간, 압착하중, 온도의 영향을 연구하였으며, Creton과 Leibler는 점착제의 점탄성, 압착하중, 접촉시간이 프로브와 점착제의 접촉면적(contact area)에 영향을 준다고 발표하였다.^[13] Tordjeman은 프로브와 점착제의 실제 접촉면적(contact area)을 측정할 수 있는 Mechano-optical tack tester(MOTT)를 이용하여 압착하중과 접촉면적(contact area), 택의 관계를 밝혀내었다.^[11] Kim은 점착부여 수지와 박리속도가 택에 미치는 영향을 연구하였다.^[14] 하지만 접촉속도(pretest speed)가 택에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다.

본 실험에서는 SIS계 hotmelt형 점착제(SIS-based hotmelt PSA)와 수분산성 아크릴 점착제(Water-borne acrylic PSA)를 이용하여 접합과정에서 접촉속도(pretest speed)가 택에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 원 료

2.1.1. SIS계 핫멜트 점착제(SIS-based hot-melt PSA)

Base-polymer로 D1107 (diblock contents 15 wt.%, Kraton polymer)을 사용하였으며, tackifier로 SU100 (Kolon Chemical Co.)과 Quintone U-185 (Nihon Zeon Corp.)을 사용하였다. Base polymer와 tackifier 특성은 Table 1에 나타내었다. 산화방지제는 Irganox 1010을 사용하였으며 0.5 part를 첨가하였다. 혼합비는 base-polymer/tackifier가 3/7, 4/6, 5/5, 6/4(part)로 블렌드하였다. Mixer는 internal mixer를 사용하였으며, 제조 조건은 170 ~180 °C, 45 rpm이다. 제조된 핫멜트 점착제는 150 °C hotplate로 열을 가한 상태에서 PET(75 μ m) 필름위에 코팅되었다. 코팅바는 9번을 사용하였고 코팅기는 automatic film applicator (Kee-Pae Trading Co.)를 사용하였다.

2.1.2. 수분산성 아크릴 점착제(Water-borne acrylic PSA)

Base polymer로 에멀전 형태의 PR-60 (Hanwha Chemical Co. Ltd)을, tackifier는 Superester E-720과 Superester E-733-55 (Rosin ester dispersion, Arakawa Chemical Co. Ltd)를 습윤제로 Aerosol OT-75 (Cytec Co.)를 사용하였으며 습윤제는 0.9 wt.%를 첨가하였다. Base polymer와 tackifier의 특성은 Table 2에 나타내었다. Base polymer/tackifier는 90/10, 80/20, 70/30(wt.%)로 블렌드하였다. Base polymer와 tackifier가 섞인 수분산성 아크릴 점착제는 이형지에 코팅된 후, 100 °C에서 5분간 건조를 시켰다. 이형지에서 건조된 수분산성 아크릴 점착제는 코로나 처리가된 PET(50 μ m) 필름에 전사를 시켜 시편을 완성하였다. 코팅기는 Automatic Film Applicator (Kee-Pae Trading Co.)를 사용하였으며, 코팅바는 22번을 사용하였다.

Tabel 1. SIS-based Hotmelt PSA Composition

Composition	Trade name	Types	Tg (°C)	Mw	Mn	PDI	Manufacturer
Base polymer	Kraton D1107	Linear SIS	-61	129000	106000	1.21	Kraton Polymer
Tackifier	Sukorez SU100	Hydrogenated-dicyclopentadiene	56	200	105	1.91	KolonChemical Co.
	Quintone U 185	Modified C5	39	1580	478	3.3	Zeon Corp.

Table 2. Water-borne Acrylic PSA Composition

Composition	Trade name	Types	Tg (°C)	Mw	Mn	PDI	Manufacturer
Base polymer	PR-60	Acrylic polymer	-49	55300	8150	6.8	Hanwha Chemical Co.
Tackifier	E-720	Glycerol ester of disproportionated rosin	55.4	800	710	1.1	Arakawa Chemical Co.
	E-730-55	Pentaerythritol ester of disproportionated rosin	78.3	2780	1220	2.3	Arakawa Chemical Co.

2.2. 측 정

Probe tack tester의 장점은 지택(finger tack)을 모형화할 뿐 만 아니라, 접착 속도(pre-test speed), 압착하중(bonding force), 접착시간(dwell time), 분리속도(separation rate)를 임의로 설정할 수 있다는 것이다. 이런 점에서 probe tack tester는 실험적 요인이 택에 미치는 영향을 고찰하는데 편리하다. Probe tack tester는 크게 시편을 놓는 시험대, 한 쪽 끝이 평면인 스테인레스 프로브와 응력검출기(load cell)로 이루어져있다.

Probe tack tester에서 일반적으로 얻을 수 있는 그래프는 Figure 1과 같다. (a) 프로브가 점착제 표면으로 일정한 접착속도(pretest speed)로 다가간다. (b) 프로브는 점착제 표면에 닿으면 일정 힘(bonding force)으로 점착제 표면을 누른다. 여기까지의 과정을 점착과정(bonding process)라고 한다. (c) 프로브는 일정 속도(separation speed)로 점착제 표면에서 분리가 된다. 점착제와 피착체가 분리될 때 필요한 최대 힘을 택으로 정의한다.

본 실험에서 사용된 probe tack tester는 Texture Analyzer (Micro Stable Systems, TA-WT2i)이었다. 접착속도가 택에 미치는 영향을 알아보기 위해서 압착하중(100 gf), 접착시간(1초), 분리속도(0.5 mm/s)를 고정하고 접착속도를 0.1~10 mm/s로 변화시켜 택을 측정하였다. 또한 압착하중과 접착시간의 변화에 따른 택도 측정하였고, 각각의 자세한 실험 조건은 Table 3과 같다.

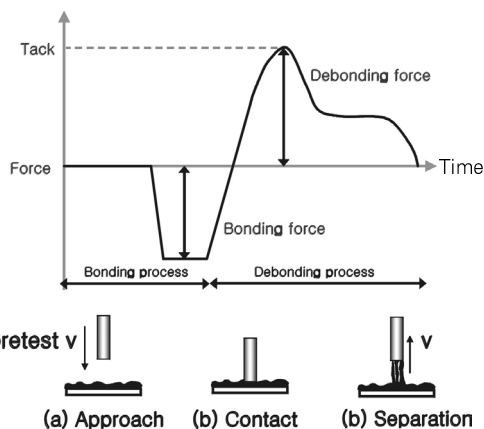


Figure 1. Schematic diagram of the force and displacement curves of a probe tack test.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접착속도(pretest speed)가 택에 미치는 영향

본 연구에서는 SIS계 핫멜트형 점착제와 수분산성 아크릴 점착제를 사용하여 여러가지 접착속도(0.1, 1, 2, 3, 5, 7, 10 mm/s)로 택을 측정하였다. 이 결과는 Figures 2, 3, 4, 5에 나타내었다. SIS계 핫멜트 점착제는 접착속도가 0.1~3 mm/s에서는 택이 일정하고, 3~10 mm/s에서는 접착속도가 증가함에 따라 택이 증가하는 경향을 보였다. 수분산성 아크릴 점착제의 경우 0.1~2 mm/s의 접착속도에서 택이 일정하지만 2~10 mm/s에서는 접착속도의 증가에 따라 택도 증가하는 경향을 보였다. 이와같이 택은 느린 접착속도에는 영향을 받지 않지만 빠른 접착속도

Table 3. Test setting for probe tack test

Factor	Pretest speed (mm/s)	Contact force (gf)	Dwell time (sec.)	Seperation rate (mm/s)
Pretest speed	0.1, 1, 2, 3, 5, 7, 10	100	1	0.5
Contact force	0.5	10, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500	1	0.5
Dwell time	0.5	100	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5	0.5

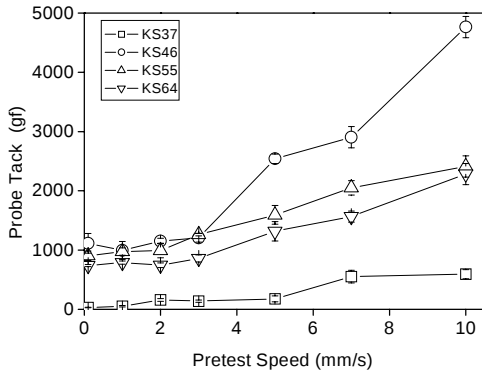


Figure 2. Probe tack of SIS-based hotmelt PSA (Kraton D-1107/SU100) as a function of pretest speed.

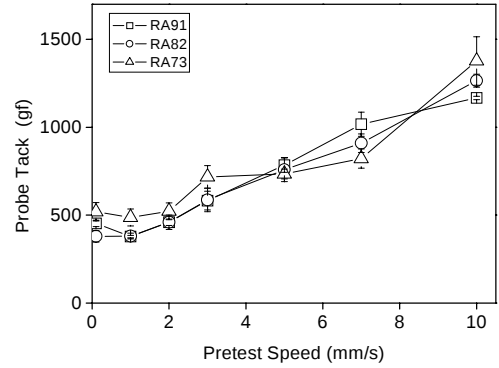


Figure 4. Probe tack of water-borne acrylic PSA (PR-60/Superester E-720) as a function of pretest speed.

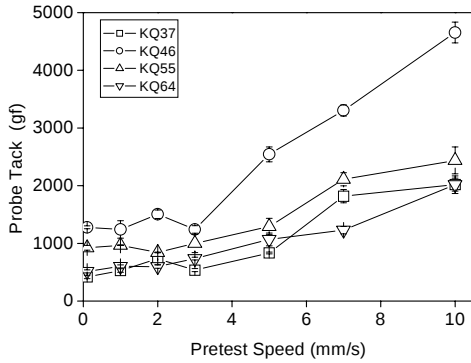


Figure 3. Probe tack of SIS-based hotmelt PSA (Kraton D-1107/Quintone U-185) as a function of pretest speed.

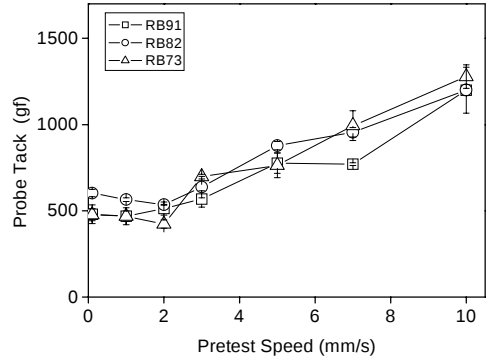


Figure 5. Probe tack of water-borne acrylic PSA (PR-60/Superester E-733-55) as a function of pretest speed.

에는 영향을 받음을 알 수 있었다.

접착속도가택에 두 형태로 영향을 미치는 것은 시간에 따른 힘의 변화 그래프를 살펴보면 이유를 추정해 볼 수 있다. 대표적으로 수분산성 아크릴 점착제 PR-60/Superester E-720의 비가 90/10(wt.%)인 점착제에 대해서 접착속도가 0.1, 1, 2, 3 mm/s인 경우를 Figure 6에 나타내었고, 0.1, 5, 7, 10 mm/s 경우는 Figure 7에 나타내었다. Figure 6에서 접착속도가 0.1, 1, 2 mm/s의 경우 초기 압착하중이 100 gf을 유지하였지만, 3 mm/s의 경우는 초기 압착하중을 1000 gf까지 증가시켰다. Figure 7에서 0.1 mm/s 접착속도를 기준으로 볼 때, 접착속도가 5 mm/s인 경우 초기 압착하중이 1000 gf 이상이며, 10 mm/s의 경우는 3000 gf 이상을 보인다. SIS계 핫멜트 점착제와 수분산성 아크릴 점착제

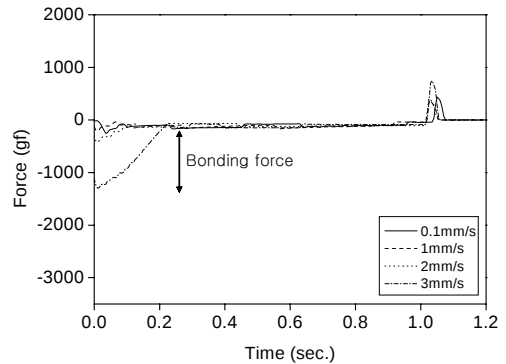


Figure 6. Force of various pretest speeds on water-borne acrylic PSA (PR-60/Superester E-720) at relatively low pretest speed.

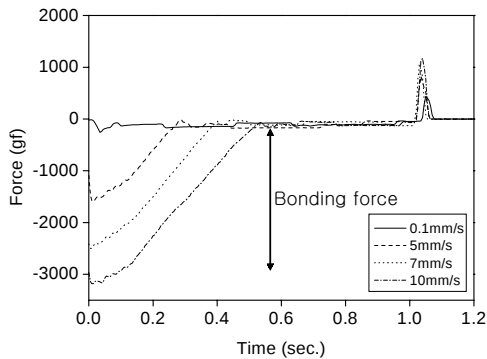


Figure 7. Force of various pretest speeds on water-borne acrylic emulsion(PR-60/Superester E-720) at relatively high pretest speed.

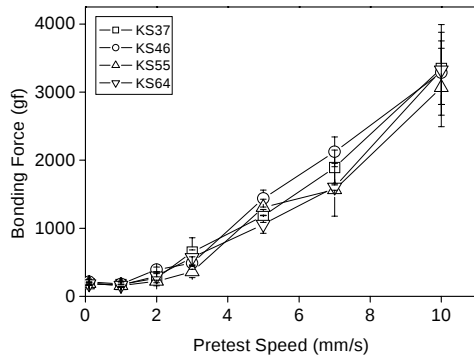


Figure 8. Bonding force of various pretest speeds on SIS-based hotmelt PSA(Kraton D-1107/SU100).

의 접착속도에 따른 초기 압착하중과의 관계는 Figures 8, 9에서 살펴볼 수 있다. Figures 8, 9은 접착속도가 초기 압착하중에 영향을 주기 시작하는 속도가 있다는 것을 보여주며, 이 속도보다 빠른 접착속도는 초기 압착하중을 증가함을 알 수 있었다.

초기 압착하중이 택에 얼마나 영향을 미치는지 알아보기 위해서 SIS계 핫멜트 점착제인 Kraton D-1107/Quintone U185(KS)이 3/7, 4/6, 5/5, 6/4(part)비율로 브랜드한 점착제에 대해서 초기 접착하중과 택을 Figure 10에 나타내었다. 또한 수분산성 아크릴 점착제인 PR-60/Superester E-720(RA)은 Figure 11에 나타내었다. SIS계 핫멜트 점착제의 경우도 수분산성 아크릴 점착제도 초기 압착하중이 증가함에 따라서 택이 커

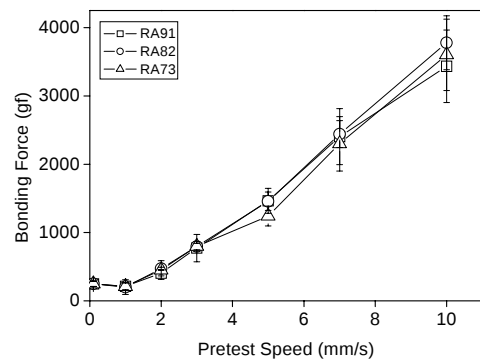


Figure 9. Bonding force of various pretest speeds on water-borne acrylic PSA(PR-60/Superester E-720).

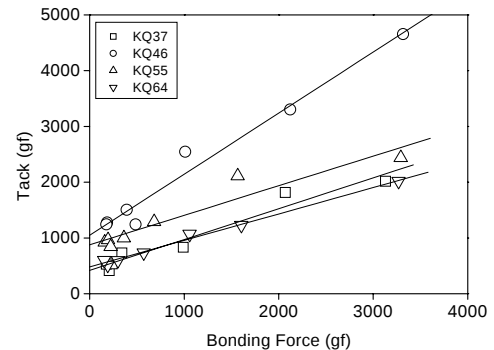


Figure 10. Relationship between Bonding force and tack on SIS-based hotmelt PSA (Kraton D-1107/Quintone U-185).

짐을 알 수 있다.

일반적으로 프로브 택의 측정에서 이상적인 압착하중 조건은 접착시간 동안 일정하게 유지하는 것이다. 하지만 실제 실험에서는 probe tack tester의 자체 진동과 접착속도에 따라 이상적인 압착하중 조건을 만족하지 못한다. 압착하중은 실험기기 자체 진동으로 인해서 실험자가 설정한 압착하중에 가까운 값을 오르내리게 된다. 하지만 이 오차는 비교적 무시할 수 있을 정도로 작은 값이다. 하지만 접착속도는 압착하중에 큰 영향을 미치기 때문에 접착속도에 따라 택이 다르게 측정될 가능성이 있다. 위의 실험 결과를 살펴볼 때 접착속도는 0.1~2 mm/s 사이에서 초기 압착하중에 영향을 끼치지 않기 때문에 택실험의 접착속도는 1 mm/s 내외에서 실험이 행해지는 것이 적당하다고 여겨진다.

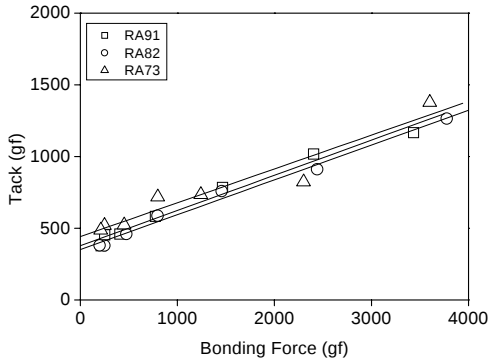


Figure 11. Relationship between Bonding force and tack on water-borne acrylic PSA (PR-60/Superester E-720).

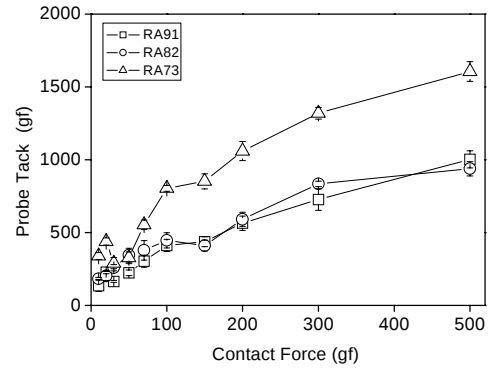


Figure 13. Tack of various contact forces on water-borne acrylic PSA (PR-60/Superester E-720).

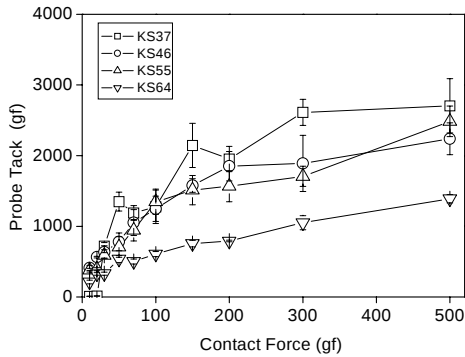


Figure 12. Tack of various contact forces on SIS-based hotmelt PSA (Kraton D-1107/SU100).

3.2. 압착하중, 접착시간과 택의 관계

Zosel은 압착하중, 접착시간을 달리하면서 택을 측정하였다. 압착하중과 접착시간이 증가함에 따라 택이 증가하다가 일정해지는 경향을 보여주었다.^[5] 압착하중과 접착시간이 증가함에 따라 택이 증가한다는 것은 반대로 낮은 압착하중과 짧은 접착시간에서는 프로브와 점착제 표면이 완벽히 접촉이 어렵다는 것을 추측해볼 수 있다.^[12] 프로브와 점착제 표면이 완벽히 접촉을 하지 않는 이유로 Zosel은 점착제의 흐름성의 부족을 지적하였고,^[5] Toyama는 젖음성의 부족을 지적하였다.^[6] Dahlquist와 Kraus는 점착제의 높은 탄성계수를 불완전한 접촉의 이유로 들었다.^[16,17] 이런 요인들을 Creton과 Leilbler는 이론적으로 모형화되었다.^[13]

SIS계 hotmelt형 점착제와 수분산성 아크릴 점착제를 사용하여 압착하중을 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500 gf로 다양하게 변화시키면서 택을 측정하였으며 결과는 Figures 12, 13에서 나타내었다. Figures 12, 13에서 택은 증가하다가 한계에 도달하면 일정해지는 경향을 보인다. 이와같은 압착하중과 택의 관계는 과거의 연구 결과와도 일치한다.^[5,12,14] 압착하중의 증가는 프로브와 점착제 표면사이의 접촉 면적을 증가시키고,^[10] 접착면적의 증가는 프로브 표면과 점착제 표면의 접촉면적이 증가시켜 택을 증가시킨다.^[11]

접착시간과 택의 관계를 알아보기 위해서 SIS계 hotmelt형 점착제와 수분산성 아크릴 점착제를 사용하여 접착시간이 0.1, 1, 2, 3, 5, 7, 10 초일 때 택을 측정하였다. 접착시간과 택의 관계는 Figures 14, 15에서 나타내었다. SIS계 핫멜트 점착제와 수분산성 아크릴 점착제에서 2초 이후로 일정한 택을 유지한다. 일반적인 점착제는 점탄성 물질에 속한다. 점착제는 주파수(frequency)가 빠르면 탄성계수(storage modulus)가 커지고, 주파수가 느리면 손실계수(loss modulus)가 상대적으로 커지는 주파수 의존성을 갖는다.^[15] 접착시간이 길어짐에 따라 점착제는 탄성계수는 증가되고 손실계수는 커지는 특성이 있다. 손실계수의 증가는 점착제의 젖음성과 흐름성을 증가시켜 접착면적을 증가시킨다.^[10,16-18] 일반적으로 택은 짧은 시간동안에 일어나는 현상이지만 그 기준이 명확하지 않다. Figures 14, 15에서 살펴보면 택의 실험시 접착시간은 2초 이상인 것이 2초 이하보다 안정된 데이터를 얻을

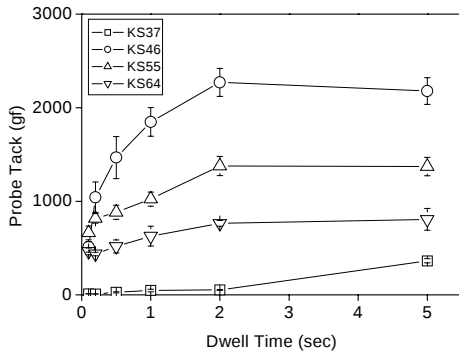


Figure 14. Tack of various dwell times on SIS-based hotmelt PSA(Kraton D-1107/SU100).

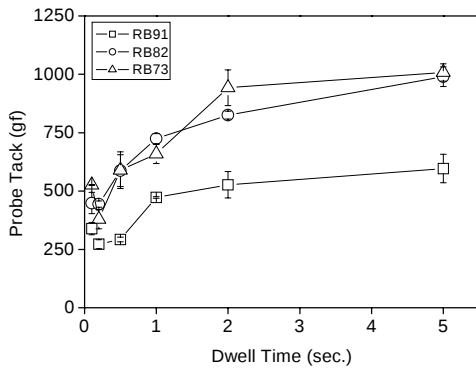


Figure 15. Tack of various dwell times on, water-borne acrylic PSA (PR-60/Super-ester E-733-55).

수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 접촉속도는 저속에서는 접촉하중에 영향을 주지 않지만 고속으로 가면서 접촉하중을 증가시켰다. 증가된 접촉하중으로 프로브와 점착제 표면의 접촉면적이 증가되고 tack도 증가하였다.
2. 압착하중과 접촉시간이 증가될수록 tack은 증가하다가 일정해지는 경향을 보였다. 압착하중의 증가는 접촉면적을 증가시키고, 접촉시간의 증가는 점착제가 흐를 수 있는 시간을 주기에 접촉면적이 증가되고 tack도 증가하였다. 최대 접촉면적에 도달하면 tack은 더 이상 증가

하지 않았다.

감사의 글

이 연구의 일부는 Brain Korea 21의 지원에 의해서 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 김현중, 접착 및 계면, 4(3), 52 (2003).
2. D. Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology and Application, 36, (2002).
3. 김현중, 김대준, 조길원, 접착 · 점착의 화학과 응용, 137 (2002).
4. A. Zosel, Adhesion, 3, 17 (1966).
5. A. Zosel, Coll. Polym. Sci., 263, 541 (1985).
6. M. Toyama, T. Ito, H. Moriguchi, J. Appl. Polym. Sci., 14, 2039 (1970).
7. E. G. Ewing and J. C. Erickson, TAPPI J., 6, 158 (1998).
8. Adhesives Age, 10, 24 (1977).
9. J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson, Proc R Soc London Ser A., 295, 300 (1996).
10. C. Y. Hui, Y. Y. Lin, J. M. Baney, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 38, 1485 (2000).
11. Ph. Tordjeman, E. Papon, and J. J. Villenave, J. Polym.Sci.Part B: Polym.Phys. 38, 1201 (2000).
12. A. Zosel, Adv. Pressure Sensitive Adhesives Technology-I 92 (1992).
13. C. Creton, L. Leibler, J Polym. Sci. Part B: Polym.Phys., 34, 545 (1996).
14. H.-J. Kim, Miscibility and Performance of Acrylic Pressure Sensitive Adhesive, Ph.D Thesis, The University of Tokyo (1995).
15. L. H. Sperling, Physical Polymer Science 3rd, 322 (2001).
16. G. Kraus, K. W. Rollmann, and R. A. Gray, J. Adhes., 1, 16 (1979).
17. C. A. Dahlquist, in Treatise on Adhesion and Adhes, 10, 221 (1979).
18. K. Kamagata, H. Kosaka, K. Hino, and M. Toyama, J. Appl. Polym. Sci., 15, 483 (1971).