

시아노 아크릴레이트 瞬間接着劑의 製造 (Manufacturing Cyanoacrylate Adhesives)

鄭 鎭 詰*

I. 序 言

最近에 와서 시아노아크릴레이트系 瞬間接着劑에 對한 國內 產業界의 關心이 高潮되고 있다. 그 理由는 아마도 1979年初에 일본으로 부터의 輸入이 禁止되어 輸入節次가 까다로워졌고, 또 이 接着劑가 비단 專門工業人 뿐만 아니라 自動車運轉士, 구두나 장난감 같은 작은 物體의 修理工들에게 까지 널리 알려지게 되자 販賣市場이 擴大一路에 있기 때문이라고 믿어진다. 뿐만 아니라 이 高分子製品은 極히 작은 容器로 苞裝되어 販賣되기 때문에 利益率이 매우 높은 데 反하여 投資費도 적고 또 生産費도 매우 낮아 製造技術만 開發한다면 工業化技術은 거의 문제될 것이 없다는 데에도 큰 原因이 있을 것으로 보인다.

1979年 末 現在의 國內市場은 確實하게는 알 수 없으나, 年間 國產이 三個 製造元에서 約 15톤, 輸入이 約 18톤, 合計 約 33톤에 이른 것으로 推算된다¹. 일본의 경우는 10個 메이커에서 1975年度 196톤, 1976年度 240톤, 1977年度 290톤, 1978年度 320톤, 1979年度 370톤이 生産되어 60%는 內需, 40%는 輸出된 것으로 믿어진다². 美國에는 約 20餘個의 製造元이 있고 1979年度 生産量은 約 130톤에 達하였다².

시아노아크릴레이트系 單位體는 1949年 美國의 Goodrich Chemical Co. 에서 시안화 비닐리덴 單位體 研究途中 最初로 合成되었고³, 1956년에 Eastman Kodak 社에서 最初로 Eastman 910 이라는 商品이 上市되었다. 國內에서는 三元化學이 1975년경부터 市販을 始作했던 것으로 알려

졌으나 곧 中斷되었고 1977년에 晟一化學이 “네오알파”라는 製品을 公表하였으며⁴, 大養化學이 “시아노 셋트”라는 商名의 製品을 公表하였다⁵.

시아노아크릴레이트系 單位體는 二重結合의 電子密度가 極히 낮기 때문에 매우 쉽게 陰이온 重合을 일으킨다.

이 性質을 利用하여 만든 瞬間接着劑는 被着材表面에 存在하는 微量의 물이나 鹽基性 物質에 依해 數秒內에 硬化된다. 따라서 表面의 極性이 크고 鹽基성을 띄는 物質에는 萬能의 接着力을 나타낸다. 그러므로 Teflon, 高密度 Polyethylene 및 Polypropylene 같이 極性이 極히 낮은 物質을 除外하고는 金屬, 유리, 플라스틱, 고무 等 廣範圍한 物質을 單時間內에 接着시킨다.

시아노아크릴레이트系 瞬間接着劑는 開發歷史가 意外로 오래되기³ 때문에 그동안 發表된 總說도 상당히 많고⁶⁻⁹, 工業的인 製造特許도 無數히 發表되었다. 그러나 學術的인 研究結果는 極히 微微한 편이며, 또한 大部分의 發表가 企業體人들에 依한 것들이기 때문에 瞬間接着劑 製造工程 全般에 對하여 包括적으로 取扱하고 또한 理論的인 側面에서 非判을 加하려고 試圖한 總說은 全無한 實情이다. 이에 筆者는 지금까지 發表된 文獻들과 合成經驗을 土臺로 하여 瞬間接着劑 製造過程에 있어서 惹起될 수 있는 問題點들을 製造工程別로 나누어 討議해보려고 한다.

II. 시아노아크릴레이트 單位體의 製造工程

시아노아크릴레이트 單位體는 포름알데히드와 시아노 醋酸 알킬의 反應에 依하여 얻어진다. 이 두 原料를 鹽基性 觸媒下에서 反應시키면 물이

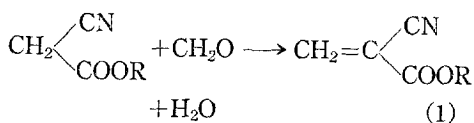
*韓國代學研究所 (Jin Chul Jung, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea)

생기면서 粘稠하나 깨지기 쉬운 重合體가 생긴다. 이 重合體를 高溫에서 熱分解시키면 粗單位體가 생기는데 接着劑로 利用하려면 高純度로 精製하지 않으면 안된다.

그러므로 시아노아크릴레이트 瞬間接着劑를 製造하는 過程에는 重合體 製造工程, 熱分解工程 및 精製工程의 세 가지로 나눌 수가 있다.

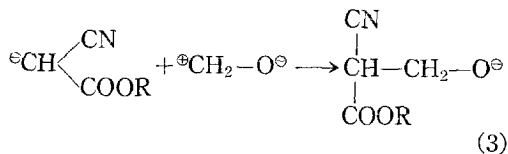
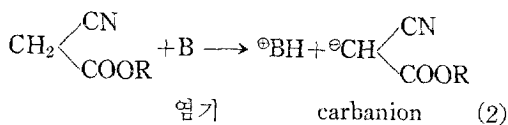
Ⅲ. 重合體 製造工程

시아노아크릴레이트系 單位體는 結果的으로 포름알데히드와 시아노 醋酸 알킬과의 縮合反應에 의하여 製造된다:



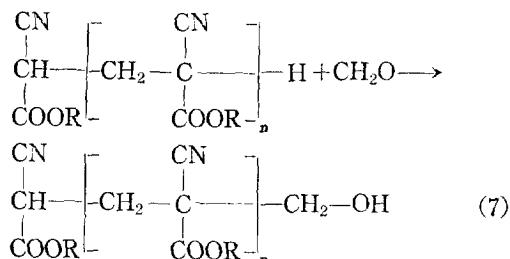
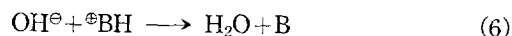
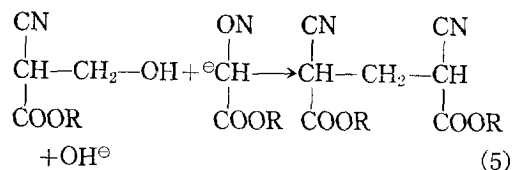
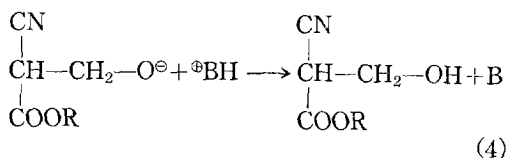
單只 反應에 의해 直接 單位體가 생기는 것이 아니고 重合體가 생기기 때문에 熱分解해야 할 必要가 있는 것이다.

위 反應式 (1)에서 鹽基性 觸媒가 使用되어야 하는 理由는 먼저 시아노醋酸 에스테르 分子에 있는 活性 methylene 基에서 proton 하나가 脫離되어 carbanion 이 形成되어야 되기 때문이다:



그러므로 反應(2)는 重合反應의 開始反應에 屬하며 鹽基性 觸媒로서는 水酸化 알칼리와 有機 아민類가 가장 많이 利用된다.

이 重合反應의 成長 및 終末段階는 다음 式에서 보는 바와 같은 縮合反應으로 밝혀졌다^{9,10}:



重合體가 重縮合反應機構에 依해서 形成되다는 事實은 重合工程을 技術的으로 制御하는데에 매우 重要한 意味를 가진다.

무엇보다도 먼저 중요한 것은 포름알데히드 等級의 選定이다. 포름알데히드는 一般的으로 37% 程度의 純度를 가진 水溶液形態와 80% 程度의 純度를 가진 固體 파라포름알데히드 形態가 工業製品으로 되어 있다. 물론 트리옥산도 使用可能하지만 이는 高價이다. 포름알데히드 水溶液을 쓸 경우에는^{3,12} 溶劑를 따로 選擇해야 할 필요없이 直接 反應시킬 수 있으나, 系內에 大量의 물이 包含되어 있으므로 重縮合反應을 抑制하게 되어 重合體의 分子量이 매우 낮게 되고 또 反應終結後에 大量의 물을 除去해야 하는 缺點이 있다. 그러므로 포름알데히드 水溶液은 이제 거의 使用되지 않는다.

重縮合反應에서 重要한 것으로서, 典型的인 폴리에스테르화 反應에서와 마찬가지로, 두 原料의 純度를 들 수가 있다. 分子量이 높은 重合體를 얻기 爲해서는 두 原料의 純度가 높아야 되며 原料投入時 물比를 1:1로 正確히 維持시켜야 하기 때문이다. 여기서 分子量이 높은 重合體가 바람직스럽다고 하는 것은 다음에 討議할 熱分解工程에서 그 理由를 자세하게 究明할 것이다. 大體로 시아노 醋酸 에스테르는 工業用的 경우 95% 程度의 純度를 가지고 있으며, 파라폼은 80% 程度의 純度이다. 따라서 重合反應을

通해서 可及 高分子量 重合體를 얻으려면 두 原料를 精製해서 純度を 높힐 필요가 있겠으나, 파라폼은 精製가 容易하지 않을 뿐더러 原料精製까지 하지 않더라도, 重合工程에서 原料投入 量比를 1:1로 維持시키고 또 溶媒를 適切히 選定함으로서 熱分解反應에 適合한 重合體를 얻을 수가 있다. 實際적인 면에서 볼 때, 重合體의 分子量이 너무 높으면 融點이 높아져서 熱分解時 均一한 熱傳達이 어렵기 때문에 單位體 收率은 오히려 떨어질 수가 있다. 原料投入比를 正確히 維持하기 爲해서는 두 原料의 純度を 正確히 측정해야 된다. 파라폼의 純度測定은 比較的 간단하나¹³, 시아노 醋酸에스텔의 純度는 窒素 定量⁸, 가스크로¹¹ 같은 方法에 依存하므로 生産 現場에서는 測定이 困難한 편이라고 하겠다.

原料投入費를 一定하게 維持해야 할 필요가 있는 것은, 式(7)에서도 알 수 있는 바와 같이, 重合體의 末端基를 調節하기 위함이다. 파라폼을 過量으로 投入하면 메틸물기가 많이 생기고 醋酸에스텔이 過量으로 投入되면 메틴기가 많이 생기는데, 이 末端基는 熱分解工程에서 매우 重要的 影響을 미치게 된다.

重合反應 溶劑로서는 一般的으로 메탄올이 많이 사용되나^{14~18}, 鹽素化炭化水素¹⁹, 무수초산²⁰, 또는 벤젠²¹을 이용하는 경우도 있다. 메탄올을 溶劑로 쓸 경우에는 물과 無限대로 희석되므로 生成水가 反應系外로 除去되지 않기 때문에 縮合反應은 一定한 平衡에 到達할 때까지만 繼續될 뿐이다. 따라서 生成 重合體의 分子量은 投入하는 鹽基性觸媒의 濃度에 크게 左右된다^{22, 23}. 한편 鹽素化炭化水素나 벤젠같은 溶劑를 쓰면 生成水가 反應系外로 除去되면서 反應이 進行되므로 脫水量을 調節하여 重合體의 分子量을 調整할 수가 있다. 또 알콜類를 反應溶劑로 使用하는 경우라도, 反應을 完結한 후에는 生成水와 알콜을 除去하기 爲하여 벤젠이나 톨루엔 또는 크실렌을 써야 되는데 이 때는 生成水만 除去하도록 注意하여야 한다.

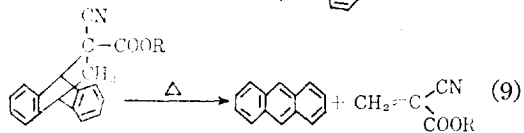
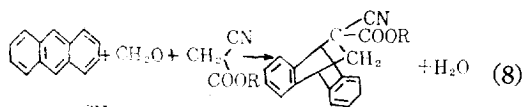
파라폼은 원래 溶解性이 나빠서 위에 言及한 溶劑類에 거의 녹지 않으므로 파라폼을 原料로 利用하게 되면 重合反應은 不均一反應이 된다.

그러므로 正確한 反應속도를 測定하기가 어렵다. 알콜을 쓴 경우에는 均一系 反應과 不均一系 反應에 對해 反應속도를 測定한 結果가 公表되어 있다¹¹. 그러나 벤젠이나 鹽素化炭化水素의 경우는 生成水가 反應系外로 除去되기 때문에 反應속도 測定은 더욱 어려워져서 지금까지 發表된 文獻이 없다.

알콜 溶劑의 경우 反應速度는 시아노 醋酸에스텔 濃度와 觸媒濃度에 따라 달라지며 醋酸에스텔 濃度에 對해서는 一次反應이다¹¹. 벤젠을 反應溶劑로 쓸 경우에 反應速度를 測定하려면 反應水 生成速度와 除去速度를 分離하여 測定해야되므로 反應속도를 測定한다고 하여도 不正確할 수 밖에 없으나, 反應속도는 工場化設計에 매우 重要的 基礎資料가 되는 것이다. 이 때는 勿論 벤젠의 還流速度와 密接한 關係를 가지게 된다. 一定한 벤젠還流速度에서 反應水가 生成되어 系外로 除去되는 量을 基準으로 反應속도를 測定하면, 벤젠溶劑에서의 不均一系 重縮合 反應速度는 시아노 醋酸에스텔 濃度에 對해 二次反應이다²⁴.

重合工程에서는 촉매로서 鹽基를 使用하는데, 이 鹽基性 物質이 解重合 工程에까지 混入되면 解重合에 依해 生成된 시아노아크릴레이트 單位體가 다시 重合하면서 解重合反應器內뿐만 아니라 증류콘덴서나 受器에서도 굳어질 念慮가 있다. 따라서 이 殘留觸媒를 除去해야할 필요가 있는데, 이 때는 重合體를 稀鹽酸으로 洗滌하는 方法이 있다¹⁷.

重合工程에서 얻어지는 重合體는 粘度가 높으나, 부쉬지기 쉬운 狀態로서 軟한 黃色을 띄는 것이 普通이다. 軟黃色을 띄는 理由는 重合體와 鹽基사이에 電荷移動錯體가 形成하기 때문인 것으로 믿어진다²⁴. 粘度가 높으면 解重合工程에서 鎔融시키기 困難하므로 液相重合體를 얻기 爲해서 시아노 醋酸 에스테르를 約 50%까지 過量으로 投與하는 方法도 있으며^{25, 26}, 안트라센과의 DielsAlder 反應을 利用하여, 다음 式에서 보는 바와 같은 付加物을 만들어 이를 解重合하는 方法도 있다²⁷:



式(8)은 Diels-Alder 反應이고 式(9)는 Reverse Diels-Alder 反應이다.

Ⅳ. 解重合 工程

시아노아크릴레이트 單位體의 重合性에 關해서는 仔細한 研究結果가 별로 없다. 아마도 單位體를 高純度로 精製하기가 어렵기 때문일 것이다. 지금까지 알려진 重合性에 關한 研究結果에 依하면, 시아노아크릴레이트 單位體는 陰이온重合^{28,29}, 라디칼重合^{30,31} 및 電荷移動重合³²이 매우 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있으나, 이러한 事實은 이 單位體의 構造만 보아도 쉽게 豫想할 수 있는 일이다.

解重合工程에서 시아노아크릴레이트 單位體의 重合反應性이 問題되는 것은, 解重合에 依하여 생긴 單位體가 이온觸媒나 라디칼 觸媒에 依하여 다시 重合되기 쉽기 때문에 이런 重合觸媒가 微量이나 解重合反應器內에 存在하게 되면 콘덴서 구멍이 막히게 돼서 심지어는 爆發이 일어날 수가 있기 때문이다.

그러므로 解重合反應器에 重合體를 投入하기 전에 重合體를 精製해야 한다. 除去가 要求되는 不純物으로서 是 水分과 鹽基性觸媒를 들 수가 있다. 이들을 除去하기 然해서는 無水磷酸같은 乾燥劑

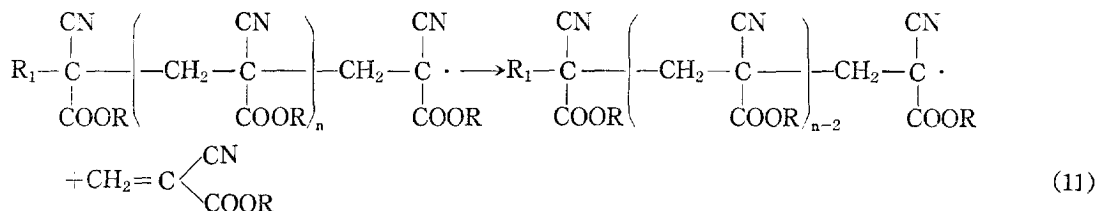
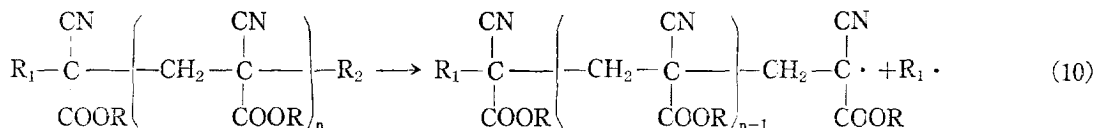
가 좋다. 無水磷酸은 水分과 反應하여 磷酸으로 되고, 이렇게 생긴 磷酸은 有機 또는 無機 鹽基를 中和시켜 陰이온 重合을 抑制하기 때문이다.

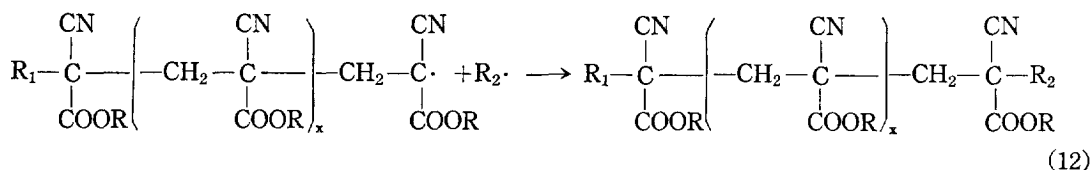
解重合은 普通 160~260°C의 高溫에서 眞空을 걸면서 實施한다. 그러므로 熱分解에 依해 일단 生成된 시아노아크릴레이트 單位體는 高眞空에 依해 氣化한다고 볼 수 있다. 氣化된 單位體分子가 陰이온 重合을 일으키지 못하도록 하기 爲해서는 外部에서 酸性 氣스를 導入해야 된다. 酸性 氣스로서는 普通 二酸化黃^{12~17}이 주로 많이 利用되나 CO₂¹⁸를 쓰는 경우도 있다.

熱分解 反應은 高溫에서 일어나므로 라디칼 生成을 피할수 없다. 解重合反應 自體가 라디칼 反應이기 때문이다. 따라서 라디칼 重合을 抑制 하려면 通常의 hydroquinone 같은 重合抑止劑를 添加하면 된다.

또한 重合體가 원래 매우 粘稠하기 때문에 特히 連續적으로 重合體를 反應槽에 注入하면서 解重合시키는 경우에는 均一한 熱傳達이 무엇보다도 重要하게 된다. 따라서 160~260°C의 高溫에서도 揮發性이 극히 적은 熱媒體를 쓰는 것이 필요하다. 이러한 熱媒體로서는 普通 tricresyl phosphate (TCP)가 利用되나, 重合體의 分子量이나, 熱分解溫度에 따라서 Dowtherm 이라던지 또는 프탈산에스테르 可塑劑等을 쓸 수도 있다.

이제 重合體의 熱分解反應機構에 對하여 考慮해 보기로 한다. 米澤等^{33,34}은 縮重合體를 一定한 溫度에서 熱分解하고 恒溫熱重量分析法로 kinetic 을 測定하였고 그 結果들로부터 다음과 같은 熱分解反應機構를 提示하였다 :





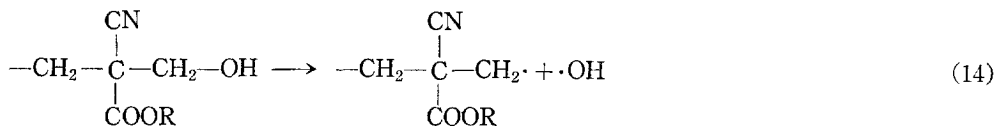
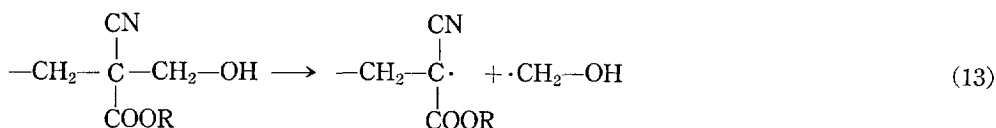
여기서 R_1 과 R_2 는 末端基이다. 또 反應 (10)은 開始反應이고 (11)은 成長反應, (12)는 終末反應이다.

위에 보인 熱分解反應機構는 典型的인 解重合 (即 重合의 逆順)의 反應機構인 것이다. 即 重合體鎖가 鎖端으로 부터 차례차례로 끊어지는 것이다. 最近 筆者^{22, 23}는 變溫熱重量分析法로 熱分解反應을 研究한 結果 重合體鎖는 鎖端에서만 끊어지는 것이 아니고 사슬중간에서도 鎖分裂이

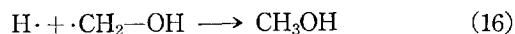
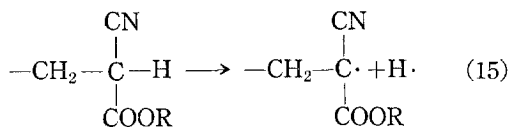
일어날 것이라는 推定에 이르렀다.

熱分解反應機構가 아직 確實히 究明되지는 않았으나 末端基의 力割이 重要하며 反應은 一次反應이고 全活性化 에너지는 約 30 kcal/mol 이라는 點은 밝혀졌다.

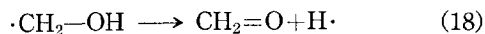
이렇게 볼 때 末端基로서 메틸롤基가 存在한다면 反應 (13)이나 (14)에 依해 메틸롤 라디칼이나 또는 히드록실 라디칼이 생기게 된다:



메틸롤 라디칼이나 히드록실 라디칼은 무게가 가볍기 때문에 高眞空下에서 쉽게 飛散할 수 있고 또 反應 (15)에 依해 생긴 수소 라디칼과 반응하면, 反應 (16) 및 (17)에서 보는 바와 같이 물이나 메탄올이 생기게 된다는 것을 쉽게 推論할 수가 있다:



뿐만 아니라 메틸롤 라디칼은 反應 (18)에서 보는 바와 같은 再分解에 依해 수소 라디칼을 생성시킬 수도 있을 것이다:



그러나 重合體의 構造를 보면 메틸롤 라디칼이

생길 確率은 히드록실 라디칼이 생길 確率보다는 적을 것이라는 것을 쉽게 推理할 수가 있다. 따라서 反應 (13), (16), (18)은 일어나기 어려울 것이며, 反應 (14), (15), (17)이 쉽게 일어날 것으로 보인다. 反應 (14)와 (15)는 熱分解反應의 開始反應에 屬함은 勿論이다.

反應 (17)에 依해 생긴 물은 高溫, 低壓인 熱分解反應條件下에서 쉽게 反應系外로 빠져나가 콘덴서에 附着할 것이 豫想되며, 여기서 凝縮되는 시아노아크릴레이트 單位體를 硬化시켜 콘덴서 구멍을 막을 수도 있게 된다. 이러한 現象을 防止하려면 解重合 反應槽內에 無水磷酸과 二酸化黃을 過量으로 投入하지 않으면 안된다. 또 하나의 方法으로서는 重縮合反應時에 시아노 醋酸 에스테르의 濃度를 포름알데히드의 濃度에 比해 當量比보다 若干 過量으로 投與하는 것이다. 지나친 過量은 重合體의 分子量을 낮추게 되므로 금해야 된다. 따라서 重縮合反應時의 原料投入

比는 適切한 計算에 依存하지 않으면 안되는 것이다.

解重合反應機構에서 알 수 있는 또하나의 事實은 重合體의 分子量이 크면 클수록 熱分解反應時 시아노아크릴레이트 單位體 收率이 높다는 點이다^{22, 23}. 이것은 高分子量 重合體는 末端基 含量이 낮기 때문에 위에서 論及한 副反應들을 無視하더라도 쉽게 알 수 있는 點이다. 그러나 分子量이 너무 높으면 均一한 熱傳達이 어려워서 오히려 炭化가 많이 일어나고 收率도 낮아진다.

解重合工程에 關한 特許文獻들은 매우 많이 發表되어 있으나 反應機 構造에 對한 것은 별로 없다. 一般的으로 배취식 反應槽가 많이 言及되어 있으나^{14~19}, 均一한 熱傳達을 爲하여 플라스틱 押出機를 利用한 連續式 反應機도 있다³⁵.

V. 單位體 精製工程

熱分解工程에서 얻어지는 粗單位體는 여러가지 不純物을 含有하고 있다. 그 중에는 過量の 二酸化黃, 시아노 醋酸 에스테르, 디시아노글루타레이트, 熱媒體로 使用된 tricresyl phosphate 등을 들 수 있다. 따라서 精製가 필요하다.

精製方法에는 通常使用되는 眞空蒸留方法和 氷結精製方法³⁶이 있다. 그러나 後者は 取扱이 어렵고 또한 시간이 많이 要求되기 때문에 보통은 眞空증류법이 많이 利用된다.

粗單位體에 포함된 不純物中에서 시아노아크릴레이트 接着劑完製品의 接着特性에 決定的인 影響을 미치는 것은 二酸化黃이다⁸. 이것이 完製品에 너무 過量으로 存在하면 硬化時間이 길어지고 또한 接着強度가 低下된다⁸. 그러나 너무 微量으로 포함되면 安定性 및 保管性이 나빠져서 一回使用後 內容物 全體가 硬化되어 使用不可能하게 되거나 또는 流通過程에서 硬化되어 버린다. 二酸化黃의 適正濃度範圍는 明確치 않다. 0.001~0.003% 範圍가 適合하다는 文獻¹⁶도 있는가 하면 0.001~0.05%가 바람직하다는 特許³⁷도 있다. 어쨌든 매우 적은 量의 SO₂가 含有되어 있을 필요가 있다.

SO₂ 濃度は 위와같은 適正範圍로 맞추기 爲해

서는 微量의 SO₂를 定量하는 方法이 있어야 된다. SO₂ 定量法에는 X-ray fluorescence 法³⁸과 酸化法³⁶이 알려져 있다. 酸化法은 시아노아크릴레이트 單位體內에 含有된 SO₂를 減壓하여 遊離시키고, 分離되어 나오는 SO₂를 過酸化水素에 吸收시킨 다음 過量の 過酸化水素를 요오드 法으로 逆定量하는 것이다. X-ray fluorescence 法은 機械裝置가 너무 高價이므로 生産現場에는 不適合하고, 過酸化水素에 依한 酸化法은 SO₂ 含量이 極微量인 경우에는 適用할 수 없는 短點이 있다. 따라서 微量의 SO₂를 간편하면서도 正確하게 定量할 수 있는 方法은 아직 開發되지 못한 實情이다.

不純物로 包含된 시아노 醋酸 에스테르는 SO₂ 보다는 接着力이나 固着時間에 덜 影響을 미친다⁸. 그러나 이것은 眞空蒸留에 依해 쉽게 分離되지 않는다²⁴. 其他의 不純物들은 증류에 依해 쉽게 分離해 낼 수 있고 또 接着力이나 固着時間에는 큰 影響을 미치지 않는 것 같다.

接着劑를 長期保存하게 되면 陰이온重合에 依해서만이 아니라, 라디칼 重合에 依해서도 硬化가 일어날 수 있다. 이것을 防止하기 爲해서 히드로퀴논을 投入하는데 SO₂와 마찬가지로 適正濃度나 定量法은 確實한 것이 없다.

接着劑의 安定性과 保管性을 向上시키고, 그러면서도 接着力이나 瞬間接着性을 低下시키지 않기 爲해 많은 研究가 進行되었고 特許文獻도 無數히 많다. 여기서는 參考로 몇가지만^{38~41}을 添付해 두려고 한다. 이와같이 特許文獻이 많으면서도 各社마다 完製品 物性이 조금씩 다른 것은 根本的으로 SO₂나 히드로퀴논의 極微量分析法이 完全하지 못한 때문인 것으로 믿어진다.

精製된 시아노아크릴레이트 單位體의 純度を 定量的으로 分析하는 方法도 아직까지는 確定되어 있지 못하나 알려진 方法으로서는 가스크로 法³⁶, 屈折率法³⁶, 氷點測定法³⁶등이 있다. 그러나 이런 方法들 亦是 純도가 상당히 낮은 경우에는 적용할 수 있지만, 98% 以上の 경우에는 誤差가 매우 심하다.

VI. 結 論

只今까지 시아노아크릴레이트 瞬間接着劑 製造技術을 重縮合工程, 熱分解工程 및 精製工程의 셋으로 나누어, 各 工程에서 採擇되는 一般의인 方法을 먼저 紹介하고 各工程에서 發生될 수 있는 問題點들을 指摘하였으며 이에 對한 對策을 理論에 결부시켜 解決할 수 있는 方途를 考慮해 보았다.

그러나 아직도 各工程에 對한 基礎研究가 모자라서 正確한 反應機構나 理論의인 說明이 不足한 狀態에 있으며 그렇기 때문에 接着劑製造에서 아직도 經驗의인 要素가 많이 作用한다고 말할 수 있을 것이다.

VII. 引用 文 獻

- 筆者 調査結果
- 大橋紘一, 高分子, **29**, 688 (1980)
- A. E. Ardis, U.S. Pat., 2,467,926 (1949)
- 서울經濟新聞, 1977年 10月 27日字
- 서울經濟新聞, 1980年 10月 17日字
- H.W. Coover, F.B. Joyner, N. H. Shearer, Jr., & T.H. Wicker, SPE Journal, May 1959, p. 413.
- 西英次郎, 接着, **7**, 939 (1963)
- 瞬間接着, 月刊 高分子加工 別冊 7, 高分子刊行會, 1970年
- 接着誌 調査部, 接着, **23**(12), 615(1979)
- 西英次郎, 接着, **7**, 939(1963)
- 米澤正次, 鈴木重成, 伊藤博夫, 伊藤健治, 有機合成化學, **25**, 311(1967)
- A.E. Ardis, U.S. Pat., 2,467,927 (1949)
- 日本工業規格, K9065-1961
- C.G. Jeremias, U.S. Pat., 2,769,677(1956)
- F.B. Joyner & N.H. Shearer, Jr., U.S. Pat., 2,756,251 (1956)
- F.B. Joyner, U.S. Pat., 2,784,215 (1957)
- 西英次郎, 日本特許公報 昭 38-14567(1963)
- 清水祥夫, 日本特許公報, 昭 46-38483(1971)
- 伊藤健治, 日本特許公報, 昭 46-18734(1971)
- C.H. McKeever, U.S. Pat., 2,912,454 (1959)
- F.B. Joyner & G.F. Hawkins, U.S. Pat., 2,721,858 (1955)
- 鄭鎮喆, 高分子 學會誌 投稿中
- 鄭鎮喆, 高分子學會誌, **4**(3), 235(1980)
- 鄭鎮喆, 未發表資料
- C.H. McKeever, U.S. Pat., 2,926,188 (1960)
- G.F. Hawkins & H.F. McCurry, U.S. Pat., 3,254,111 (1966)
- 木下芳郎, 日本特許公報, 昭 46-5135(1971)
- F. Leonard, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 259 (1966)
- 米澤正次, 鈴木重成, 伊藤博夫, 伊藤健治, 有機合成化學, **27**, 280 (1969)
- F. Canale, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 231 (1960)
- J.B. Kinsinger, et al., *ibid*, **9**, 429 (1965)
- M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, **35**, 132 (1959)
- 米澤正次等, 有機合成化學, **24**, 1041 (1966)
- 米澤正次等, *ibid*, **25**, 240 (1967)
- W. Imöhl & P. Börner, Ger. Offen., 2,027,502 (1970)
- 西英次郎, 竹中利雄, 日本接着協會誌, **3**(3), 145 (1967)
- N. H. Shearer & H.W. Coover, Jr., U.S. Pat., 2,748,050 (1956)
- H.W. Coover, Jr., & T.H. Wicker, Jr., U.S. Pat., 3,355,482 (1967)
- 杉山岩吉, 日本公開特許公報, 49-99729 (1974)
- H. W. Coover, Jr., & Z.N.H. Shearer, Jr., U.S. Pat., 2,794,788(1957)
- H.W. Coover, Jr., & Z.J.B. Dickey, U.S. Pat., 2,765,332 (1956)