エポキシ系接着剤のモード I 疲労き裂進展中における破壊形態の変化* (DCB 試験片界面端の応力特異性の影響)

平方寛之^{*1}, 藤井透^{*2}

Failure Transition in Fatigue Crack Propagation of Epoxy Adhesives under Mode I Loading (Effect of Stress Singularity at the Interfacial Edges of DCB Specimens on Failure Transition)

Hiroyuki HIRAKATA^{*3} and Toru FUJII

^{*3} Kyoto University Graduate School of Engineering,
Yoshidahonmati, Sakyo-ku Kyoto, Kyoto, 606-8501 Japan

Fatigue crack initiation and propagation behaviors in DCB specimens were investigated using a rubber modified epoxy as adhesive. Glass substrates were used to observe the failure transition (cohesive $\rightarrow$ interfacial) in fatigue crack growth. In order to know the effect of stress singularity at the interface edges on the failure transition, tapered and chamfered DCB specimens. (S55C substrates) having nominally zero/greatly reduced stress singularities were also used. The experimental results revealed that a cohesive fatigue crack in the adhesive layer once stopped with decreasing a strain energy release rate range. Simultaneously a new interfacial crack initiated and propagated near the arrested crack tip. Tapering and chamfering the edges of DCB adherends delayed the interfacial crack initiation. It was found that the interfacial crack initiation due to stress singularity at the interfacial edges was the major driving force for failure transition.

Key Words: Fatigue, Crack Initiation, Crack Propagation, Adhesive Joints, Epoxy Adhesives, DCB specimen, Cohesive Failure, Interfacial Failure, Stress Singularity

1. 緒言

接着剤層の疲労き裂は接着剤層中または接着剤と被着体の接着界面を進展する。き裂が接着剤層中を進展する(凝集き裂)ことによりもたらされる破壊は凝集破壊, き裂が界面を進展して破壊する(界面き裂)場合は界面破壊と呼ばれる。実際の接着継手/構造物の疲労破壊ではこれら2つのき裂進展モードが混在する場合が多い^{(1), (2)}。疲労き裂が接着剤層中を進展するか, 界面を進むかは種々の条件(界面の接着性, 接着剤のバルク特性, 周囲環境, 負荷状態等)によって影響される⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。

先に著者らは, 金属被着体を用いた Double Cantilever Beam (DCB) 試験片によるエポキシ系接着剤のモード I 荷重下での疲労き裂進展試験を行った^{(8), (9)}。

その結果, ひずみエネルギー解放率範囲 ΔG_I が高い場合は凝集破壊, 低い場合は界面破壊することが分かった。この時, ΔG_I が 70~130 J/m² 近傍において破壊形態が変化(界面 $\leftrightarrow$ 凝集)した, 疲労き裂進展試験中に発生する界面き裂は全て試験片両端の界面端から生じている。

異材継手の界面と自由縁の交点(界面端)では著しく応力が集中する。連続体力学の観点からはこの点で弾性応力が無限大となり, いわゆる応力特異性が生じる⁽¹⁰⁾。この応力特異性の生じる点が破壊の起点となり, 思わぬ強度低下を招くことがある。先の研究で用いた DCB 試験片にも試験片両端に界面端が存在し, き裂の発生, 成長に対する応力特異性の影響が避けられない。界面端の応力特異性を無くすことができれば, 界面き裂の発生が抑えられ疲労き裂進展抵抗が向上す

* 原稿受付 2000 年 4 月 24 日。

^{*1} 正員, 京都大学大学院(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。

^{*2} 正員, 同志社大学工学部(〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)。

E-mail: hirakata@kues.kyoto-u.ac.jp

る可能性がある。しかし、著者の知る限り界面端の応力特異性と疲労き裂進展中の破壊形態の変化の関係について詳しく調べた報告は無い。そこで本研究では、まず界面端からのき裂の発生、進展について詳細に観察するために、ガラス被着体を用いた疲労き裂進展試験を行う。また試験片形状を変えることにより界面端の応力特異性を減少／消失させた変則 DCB 試験片を用いて疲労き裂進展試験を行い、応力特異性が疲労き裂進展特性および疲労き裂進展中の破壊形態の変化に及ぼす影響を明らかにする。接着剤には構造用のエポキシ系接着剤を用いた。

2. 試験片および実験方法

2.1 き裂進展の観察 内部の様子を見ることのできない金属被着体を用いた試験片で、接着剤層のき裂進展形態がどのように変化するかを推測するには破断面の観察に頼る他ない。本研究ではガラスの被着体を用いて、き裂進展中の試験片の内部を光学的に観察した。接着剤には Shell Epikote 828 をベースとするゴム変性 (CNBR: 平均粒子径 70 nm, 体積含有率 8.0 vol%) エポキシ系接着剤 (主剤) を用いた。硬化剤はポリアミドアミン系硬化剤である。モードⅠ荷重下における疲労き裂進展挙動を観察するために DCB 試験片を用いた。試験片形状を図 1 に示す。ガラスにピン穴を開けるのは困難であるため、図に示すような鋼製のジグを取り付けた。ガラス被着体の破壊を防ぐため角は面取りしてある。

Fig. 1 Geometry of a double cantilever beam specimen (glass substrate).

予め室温で主剤と硬化剤を攪拌、混合した接着剤を、アセトンにより脱脂したガラス被着体の接着面に塗布し、実験室環境下、室温で接着し、3日間放置した。その後、80℃の電気オーブン中に2時間放置し、後

硬化させた。スペーサを用い、接着剤層厚さを 0.3 mm に制御した。面取りの部分で特異性が消失しないように、接着の際、面取り部分にはみ出した接着剤はカッターナイフで注意深く除去した。

DCB 試験片の一端に引張り—引張り繰り返し荷重を負荷した。疲労試験には電気油圧式サーボ試験機 (定格 ± 5.0 kN) を用いた。試験は繰り返し振幅一定 (変位制御) で行った。荷重波形は三角波で、繰り返し周波数を 2 Hz とした。変位比 R は 0.1 とした。

Fig. 2 Geometry of double cantilever beam specimens (S55C substrates).

2. 2 特異性を無くした試験片による疲労き裂進展試験

界面端の応力特異性の影響を調べるために図2に示す4種類の変則 DCB 試験片を用いて疲労き裂進展試験を行った。図2(a)は通常の DCB 試験片で、(b), (c)はそれぞれテーパ付与、面取りをすることにより界面端での応力特異性を大きく減少／消失させたもの（加工精度の問題もあり、概ね消失させたもの）である。実際の加工性を考えテーパ角、面取り角は一般的な面取り角 45° とした（テーパ付与、面取りによる特異性のオーダの変化については3.2節で検討する）。また形状を変えることにより、き裂進展挙動に及ぼす特異性減少／消失以外の影響が生じることも考えられる。比較のため、形状は図2(a)と同じで、(d)に示すような、試験片の両端部のみに重クロム酸処理（処理法は後述）を施し界面端での界面き裂の発生を抑制した試験片も使用した。

接着剤には2.1節と同様 CNBR 変性エポキシ系接着剤を用いた。被着体には機械構造用炭素鋼 S55C を用いた。被着体の接着面は平面研削盤で研削した後、#800 の耐水紙やすりで長手方向に均一に研磨した。その後、被着体は以下の2つの方法で表面処理した。

- (7) 水道水で洗浄後、アセトンで脱脂し、実験室環境下、室温（湿度 $65 \pm 10\%$ 、温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ ）にて乾燥させる。
- (i) 水道水で洗浄後、アセトンで脱脂する。続いて、試験片中央部 17 mm をテープで覆い、 $71 \sim 77^\circ\text{C}$ に加温された重クロム酸ソーダ／濃硫酸／純水混合液（20 部／50 部／150 部：重量比）に 10 分間浸漬後、テープを剥がし、水洗し、実験室環境下、室温にて乾燥させる。

(a) ～ (c) 試験片は (7) 法によって、(d) 試験片は (i) 法によって処理した。

接着剤の硬化条件および試験方法は2.1節と同様である。ひずみエネルギー解放率 G_I （以下、単にエネルギー解放率と記す）はコンプライアンス法により見積もった。顕微鏡付ビデオカメラと VTR により、適宜試験片側面からき裂長さを測定した。次式によりエネルギー解放率 G_I を求めた。

$$G_I = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad (1)$$

ここで、 C ：コンプライアンス、 a ：き裂長さ、 P は荷重、 B は試験片接着幅である。試験は実験室環境下、

室温で行った。

3. 結果および考察

3. 1 ガラス被着体による疲労き裂進展試験

図3は CNBR 変性接着剤／S55C 被着体を用いた通

Fig.3 Side view of the failure transition in fatigue crack propagation for DCB specimen(a) (CNBR modified epoxy adhesive / S55C substrate).

常の DCB 試験片（図2(a)）の疲労き裂進展形態が変化するときの様子を倍率 200 倍の CCD カメラによって撮影したものである。破壊形態が変化する場合、接着剤層中のき裂が方向を変えて界面に向かうのではなく、接着剤層中のき裂の停止に伴い、き裂先端近傍の界面に新たなき裂が発生、進展することがわかる。この界面き裂を生じさせる原動力は界面端の応力特異性のように思える。しかし、側面からの観察のみでは実際に試験片内部でどのようなになっているかを測り知ることはできない。そこでガラス被着体を用いて疲労き裂進展試験中の破壊形態の変化について詳細な観察を行った。図4に CNBR 変性接着剤／ガラス被着体の破壊形態が変化するときの写真とその様子を模式的に表した図を示す¹¹。き裂長さが短いとき（ ΔG_I が高いとき）、(i)では右端でわずかに界面破壊となっているのを除いてほぼ全面凝集破壊である。凝集き裂の先端付近では接着剤の白化が見られ、大きな塑性変形／微小損傷領域¹²を形成していることがわかる。き裂が進展するに

¹¹ き裂は DCB 試験片長手方向（き裂進展方向）に対して直角とならず少し傾いているが、これはガラス試験片の先端に接着した負荷ジグの取り付け精度が少し悪く、DCB 試験片の先端を必ずしも左右均等に引張れなかったためと思われる。

¹² 高分子材料のき裂先端の微小損傷としては、ボイドの発生、せん断降伏などが考えられる⁽¹¹⁾。しかし、ここではその詳細について問題とせず、これらの損傷が存在する領域のことを塑性変形／微小損傷領域と呼ぶ。

Fig.4 Photographs and schematic illustrations of fatigue crack growth behavior of the glass substrate DCB specimen.

つれ界面端（DCB 試験片の両側エッジ）から新たなき裂が発生，進展し始める (i) (ii). 図 3 の CCD カメラの写真はこのときの様子を表していると考えられる。エネルギー解放率の低下に伴い界面破壊の領域が増す。それに伴いき裂先端における凝集破壊の割合は減少する (iii). このとき凝集き裂よりも界面き裂の方がやや先行する。き裂が進展するにつれ界面破壊が支配的となる。界面き裂の先端においても接着剤の白化が見られるが，その領域は凝集き裂に比べて極めて小さい (iv). 界面き裂の先端では塑性変形／微小損傷領域が小さく，そのため大きなエネルギー吸収機構が働かない

と考えられる。き裂が界面を進展するとき，疲労き裂進展抵抗が小さいのはこのためであると考えられる。やがて完全に界面破壊へと破壊形態が変化する (v).

3. 2 界面端の応力特異性 ガラス被着体を用いた試験により，疲労き裂進展中に破壊形態が変化する際，界面端から新たなき裂が発生し試験片内部へと進展していくことが分かった。次にこの界面き裂発生に強く関与していると考えられる応力特異性について検討する。

等方性材料の弾性特性はヤング率 E （あるいはせん

断弾性係数 μ とポアソン比 ν で規定される。したがって2つの異なる材料が接合された界面を特性づける材料定数として、それぞれのヤング率 (E_1, E_2 あるいは μ_1, μ_2)、ポアソン比 (ν_1, ν_2) の4つがある。いま、DCB 試験片のエッジから入るき裂に焦点を当て、試験片長手方向に垂直な断面に注目する。2次元での等方性弾性体の異材接合を考えると、界面端の応力特異性に関して、次式で示す2つの Dunders のコンポジットパラメータで界面の適合性を特性づけることができる⁽¹⁰⁾。

$$\alpha = \frac{\mu_1(\chi_2 + 1) - \mu_2(\chi_1 + 1)}{\mu_1(\chi_2 + 1) + \mu_2(\chi_1 + 1)} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{\mu_1(\chi_2 - 1) - \mu_2(\chi_1 - 1)}{\mu_1(\chi_2 + 1) + \mu_2(\chi_1 + 1)} \quad (3)$$

ここで、

$$\mu_i = \frac{E_i}{2(1 + \nu_i)} \quad (i=1,2) \quad (4)$$

$$\chi_i = 3 - 4\nu_i \quad (\text{平面ひずみ場})$$

$$\chi_i = \frac{3 - \nu_i}{1 + \nu_i} \quad (\text{平面応力場})$$

本研究で用いた CNBR 変性エポキシ系接着剤と S55C 被着体の材料定数 (表1) を式(2), (3)に代入して α, β を計算した。結果を図5に示す。ただし、平面ひずみ場の条件で計算した。スマッシングで示した部分は、界面と自由境界が直交する界面端での応力特異性が消失する材料の組合せの領域を示し、この領域から離れるほど応力特異性が顕著になるといわれる。本研究で用いたエポキシ系接着剤と S55C の組合せはスマッシングの領域から大きく離れており、かなり悪い組合せ (応力特異性が顕著) であることがわかる。

Table 1 Material properties of epoxy adhesive and S55C substrate.

CNBR modified epoxy adhesive	
Young's modulus [GPa]	2.00
Poisson's ratio	0.411
S55C	
Young's modulus [GPa]	200
Poisson's ratio	0.31

図2(a) ~ (d)に示した4種類の試験片の形状変化による応力集中の度合 (言い換えれば特異応力場の強さ) を調べるために有限要素法 (FEM) 解析により試

Fig.5 Dunders parameter for the epoxy adhesive / S55C substrate system.

Fig.6 Maximum stress distributions along the interface line obtained by FEM analysis.

験片断面の界面に沿ったラインの接着剤側の最大主応力分布を求めた。FEM 解析には4角形4節点アイソパラメトリック平面ひずみ要素を用いた。対称性を考慮して右上 1/4 のみを解析対象として試験片最上層の節点に Y 方向に $1 \mu\text{m}$ の強制変位を与えた。得られた最大主応力分布を図6に示す。試験片(a), (d)では界面端に近づくにつれ最大主応力がやや減少する。しかし界面端では応力が極端に大きな値となり発散する特

異応力場となっていることが確認できる。図5に示した Dunders のコンポジットパラメータの結果と対応している。試験片(b)では 45° のテーパを付けたことにより特異性指数 λ は試験片(a)の $1/2$ 程度であるが、界面端での応力集中は大きく減少し、界面端に近づくにつれて最大主応力は徐々に低下して界面端でも顕著な応力の集中は認められない¹³。一方、試験片(c)では界面と自由境界が 45° で交わる界面端では応力の発散は見られず特異性は存在しない。しかし、被着体に角度がついている $X=10.5\text{ mm}$ において試験片内部に応力集中が生じ、応力は特異となっている。

Fig.7 Relation between fatigue crack growth rate and energy release rate range for CNBR modified adhesives.

3. 3 き裂進展経路に及ぼす界面応力特異性の影響

(a) ~ (d) 4 種類の変則 DCB 試験片の疲労き裂進展特性 ($da/dN - \Delta G_I$ 関係) を図7に示す。横軸はエ

¹³ 一般に界面端の特異性の有無を決定するには Bogy の特性方程式⁽¹²⁾を用い、特異性のオーダー λ を求める方法が用いられる⁽¹⁰⁾。本研究で用いたエポキシ系接着剤/S55C の系では、試験片 (a), (d) : $\lambda = 0.34$, (b) : $\lambda = 0.16$, (c) : $\lambda < 0$, となる。したがって試験片 (b) では (a), (d) に比べてオーダーは減少しているものの厳密には特異性が存在する。一方、(c) の界面端では特異性が完全に消失している。しかしこの場合、界面より内側に入った面取り終りの部分で応力の特異性が生じる。そのため、図6ではこの地点で応力の急激な増加が認められる。図6より、試験片(b)の界面端での応力場と試験片(c)の面取り内部コーナ部でのそれを比べると、同じ負荷条件では試験片(c)の応力集中の度合、言い換えれば特異応力場の強さははるかに大きい。

Fig.8 Photographs of failure surfaces for the tested specimens.

エネルギー解放率範囲 $\Delta G_I (= \Delta G_{I,max} - \Delta G_{I,min})$ である。テーパ付与、面取りすることにより見かけ上疲労き裂進展特性が向上することがわかる。繰り返し変位振幅一定の試験において、テーパ、面取りを導入した試験片(b), (c)では、先の著者の研究⁽¹³⁾において酸処理を行ったときに見られたのと同様なき裂進展の一時的な停滞が見られた¹⁴。特にテーパを付けた試験片(b)において停滞が著しい。試験片(a)では、き裂進展の停滞は見られない。一方、試験片(d)でもき裂の停滞は見られないが、後述のように凝集破壊でき裂の進展は止まり threshold を与えている。このことから、試験片(d)ではむしろき裂の二次進展がなかったと理解すべきである。その結果 ΔG_I の大きい領域を除き、(a)に比べて疲労き裂進展抵抗が大幅に向上していると考えられる。

破断面の目視観察(図8)より試験片(a), (b), (c)ではエネルギー解放率範囲の低下につれて破壊形態に変化が見られた。試験片(b), (c)では凝集き裂が一旦停滞 ($\Delta G_I \approx 140\sim 150 \text{ J/m}^2$) した後、新たな界面き裂が発生、進展する。このことは次のように説明できる。テーパ、面取りを導入することにより界面端の応力特異性が減少/消失し、界面き裂の発生が抑えられる。繰り返し振幅一定の疲労試験ではき裂の成長とともに ΔG_I (および $\Delta G_{I,max}$) が減少する。その結果、凝集き裂は threshold に近づく。しかし、き裂進展速度の低下に伴い、界面端の応力特異性は小さいものの、凝集き裂先端近傍の界面に大気中の水分の影響⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾でき裂が発生する。一旦界面き裂が発生すると、試験片(a)の場合と同様に界面き裂は試験片中央部に向かってどんどん進展し、やがて界面破壊が支配的となる。しかし、試験片(b)では一旦界面破壊が始まってもテーパを付けた界面端近傍の領域では界面に接着剤が残存し部分的に凝集破壊の領域が存在する(図8参照)。試験片(c)では界面にき裂が生じると特異性が現れる。また面取り終り部分でも応力が特異となっている。混合(凝集&界面)破壊～界面破壊の領域において試験片(c)に比べて試験片(b)の疲労き裂進展抵抗がやや高いのはこのためであると考えられる。

一方、試験片(d)では全面凝集破壊を呈し破壊形態の変化は見られなかった。しかし、threshold は $\Delta G_{I,th} \approx$

82 J/m^2 であり、試験片(b), (c)の凝集き裂が一旦停滞(試験片(d)では停止)する領域 ($\Delta G_I \approx 140\sim 150 \text{ J/m}^2$) に比べてかなり低い値となっている。同じ凝集破壊なのにき裂進展が停滞(あるいは停止)する ΔG_I が異なるのは、試験片形状を変えたことによる影響であると考えられる。そこで、FEM 解析により求めたそれぞれの試験片に対する接着剤層のセンターライン上の最大主応力分布を図9に示す。FEM 解析のモデル、条件等は界面き裂のとき(図6)と同様である。自由縁に近づくにつれて、いずれの試験片も最大主応

Fig.9 Maximum stress distributions along the center line of the adhesive layer obtained by FEM analysis.

力は0に向かう。しかし、試験片(d)のときは自由縁ぎりぎりまで試験片中心部と同程度の応力レベルであるのに対して、試験片(b)では $X=5 \text{ mm}$ を越えたあたりから最大主応力が下がりはじめ、テーパ部の接着剤層には大きな応力がかからない。そのためテーパ部近傍の凝集き裂が進展するには大きな負荷が必要となり見かけ上接着剤の疲労き裂進展抵抗が向上したと考えられる。一方、試験片(c)でも面取り部の接着剤層には大きな応力がかからないため、試験片(b)の場合と同様な理由で試験片(d)に比べて高い ΔG_I においてき裂が停滞する。しかし被着体に角度がついている $X=10.5 \text{ mm}$ において界面に応力集中(図6)が生じるため、試験片(b)よりも早い段階で面取り部に界面き裂が発生する。そのため、き裂進展の停滞は試験片(b)に比べて小さくなっている。

結局、特異性を減少/消失させても界面破壊の発生

¹⁴ 試験片(b)と試験片(c)において、き裂停滞後のデータが途中で切れたようになっており threshold が確認できない。これは、本研究では疲労き裂進展中の破壊形態の変化(凝集き裂の停滞と界面き裂の発生)に焦点を当てているため、完全な threshold が確認できるまで長期間にわたる試験を行っていないためである。

を防ぐことはできなかった。しかし、テーパを付けた試験片では凝集き裂が大きく停滞し界面破壊の開始が遅れたように、界面端の応力特異性が界面き裂発生大きな原動力となっていることは裏付けられた。また、両端に重クロム酸処理を行った試験片では、界面の接着性が低い試験片中央部においても界面破壊が見られなかったことから、界面端の応力特異性や水分の浸入などから生じる界面予き裂（欠陥）がない限り界面き裂は発生しない、つまり界面端での接着が十分ならば破壊形態の変化は起こらないと考えられる。

4. 結論

ガラス被着体および S55C 被着体による変則 DCB 試験片を用いてエポキシ系接着剤のモードⅠ荷重下における疲労き裂進展試験を行い、界面端の応力特異性が疲労き裂進展特性およびき裂進展経路に及ぼす影響について検討した。その結果以下のことがわかった。

- (1) 破壊形態が変化する際、接着剤層中のき裂が方向を変えて界面に向かうのではなく、接着剤層中のき裂が停滞すると同時に、界面端から新たなき裂が発生し進展する。
- (2) 凝集き裂の先端には、界面き裂先端よりも大きな白化が見られる。
- (3) DCB 試験片の両端にテーパを付与、または面取りすることにより、疲労き裂の進展を一旦停滞させる（界面端からのき裂発生を遅らせる）ことができた。しかし、やがて界面き裂が発生、進展し破壊形態の変化を抑えることはできなかった。
- (4) 両端に重クロム酸処理を行った試験片では、界面の接着性が低い試験片中央部においても界面破壊が見られず、全面凝集破壊を呈した。

本研究は、平成 11 年度文部省科学研究費補助金（基礎研究(C)(2)一般(No.11650105)）および平成 10 年度同志社大学学術研究奨励金の補助を受けて行った。このことを記し、謝意を表す。

参考文献

- (1) 中村吉伸, 今中誠, 日本接着学会誌, **34**, 282 (1998) .
- (2) 竹本喜一, 三刀基郷, 接着の科学, 講談社, 20 (1997) .
- (3) R. P. Digby, D. E. Packham, International Journal of Adhesion and Adhesive, **15**, 61 (1995) .
- (4) J. Comyu, C. L. Groves, R. W. Saville, International Journal of Adhesion and Adhesive, **14**, 15 (1994) .
- (5) H. R. Daghyani, L. Ye, Y. W. Mai, Journal of Materials Science, **31**, 2523 (1996) .
- (6) C. Blanchard, A. Chateauminois, L. Vincent, International Journal of Adhesion and Adhesive, **16**, 289 (1996) .
- (7) M. D. Rakestraw, M. W. Taylor, D. A. Dillard, Journal of Adhesion, **55**, 123 (1995) .
- (8) 内藤公喜, 藤井透, 日本機械学会論文集, **A-63**, 612 (1997) .
- (9) K. Naito, H. Hirakata, T. Fujii, Composite Interfaces, **5**, 345 (1998) .
- (10) 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 21 (1993) 培風館.
- (11) 成澤郁夫, プラスチックの破壊靱性, 67 (1994) シグマ出版.
- (12) D. B. Bogy, Journal of Applied Mechanics, **38**, 377 (1971) .
- (13) 平方寛之, 藤井透, 日本機械学会論文集, 投稿中 (投稿原稿番号: No. 00-0369) .
- (14) 宮入裕夫, 接着応用技術, 68 (1991) 日経技術図書.
- (15) C. Comyu, C. L. Groves, R. W. Saville, International Journal of Adhesion and Adhesive, **14**, 15 (1994) .
- (16) J. K. Jethwa, A. J. Kinloch, Journal of Adhesion, **61**, 71 (1997) .