

에폭시 접착제의 경화거동 및 접합강도에 미치는 경화촉매제의 영향

김민수* · 김해연* · 유세훈* · 김종훈* · 김준기*[†]

*한국생산기술연구원 용접접합기술센터/마이크로조이닝센터

Effect of Curing Agent on the Curing Behavior and Joint Strength of Epoxy Adhesive

Min-Su Kim*, Hae-Yeon Kim*, Se-Hoon Yoo*, Jong-Hoon Kim* and Jun-Ki Kim*[†]

*Advanced Welding & Joining Technology Center/Micro-Joining Center, KITECH, Incheon 406-840, Korea

[†]Corresponding author : jkim@kitech.re.kr

(Received April 1, 2011 ; Revised July 8, 2011 ; Accepted August 18, 2011)

Abstract

Adhesive bonding is one of the most promising joining methods which may substitute for conventional metallurgical joining processes, such as welding, brazing and soldering. Curing behavior and mechanical properties of adhesive joint are largely dependent on the curing agent including hardener and catalyst. In this study, effects of curing system on the curing behavior and single-lap shear strength of epoxy adhesive joint are investigated. Dihydrazide, anhydride and dicyandiamide(DICY) were chosen as hardener and imidazole and triphenylphosphine(TPP) were chosen as catalyst. In curing behavior, TPP showed the delay of the curing rate for DICY and ADH at 160°C, compared to imidazole catalyst due to the high curing onset/peak temperature. DICY seemed to be most beneficial in the joint strength for both steel and Al adherends, although the type of adherends affected the shear strength of epoxy adhesive joint.

Key Words : Epoxy adhesive, Curing agent, Curing behavior, Joint strength

1. 서 론

용접접합기술에 있어서 접착공법(adhesive bonding process)은 용접(welding)이나 기계적 체결(mechanical fastening)에 비해 접합면 전체에 응력이 균일하게 분포하여 접합 및 피로강도가 우수하며, 철 및 비철금속, 고분자, 세라믹 등 다양한 재료에 적용이 가능하다. 또한 접합부 형상의 제약이 적으며 공정자동화가 용이하다는 장점이 있다¹⁾.

구조용 접착제로 널리 사용되는 에폭시의 경우 경화제 및 첨가제를 조절하여 접합공정 및 접합부성능 요구 사양에 적합하도록 포물레이션(formulation) 설계가 용이하다²⁻³⁾. 이러한 장점들로 인하여 접착공정은 금속학적 접합방법인 용접, 브레이징, 솔더링 등의 대체공법으로 관심이 증대되고 있다.

최근 고유가 및 환경규제로 인한 에너지소비 및 탄소

배출량 절감에 대한 요구가 급격히 높아지고 있으며, 이에 따라 자동차 산업에서 연비향상의 필요성이 높아지고 있다. 자동차의 연비 향상을 위한 방법으로는 엔진효율 향상, 동력전달 시스템 최적화, 차체경량화 등이 있다^{4,5)}.

차체의 경량화와 함께 강성 및 내구성을 확보하기 위해 고장력강, 알루미늄, 마그네슘, 섬유강화 복합재료 등의 다양한 재료를 적용하는 연구가 진행되고 있다⁵⁻⁷⁾. 이러한 다양한 재료의 사용에 따라 기존 용접방법으로 접합이 곤란해짐에 따라 이종재료 간 접합이 용이한 접착제의 활용도가 높아지고 있다^{8,9)}.

에폭시 접착제의 접착강도는 접착제 원료성분 및 함량, 접합부 형상, 경화공정 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 에폭시 레진, 경화제 및 촉매제로 구성되는 경화시스템은 접착제의 경화 전 물성, 경화거동, 경화 후 물성에 결정적인 영향을 미치는 중요 인자이다^{10,11)}.

자동차 차체 조립공정을 위한 에폭시 접착제 포물레이션에 있어서 기본적으로 가사시간(pot life)을 확보할 수 있는 잠재성 경화제로는 다이하이드라지드(dihydradrazide), 산무수물(anhydride), 다이시아나디아미드(dicyandiamide) 등이 있다. 본 연구에서는 이러한 잠재성 경화제와 에폭시 경화반응을 촉진하는 촉매제인 이미다졸(imidazole) 및 트리페닐포스파인(triphenylphosphine)과의 조합이 접착제의 경화거동과 고장력강 및 알루미늄 판재에 대한 접합강도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 접착제 포물레이션 및 시험편

에폭시 레진은 DGEBA와 DGEBF를 혼합하여 사용하였으며, 에폭시 당량(equivalent epoxy weight, EEW)은 각각 187, 170g/eq이었다. 에폭시 레진을 비롯한 경화제 및 촉매제의 주요 특성을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 제조된 접착제 포물레이션을 Table 2에 나타내었다. ADH와 MHHPA의 경화제 첨가량은 에폭

시 반응기와 활성수소당량을 각각 1:1과 1:0.8로 하였으며, DICY는 시아노기(-CN)도 경화반응에 참여하는 것을 고려하여 10phr을 첨가하였다¹²⁾.

원료성분의 혼합 및 기포제거는 진공 공자전 믹서를 이용하여 수행하였다. 혼합이 완료된 접착제는 실험에 사용되기 전까지 경화반응이 일어나지 않도록 -40°C 냉동고에 보관하였다.

피착재(adherend)로 440MPa급 일반 냉연강판(SPRC440)과 알루미늄 5052 합금(Al5052) 판재를 사용하였으며, 각각의 기계적 특성을 Table 3에 나타내었다. 피착재의 표면산화층 제거를 위해 강판 및 알루미늄을 각각 연마지 #400, #800을 이용하여 길이방향으로 고르게 연마하였고, 아세톤에 침지하여 10min 간 초음파세척을 하였다. 접합부를 형성하기 전 대기 중 노출로 인한 피착재 표면의 산화 및 오염 등의 문제를 최소화하기 위하여, 표면처리 후 30분 이내에 접합부를 형성하도록 하였다.

2.2 경화거동 및 접합강도

에폭시 접착제의 경화거동은 시차주사열량계(Q20, TA

Table 1 Chemical properties of epoxy adhesive ingredients.

| Ingredient | Chemical name | Abbreviation | Molar mass (g/mol) | Chemical structure | Form |
|------------|--|--------------|--------------------|--------------------|--------|
| Resin | Diglycidyl ether of bisphenol A | DGEBA | 374 | | liquid |
| | Diglycidyl ether of bisphenol F | DGEBF | 340 | | liquid |
| Hardener | Adipic dihydrazide | ADH | 174 | | solid |
| | Hexahydro-4-methylphthalic anhydride | MHHPA | 168 | | liquid |
| | Dicyandiamide | DICY | 84 | | solid |
| Catalyst | 2,4-diamino-6[2'-methylimidazolyl-(1')]-ethyl-s-triazine | 2MZ-A | 219 | | solid |
| | Triphenylphosphine | TPP | 262 | | solid |

Table 2 Adhesive formulations (phr)

| Sample name | Resin | | Hardener | | | Catalyst | |
|-------------|-------|-------|----------|-------|------|----------|-----|
| | DGEBA | DGEBF | ADH | MHHPA | DICY | 2MZ-A | TPP |
| AZ | 50 | 50 | 23 | - | - | 6.2 | - |
| MZ | 50 | 50 | - | 80 | - | 9 | - |
| DZ | 50 | 50 | - | - | 10 | 5.5 | - |
| AT | 50 | 50 | 23 | - | - | - | 2.5 |
| MT | 50 | 50 | - | 80 | - | - | 3.6 |
| DT | 50 | 50 | - | - | 10 | - | 2.2 |

Table 3 Mechanical properties of adherends, SPRC 440 and Al 5052

| | Tensile strength (MPa) | Yield strength (MPa) | Elastic modulus (GPa) |
|----------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| SPRC 440 | 438 | 313 | 205 |
| Al 5052 | 254 | 202 | 76 |

Instruments)를 사용하여 분석하였다. 동적 DSC (dynamic DSC)와 등온 DSC(isothermal DSC) 방법을 통해 온도에 따른 발열량 및 시간에 따른 발열량을 측정하였으며, 질소 분위기에서 수행하였다.

동적 DSC는 온도범위 25~250°C에 대해, 승온속도 10°C/min로 측정하여, 경화시작 온도 및 경화피크 온도와 발열량을 조사하였다. 등온 DSC는 160°C에서 30min간 수행하여, 시간에 따른 발열량을 측정하였으며, 이로부터 누적 발열량을 동적 DSC에서 측정된 발열량으로 나누어 시간에 따른 경화도를 구하였다.

단일겹치기 전단강도 시험(single-lap shear test)을 통해 접합부 강도를 알아보았다. 시편규격 및 시험조건은 ASTM D-1002를 따랐으며, 접합부 형상은 Fig. 1에 나타내었다. 접합부에 접착제를 고르게 도포한 후, 균일한 크기를 가지는 0.2mm 글래스 비드(glass bead)를 사용하여 접착제 층 두께를 일정하게 유지하였다. 접합부 고정을 위해 클립을 사용하였고 160°C에서 20min간 경화시켰다.

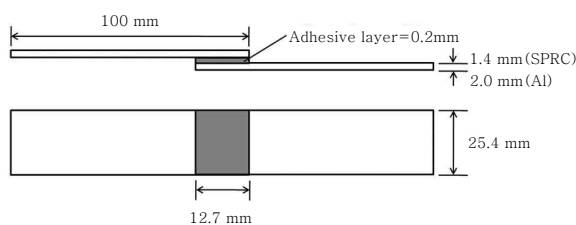


Fig. 1 Dimension of single-lap joint test coupon of SPRC440 and Al 5052

전단강도 시험은 만능인장시험기(AG-X, Shimadzu)를 사용하였으며, 크로스헤드 속도 1.3mm/min으로 시험하였다. 전단강도 결과 값의 신뢰성을 위해 각 포물레이선에 대해 총 5회 시험하여 평균값을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 경화거동

각 접착제 포물레이선의 온도에 따른 반응특성을 조사하였고, 측정된 동적 및 등온 DSC 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 경화시작온도(t_{onset}) 및 피크 온도(t_{peak}), 경화 시 발열량(ΔH), 경화도 90%에 도달하는 시간($t_{90\%Doc}$)을 Table 4에 나타내었다.

경화제 별 경화시작 온도는 MHHPA < DICY < ADH의 순으로 나타났다. 액상인 MHHPA와 달리 ADH, DICY는 상온에서 에폭시 수지에 용해되지 않아 화학반응이 발생하지 않고, 일정온도 이상에서 에폭시 수지 내에 용해되어 경화가 시작된다¹⁰⁾. DICY의 에폭시 용해 온도는 140~150°C로 알려져 있으며, ADH의 경우는 Table 4에 나타난 바와 같이 DICY보다 높은 온도에서 에폭시 내에 용해되는 것으로 생각된다, 이와 같이 에폭시 수지에 대한 용해가 온도 의존적으로 발생하는 고상 경화제 사용 시, 상온에서는 경화반응이 거의 발생하지 않기 때문에 접착제 보관성을 향상시킬 수 있다.

2MZ-A를 촉매로 사용한 경우 TPP의 경우보다 15~20°C 낮은 온도에서 경화가 시작되었다. 2MZ-A는 촉매제이면서 에폭시 가교반응에 직접 참여할 수 있는 경화제 역할이 가능하여¹¹⁾ 고상 경화제의 용해 온도에 도달하기 전에 경화가 시작되는 것으로 생각되며, TPP를 통한 경화 촉진에 비해 빠른 경화 반응을 보이고 있다.

각 접착제 포물레이선의 경화도(degree of cure, α)는 등온 DSC 결과를 토대로 식 (1)을 통해 계산하였다.

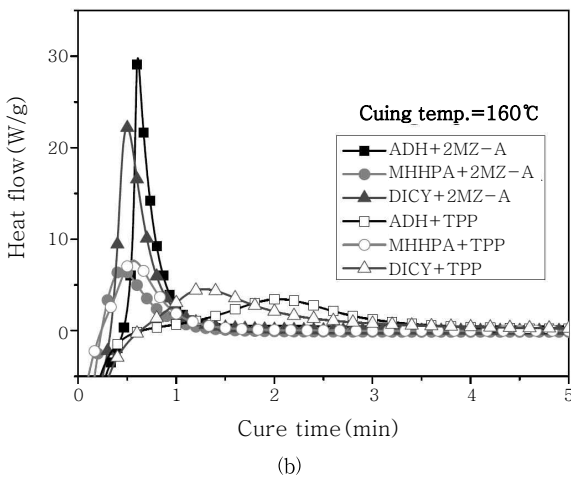
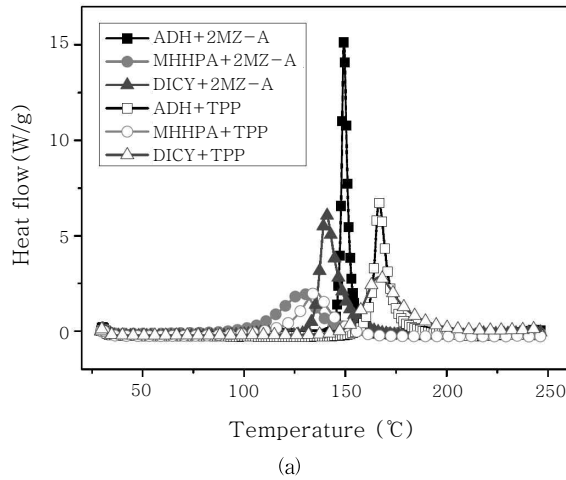


Fig. 2 DSC curves measured from (a) dynamic DSC and (b) isothermal DSC scan

Table 4 Thermal data obtained from DSC measurements

| | T _{onset} (°C) | T _{peak} (°C) | ΔH (J/g) | t _{90%Doc} (s) |
|----|-------------------------|------------------------|----------|-------------------------|
| AZ | 146.5 | 152.4 | 373.9 | 58.8 |
| MZ | 106.5 | 128.6 | 322.4 | 57.6 |
| DZ | 133.7 | 141.8 | 422.2 | 58.8 |
| AT | 162.6 | 169.4 | 382.8 | 250.8 |
| MT | 120.1 | 135.3 | 311.2 | 64.2 |
| DT | 153.3 | 167.7 | 397.2 | 252.0 |

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \times 100\% \quad (1)$$

여기서, ΔH_T는 총 발열량, ΔH_t는 시간 t까지의 누적 발열량이다. 경화반응은 에폭시 중합체(polymer)가 가교반응(cross-link)을 통해 거대 분자를 형성하고, 최

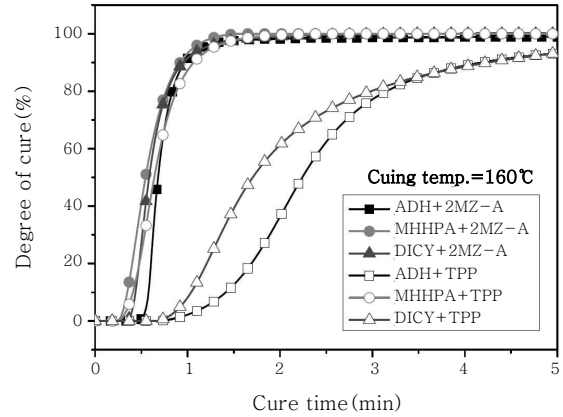


Fig. 3 Degree of cure curves calculated from isothermal DSC results

종적으로 3차원 가교구조(cross-link network)를 형성하는 과정으로, 경화 반응 시 발생하는 반응열이 에폭시 말단기 소비량에 비례한다는 가정 하에 경화도를 계산하였다¹⁴⁾. 각 포물레이션의 시간에 따른 경화도 변화는 Fig. 3에 나타내었다.

2MZ-A를 촉매로 사용한 경우 경화제 종류와 상관없이 58sec 전후로 90% 경화도를 보였다. ADH/TPP 및 DICY/TPP 경화시스템의 경우 4min 이내에 90% 경화도에 도달하는 것으로 나타났고, MHHPA/TPP 경화시스템의 경우 2MZ-A를 촉매로 사용한 경우와 비슷한 속도로 경화가 진행되는 것으로 나타났다. MHHPA의 경우는 산무수물에 의해 경화가 진행되며, DICY, ADH는 활성수소에 의해 경화가 진행되는데, TPP는 산무수물/에폭시 경화를 촉진시키는데 특히 효과가 있는 것으로 생각된다.

등은 DSC를 통해 본 연구에서 설계한 모든 경화시스템은 160°C에서 4min 이내에 90% 경화도에 도달하는 것을 알 수 있었다. 이를 토대로 에폭시 접착제가 완전히 경화되어 건전한 접합부를 형성할 수 있도록 하기 위해 단일접치기 접합부 시편의 경화시간을 20min으로 설정하였다.

3.2 단일 접치기 전단강도

단일 접치기 전단강도는 접합부 파단 시 최대 하중값을 접합부 겹침 면적으로 나누어 계산하였다.

$$\tau = \frac{P_{max}}{bl} \quad (2)$$

P_{max}는 인장시험 시 최대 하중, b는 피착재 너비, l은 접합부 겹침 길이(overlap length)를 나타낸다. 각 포물레이션의 전단시험 결과를 Fig. 4에 정리하였다.

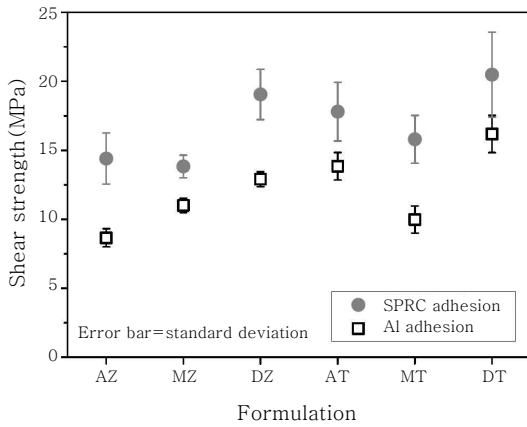


Fig. 4 Single-lap shear strength of the various epoxy adhesive joints

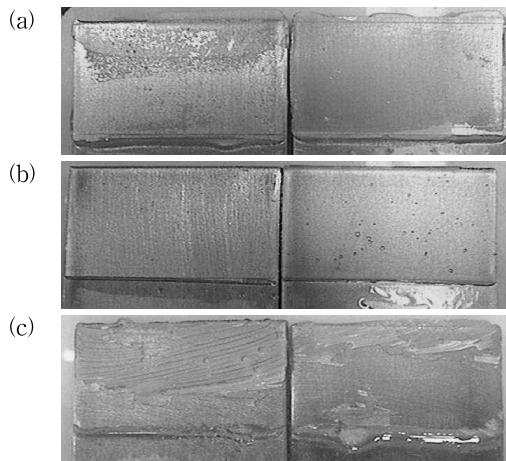


Fig. 5 Fracture surface of the cured epoxy adhesive joints : (a) ADH/2MZ-A, (b) MHHPA/2MZ-A and (c) DICY/2MZ-A

경화제에 따른 접합 강도는 DICY > ADH > MHHPA 순으로 높은 전단강도를 보였으며, 촉매제의 경우 TPP를 첨가한 경우가 2MZ-A의 경우보다 높은 전단강도를 나타내었다.

각 포플레이션 별 접합부 파괴거동을 파악하기 위해 파단면을 관찰하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, ADH의 경우 접합계면 한쪽에 접착제가 얇게 남아있는 접착계면 근처에서 파괴(near adhesive failure)가 발생하였고, MHHPA의 경우 피착재와 접착제가 접합면에서 완전히 분리되어 매끈한 파단면을 가지는 접착계면파괴(adhesive failure) 거동을 보였다. DICY의 경우 피착재에 양측에 접착제가 남아있는 혼합파괴(mixed mode failure)가 발생하였으며, 파단 진행이 (a), (b)의 경우보다 복잡한 경로로 발생하였다. D. W. Seo 등의 연구 결과에서는 양쪽에 접착부가 남아있는 면적이 많을

수록 높은 접합강도를 보여, 본 연구와 유사한 결과를 보였다¹⁵⁾. 이러한 파단거동은 TPP를 사용한 경우도 동일하게 나타났으며, 촉매제보다 경화제 영향이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

ADH는 활성수소에 의한 에폭시 반응, MHHPA는 산무수물에 의한 에폭시 반응을 통해 에폭시 경화반응이 발생하는 반면, DICY는 활성수소 뿐만 아니라 시아노기도 에폭시 반응에 참여하는 것으로 알려져있다¹²⁾. 이러한 시아노기에 의한 반응으로 인하여 DICY 경화제 첨가 시 피착재에 대한 접착력을 향상시키는 것으로 생각된다.

모든 포플레이션에 대해 강판 접합부가 알루미늄 접합부보다 높은 강도값을 보였다. Fig. 6은 DICY/TPP 경화시스템 에폭시 접착제를 사용한 단일 겹치기 전단 시험의 변위-하중 곡선으로, 파단이 발생하는 변위는 비슷하게 나타나지만, 파단하중은 강판 접합부가 더 높은 값을 보였다. 즉, 변위-하중 곡선의 기울기가 강판 접합부가 알루미늄 접합부보다 큰 값을 보였다. 이러한 현상은 접합강도가 피착재의 물성과 연관이 있기 때문에 발생하는 것으로 생각된다.

Volkerson의 전단지연(shear lag) 모델에 따르면 접합부 강도는 접착제 물성뿐만 아니라 피착재 물성에도 영향을 받는다. 전단지연 모델에서는 접착제는 전단방향 변형만을, 피착재는 인장방향 변형만을 받는다고 가정하고, 접합부의 응력분포를 묘사하여 최대 파단 하중을 예측하였으며 예측 식은 다음과 같다¹⁶⁾.

$$P_{max} = 2b\tau_{adh} \sqrt{\frac{Et_1t_2}{2G}} \tanh \sqrt{\frac{Gt^2}{Et_1t_2}} \quad (3)$$

여기서 τ_{adh} , G는 접착제의 전단강도 및 전단탄성계수, E는 피착재의 탄성계수, t_1 , t_2 는 각각 접착제 층과

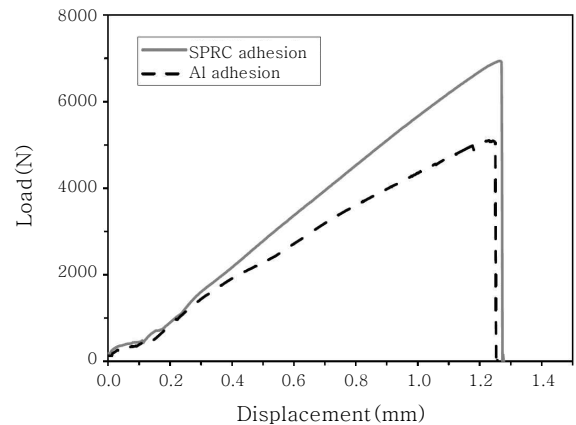


Fig. 6 Load-displacement curves of DICY/TPP cured epoxy adhesive joint

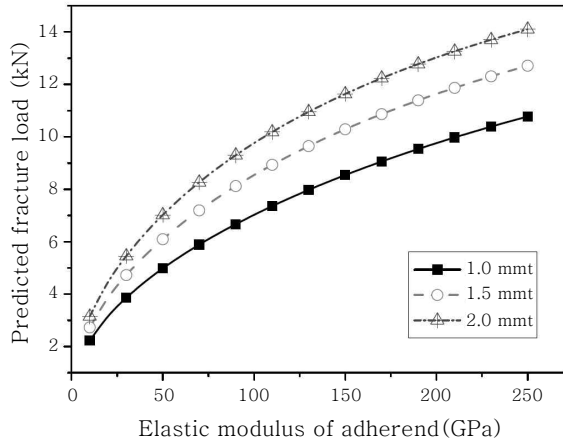


Fig. 7 Prediction of fracture load using shear lag model

피착재의 두께를 의미한다. 이를 통해 동일한 접착제를 사용할 경우 전단강도에 미치는 영향인자는 피착재의 탄성계수 × 두께 값을 알 수 있다. 전단지연 모델에 따라 피착재의 탄성계수와 두께에 따른 파단하중 예측 값을 Fig. 7에 나타내었으며, 일반적인 에폭시의 물성을 대입하였다.

전단지연 모델은 피착재와 접착제 간 화학결합력 및 전단응력이 작용할 때 접합부의 굽힘 변형에 의한 계면 박리에 대한 인자는 고려하지 않았기 때문에 파단하중 예측 값과 실제 파단하중에는 차이를 보인다.

Table 5에 강판 및 알루미늄의 항복하중 대비 접합부 파단하중을 나타내었다. DICY를 경화제로 사용한 경우 냉연강판 접합부 강도는 강판의 항복강도의 50% 수준의 값을 보이고 있다. 접합부 파단 하중은 접합부 형상 변화를 통해 조절이 가능한데, 그 예로 헤밍(hemming)처리를 하여 접합부 끝단 응력집중으로 인한 접착제 박리를 방지하거나, 접합부 겹침 면적을 길게 하여 접합강도를 높일 수 있다. L.F.M da Silva 등의 연구결과에 따르면 접합부 겹침 길이가 2배가 되면, 파단하중이 약 1.6배 증가하는 것으로 나타났다¹⁷⁾.

Table 5 Fracture load of SPRC, Al adhesive joint and ratio to yield load of adherend

| | SPRC adhesion | | Al adhesion | |
|----|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| | Fracture load(kN) | Ratio (%) | Fracture load(kN) | Ratio (%) |
| AZ | 4.50 | 39.1 | 2.71 | 26.8 |
| MZ | 4.32 | 37.6 | 3.44 | 34.1 |
| DZ | 5.95 | 51.8 | 4.03 | 39.9 |
| AT | 5.56 | 48.4 | 4.33 | 42.8 |
| MT | 5.10 | 44.3 | 3.12 | 30.9 |
| DT | 6.40 | 55.7 | 5.06 | 50.1 |

4. 결 론

본 연구에서는 ADH, MHHPA, DICY의 세 가지 경화제와 2MZ-A, TPP의 두 가지 촉매제를 조합하여 접착제 포물레이션을 설계하고 그에 대한 경화거동 및 접합강도에 관하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 촉매제 2MZ-A가 TPP보다 경화 반응 속진이 뛰어나며, 고상 경화제 ADH, DICY의 경우 촉매제 종류에 따라 경화속도가 크게 차이가 발생하였다. 액상 경화제인 MHHPA는 촉매제 종류와 상관없이 비슷한 경화속도를 보였다.

2) 경화제 종류에 따른 접합강도는 DICY > ADH > MHHPA 순으로, 촉매제는 TPP > 2MZ-A 순으로 나타났다. 경화제 종류에 따라 경화거동 및 파단거동에 차이가 발생하며, 이로 인하여 접합강도 변화가 발생한 것으로 판단된다.

3) 동일한 접착제 사용 시, 피착재 종류에 따라 발생하는 접합강도 차이는 전단지연 모델에 따라 설명하였으며, 피착재의 탄성계수 × 두께 값이 파단하중에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업 (과제번호 : 10035163)과 한국생산기술연구원의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- L. Tong, G. P. Steven : Analysis and design of structural bonded joint, Kluwer Academic Publishers, 1999, 2
- F. L. Barcia, B. G. Soares, E. Sampaio : Adhesive properties of epoxy resin modified by end-functionalized liquid polybutadiene, J. App. Polym. Sci., 93-5 (2004), 2370-2378
- S. Yu, M. N. Tong, G. Critchlow : Use of carbon nanotubes reinforced epoxy as adhesives to join aluminum plates, Mater. Des., 31-S1 (2010), S126-S129
- K. H. Lee : Recent technology for improvement of fuel economy in automotive gasoline engines, J. Kor. Soc. Auto. Eng., 17-1 (1995), 44-53 (in Korean)
- K. Shibata : Future vehicles and materials technologies, Automotive Engineering - lightweight, functional, and novel materials(eds. B. Cantor, P. Grant, C. Johnston), CRC Press, 2008, 3-17
- M. Goede, M. Stehlin, K. Rafflenbeul, G. Kopp, E. Beeh : Super light car - lightweight construction

- thanks to a multi-material design and function integration, *Eur. Transp. Res. Rev.*, 1-1 (2009), 5-10
7. T. K. Han, K. Y. Lee, J. S. Kim : Recent developments and weldability of advanced high strength steels for automotive applications, *Journal of KWJS*, 27-2 (2009), 131-136 (in Korean)
 8. T. A. Barnes, I. R. Pashby : Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles part II - adhesive bonding and mechanical fasteners, *J. Mater. Process. Technol.*, 99-1-3 (2000), 72-79
 9. D. Y. Choi, Y. G. Kim : Trend of joining technology for automotive sheet steels, *Journal of KWJS*, 27-3 (2009), 125-130 (in Korean)
 10. E. M. Petrie : Epoxy adhesive formulations, McGraw-Hill, 2006, 18-24, 106-107
 11. S. G. Prolongo, G. del Rosario, A. Ureña : Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resin, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 26-3 (2006), 125-132
 12. T. Güthner, B. Hammer : Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones, *J. App. Polym. Sci.*, 50-8 (1993), 1453-1459
 13. Y. R. Ham, S. H. Kim, Y. H. Shin, D. H. Lee, M. H. Yang, J. H. Min, J. S. Shin : A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16-4 (2010), 556-559
 14. T. Hatakeyama, Z. Liu : Handbook of thermal analysis, John Wiley & Sons, 1998, 53-54
 15. D. W. Seo, J. K. Lim : Tensile, bending and shear strength distributions of adhesive-bonded butt joint specimens, *Compos. Sci. Technol.*, 65-9 (2005), 1421-1427
 16. R. D. Adams, J. Comyn, W. C. Wake : Structural adhesive joints in engineering 2nd edition, Chapman & Hall, 1997, 17-20
 17. L. F. M. da Silva, R. J. C. Carbas, G. W. Critchlow, M. A. V. Figueiredo, K. Brown : Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 29-6 (2009), 621-632

12. T. Güthner, B. Hammer : Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones, *J. App. Polym. Sci.*,