

자외선 경화 과정에서의 필름 수축현상 개선에 관한 연구

권운중 · 조을룡[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2011년 1월 25일 접수, 2011년 3월 22일 수정, 2011년 3월 23일 채택)

Study on the Improvement of Film Shrinkage in UV-curing Process

Younjoong Kwon and Ur Ryong Cho[†]

Department of Applied Chemical Engineering,

Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 330-708, Korea

(Received January 25, 2011; Revised March 22, 2011; Accepted March 23, 2011)

초록: 폴리카프로락톤디올을 디이소시아네이트와 반응하여 우레탄 아크릴레이트를 합성하였고 부틸 아크릴레이트 혹은 부착증진제를 배합하여 그 물성을 조사하였다. 이소포론 디이소시아네이트를 사용한 자외선 경화형 수지에 부틸 아크릴레이트를 일정성분비로 첨가하여 경화 시 수축현상 개선의 정도를 조사해 본 결과 부틸 아크릴레이트의 함량이 15 wt% 일 때가 가장 좋은 물성을 발현하였다. 자외선 경화형 수지의 부착력을 증진시키기 위해 2-에틸 헥실 아크릴레이트와 에틸 아크릴레이트를 85 °C에서 4시간동안 합성하여 부착증진제를 얻었으며 이를 자외선 경화형 수지에 일정성분비로 첨가하여 물성을 확인해 보았다. 부착증진제의 함량이 높아질수록 부착력이 증가하였지만 15 wt% 이후로는 연성의 성질이 지나치게 강하여 오히려 부착력이 감소함을 확인할 수 있었다.

Abstract: Two functional urethane acrylates were synthesized by using polycaprolactonediol (PCLD) and diisocyanate. The synthesized functional urethane acrylate was mixed with butyl acrylate(BA) or adhesion promoters, and their properties were investigated. To synthesize an excellent transparent urethane acrylate, isophorone diisocyanate(IPDI) was used. In addition, the effect of adding butyl acrylate for the improvement of shrinkage of urethane acrylate was studied. The results showed that the addition of butyl acrylate improved the shrinkage, and the optimum butyl acrylate content was 15 wt%. Both 2-ethyl hexyl acrylate (2-EHA) and ethyl acrylate(EA) were polymerized at 85 °C for 4 hrs to use as adhesion promoters, and the polymerized adhesion promoters were mixed to the UV-curing resin. The results showed that the adhesion properties increased with the increase of adhesion promoters content up to 15 wt%.

Keywords: urethane acrylate, butyl acrylate, adhesion promoters, UV-curing, shrinkage.

서 론

최근 전자제품이나 휴대폰들은 일반적으로 소형화 및 슬림화 되어가는 추세가 지배적이다. 이에 평판형 외관물의 수요가 증가되고 있고 그에 따른 인쇄 공법의 적용으로 다양한 컬러와 터치 등의 기능을 부여하여 부가가치를 높이고 있다. 이에 환경적으로 유기용제를 사용하지 않는 자외선 경화형 수지의 수요가 증대되고 있다. 자외선 경화형 수지는 광섬유 코팅용, 플라스틱용, 전자부품용, 목공용, 종이용, 금속용, 잉크 및 접착제용, 의료용 등 다양하게 사용되고 있다.¹⁻¹² 자외선 경화형 수지 조성물은 올리고머, 단량체, 광개시제 및 첨가제 등으로 이루어진다. 올리고머는 수지의 물성을 좌우하는 중요한 성분으로, 중합반응에 의해 고분자결합을 형성한 경화피막의 물성(경도, 밀착성, 내약품성)을 좌우하는 역할을 한다. 일반적으로 관능기로 아크릴기를 갖고 있기 때문에

광중합성 단량체와 가교 반응하여 가교구조를 갖게 한다. 아크릴레이트 올리고머는 그 종류가 다양하기 때문에 어느 물질을 선택하느냐에 따라 최종물성이 다양하게 변화될 수 있다. 따라서 각각의 물질에 대한 특성을 정확히 파악하고 사용하고자 하는 분야의 특성 및 용도를 고려하여 선택하는 것이 좋다. 광중합성 단량체는 올리고머의 반응성 희석제로 사용되어 수지 배합물의 작업성을 부여하는 역할과 함께 가교제로의 역할을 하며 중합하여 경화피막을 형성한다. 단량체의 요구조건은 올리고머, 광개시제와 상용성이 좋아야 하며, 반응성이 크고, 독성 및 휘발성이 적고, 공기 중에서도 잘 경화할 수 있어야 한다. 광중합 개시제는 자외선을 흡수하여 라디칼 혹은 양이온을 생성시켜 중합을 개시시키는 역할을 하며 단독 혹은 2, 3 종류를 혼합하여 사용하는 경우가 많다. 첨가제는 용도에 따라 표면조절제, 광안정제, 광중감제, 소포제, 증점제, 중합금지제 등이 첨가된다. 자외선 경화수지에 자외선이 조사되면 광개시제로부터 라디칼이 생성되고, 생성된 라디칼이 올리고머와 단량체의 이중결합을 공격하여 3차원 망상구조의 가교결합을 형성하면서 경화된다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: urcho@kut.ac.kr

자외선 경화 도료는 다른 도료들에 비해 단시간에 경화되어 피막을 형성하기 때문에 공정에 소요되는 시간이 짧고, 생산성이 우수하며, 휘발성 용제를 사용하지 않기 때문에 환경오염이 적다는 장점이 있다. 그러나 자외선 경화형 수지는 환경적, 생산적, 미적 분야에서 다양한 장점을 보유하고 있으면서도 그 제조 과정에서 자외선 경화에 따른 수축현상이 반드시 수반되고 가격이 비싸다는 단점이 있다.¹³ 자외선 경화형 수지의 수축현상은 가교밀도와 관계가 있는데 가교밀도가 높아지면 수축현상이 발생하여 부착력이 감소하고 경도가 증가하여 기체가 깨지기 쉬워진다. 이와 같은 문제는 제품에 적용할 때 심각한 문제를 유발할 수 있다. 예를 들어 자외선 경화형 수지가 제품의 접착제로 사용되면 자외선 경화 시 발생하는 수축현상에 의한 힘 발생은 접착면을 손상시킬 수 있고 높은 경도로 인해 접착면이 파괴될 수도 있다. 또한 수축현상으로 인한 부착력 저하로 인해 접착면이 떨어져 제품불량을 유발할 수도 있다. 이와 같은 문제를 가지고 있는 자외선 경화형 수지의 수축현상을 해결하기 위해 다양한 방법을 현장에서 사용하고 있었다. 먼저, 응력을 이완시키는 방법으로써, 일정온도 이상에서 일정시간 보관하여 응력을 제거하는 것이다. 다음, 가교밀도를 조절하는 방법으로써 자외선 경화형 수지에 다관능기를 다량 사용하여 가교밀도를 조절함으로써 수축률을 감소시키는 것이다. 마지막으로, 경화조건을 제어하는 방법으로써, 자외선 경화형 수지를 경화시킬 때 1차 경화와 2차 경화로 나누어 1차 경화에서는 약한 파장으로 자외선 조사를 하고 2차 경화에서는 강한 파장으로 자외선 조사를 하여 수축률을 감소시키는 것이다. 그러나 이러한 방법들은 새로운 공정이 추가됨에 따라 제조비용이 상승하게 되는 문제점이 있다. 따라서, 종래의 자외선 경화형 수지 조성물이 자외선 경화에 따른 수축으로 인해 기재와 자외선 경화형 수지의 부착력을 저하시키고, 내구성이 떨어지는 단점을 해소하여, 자외선 경화형 수지의 수축률을 감소시켜 부착성의 향상을 도모하며 제품의 수명을 연장시킨 조성물을 제공할 요구가 여전히 존재한다. 그러므로 본 연구에서는 자외선 경화형 수지를 합성하고 자외선 경화형 수지에 부착증진제 혹은 부틸 아크릴레이트를 일정성분비로 배합하여 부착증진제 혹은 부틸 아크릴레이트의 양과 수축현상의 관계를 확인하였다.

실 험

시약 및 재료. 우레탄 아크릴레이트 올리고머 제조 시 사용된 디이소시아네이트인 isophorone diisocyanate(IPDI)는 Bayer사 제품을 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였으며, 폴리올은 Aldrich사 제품으로 polycaprolactonediol(PCLD)(분자량 3000)을 구입하여 사용하였다. 폴리올과 디이소시아네이트 반응에서 Aldrich사 dibutyltin dilaurate(DBTL)을 촉매로 사용하였으며, 하이드록시기를 갖는 아크릴레이트로 2-hydroxy ethyl acrylate(2-HEA)를 우레탄 아크릴레이트 합성에 사용하였다. 반응성 단량체인 trimethylol propane triacrylate(TMPTA), 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA)과 광개시제인 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(HCPK), IRGACURE 184D는 포스케미칼사 제품을 구입하여 사용하였다.

우레탄아크릴레이트의 합성. 4구 플라스크에 PCLD 300 g과 IPDI 40 g을 넣은 후, 반응기 내부 온도를 50 °C로 하여 완전 혼합하였다. 촉매 DBTL을 폴리올과 디이소시아네이트 반응물 총량의 0.02 wt%로 넣고 혼합하여, 발열 안정화 후 반응기 내부 온도를 80 °C로 약 3시간동안

반응을 진행하였다. 반응물의 온도를 60 °C로 냉각하여 2-HEA 22 g을 넣고 약 1시간동안 반응을 진행하였다. 상기의 모든 합성 공정은 질소 분위기에서 수행하였다.

자외선 경화형 수지의 배합. Table 1은 자외선 경화형 수지의 배합 처방이다. 합성한 우레탄 아크릴레이트에 적절한 경도를 부여하기 위하여 반응성 희석제인 TMPTA와 HDDA를 무게비 1 : 1 비율로 섞어 사용하였고 광개시제는 IRGACURE 184D를 사용하였다.

부착증진제의 합성. 자외선 경화형 수지의 부착력을 증가시키기 위하여 2-HEA와 EA를 Table 2와 같은 비율로 4구 플라스크에 넣은 후, 반응기 내부 온도를 80 °C로 하여 4시간동안 완전 혼합하여 중합하였다.

열안정성 측정. 부틸 아크릴레이트를 첨가한 후에도 아크릴레이트의 특성인 열적 안정성에 변화가 있는지 확인하기 위하여 TA instrument사의 모델명이 Q50인 thermogravimetric analyzer(TGA)을 이용하여 질소기류 하에서 30~600 °C까지 승온 속도 10 °C/min로 하여 열안정성을 측정하였다.

부착증진제의 물리적 특성. 합성된 부착증진제의 물리적 특성을 측정하였다. 측정방법은 합성된 부착증진제를 샘플별로 5개의 바이알 병에 담아 24시간이 지난 후 투명성을 육안으로 확인하였다. 점착력은 Ball tack 테스트 방법으로 측정하였다. 38 μm PET 필름에 부착증진제를 드라이 기준 100 μm로 코팅하여 시편을 제작하였다. Ball tack의 측정을 위하여 (주)기메이엔터사의 tape ball tester를 이용하여 j-dow법에 의해 rolling ball tack을 측정하였다. Ball tack 시험은 접착제 위에 다양한 크기의 구슬을 굴러 멈춰지는 구슬의 크기로 점착력을 측정하는 시험으로 멈춰지는 구슬의 크기가 클수록 점착력이 높다고 할 수 있다.

부착력 시험. 100 mm×100 mm×0.5 mm의 규격인 PET 필름에 부착증진제가 0, 5, 10, 15, 20 wt% 첨가된 자외선 경화형 수지를 50 mm×50 mm×200 μm로 도포하여 파장영역이 320~420 nm인 수은램프(150 Kw), (주)리트젠(LICHTZEN)사의 모델명 LZ-UH101인 UV 경화기를 이용하여 1 m/min의 속도로 시편을 통과시켜 UV 경화 필름을 얻어 1주일 후 UV 경화 필름의 형태를 조사하였다.

인장전단강도 시험. UV 경화 후 접착 강도를 측정하기 위한 시편 제작은 폴리카보네이트로, 100 mm×25 mm 두 개의 시편을 만들고 서로 25 mm 겹치게 배치하여 그 사이에 자외선 경화형 수지를 도포하고 UV 경화기를 이용하여 경화시킨 후 만능시험기 H5KT(Tinius Olsen사)를 이용하여 점착력을 측정하였다.

경도 측정. 배합된 자외선 경화형 수지를 UV 경화기를 통해 경화시킨 후 각각 샘플들을 TIME Group사의 모델명인 TH200인 Shore A 경도계를 사용하여 경도를 측정하였다.

젤함량 측정. 자외선 경화형 수지를 광경화시킨 후 톨루엔에 24시간 동안 용해 처리한 후 처리 전·후의 무게로부터 젤함량을 다음 식에 의하여 산출하였다.

$$\text{젤함량}(\%) = (W/W_0) \times 100$$

W_0 : 처리 전 시료 무게, W : 처리 후 시료 무게

결과 및 토론

우레탄 아크릴레이트 경화 필름의 열안정성 측정. Figure 1은 Table 1과 같이 배합한 자외선 경화형 수지에 수축감소제로 부틸 아크

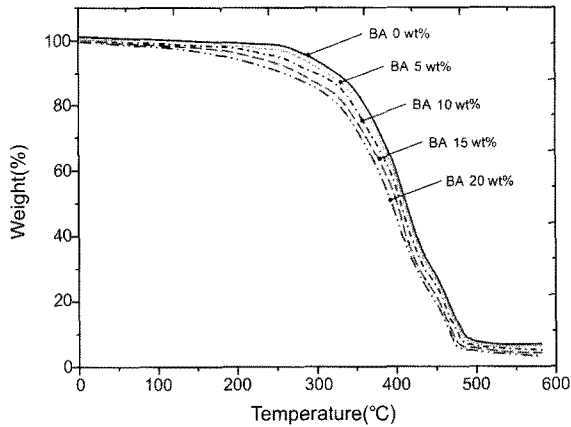


Figure 1. TGA curves of urethane acrylate films.

Table 1. Synthesis Recipe of UV-Curing Resin

Material	wt%
Urethane acrylate (PCLD-IPDI)	20
Reactive diluents (TMPTA-HDDA)	75
Photoinitiator (IRGACURE 184D)	5

Table 2. Synthesis Recipe of Adhesion Promoters

Sample No.	2-EHA (wt%)	EA (wt%)	T _g (°C)
1	20	80	-31.6
2	35	65	-38.8
3	50	50	-46.0
4	65	35	-53.2
5	80	20	-60.4

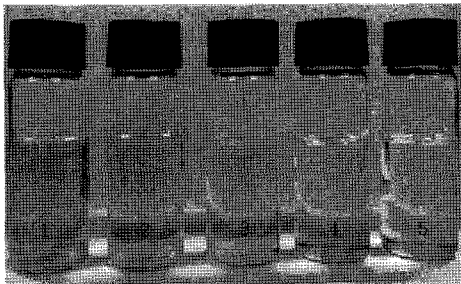


Figure 2. The improvement of transparency by different ratio of adhesion promoters.

릴레이트를 0, 5, 10, 15, 20 wt%를 첨가하여 경화시킨 자외선 경화형 수지 필름의 열안정성에 대한 분석을 TGA로 관찰한 결과이다. 일반적으로 고분자는 초기 중량 감소 온도에 따라 열안정성을 파악하게 된다. 수축감소계의 함량이 높아질수록 중량 감소 온도가 약간 낮아졌지만 BA를 20 wt% 첨가한 자외선 경화형 수지 필름의 열안정성이 우수한 것으로 보아 부틸 아크릴레이트의 함량이 높아져도 아크릴레이트 고유의 우수한 열안정성에 크게 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

부착증진제의 물리적 특성. Table 2에 따른 비율로 2-에틸 헥실 아크릴레이트와 에틸 아크릴레이트를 사용하여 부착증진제를 합성한 후 투명성과 접착력을 비교하였다. Figure 2에서 볼 수 있는 것처럼 2-에틸 헥실 아크릴레이트의 함량이 높아질수록 (Table 2에서 Sample

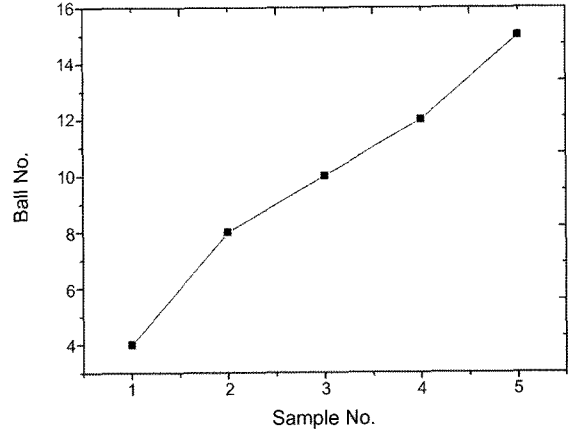


Figure 3. Measurement of ball tack with different contents of adhesion promoters.

No.1, 2, 3, 4, 5의 순서) 투명성이 증가함을 육안으로 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 에틸 아크릴레이트가 2-에틸 헥실 아크릴레이트보다 펜던트 그룹의 입체장애가 적어 반응성이 좋은데 에틸 아크릴레이트가 계 내에 많이 존재하면 에틸 아크릴레이트 단일중합체가 생성된 후 후반에 2-에틸 헥실 아크릴레이트 단일중합체가 생성되면서 두 단일중합체간의 상분리에 의하여 투명성이 낮아진다. 그러나 2-에틸 헥실 아크릴레이트가 많아지면 각각의 단일중합체의 생성보다는 에틸 아크릴레이트 유닛이 2-에틸 헥실 아크릴레이트의 중간 중간에 끼어드는 공중합체가 형성되어 상분리 현상이 없어 투명성이 좋아진다. Figures 2, 3의 결과를 통해 2-에틸 헥실 아크릴레이트의 양이 증가할수록 접착력 역시 증가함을 ball tack 시험을 통해 확인할 수 있었다. 2-에틸 헥실 아크릴레이트와 에틸 아크릴레이트의 T_g는 각각 -70 °C와 -22 °C인데⁴ 2-에틸 헥실 아크릴레이트의 함량이 높을수록 부착증진제의 T_g는 낮아져서 초기접착력이 좋아지며, 화학 구조적으로도 2-에틸 헥실 아크릴레이트가 많으면 보다 긴 펜던트 그룹에 의한 피착체에 대한 물리적 흡착과 폴리머 사슬간의 엉킴 현상이 증가하여 접착력은 증가한다.¹⁵⁻¹⁷ 이상의 결과에서 투명성과 접착력을 고려할 때 무색투명하고 접착력이 가장 우수한 Ball No.15인 Sample No. 5가 가장 바람직한 물리적 특성을 가지고 있음을 확인하였다.

부착력 시험. 가장 우수한 물성을 가지는 부착증진제인 Sample No.5를 0, 5, 10, 15, 20 wt%로 자외선 경화형 수지에 첨가하여 자외선으로 경화시켜 UV 경화 필름을 얻었다. Figure 4는 UV 경화 필름을 상온에서 1주일동안 방치한 후의 모습이다. 부착증진제가 0, 5, 10 wt% 첨가된 자외선 경화형 수지를 경화시킨 UV 경화는 코팅층이 벗겨지는 들뜸 현상이 일어난 반면 부착증진제가 15, 20 wt% 첨가된 자외선 경화형 수지를 경화시킨 UV 경화 필름의 경우 1주일 이상 지나도 코팅층이 손상되지 않음을 확인할 수 있었다.

인장전단강도 시험. Table 1과 같이 배합한 자외선 경화형 수지에 부착증진제 Sample No.5 혹은 BA를 각각 0, 5, 10, 15, 20 wt%의 비율로 첨가한 후 자외선으로 경화시킨 후 인장전단강도 시험을 통해 접착력을 측정하였고 그 시험 결과를 Figures 5 (Figure 4와 같은 샘플), 6에 나타내었다. 인장전단강도 시험을 통해 접착력을 측정해 본 결과 부착증진제 혹은 BA의 양이 15 wt% 이하에서는 자외선 경화형 수지의 접착력이 증가하지만 부착증진제 혹은 BA가 20 wt%인 경우 오히려

려 접착력이 감소하는 것을 확인하였다. 이와 같은 현상은 부착증진제와 BA를 첨가하지 않았을 때는 자외선 경화성 수지가 높은 경도와 취성으로 인해 낮은 접착력을 가지다가 T_g 가 낮은 부착증진제와 BA를 일정성분비로 첨가함에 따라 자외선 경화성 수지에 적당한 연성을 부여하여 접착력을 증가시켰다. 하지만 부착증진제 혹은 BA의 함량이 20

wt%일 때는 자외선 경화성 수지에 지나친 연성을 부여하여 접착력이 약해지는 것으로 판단되었다.

경도 측정. 배합된 자외선 경화성 수지를 UV 경화기를 통해 경화시킨 후 각각 샘플들을 Shore A 경도계를 이용하여 경도를 측정된 결과를 Figures 7과 8에 나타내었다. Shore A 경도계를 이용하여 부착증진제, 부틸 아크릴레이트, 광개시제의 함량에 대한 경도를 측정해 본 결과 부착증진제($T_g = -60.4\text{ }^\circ\text{C}$) 혹은 부틸 아크릴레이트($T_g = -54.0\text{ }^\circ\text{C}$)¹⁷의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 감소하여 경도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과는 자외선 경화성 수지의 가교밀도를 조절하여 수축현상을 해결할 수 있는 방법을 제시해 줄 수 있었다. 일반적으로 자외선 경화성 수지 필름의 경화 정도는 켈함량에 의해서 평가될 수 있다. Figure 8에서는 광개시제의 함량이 증가할수록 가교 밀도의 증가로 인해 경도가 증가함을 확인할 수 있었는데, 이는 광개시제가 단량체의 중합뿐만 아니라 고분자 사슬간의 가교에도 간여함을 알 수 있었다.

수축현상 개선 실험. 자외선 경화성 수지는 단시간에 경화되어 피막을 형성하기 때문에 공정에 소요되는 시간이 짧고, 생산성이 우수하며, 휘발성 용제를 사용하지 않기 때문에 환경 오염이 적다는 장점이 있다. 그러나 자외선 경화성 수지는 환경적, 생산적, 미적 분야에서 다양한 장점을 보유하고 있으면서도 그 제조 과정에서 자외선 경화에 따른 수축

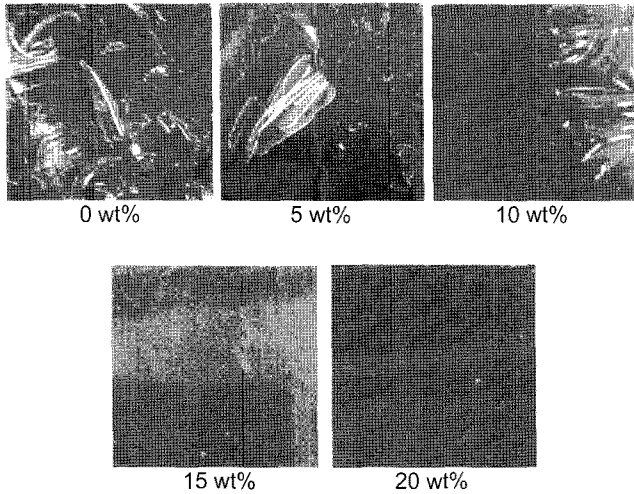


Figure 4. Photographs of urethane acrylate films with different contents of adhesion promoters (in 1 week).

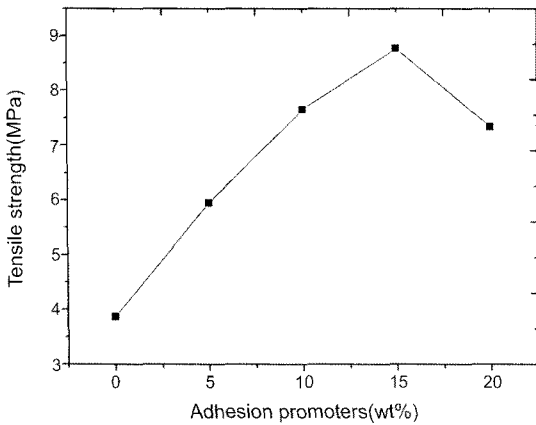


Figure 5. Effect of adhesion promoters on adhesion property.

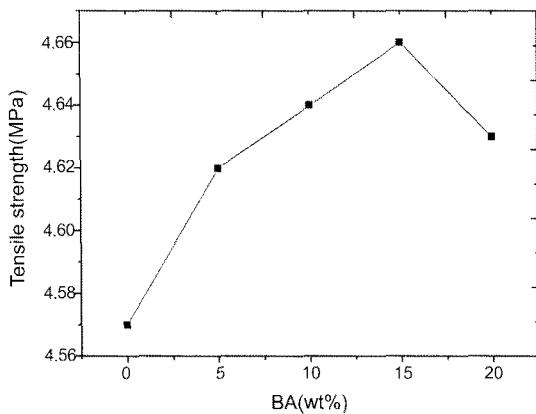


Figure 6. Effect of BA on adhesion property.

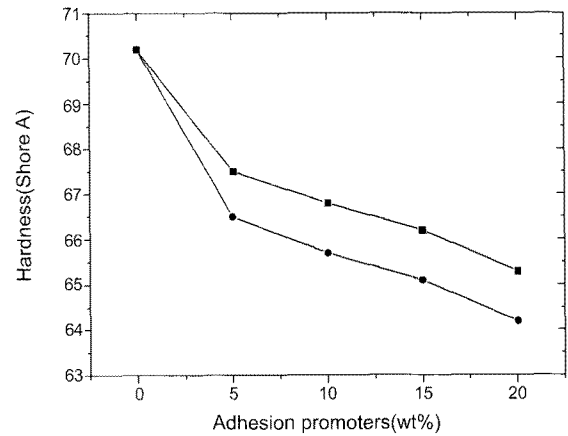


Figure 7. Effect of adhesion promoters (●) and BA (■) on hardness of urethane acrylate film.

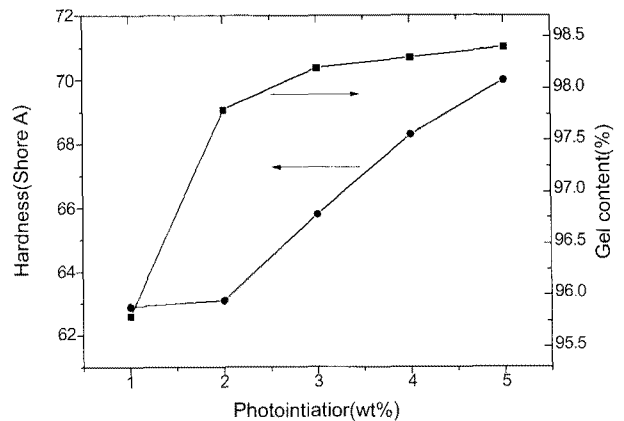


Figure 8. Effect of photoinitiator on hardness (●) and gel content (■) of urethane acrylate film.

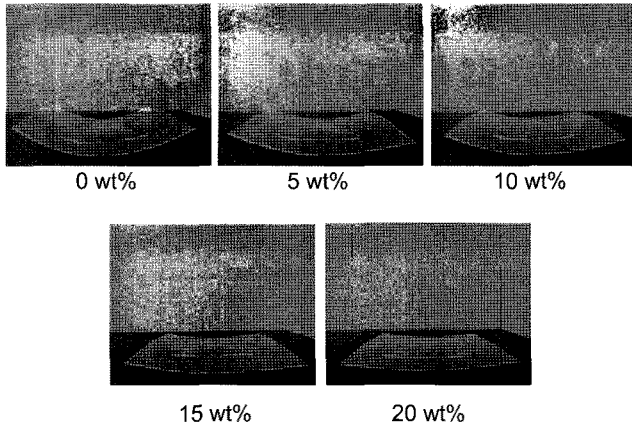


Figure 9. Effect of BA content on the improvement of shrinkage.

성이 반드시 수반되고 수축성은 기재와 자외선 경화형 수지의 부착력을 저하시켜 내구성 보유에 한계를 드러낸다. 이를 개선하기 위하여 자외선 경화형 수지에 BA를 첨가하여 유연성을 증가시켜 수축현상을 개선하고자 하였다. 그 결과를 Figure 9에 나타내었는데 BA의 함량이 증가할수록 자외선 경화형 수지의 연성이 증가하여 수축현상이 개선되는 것을 육안으로 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구는 폴리카프로락톤디올을 다이소시아네이트와 반응하여 우레탄 아크릴레이트를 합성하였으며, 부착증진제 및 수축개선편제를 첨가하여 새로운 자외선 경화형 수지를 배합한 것으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 부착증진제 함량이 증가함에 따라 경도가 높은 자외선 경화형 수지에 연성을 부여하여 접착력이 증가하였지만 부착증진제의 함량이 15 wt%가 넘어 가면서 자외선 경화형 수지에 지나친 연성을 부여하여 접착력이 감소하였다.
- 2) Shore A 경도계를 사용하여 부착증진제, 부틸 아크릴레이트, 광개시제의 함량에 대한 경도를 측정해 본 결과 부착증진제 혹은 부틸 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 T_g 가 감소하여 경도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과는 자외선 경화형 수지의 가교밀도를 조절하여 수축현상을 해결할 수 있는 방법을 제시해 줄 수 있었다.

3) 광개시제는 함량이 증가할수록 가교 밀도의 증가로 인해 경도 역시 증가함을 확인할 수 있었다.

4) 부틸 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 자외선 경화형 수지의 연성이 증가하여 수축현상이 개선되는 것을 육안으로 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. J. A. McConnel, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 354 (1989).
2. X. Yu, B. P. Grady, R. S. Reiner, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1943 (1993).
3. Schuermann, E. Cramer, and F. Reintjes, Eur. Pat. 91104304.0 (1991).
4. M. Koshinoba, K. K. S. Hwang, S. K. Foley, D. J. Yarusso, and S. L. Copper, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1447 (1982).
5. H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 799 (1992).
6. C. Decker and K. Zahouily, *Polym. Degrad. Stabil.*, **64**, 293 (1999).
7. D. J. Lee, J. Y. Choi, and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 798 (1999).
8. M. Debowski and A. Balas, *Eur. Polym. J.*, **36**, 601 (2000).
9. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, Chap. 16, CRC Press, Boca Raton, 2000.
10. J. C. Schmidle, *J. Coat. Fabrics*, **8**, 10 (1978).
11. T. Nakagawa and J. Wei, *Proc. Fourth Int. Conf. on Technol. Plasticity*, 1993.
12. H. Ono and N. Kawatsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 6268 (1994).
13. C. J. Schmidle, *J. Coat. Fabrics*, **8**, 10 (1978).
14. H. Aota, S. Y. Ko, Y. K. Lim, and S. K. Lee, *J. Soc. Adhes. Interf. (Korea)*, **3**, 45 (2002).
15. H. S. Bang and U. R. Cho, *Polymer(Korea)*, **32**, 549 (2008).
16. C. H. Lim, H. Ryu, and U. R. Cho, *Polymer(Korea)*, **33**, 319 (2008).
17. M. Lee, H. Ryu, and U. R. Cho, *Polymer(Korea)*, **34**, 58 (2008).