

자동차 선도장 강판용 베이스코트의 유변학적 특성 및 롤코팅 동적 거동

이동근¹ · 황지원¹ · 김경남² · 노승만³ · 정현욱^{1†}

¹고려대학교 화공생명공학과, ²PPG 코리아, ³한국화학연구원 그린정밀화학연구센터
(2014년 11월 20일 접수, 2015년 2월 7일 수정, 2015년 2월 20일 채택)

Rheological Properties and Roll Coating Dynamics of Basecoats for Precoated Automotive Metal Sheets

Dong Geun Lee¹, Ji Won Hwang¹, Kyung Nam Kim², Seung Man Noh³, and Hyun Wook Jung^{1†}

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

²PPG Industries Korea, Cheonan 330-912, Korea

³Research Center for Green Fine Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 681-310, Korea

(Received November 20, 2014; Revised February 7, 2015; Accepted February 20, 2015)

본 연구에서는 자동차 선도장 강판용 베이스코트 도료들의 유변물성 및 롤코팅 공정에서의 유동 특성을 고찰하였다. 베이스코트 3종 색상 도료들의 상온 조건에서 전단 점도와 열경화 조건에서 탄성/점성 모듈러스의 변화를 회전형 유변물성 측정기를 통해 분석하였다. 이를 통해 작용기의 배합비율과 열경화 이전의 전단 점도 특성이 경화에 의한 도료 내 가교구조 형성에 큰 영향을 주었음을 확인하였다. 또한, 3-롤코팅 공정에서 베이스코트 도료들의 코팅 특성 및 유동 불안정성을 관찰하여 코팅 운전 영역을 설정하였다. 이러한 유변학적 접근법은 비뉴턴성 도료의 친환경적 선도장강판 코팅 기술 개발 및 최적의 안정한 조건 설정을 위해 유용하게 활용될 수 있음을 보였다.

In this study, rheological properties and flow dynamics in roll coating process of basecoat paints have been investigated for automotive precoated metal (PCM) sheet applications. Various rheological properties for basecoats with three colors (black, blue, and silver), such as shear viscosity data at room temperature and elastic/viscous moduli under thermal curing condition, have been measured using a rotational rheometer. It is found that the relative portion of function groups inside basecoats and their viscosity level have greatly affected the formation of crosslinked networks by thermal curing. Also, operability coating windows for basecoats have been established in three-roll coating process system by observing their flow instabilities such as ribbing and cascade. It is confirmed that rheological approaches applied in this study have been usefully applied to develop environmentally-friendly PCM coating technology and optimally control the coating operations for non-Newtonian PCM paints.

Keywords: Roll coating, precoated metal (PCM) sheet, basecoats, rheology, coating window, flow instabilities

1. 서 론

도료 코팅(또는 도장) 및 경화 공정은 도료 제품 생산을 위한 최종 단계에 적용되는 것으로, 제품에 요구되는 색상, 내부식성, 내충격성 등의 다양한 특성을 고려하여 도료 코팅액의 소재 및 관련 공정 조건이 결정되어야 한다. 다양한 도료 중에서도 자동차용 도

료는 외부 환경에 큰 영향을 받기 때문에 자동차 외관에 코팅된 도료의 최적 물성 제어에 대한 연구가 집중되고 있다. 뿐만 아니라, 코팅 과정에서 휘발성 유기화합물(VOC)과 같은 유해 물질 배출을 줄이는 친환경적인 코팅 공정을 구축하고자 하는 것과 공정 시간을 단축하여 원가절감 및 생산성 향상을 도모하고자 하는 노력이 활발히 전개되고 있다[1-4].

최근에는 자동차 코팅 공정의 패러다임 변화를 위해 자동차의 차체구조 및 주요 부품들을 모듈화하는

[†]Corresponding author: Hyun Wook Jung (hwjung@grtrkr.korea.ac.kr)

것이 자동차 제조사들에게 있어 주요 이슈로 대두되고 있다. 현재의 자동차 코팅 공정은 성형을 통해 기조립된 차체에 스프레이 코팅법으로 프라이머(primer), 베이스코트(basecoat), 클리어코트(clearcoat) 등을 차례대로 코팅하는 반면, 선도장 강판 코팅 공정은 평판의 강판에 롤코팅 방법을 적용시켜 먼저 도료들을 도장한 후에 강판을 후가공 성형하여 자동차 외판을 제조하는 방식을 따른다[5]. 이러한 선도장 강판 제조 기술을 적용한 자동차 모듈화 개념은 기존 코팅 공정에서의 전처리/전착/중도 단계 등을 효율적으로 줄임으로써 전체적인 코팅 공정의 시간 단축은 물론 환경적인 측면에서도 많은 장점을 보유한 유망한 기술로 판단된다.

선도장 강판 제조에 있어서 평평한 강판에 도료들을 박막 도포시킬 수 있는 롤(roll) 코팅 공정 방식이 주로 적용된다. 즉, 원하는 도막 두께의 도료 코팅을 위해서는 롤코팅 공정에서 도료들의 유동 분석 및 공정에 대한 안정성 평가가 상당히 중요하다[6-8]. 롤코팅 공정은 2개 이상의 롤을 회전시키면서 용액의 계량 및 도포를 일괄적으로 수행할 수 있으며 간단하게 롤 속도를 제어함으로써 코팅 두께를 결정할 수 있기 때문에 산업적으로 많이 활용되고 있다. 본 연구에서는 Figure 1과 같이 3개의 롤 회전방향을 반 시계방향으로 하여 각 롤의 간격이 최소가 되는 지점에서 롤 회전 방향이 역(reverse)으로 되는 형태의 코팅 방식을 채택하였다[9]. 3개의 롤은 각각의 역할을 수행하게 되는데, pick-up롤(PUR)은 저수조에 담겨있는 도료를 끌어 올리는 역할을, applicator롤(APR)은 PUR로부터 전달된 용액을 강판과 같은 기재(substrate)에 도포시키는 역할을, 마지막으로 계량롤(metering roll, MR)은 PUR에서 올라오는 용액을 반대방향으로 깎아내려 APR로 전달되는 코팅양을 조절하는 역할을 한다. 역방향 롤코팅 공정은 계량롤이 존재하기 때문에 두께 조절이 용이하여 특히 고속 박막 코팅에 많이 활용되고 있다[10].

적용하고자 하는 롤코팅 공정에서 도료의 유동 해석을 위한 주요 무차원 변수로는 capillary 수와 MR과 PUR 사이의 속도비(V_{MR}/V_{PUR})가 있다. Capillary 수는 다음과 같이 정의된다.

$$Ca \equiv \mu V / \sigma$$

(μ : 도료의 점도, V : PUR의 속도, σ : 표면장력) (1)

역방향 롤코팅 공정의 유동 안정성을 도식하기 위해서는 언급한 capillary 수와 롤 속도비를 주로 사용한다. Capillary 수는 도료의 점성력과 표면장력의 비를 결정할 수 있는 코팅 공정에서 많이 활용되는 무

차원 수이다. 여기서 도료의 점도가 비뉴튼성(non-Newtonian) 거동을 보일 때에는 유동 조건에서 도료의 전단 속도(shear rate)를 파악하여 그에 해당되는 점도를 대입해야 한다. 속도비는 코팅 공정에서 발생하는 불안정성을 판별하는데 주요 변수가 된다. 두 롤의 속도비가 너무 낮은 경우, 롤의 폭 방향으로 규칙적인 코팅 두께 편차가 발생하는 ribbing 불안정성이 발생된다. 반면 속도비가 너무 높은 경우, 롤의 진행 방향으로 계단 형태의 불규칙한 패턴이 나타나는 cascade 불안정성이 발생된다[10,11]. 따라서, 균일한 두께의 코팅층을 확보하고 코팅 공정의 안정한 스케일업을 위해서는 두 무차원 변수인 도료의 유변 물성을 고려한 capillary 수와 롤 속도비의 최적 제어가 이루어져야 한다.

더불어 도료 코팅 공정에서 고려해야 할 중요한 요소는 코팅 이후 도료의 경화 거동을 유변 물성의 실시간 변화로 파악하는 것이다. 도료 코팅의 최종 단계에서 열건조에 의한 용매 증발 혹은 열/UV 경화를 통해 도료 내 주수지의 중합에 의한 치밀한 가교구조 형성이 이루어진다. 건조 상태나 경화 상태를 파악하기 위해서는 주로 열건조기를 통해 나온 제품을 별도의 테스트를 거쳐 해당 공정이 적절한지를 파악하게 된다. 하지만 가열 과정 중 목표 물성에 도달하기 위해 필요한 열량보다 더 큰 에너지를 가할 수도 있으므로, 경화 및 건조 과정 중에 실시간으로 도료의 유변학적 물성 변화를 파악하면 최적화된 경화 공정 조건을 도출할 수 있다[12-14].

이러한 연구배경을 바탕으로 본 연구에서는 자동차 선도장 강판용 3종의 베이스코트 도료들의 기본적인 유변물성을 측정하였고, 열경화에 따른 유변학적 물성 변화를 고찰하였다. 열경화에 따른 유변물성 측정을 위해 각 베이스코트들을 프로그램화된 온도 조건하에서 소진폭 진동 전단 테스트(small amplitude oscillatory shear, SAOS)로부터 탄성모듈러스를 측정하여 동일한 에너지를 가한 조건에서 경화 거동이 어떻게 달라지는지 파악하였다. 또한, 자체 제작된 롤코팅 장치를 이용하여 이 도료들의 코팅 유동 특성을 분석하였다. 즉, capillary 수가 큰 조건에서도 어느 정도 안정적 코팅성을 보장하는 역방향 3-롤코팅을 도입하여 black, blue, silver 세 색상의 서로 다른 베이스코트에 대한 코팅 windows를 실험적으로 구축하였다.

2. 실험

2.1. 선도장 강판용 베이스코트 도료

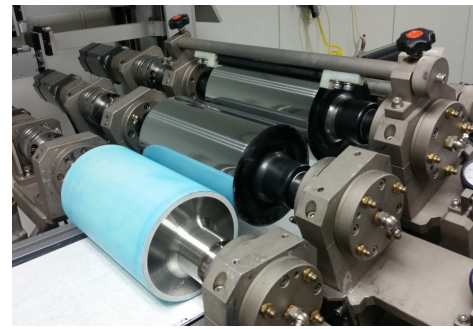
본 실험에 사용된 도료로는 선도장 강판용으로 PPG Industries Korea에서 개발하고 있는 3종의 black, blue,

silver 색상의 베이스코트를 사용하였다. 각 도료는 강판의 성형가공성과 도막 유연성을 극대화함과 동시에 경도 상승 및 롤코팅 시 외관 향상에 적합한 polyester/blocked isocyanate 타입이다. 용매는 색상별 도료의 점도 조절 및 수지간의 상용성 확보, 롤코팅 시 레벨링 및 pick-up 특성 등을 향상시키기 위한 방향족 및 에스터 계열의 PMA (propylene glycol methyl ether acetate) 및 cyclohexanone, aromatic#150 (방향족 탄화수소 혼합물)을 사용하였다. 또한 BYK-163 분산 안정제와 반응성 향상을 위한 acid 촉매가 첨가되었다. 색상을 표현하기 위해 black 색상 도료는 Special Black 100 (Carbon black), blue 색상 도료는 halogen blue (α -Phthalocyanine type), silver 색상은 flake 타입의 Al-paste를 적용하였다. 주수지는 polyester 3종을 적용하였으며, 각각 60, 30, 40%의 고형분 함량을 갖는다. 주수지의 분자량(M_w)은 각각 32300, 41000, 48000이다. 경화제는 hexamethylene diisocyanate (HDI) 타입의 blocked isocyanate를 선택하였다. 종합적으로 NCO/OH 비율은 black과 blue 컬러는 0.9, silver 컬러는 1.1의 비율을 갖고, P/B (pigment/binder) 비율은 black이 0.171, blue가 0.178, silver가 0.201이며, NV 비율(%)은 black이 41.19, blue가 40.01, silver가 36.76이었다.

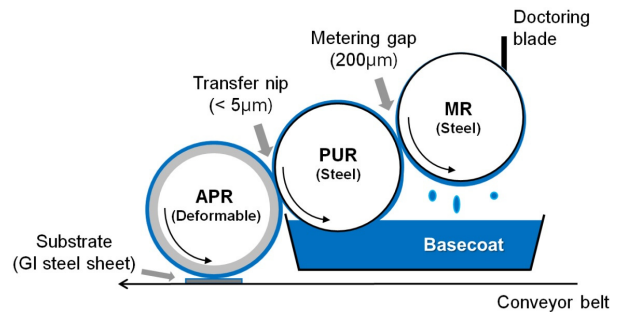
2.2. 베이스코트 도료의 전단 점도 및 경화 유연물성 측정

물질의 유연물성은 코팅산업 뿐만 아니라 많은 응용 유연학 분야에서 기본 정보로 활용되고 있으며, 경화 및 젤화 등과 같이 시간이 지남에 따라 가교구조를 형성하는 물질들의 실시간 분석을 위해서도 긴요하게 적용되어 왔다. 본 실험에서는 SAOS 조건하에서 도료의 유연물성을 측정하였는데, 작은 진폭의 사인파 (sine wave) strain을 가하여 얻어지는 스트레스 정보로부터 유체의 탄성(G') 및 점성(G'') 모듈러스와 같은 물질 함수를 얻어낼 수 있다. MCR-301 (Anton Paar, Austria) 유연물성 측정장비를 이용하여 동일한 열경화승은 조건에서 베이스코트들의 모듈러스 물성을 측정하였다. 지름 8 mm 크기의 parallel plates를 사용하였고 plate 사이 간격은 0.3 mm로 고정하였다. Strain은 2%, frequency는 5 Hz를 도입시켰다. 열경화가 진행되면서 나타나는 유연물성 거동을 측정하기 위해 온도를 60°C에서 210°C까지 6 °C/min 속도로 25 min간 승온시킨 후 10 min 동안 210°C로 유지시켰다.

열경화 조건에서의 실시간 모듈러스 측정 외에 상온에서 도료의 기본적인 전단 점도 거동을 동일한 유연물성 측정기로 확보하였다. 전단 점도 측정시 전단 속도는 0.5 s⁻¹에서 1000 s⁻¹까지 변화시켰다. 측정 geometry로는 지름 40 mm parallel plates를 사용하였고, plate 사이 간격은 SAOS 테스트와 마찬가지로 0.3 mm



(a)



(b)

Figure 1. (a) 3-roll coater used in this study and (b) its schematic diagram (APR : applicator roll, PUR : pick-up roll, MR : metering roll.)

로 고정하였다. 이러한 전단 점도 거동은 식 (1)의 capillary 수를 결정하는데 활용되었다. 도료들의 표면장력은 DCAT 11 (Data Physics, Germany) 표면장력계를 이용해 확보하였다. Wilhelmy plate (PT11)를 베이스코트 표면에 살짝 담근 후 위로 당길 때 작용하는 표면-plate 간의 장력을 측정한다. 표면장력은 샘플별로 3회 반복 측정을 하여 평균치를 사용하였다. 각 도료별 표면장력 수치는 다음과 같다.

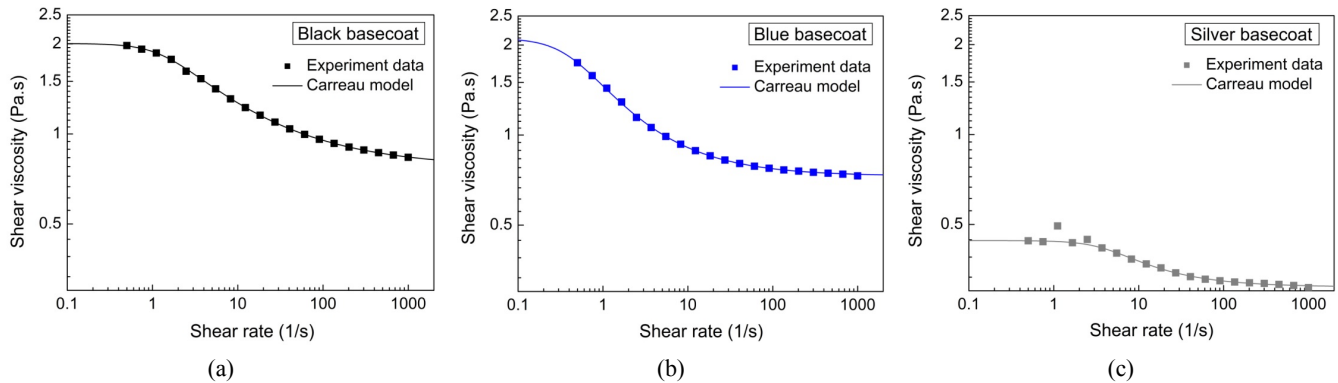
- Black : 30.403 mN × m
- Blue : 30.521 mN × m
- Silver : 30.559 mN × m

2.3. 롤코팅 공정 및 조업조건

실험에 사용한 3-롤코팅 장치는 Figure 1(a)에 제시하였다. 세 롤의 회전방향에 따라 여러 가지 운전 모드가 있으나, 이번 실험에서는 capillary 수가 큰 조건에서도 유동이 안정적인 RRR (3-reverse) 모드를 적용했으며 작동방식은 Figure 1(b)와 같다. 크롬 합금으로 만들어진 두 개의 스테인리스 스틸롤이 각각 PUR과 MR로 사용되었고, 표면 경도가 55인 변형가능한 1개의 롤이 APR로 사용되었다. 각 롤의 직경과 폭은 각각 15, 35 cm로 동일하다. 실험에서 사용된 공정에

Table 1. Parameters in Carreau Fluid Model for Three Basecoats

	Zero shear viscosity (η_0)	Infinite shear viscosity (η_∞)	Time constant (λ)	Power-law index (n)
Black basecoat	2.01	0.77	0.76	0.56
Blue basecoat	2.10	0.73	2.53	0.37
Silver basecoat	0.44	0.31	0.24	0.30

**Figure 2.** Shear viscosity data fitted with Carreau fluid model for (a) black, (b) blue, and (c) silver basecoats.

서 PUR과 MR 사이의 metering 간격은 200 μm 로 고정하였다. PUR과 APR 사이의 간격은 도료가 두 롤 사이에서 완전하게 전이되어야 하므로 간격을 5 μm 이내에 들도록 작게 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도료의 전단 점도 거동

상온에서 측정된 베이스코트 도료들의 전단 점도를 Figure 2에 제시하였다. 모든 도료는 정도 차이가 있으나 전단 속도가 커짐에 따라 전단 점도가 감소하는 전단 담화(shear-thinning) 특성을 보인다. 전단 담화 거동은 실험에 사용된 베이스코트 도료가 고분자 resin 기반으로 배합되었고, 전단 효과가 강해질수록 영킨 고분자 사슬이 풀려지기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 또한 적당한 농도의 입자를 포함하는 현탁액 계에서 일반적으로 전단 담화 현상이 나타나듯이 이 도료들에서 함유하고 있는 입자 성분들이 전단 담화에 기여하고 있다. 특히, silver 베이스코트의 경우 고형분 함량이 다른 두 도료들보다 낮고, 전단을 가하면 Al-flake 형태의 입자 배열이 두드러져 전단 점도 수준이 다른 두 도료들에 비해 감소하게 된다.

이러한 비뉴튼성 점도 거동을 수식적으로 표현하기 위해 Carreau 점도식(식 (2))을 적용하였다.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (2)$$

여기서, η_0 는 zero shear viscosity, η_∞ 는 infinite shear viscosity, λ 는 비뉴튼성이 나타나는 전단 속도와 연관된 시간 상수, n 은 power-law index이다. Carreau 식을 통해 얻은 도료별 점도 함수는 3.3절의 롤코팅 공정의 안정성 window를 설정하는 주요 인자인 capillary 수를 결정할 때 사용된다. 실험적인 점도 거동을 잘 묘사하는 모델 변수들을 Table 1에 정리하였다. 전단 담화 유체의 경우, capillary 수에 포함된 전단 점도를 유추하기 위해서는 롤코팅 조건에서의 유효 전단 속도를 알아야 한다. 롤코팅 공정에서의 유효 전단 속도($\dot{\gamma}_{eff}$)는 MR과 PUR의 속도를 합한 후 두 롤 사이의 간격으로 나눈 값으로 정하였다.

$$\dot{\gamma}_{eff} = (V_{PUR} + V_{MR}) / d_{gap} \quad (3)$$

3.2. 열경화에 의한 도료의 모듈러스 변화

2.2절에서 언급한 외부 온도 변화 조건하에서 측정된 베이스코트 3종의 탄성(G') 및 점성(G'') 모듈러스의 유변 거동을 Figure 3에 도시하였다. 베이스코트의 열경화는 주수지인 polyester의 OH기와 blocked isocyanate의 NCO기가 반응하면서 형성되는 가교결합에 의해 특성화된다. 즉, 낮은 온도에서 blocking agent에 의해 반응하지 못하던 NCO기가 120°C 이상의 고온

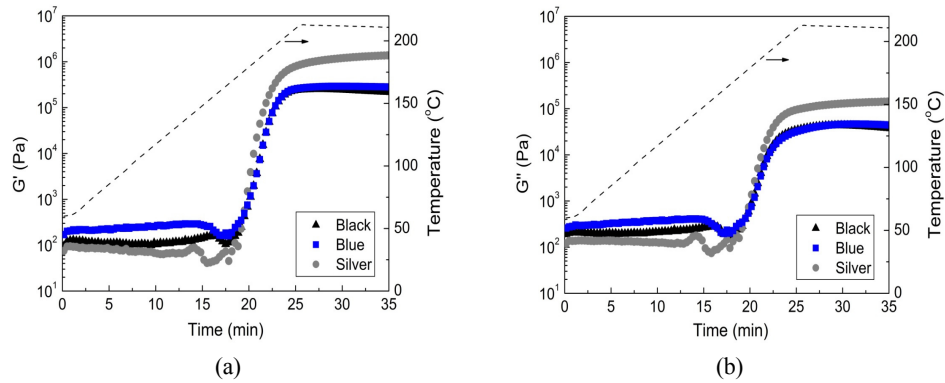


Figure 3. Evolution of (a) elastic (G') and (b) viscous (G'') moduli for three basecoats under same thermal curing conditions.

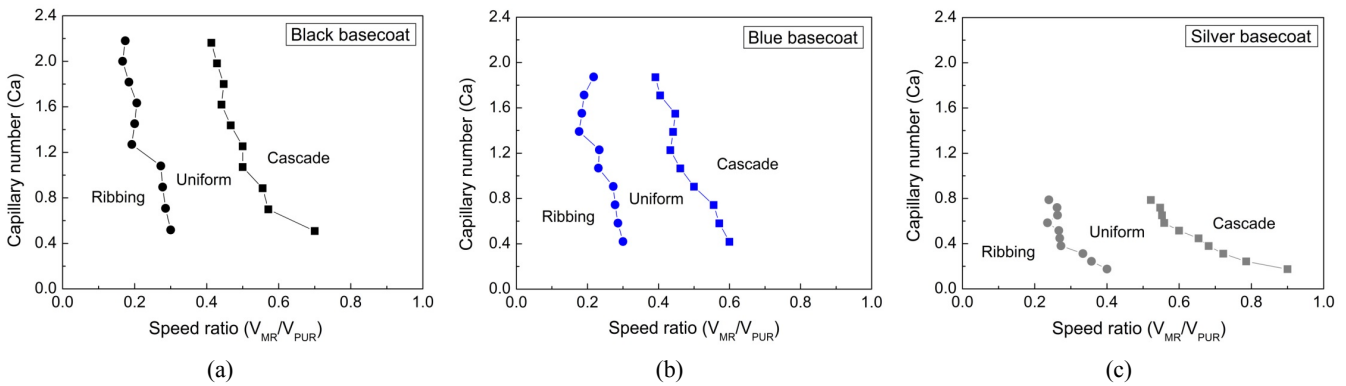


Figure 4. Coating windows demarcating ribbing and cascade instabilities for (a) black, (b) blue, and (c) silver basecoats in reverse 3-roll coating process.

조건에서 blocking agent의 해리로 활성화되고, 두 작용기의 반응으로 인해 가교결합이 형성된다. 이러한 열경화 공정에 의해 모듈러스 수치가 증가하기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 치밀한 가교 구조 형성으로 탄성 모듈러스가 점성 모듈러스에 비해 훨씬 커졌음을 알 수 있다. 특히, 상온에서 점도 수준이 낮았던 silver 베이스코트가 가교 결합 이후 나머지 두 베이스코트보다 모듈러스 수치가 크게 증가하였다. 이 결과에 대해 두 가지 가능성을 고려해 볼 수 있다. 첫 번째는 NCO/OH 비율에 의한 것으로, isocyanate (NCO)의 비율이 높을수록 수소결합에 의한 가교가 더 많이 생기게 되었고 그에 따라 탄성률이 높아진 것으로 추측된다. 두 번째로 silver 베이스코트는 전단 점도가 다른 베이스코트에 비해 낮은 편인데, 실제 수지와 가교제 간의 상호 작용은 점도가 낮을수록 저항을 덜 받아서 더욱 효과적으로 발휘될 수 있다. 물론, 열경화 조건의 변화에 따라 경화된 도료의 최종 물성이 적절히 조절될 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. 역방향 3-롤코팅 공정에서의 코팅 window 설정

선도장 강판 기술에 적용 가능한 3-롤코팅 공정 안정성을 평가하기 위해 MR, PUR, APR의 속도를 변화시켜가며 Figure 4와 같이 도료별 코팅 windows를 설정하였다. 두 무차원 변수인 PUR과 MR의 속도비 (V_{MR}/V_{PUR})와 capillary 수에 따라 코팅 공정에서 발생하는 ribbing, cascade 불안정성을 안정한 영역과 함께 도시하였다.

속도비 변화에 따른 코팅 유동 특성을 고찰하기 위해 PUR의 속도를 고정시킨 후 MR의 속도를 올려가는 방식을 사용했다. 이러한 경우, capillary 수에서 사용되는 속도 정보는 일정하되, 점도 정보는 유효 전단 속도를 구해 Carreau 점도식으로부터 예측할 수 있다. 예를 들어, PUR 속도를 1 m/min으로 고정한 후 MR 속도를 0.1 m/min부터 1 m/min까지 0.1 m/min씩 증가시켜가며 안정한 영역 및 ribbing/cascade 불안정성의 임계점들을 확인하였다. 비슷한 방법으로 PUR 속도를 올려 다른 값으로 고정한 후 MR 속도를 동일한 속도비가 되도록 증가시켰다. PUR 속도는 1 m/min부터 4.6 m/min까지 0.4 m/min 간격으로 총 10가지의 조건

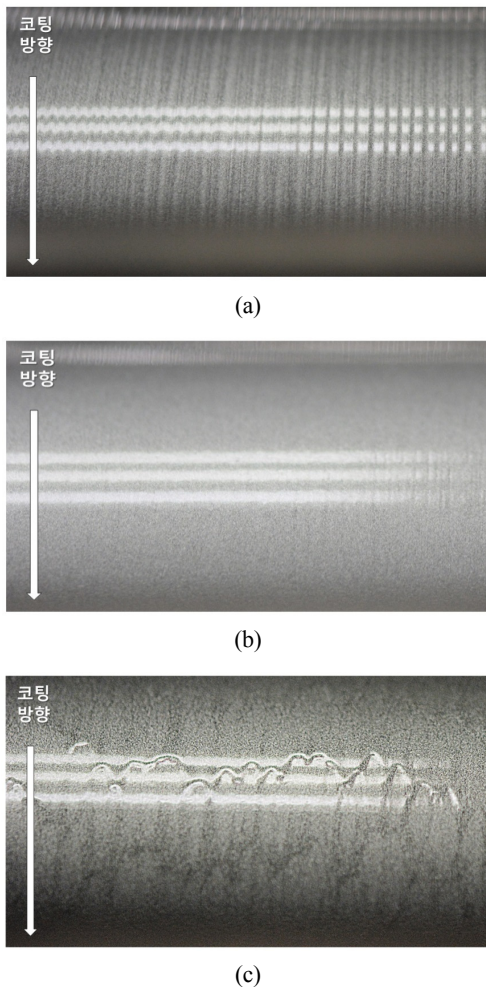


Figure 5. Stable and unstable patterns of coating layers on the surface of pick-up roll (PUR) for silver basecoat : (a) ribbing at $Ca = 0.51$ and speed ratio = 0.2, (b) uniform at $Ca = 0.51$ and speed ratio = 0.5, and (c) cascade at $Ca = 0.51$ and speed ratio = 0.7).

변화를 가하였다.

결과에서 속도비가 커질수록 도료의 유동이 ribbing-uniform-cascade 현상 순으로 진행되는데 이러한 유동 특성의 변화는 역방향 롤코팅 공정을 다루는 기존 문헌에서와 비슷한 경향성을 보인다[15]. 속도비가 작을 때는 PUR과 MR 사이의 계량 영역에 있는 코팅 bead 내 압력 구배가 일정치 않아 폭 방향으로 ribbing 불안정성이 발생되고, 속도비가 클 때는 계량의 효과가 강해져 MR에서 도료의 접촉선(contact line) 위치가 일정치 않게 된다. 그 결과 코팅 흐름방향으로 계단 형태의 불안정성인 cascade가 발현된다. 각 유동의 실제 모습은 사진 촬영을 통해 얻었고 Figure 5에 나타내었다. 참고로 PUR, MR 속도의 범위를 동일하게 설정한 상태에서 실험을 진행하여 각 도료들의 capillary 수의 범위

에 차이가 있다. Silver 베이스코트의 경우, capillary 수를 올리기 위해 PUR 속도를 너무 크게 증가시키면 실험실 장비 크기의 한계로 저장조에서의 도료가 안정한 상태를 유지하지 못하는 어려움 점이 있었다.

4. 결 론

자동차 선도장 강판용으로 개발된 3종의 베이스코트 도료를 이용하여 상온에서의 유변물성 및 열경화 조건에서 모듈러스 물성의 변화를 비교하였다. 모든 도료가 상온에서 전단 담화의 비뉴턴성 거동을 보였으며, 이에 대한 정보가 롤코팅 공정에서의 유동 특성을 파악하는데 주요 인자로 작용되었다. 열경화 조건 하에서 세 도료의 가교 구조 형성의 차이를 도료 내 NCO 비율과 전단 점도 수준으로 해석하였다. 또한, 자체 제작된 소규모의 3-롤코팅 공정상에서 세 도료의 코팅 특성을 고찰하였다. 코팅 유동을 해석하기 위한 중요 무차원 수인 capillary 수와 두 롤의 속도비에 변화에 안정한 운전 조건을 도료별로 설정하였다. 역방향 롤코팅 공정 특성상 속도비에 따라 ribbing, cascade 불안정성이 발생하였으나 안정한 운전 영역을 도료별로 확보할 수 있었다. 이러한 유변학적 방법론은 규모가 큰 실제 라인에서의 선도장 강판을 제조하는데 핵심이 되는 정보를 제공해줄 수 있으며, 프라이머 및 클리어코트 등 다른 개발 도료에서의 코팅 운전을 최적화하는데도 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 청정생산기반 전문기술개발사업(과제번호 : 10035163)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. U. Poth, *Automotive Coatings Formulation*, Vincentz, Hannover (2008).
2. A. E. Matthews and G. M. Davies, *Proc. IMechE Part B: J. Eng. Manuf.*, **211**, 319 (1997).
3. S. J. Weinstein and K. J. Ruschak, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **36**, 29 (2004).
4. H. D. Hwang, J. I. Moon, Y. J. Lee, H. J. Kim, J. H. Hyun, S. M. Noh, C. Y. Kang, J. W. Lee, J. H. Nam, and J. M. Park, *J. Adhesion Interface*, **10**, 155 (2009).

5. J. Y. Lee, M. S. Yi, H. C. Jeong, J. T. Kim, J. H. Nam, S. M. Noh, and H. W. Jung, *J. Coating Tech. Res.*, **11**, 697 (2014).
6. J. H. Lee, S. K. Han, J. S. Lee, H. W. Jung, and J. C. Hyun, *Korea-Aust. Rheol. J.*, **22**, 75 (2010).
7. F. V. Lopez and M. Rosen, *Latin Am. Appl. Res.*, **32**, 247 (2002).
8. H. J. Streitberger and K. F. Dössel, *Automotive Paints and Coatings*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim (2008).
9. J. H. Kim, I. J. Lee, S. M. Noh, C. Y. Kang, J. H. Nam, and H. W. Jung, *Polymer-Korea*, **35**, 574 (2011).
10. D. J. Coyle, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, *AIChE J.*, **36**, 161 (1990).
11. S. K. Han, D. M. Shin, H. Y. Park, H. W. Jung, and J. C. Hyun, *Eur. Phys. J. -Spec. Top.*, **166**, 107 (2009).
12. J. W. Hwang, K. N. Kim, G. S. Lee, J. H. Nam, S. M. Noh, and H. W. Jung, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1666 (2013).
13. B.-S. Chiou and S. A. Khan, *Macromolecules*, **30**, 7322 (1997).
14. G. P. Cao, W. J. Chen, and X. B. Liu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 739 (2008).
15. I. J. Lee, S. Park, S. M. Noh, H. W. Jung, and J. M. Park, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 917 (2013).