

ABS수지 성능 최적화 방안

문홍국 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2006년 8월 4일 접수, 2006년 12월 1일 채택)

The Optimum Solution for the Best Performance of ABS

Hong Guk Mun and Dae Su Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,

12 Kaesin-dong, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 4, 2006;accepted December 1, 2006)

초록 : ABS(acrylonitrile butadiene styrene)수지의 성능저하에 미치는 영향을 알아보기 위해 ABS, 도장, 도료, 사출 등 전 부문에 대한 영향도를 파악함으로써 ABS수지의 성능저하를 최소화하기 위한 최적화 방안을 수립하였다. ABS수지의 성능저하에 영향을 미치는 인자를 실험실 규모에서 검토한 결과 변형에 의한 기계적 요인보다는 사용된 화학물질의 화학적, 물리적 특성에 의한 요인이 지배적인 것으로 나타났다. ABS수지를 이용한 제조 현장에서 여러 인자(ABS수지, 사출, 화학물질, 도장 등)에 대해 검토한 결과 ABS수지 표면에 직접적으로 접촉하는 화학물질인 희석제(시너)에 의한 영향도가 가장 큼을 확인할 수 있었다. 이번 연구 결과를 통해 수지의 성능저하에 미치는 각 인자별 영향도 수준 평가가 가능하게 되었으며, 이를 토대로 양산 시 나타나는 도장불량 등의 문제해결을 위한 관리 과정의 체계화 및 품질 변동요인의 제거 방안을 구체화할 수 있었다.

Abstract : We investigated resin, thinner, painting, and injection for analyzing the chemical effect of polymer, and made the optimum solution with the best performance of ABS(acrylonitrile butadiene styrene) resin. The effect depended on chemical material especially its chemical and physical properties instead of mechanical transformation. When we looked over ABS resin, injection, chemical material and painting, we found out thinner was the main factor for painting problem. Throughout this test, we could solve the problem, secure the system for control process and drop many factors for changing quality.

Keywords : resin, painting, coating, thinner, chemical and physical properties.

서 론

ABS 수지는 전기전자, 자동차, 포장재, 잡화 등 산업분야에 광범위하게 적용되고 있으며, ABS수지가 갖는 뛰어난 가공특성으로 인하여, 사출성형, 압출성형과 우수한 후가공 특성으로 도장, 도금, 증착, 전사, 용접 등에 적용되고 있다. 다양한 용도 적용으로 발생하는 성능저하 유형도 크랙, 가스발생, silver streak, 열 안정성 저하 등으로 매우 다양하다.^{1,2}

대표적인 기술적 성능저하 유형인 크랙의 경우 크게 두 가지 요인으로 볼 수 있다. 첫째, 플라스틱 구조물에 작용하는 힘이 플라스틱의 고유물성 및 구조적 지지력보다 클때 받는 힘을 견디지 못하고 깨지는 기계적 크랙이 있으며, 둘째, 화학약품의 작용으로 플라스틱을 팽윤시켜 내부응력을 가중시킴으로써 발생하는 Figure 1의 화학응력 크랙이 있다.³⁻⁶ 기계적 크랙 경우 제품 설계 단계에서 충분한 구조해석 및 적절한 그레이트 선정으로 문제 해결이 가능하다. 그

러나, 화학적 크랙 등 외부 환경요인에 의한 유형은 원인파악 및 해결이 매우 어려운 실정이다.

도장은 제품의 시각적 가치를 높이고, 기능성으로는 내후성 부여, 내스크래치성 강화, 대전방지 특성 부여 등 제품 표면 특성을 강화한다. 최근에 많은 도장시장이 제품에 도입되면서 chemical에 의한 불량이 증대되고 있는 실정이다. 도장 공정에서 사용되는 화학물질의 영향으로 인한 ABS수지의 성능저하는 극복하여야 할 기술 장벽이다.^{7,8} 도장으로 인한 성능저하 유형은 Figure 2의 pop 불량, Figure 3의 chemical 크랙불량, 도장침식, 박리현상 등이 있으며, 문제원인에는 원재료와 사출성형공정, 도장공정이 동시에 영향을 주고 있으나, 각 공정이 별도 영역으로 구분하여 관리되고 있어 근본적인 문제 해결에 어려움이 있고, 원재료와 도장공정에서 사용되는 화학물질에 대한 이해가 부족하며, 사출공정 및 도장공정에 대한 정형화된 표준이 미비한 관계로 경험적 접근에 따른 한계를 보이고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 ABS수지의 대표적 성능저하 사례인 도장 불량의 근본적인 원인파악 및 효과적인 문제해결을 위하여 원재료,

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



Figure 1. A mechanism of ESCR (environmental stress crack).

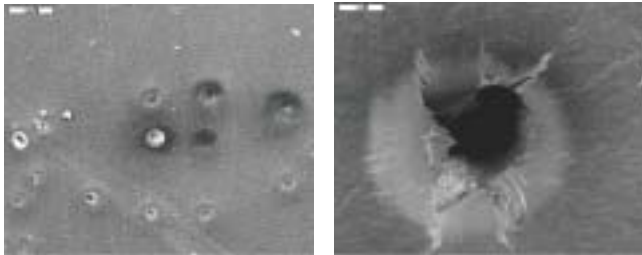


Figure 2. An electron microscope image of pop problem by chemical contact.

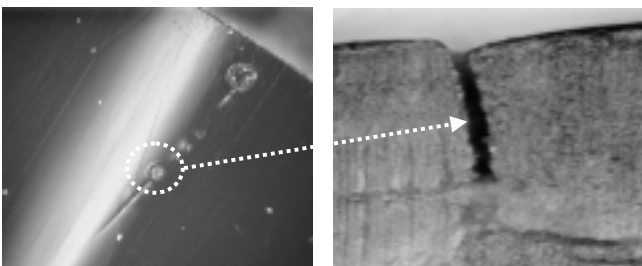


Figure 3. An electron microscope image of crack by chemical contact.

사출성형, 도장공정 전 공정을 검토 대상으로 포함하여, 관련부문 간 협력을 통해 연구를 하였으며, 연구방향은 도장공정에서 사용되고 있는 원재료인 ABS수지와 화학물질간의 영향인자를 연구하고, 실험을 통해 성능저하 원인을 규명하였다.⁹⁻¹⁴ 이를 토대로 양산현장에서 원재료, 사출, 도료, 도장 등 각 공정에 있어 최적의 조건을 확보하여 비정형적이고 반복적인 도장으로 인한 성능저하를 체계화하였다.¹⁵⁻¹⁷

실 험

시료 및 재료. ABS수지 및 chemical 측면에서 영향인자 도출을 위하여 ABS수지 3종, 도장현장에서 사용중인 동절기, 하절기 혼합용액(시너) 2종과 페인트 업체에서 추천받은 혼합용액(시너) 2종을 선정하였으며, 혼합용액(시너) 처방에 대표적으로 적용중인 용제 19종을 chemical group(hydrocarbon, alcohol, ester, ketone, polyalcohol)별로 Table 1과 같이 선정하였다.

도장성능저하 인자. 도장침식에 관한 인자(ABS수지, 사출, 시너, 도장)에 대한 영향도 파악 및 공정별 최적화 작업을 검토하였다. 도장침식은 종합적 원인으로 발생하는 것으로, 계절변경 시점마다 동일 유형의 성능저하의 반복에 따른 종합적 개선방안을 찾고자 ABS,

Table 1. Solvent Substances Used for Experiment

System	Solvent	Chemical name	CAS No
Hydrocarbon	Toluene		108-88-3
	Xylene		1330-20-7
Alcohol	MA (MeOH)	Methyl alcohol	67-56-1
	IPA	iso-Propyl alcohol	67-63-0
	Iso-BuOH	iso-Butyl alcohol	78-83-1
	DAA	Diacetone alcohol	123-42-2
Ester	EA (Eac)	Ethyl alcohol	141-78-6
	Iso-BA (I-Bac)	Iso-Butyl acetate	110-19-0
	BCA	Butyl cellosolve acetate	112-07-2
Ketone	Acetone	Dimethyl ketone	67-64-1
	MEK	Methyl ethyl ketone	78-93-3
	MIBK	Methyl iso-butyl ketone	108-94-1
	Anone	Cyclohexane	
	MAK	Methyl n-amyl ketone	
Poly alcohol	A-PM(E.C)	Ethyl cellosolve	100-80-5
	B.C	Butyl cellosolve	117-76-2
	PMA	Methoxy propanol acetate	
Others	Topasol P-160		
	SC#100		

사출공정, 도장공정의 도료 및 시너에 사용되고 있는 chemical 간 영향도 및 가공상의 개선 인자를 검토하였다.

원재료(ABS) : 원재료 측면에서 표준 그레이드를 기준으로 하여 최적의 원재료 물성 인자 도출을 위하여 ABS 유동성 변화 30%, 내화학성 영향인자인 AN 함량이 2% 증량된 원재료를 선정하였다. 고유동 특성은 가공영역을 넓게 해주며, 제품의 응력을 최소화하여 도장 품질에 영향을 주며, AN 특성 또한 도장 품질에 영향을 줄 수 있는 인자로 실험을 통해 확인하였다.

사출공정 : 사출공정에서 제품 품질에 영향을 주는 인자인 금형온도 15 °C 상승, 사출기 형체력(450, 650톤), 게이트 사상시점(바로, 5분 후, 미실시)별로 구분하여 사출가공 측면에서 최적의 조건을 찾는 실험을 하였다. 최적의 사출 및 금형조건은 제품의 응력을 줄여 주어 침식 등 도장 불량 발생을 최소화하는 것이다.

도료 및 시너 : 생산 현장에서 양산 불량을 검토 관점에서 시너 변경에 따른 불량률 추이를 4개월 동안 관찰하였다. 현장 양산 조건에서 최적 ABS수지, 도료 및 시너를 적용하여 개선 정도 및 불량률을 평가하였다.

도장 : 실제 사출물에 대한 도장침식 재현 실험을 위하여 시너 종류, 시너 사용량 5~150%, 도막 두께별 13~34 μm 도장 후 표면 관찰을 통하여, 최적의 도장조건을 찾고자 하였다. 도장공정 조건은 도료 공급압력 2±0.5 kg/cm² [spray로 공급되는 배합 chemical (도료+시너+경화제)의 분사압력], chamber 온도 20±2 °C 및 습도 60±10%RH, 이송속도 rpm(이송 설비에 loading되는 전압 및 전류량으로 속도 조절함) 조건에서 실시하였다.

ABS수지의 시너 및 용제 상관관계 분석. ABS의 도장에 의한 성능저하 인자별 검토 실험을 위하여, 현장에서 사용되는 시너 분석을 하였고, ABS와 시너 및 용제의 상관관계 분석을 위한 용제 및 시너의 용해도 및 휘발도 비교분석, 용제 종류별 내화학성 영향 실

험을 하였다.

시너 분석 : 현장에서 사용중인 혼합용액(시너) 성분 및 함량 분석을 액체 크로마토그래프/질량분석기를 통해 계절별, 제조사별 품질을 파악하여 현장에 실제 사용중인 품질 수준을 파악하고자 하였다. 용제별 침적 실험을 통해 표면 팽윤 및 모폴로지 변화에 많은 영향을 주는 용제와, 영향이 작은 용제로 구분하였으며, 전자현미경을 통하여 표면을 관찰하였다.

시너 및 용제의 용해도 및 휘발도 : 물성에 영향을 주는 용제 및 시너의 용해도 차(Δδ), 혼합 상대휘발도의 이론 및 실험결과 비교를 통해 영향인자를 검토하였다. 용해도 차는 ABS수지와 접촉 chemical 각각의 용해도 상수간 interaction을 의미하는 것이며, 혼합 상대 휘발속도는 상대 휘발속도와 마찬가지로 수치가 클수록 휘발속도가 빠름을 나타낸다. 상대 휘발속도는 butyl alcohol 휘발속도를 1로 하여 상대화한 값이다.

인자별 내화학성 영향 평가 : ABS수지의 크랙 현상에 미치는 용제, ABS수지, 변형(strain) 별 내화학성 영향인자를 실험계획을 수립하여 영향 인자별 내약품성(environment stress crack resistance), ASTM D1693 시험방법에 따라 Figure 4와 같이 실험하였다. 비교적 넓고 높은 범위의 변형에 대하여(가해진 변형은 0.4~1.2% 범위) 내약품성 실험을 실시한 후, 비교적 좁고 낮은 범위의 변형에 대하여(가해진 변형은 0.3~0.6% 범위) 내약품성 실험을 실시하였다. 인장시험의 중앙부분 위에 20×50 mm 정도의 거즈를 덮은 후 스포이트로 거즈에 용제를 도포한 후 60분간 방치 후 표면변화 및 크랙 발생 유무를 관찰하고서, 60분 경과 후 실험시험의 신율 특성 변화를 만능재료시험기, ASTM D638 시험방법, crosshead speed 50 mm/min으로 측정하였다.

ABS의 환경의존성. 충격강도, 강인성의 환경의존성 검토를 위해 온도별(23~-3 °C), 후가공(도장) 여부에 따른 충격도, 인장강도, 신율 변화 추이를 충격강도 시험기, 만능재료 시험기를 통하여 환경에 따른 영향을 파악하였다. “강인성”이라 함은 플라스틱의 질감 특성을 나타내는 것으로써, 강인성 관찰 및 S-S curve를 통해 후가공, 온도변화에 따른 강인성을 비교 검토하여 환경요인에 따른 온도 및 후가공(도장) 여부에 따라 많은 강인성 차이를 확인하였다.

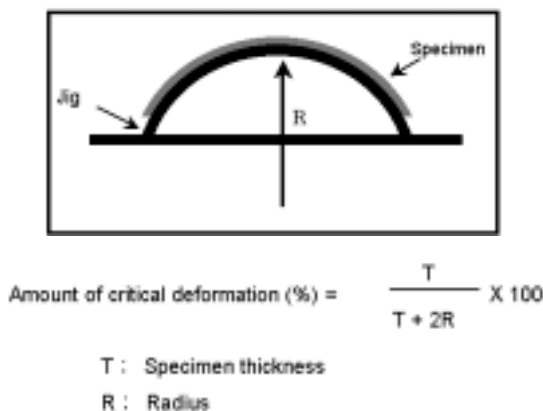


Figure 4. The test method of ESCR.

결과 및 토론

도장 성능저하 인자 검토를 위하여 비정형화되고, 반복적인 도장 성능저하 발생에 따른 복합적인 원인 발생 규명을 위하여, ABS수지, 사출, 도장, 시너 각 부문별 영향도 파악 및 생산공정의 체계화를 하였다.

원재료인 ABS수지 측면 영향도 파악을 위하여, 사출, 도료, 도장 요인을 고정하였을 때 유동성 변경처방이 가장 좋은 결과를 보였으며, 30% 수준의 성능저하 향상효과가 있었다. ABS수지 변화 인자는 기본수지 변경, AN 함량 변경에 의한 내화학성 개선 등 전반적 변화 인자 중 유동성 향상이 가장 우수한 결과를 얻었다. 따라서, 수지측면에서 접근할 때는 기본물성을 유지하는 조건에서 유동성 향상이 성능저하 향상에 기여함을 확인하였으며, 향후 수지 개발의 방향이 될 것으로 생각된다.

사출공정 인자별(금형온도, 사출기 형체력, 게이트 사상시점) 검토결과 금형온도 상승 시(15 °C수준), 불량률이 30% 수준 감소하였으며, 형체력 상승은 변별력이 없었고, 사출 후 제품으로부터 스프루, 런너를 분리하는 사상시점에 따른 성능저하 정도를 확인한 결과 사상 작업 공정의 표준화 필요성을 확인하였으며, 성능저하 부위 확인결과 게이트 부위보다는 충전 말단에서 성능저하가 집중되고 있어 사출작업 조건 중 후기 속도 및 보압 조건의 중요성을 인식하였다. 사출 형체력에 의한 사출인자가 클 것으로 생각했으나 실험 결과는 영향이 크지 않다는 결론을 얻었다. 금형온도에 따른 불량 영향 인자는 매우 크며, 특히 사출초기 작업 시 충분한 금형 예열 부족으로 인한 성능저하 가능성이 크는 등 사출 공정에서의 성능저하 인자의 구체화는 연구성과로 생각된다. 요약하면, 금형온도 조절, 사상 작업조건, 사출가공 조건의 표준화 필요성을 확인하였다.

도료 및 시너인자 검토 실험은 페인트 업체와 공동으로 진행하였으며, ABS수지, 사출, 도장인자를 고정시키고 시너조성 변경에 따른 추이 확인 결과, 60~70% 수준의 성능저하 수준에서 0~3% 수준으로 현저히 개선되는 결과를 얻었다. 시너변경 43일 경과 후 공정 안정화 시점에 개선 원재료인 유동성 향상 수지를 적용함으로써 공정 안정화를 마무리할 수 있었다. 도장인자 검토를 위하여, 시너종류 및 사용량, 도막 두께별 인자를 고려한 평가 결과 도장상태가 모두 정상상태로, 임계점에서는 접촉 chemical에 의하여 불량이 발생되지만 도장조건이 적합할 때는 정상적으로 작업된다는 결과를 얻었다. 현장에서 적용 중인 시너별 성분, 함량 분석결과 계절변경에 따라 함량뿐만 아니라, 성분 자체가 달라지는 것을 확인함으로써 그동안 추측으로만 생각되었던 시너 영향인자를 확인할 수 있었다.

도장공정을 현장 도움 없이 전반적인 공정인자를 파악하기에는 어려움이 있었다. 도장공정에서는 계절별로 배합처방을 달리 하고 있는 상황으로 보통 하절기에는 지건성을, 동절기에는 속건성 시너 배합을 하고 있으며, 점도 표준도 달리 하고 있다. 계절 변화 시점에는 도장 및 배합조건이 달라짐에 따른 작업표준 변경 및 공정조건 준수 등 제반 조치가 필요하며, 미준수 시 불량으로 연결될 수 있으며, 실제로 환절기에 도장 성능저하 발생 빈도가 높아지는 경향을 알 수 있었다.

혼합용액(시너)의 기본 성분인 용제 종류별 영향 평가를 위하여 현장에서 주로 사용되는 침적평가법에 의한 실험 결과 용제별로

ABS수지(시편) 표면 외관 품질에 많은 영향을 주고 있음을 Figure 5에서 확인하였다. 표면 팽윤 및 모폴로지 변화에 많은 영향을 주는 용제는 MEK, TOL, DAA, Acetone, XYL, EA 등 이었다.

시너 및 용제 종류별 혼합액의 용해도와 혼합상대 휘발도 차에 따른 영향을 이론 및 실험 결과를 통해 파악하였다. 시너 종류별로 ABS수지의 용해도 차와 혼합 상대 휘발도 경향을 Figure 6에서 확인하였다. 계절별로 시너 처방간에 휘발도 차가 있으며, 내화학성 실험결과는 U(하절기) > PD > TH > U(동절기) 순으로 크랙이 발생하였다. 용제 종류별로 상대 휘발도, 용해도 상수와의 관련성을 Figure 7에서 확인하였으며, 크랙 발생이 큰 용제를 굵은 글꼴로 구분하였다. ABS수지의 용해도 상수(δ)는 $18.9 \text{ Mpa}^{1/2}$ 으로 Table 1과 같이 계산하였다. ABS수지와 시너별 용해도 차는 식 (1)로 구하였다.

$$\Delta\delta(\text{The Hildebrand solubility parameter}) = |\delta_{\text{ABS수지}} - \delta_{\text{시너}}| \quad (1)$$

시너성분인 용제의 chemical group별로 ABS수지의 내화학성 크랙에 미치는 영향을 실험실에서 알아 보기 위하여 ABS수지와 일

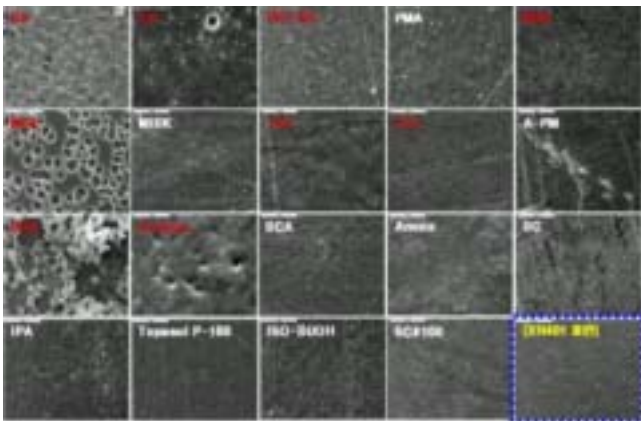


Figure 5. SEM images showing the effect of various solvents after dipping test ($\times 2000$).

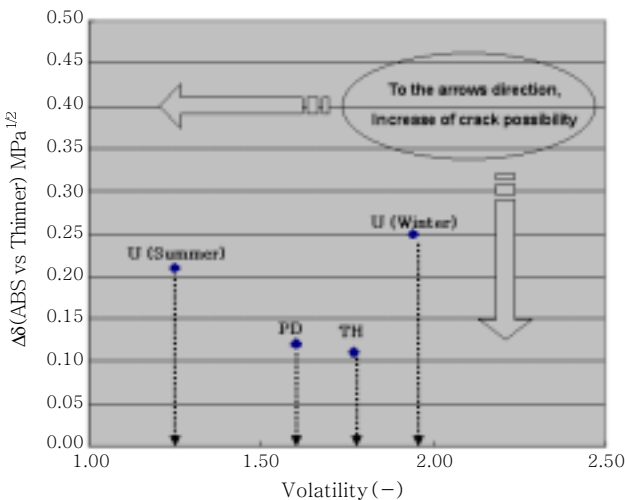


Figure 6. Volatility vs solubility with various thinners.

반적으로 사용되는 용제를 선정하여 영향도 평가를 위한 내약품성 실험 결과, 넓고 높은 변형(0.4~1.2%) 범위에서 실험한 신율값 변화 결과와 좁고 낮은 변형(0.3~0.6%) 범위에서 실험한 신율값 변화 결과는 가해진 변형의 차이로 인해 약간의 차이를 나타내나 전체적으로 비슷한 거동을 보여 주었다. ABS수지의 크랙에 결정적인 영향을 미치는 인자는 ABS수지의 종류나 변형의 변화보다는 사용된 용제의 화학적, 물리적 특성(chemicals의 functional group, ABS수지와 사용된 용제의 용해도 차, vapor pressure, 용제의 화학적 구조)에 의한 영향을 확인하였다. 개방된 환경 하에서 ABS수지의 크랙에 영향을 적게 미치는 용제를 chemical group별로 정리 하면 hydrocarbon류 > alcohol류 > ester류 > ketone류 > poly-alcohol류이며, 특히, 저분자 polyalcohol류는 ABS 도장용 용제로 사용시 수지에 대한 크랙의 위험성이 극히 높으므로 가급적 사용을 피하는 것이 좋을 것으로 Figure 8에서 보여 주었다. Mono-alcohol류는 낮은 변형 범위에서 변형의 영향을 많이 받으며, critical strain이 0.4% 부근일 가능성이 높다. 이는 알코올류가 변형이 없을 때는 단독으로 polymer molecular chain을 dissociating할 만한 에너지 준위를 가지지 못하나, 고분자 사슬이 응력을 받아 에너지 barrier의 준위가 내려가면 에너지 barrier를 넘을 수 있기 때문에 크랙이 진행된다. 이때 고분자 사슬을 공격하는 알코올의 활성점은 -OH이다. 한편, polyalcohol에 붙은 -OH 경우는 일반 알코올의 -OH 보다 oxygen이 전자를 끄는 힘이 강화되어 -OH의 hydrogen이 이탈하기 쉬워지므로 라디칼 생성이 쉬워지며 이러한 라디칼 상태에서 고분자 사슬을 공격하므로 낮은 변형 영역에서도 ABS수지를 공격하여 크랙을 유발할 수 있을 것으로 생각된다. 개방된 환경하에서는 용제의 vapor pressure가 용제와 ABS수지의 접촉시간을 좌우하므로 매우 중요한 인자로 작용하나 밀폐된 환경 하에서 실험 결과는 상이할 것으로 판단된다. 따라서, 도장 시 도막의 film formation에 따라 도장용 용제의 휘발시간이 달라지므로 film formation 시간과 온도가 매우 중요한 인자가 될 것으로 판단된다. 용제의 critical strain은 0.5% 이하에서 존

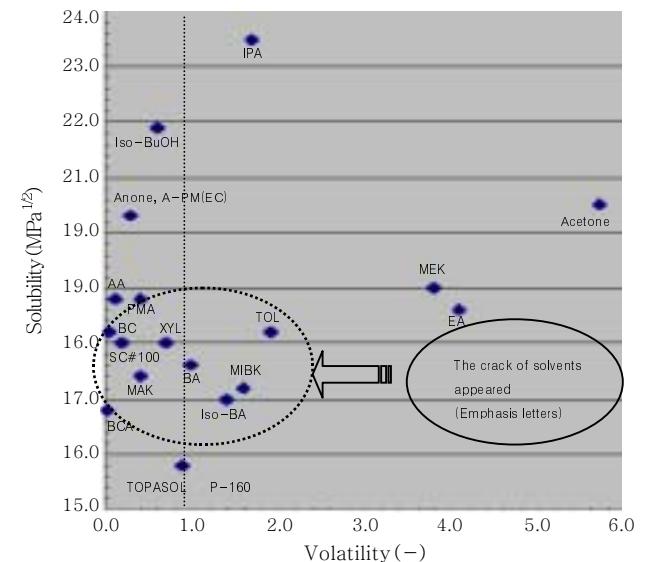


Figure 7. Volatility vs solubility with various solvents.

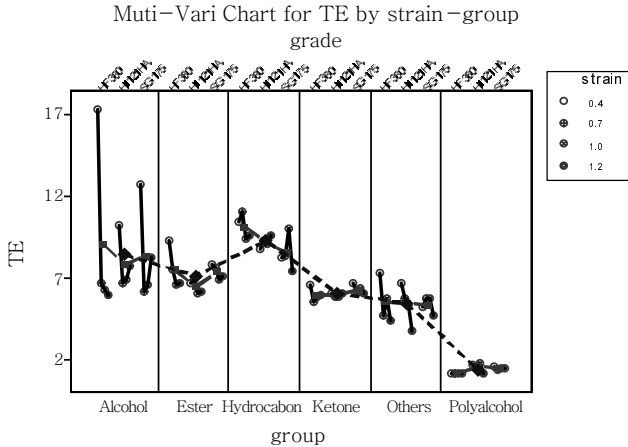


Figure 8. Multi-vari chart for tensile elongation by strain- group (strain 0.4~1.2%) -grade variation.

재하며, 변형 0.5% 이상에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. ABS수지의 환경 의존성 검토 실험결과 온도 별, 도장 여부에 따른 충격강도, 강인성 변화 추이를 Figures 9, 10에서 확인하였다. 환경변화 즉 외기 온도 변화 및 도장에 따라서 급격한 물성 저하를 감안하여, 제품 설계 시 충분한 환경 요인 검토의 중요성을 확인하였다.

결론

본 연구를 통해 ABS수지 성능저하에 영향을 미치는 ABS수지, 사출가공, 시너, 도장 등 각 영향 인자를 실험실과 산업현장에서 확인하고 검토한 결과, 접촉 시너에 의한 영향도가 가장 큰 인자임을 확인할 수 있었다. 혼합용액(시너) 분석 결과, 계절별로 성분 자체가 바뀌는 경우를 실제적으로 확인되었으며, 동일 계절에 사용되는 시너 내에서도 lot별 함량 편차를 확인함으로써, 향후 성능저하 원 인규명 모델로 활용이 가능할 것으로 보인다. 현장에서 사용되는 혼합용액(시너)에 대한 내화학성 평가 결과, ABS수지 크랙에 영향을 미치는 인자는 사용된 용제의 화학적, 물리적 특성, 혼합 상대휘발도, 용해도 순으로, 시너 내 각 용제 성분별로 ABS수지에 대한 크랙, 팽윤, 휘발도 차이를 확인하였다. 금번 연구 결과를 토대로 페인트업체와 공동으로 최적의 시너 처방을 개발하여, 도장 현장에 적용하여 개선 정도를 확인하였고, 향후 ABS수지에 적합한 시너개발의 발판을 마련하였다.

모든 후가공(도장, 증착, 도금, 전사) 경우 ABS수지에 접촉되는 시너는 기본적으로 침투력이 강한 용제로 구성되어 있으므로, 만약 영향인자(ABS수지, 사출, 후가공, 접촉 chemical) 중 미세한 변화가 있어도 성능저하로 연결될 소지가 있으므로, 전 부문에 대한 관리 강화의 필요성을 금번 연구를 통해서 확인할 수 있었다

ABS수지의 환경의존성 검토 결과 도장 유무에 따른 충격강도 및 강인성의 급격한 변화를 확인함으로써, 사용환경에 대한 관리 강화의 필요성을 확인하였다. 실제로 도장제품의 경우 환경에 따른 물성변화 폭이 매우 커서 제품 설계 시 충분한 검토가 필요함을 느꼈다. 근본적인 성능저하 해결 방법으로는 환경요인을 고려한 제품

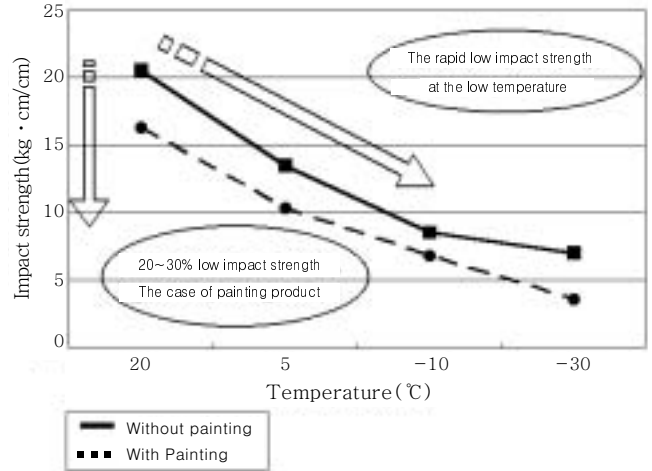


Figure 9. Impact strength depends on environmental factors.

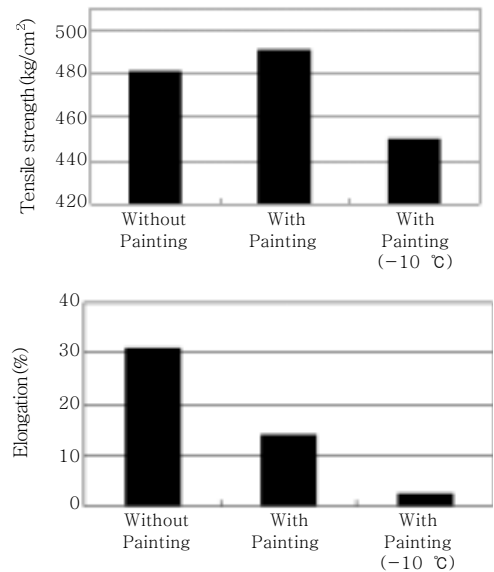


Figure 10. Toughness depends on environmental factors.

설계가 요구되며, 원재료 측면에서도 내화학성과 환경요인(저온충격 등)을 감안한 제품개발이 필요하며, 현장 측면에서는 환경요인 변화에 따른 적절한 시너 및 용제 배합, 공정준수 등 제반 사항을 체계화하면 안정된 작업이 될 수 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. C. B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London, 1977.
2. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2001.
3. T. Kawaguchi, H. Nisimura, and Fumiakimiwa, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 419 (2003).
4. Y. W. Mai, and N. B. Leete, *J. Master. Sci.*, **14**, 2264 (1979).

5. J. A. Sauer, S. Warty, and S. Kaka, *Environmental and Surface Effects in Polymer Fatigue, Fourth Int. Conf. Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, Cambridge. Engl., p.26 (1979).
6. S. Warty, D. R. Morrow, and J. A. Sauer, *Polymer*, **19**, 1465 (1978).
7. Y. W. Mai, *J. Master. Sci.*, **11**, 303 (1976).
8. Y. W. Mai and A. G. Atkins, *J. Master. Sci.*, **11**, 677 (1976).
9. Zeno W. Jr. Wicks, *Science and Technology : Organic Coatings*, Marcel Dekker Inc., New York, 1983.
10. L. J. Calbo, *Handbook of Coatings Additives*, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
11. Allan, F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Inc., Boca Ration Florida, USA, 1983.
12. J. Burke, *The Abbey Newsletter*, **9**, 4 (1985).
13. V. Shah, *Handbook of Plastic Testing Technology*, John Wiley & Sons Inc., Canada, 1984.
14. Jan F. Rab, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Bristol. UK, 1980.
15. H. Rees and B. Catoen, *Selecting Injection Molds*, Hanser Publishers, Ohio, USA, 2006.
16. D. M. Bryce, *Plastic Injection Molding*, Society of Manufacturing Engineers, Michigan, USA, 1998.
17. R. A. Malloy, *Plastic Part Design for Injection Molding*, Hanser Publishers, Munich Vienna, New York, 1994.