

공 학 석 사 학 위 논 문

국내 오프셋 잉크에서 건성유 함유량에
따른 잉크의 유동특성에 관한 연구



2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

인쇄공학과

제 현 오

공 학 석 사 학 위 논 문

국내 오프셋 잉크에서 건성유 함유량에
따른 잉크의 유동특성에 관한 연구

지도교수 윤 종 태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

인쇄공학과

제 현 오

제현오의 공학석사 학위논문을 인준함.

2010년 2월 25일



주 심 공학박사 구 철 회 (인)

위 원 공학박사 이 만 교 (인)

위 원 공학박사 윤 중 태 (인)

목 차

목 차	i
List of Figures	iii
List of Tables	v
Abstract	vi
I. 서 론	1
II. 이 론	3
1. 식물유의 종류와 구성	3
2. 잉크의 점착성	5
3. 선형 탄성체와 선형 점성유체	6
가. 선형 탄성체	6
나. 선형 점성유체	7
4. Newtonian 거동과 Non-Newtonian 거동	9
5. 점탄성체	12
6. 잉크 농도 그래프에 의한 인쇄 적성	15
III. 실 험	19
1. 실험재료	19
가. 아마인유	19

나. 바니쉬의 제조	20
다. 잉크샘플의 제조	20
2. 각 샘플들의 유동물성 및 유변학적 특성 측정	21
가.택 값의 측정	21
나. 유동성의 측정	22
다. 점도 값의 측정	22
라. 유화도의 측정	23
마. 점탄성 및 탄성 회복의 측정	23
3. 인쇄적성(농도 및 광택)의 측정	24
IV. 결과 및 고찰	25
1. 바니쉬의 유동물성 측정결과	25
2. 잉크의 유동물성 측정결과	27
3. 잉크 유화도의 측정결과	29
4. 잉크의 점탄성 및 탄성 회복의 측정결과	30
5. 잉크의 인쇄적성(인쇄농도 및 광택)의 측정결과	31
V. 결 론	33
참 고 문 헌	34

List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram showing modulus of Hookean solid by shear	7
Fig. 2. Schematic diagram showing deformation of Newtonian fluid by shear	8
Fig. 3. Shear rate - Share stress behaviour for different classes of fluids	11
Fig. 4. Diagram of dynamic experiment	13
Fig. 5. Complex modulus on complex number plane	14
Fig. 6. The density according to the filled or unfilled paper	16
Fig. 7. The density according to the printed matter	17
Fig. 8. The photograph of Inkometer model-106	21
Fig. 9. The photograph of equipments for flowage characteristic	22
(a) The photograph of Spread-meter	22
(b) The photograph of Laray viscometer	22
Fig. 10. The photograph of equipments for rheological characteristic	23
(a) The photograph of Lithotronic	23
(b) The photograph of Hake Mars II Rheometer	23
Fig. 11. The photograph of IGT C1 printability tester	24
Fig. 12. Tack values of varnishes according to the wt. percentage of linseed oil ..	26
Fig. 13. Flow of varnishes according to the wt. percentage of linseed oil	26
Fig. 14. Viscosity of varnishes according to the wt. percentage of linseed oil ..	27
Fig. 15. Tack values of inks according to the wt. percentage of linseed oil ...	28
Fig. 16. Flow of inks according to the wt. percentage of linseed oil	28
Fig. 17. Viscosity of inks according to the wt. percentage of linseed oil	29
Fig. 18. Emulsification of inks according to the wt. percentage of linseed oil ...	30
Fig. 19. Creep/Recovery of inks according to the wt. percentage of linseed oil ..	31

Fig. 20. Density of printed inks according to the wt. percentage of linseed oil ·· 32

Fig. 21. Gross of printed inks according to the wt. percentage of linseed oil ···· 32



List of Tables

Table 1. The Specification of Drying Oil	4
Table 2. The Viscosity of Crude Oil according to Heating Times	5
Table 3. The Formation of Linseed Oil	19
Table 4. The Formation of Varnish Samples	20
Table 5. The Formation of Ink Samples	20



A study on the rheological characteristics of ink according to drying oil contents in domestic offset ink.

Hyun-oh Je

Department of Graphic Art Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Printing inks are basically dispersions of solid pigment particles in a vehicle. Pigment flocculation and/or colloidal aggregates created by thixotrope additives form a three-dimensional network in the inks. This structure complicates the flow behaviour of inks. However, if the internal structure is formed under control, the printing process will benefit from it because the ink must satisfy rheological requirements over a very wide range of shear conditions. The presence of internal structure results in the following prominent non-Newtonian rheological properties: viscoelasticity, yield stress, shear thinning and thixotropy. If the components of printing inks were changed, the rheological characteristics such as flow, viscosity, and not only tack value but also printing abilities on the paper were considerably varied.

Thus, in this paper, the effects of changing the content of Linseed oil on rheological properties of the vehicle even until printed matter will be studied.

For that, the rheological properties were found by flow, viscosity using each suitable equipment, creep/recovery using Hake Mars II Rheometer., Emulsion rheology using Lithotronic and printing ability using IGT printability tester. which will be investigated in this study.

I . 서 론

판과 피인쇄체의 사이에 표면이 부드러운 고무 블랭킷을 매개로 하여 판의 화상을 간접적으로 피인쇄체에 인쇄하는 방식을 평판 오프셋 인쇄(lithographic offset printing) 또는 간단히 오프셋 인쇄¹⁾라 한다. 이러한 평판 인쇄 공정에 있어서는 문힘(fountain) 롤러와 미터링 블레이드(metering blade) 사이에서 잉크가 누출되는 현상이 일어나지 않도록 고점도 잉크를 사용해야 하며²⁾ 잉크 트레인(train)은 판에 잉크를 균일하게 공급하기 위해 수많은 분배 롤러들로 구성되어지게 된다.

인쇄 잉크에는 다양한 종류가 있지만 그 기본적인 구성은 어느 것이나 색료와 비이클 그리고 보조제의 성분으로 구성된다. 색료란 잉크에 색을 나타내기 위한 재료이고, 일반 적으로 염료와 안료로 분류되며, 비이클(vehicle)은 전색료라고 부르는 바니쉬 성분의 안료와 같이 주체를 구성하여, 유동성, 건조성 등을 부여 한다.

이러한 비이클은 알려진대로 크게 두 가지의 기능을 가지고 있는데, 하나는 안료의 입자를 판에서 종이까지 운반하며, 또 하나는 인쇄기 위에서 유동성을 계속 지니고 종이 혹은 그 외의 피 인쇄체에 옮겨진 후에 되도록 빨리 고착시키는 역할을 하는 것이다. 이를 위해 인쇄기에나 판식 등에 적절한 점도와 유동성을 가진 비이클의 제조는 인쇄에 있어 매우 중요한 부분을 차지하며 이러한 인쇄 잉크의 유동물성이나 유변학적 특성에 관한 연구는 Einstein 이후에도 많은 연구자들에 의해 진행되어 왔으나 잉크는 안료, 수지, 식물류 등의 복잡한 혼합물로 이루어져 있으며, 최종 인쇄물에 이르기까지의 잉크 거동을 살펴보고 이의 레올로지 연구를 통한 여러 조건에서의 잉크 유동성 변화를 실험을 통해 예측하여 잉크 설계 시 기초자료로 응용할 수 있어야 할 것이다.

특히 그중에서도 잉크 비이클의 주성분 중의 하나인 기름은 평판 오프셋 잉크에 있어 비교적 낮은 VOC 함량, 분해성, 재생성 등의 구성물 자체의 구조적 이점 외에도 잉크의 건조성과 setting, 점도 조절 등 잉크제조시 물성의 조절에 있어 매우 용이함에 따라 아마인유(linseed) 등의 식물유가 국내외 잉크 제조회사들에 의해 선호되고 있는 것이 사실이다.

이러한 기름 성분의 잉크는 실제 인쇄 시 모두 얇은 막의 형태로 퍼져 공기 중의 산소에 의해 기름분자가 서로 결합하여 고체상의 피막으로 바뀌는 성질을 갖게 되는데, 이러한 성분의 잉크는 그의 유동 물성과 유변학적인 성질³⁾에 있어 피인쇄체 표면 위의 잉크 필름의 균일성 및 하프톤 망점 재현성 등 품질 인쇄에 있어서 아주 밀접한 관계가 있다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 국내 평판잉크의 성분(기름)으로 많이 사용되어지는 건성유, 아마인유의 함량을 변화 시켜 바니쉬 및 잉크 시료를 제조, 각 샘플들의 택, 유동성, 점도, 유화도 값 이외에도 인쇄적성 등을 테스트하여 그의 유동 물성 및 유변학적인 특성을 관찰하고 이러한 유동성의 변화가 어떠한 의미를 가지는 지를 밝히고자 하였다.

II. 이 론

1. 식물유의 종류와 구성

일반적으로 인쇄 잉크용 원료로써 사용되어지는 것에는 지방산의 글리세라이드를 주성분으로 하는 식물성 유지, 식물성 유지의 가공품, 광유 또는 광물유라고 부르는 탄화수소화합물의 3 종류가 있으나 본 연구에서는 실험에 사용되어진 식물유⁴⁾에 관한 것만 언급하도록 하겠다. 상온에서 그 건조성에 의해 건성유(요오드가 130이상), 반건성유(요오드가 100~130) 및 불건성유(요오드가 100 이하)로 분류하며, 여기서 요오드값이란 기름 100g에 부가되는 요오드의 g 수를 말하고 기름의 불포화도를 가리킨다. 즉 이중 결합이 많을수록 요오드값이 커지며 이는 건성유일수록 자연발화의 위험이 크다고 할 수 있겠다.

건성유에 있어서는 주로, 아마인유가 사용되고 그 외에도 오동나무 기름, 탈수피마자유 등이 있다. 이런 것들은 모두 얇은 막의 형태로 퍼져서 공기 중에 접하게 한 채로 방치하여 두면 산소에 의해 기름 분자가 서로 결합하여 고체상의 피막으로 바뀌는 성질을 가지고 있다. 이것은 분자 중에 불포화 2중 결합 부분($-C=C-$)를 다량으로 포함하고 있고 여기에 산소가 결합하여 후술하는 산화 중합반응을 일으킨다. 2중 결합이 적으면 적을수록 반건성유 혹은 불건성유로 된다.

불건성유의 피마자유 등은 아무리 장시간 공기 중에 접하게 해도 건조 피막은 형성하지 않으므로 건조가 잘되지 않아야 하는 잉크(타이프라이트 리본 잉크) 등에 사용된다. Table 1 은 각종 식물류의 지방산 성분의 구성 및 구조를 나타낸다.

Table 1. The Specification of Drying Oil

		Drying oil		Leather drying oil	Non drying oil
Contents	Double bond	Linseed	Paulownia	Soybeen	Castor
Saturated fat acid	0	10%	4%	11%	1%
Ricinoleic acid	1	-	-	-	88
Oliatum acid	1	12	8	26	7
Rhinol acid	2	38	10	59	14
Lonolenic acid	3	40	-	4	-
Elostearin	Diolenfin	-	78	-	-
Phosphoric acid	3				

피마자유 같은 불건성유의 분자 중에 탄소와 결합하고 있는 수소 등을 제거하고 2중 결합을 만들면 건성유로 변한다. 이것이 탈수피마자유이다. 또한 건성유의 아마인유에도 포화산이 함유 되어있기 때문에 이것을 빼든지 불포화산(말레인산, 프말산 등)과 결합시키든지 하면 훨씬 건조성이 좋아진다. 이와 같은 기름을 건성유 또는 합성건성유라 부른다. 또 기름의 2중 결합부분은 상호결합(중합이라고 함)하고, 점도의 상승을 초래한다. 예를 들면 아마인유는 290℃로 가열하면 시간에 따라 Table 2 같이 점도가 증가한다.

점도가 낮은 것부터 00호, 0호, 09호, 07호, …… 2호, 1호, 호외 등의 편의상의 호수를 붙여서 부르기도 하고 가장 저 점도의 00호 바니쉬 가장 고 점도의 호외 바니쉬는 잉크의 유동성을 조정하기 위한 보조제로써 사용되기도 한다. 단지 이런 호수는 비교적인 것으로 그 점도 등은 각 메이커에 따라 같은 호수라도 차이가 날 수 있으며, 숫자를 붙이는 형식이 반대인 경우도 있다.

Table 2. The Viscosity of Crude Oil according to Heating Times

Crude oil	Viscosity (0.3 Poise)
2 hours heating	1.5
6 hours heating	9
8 hours heating	22
9 hours heating	44
10 hours heating	80
11 hours heating	150
11.5 hours heating	200

2. 잉크의 점착성

로울러 위에서 잉크막이 분열될 때 나타나는 저항의 정도를 말하는 것으로 잉코메타⁵⁾를 이용하여 측정한다. 이것은 인쇄기의 로울러 기구의 일부를 모델로 한 것으로 실린더 금속롤과 고무롤로 구성되면 실린더는 항온조와 연결되어 400rpm, 800rpm, 1200rpm으로 조정이 가능하며, 일반 품질 관리는 400rpm으로 하며 잉크의 미스팅 등의 기타의 확인은 800 및 1200rpm 으로 확인하기도 한다.

잉크 공급량은 1.5cc로 고정되어 있으며 금속롤과 고무롤 사이의 잉크가 400rpm에서 나타내는 점착력의 강약을 표시한다. 보통 신문 윤전용 잉크는 택 값 3~4로 조정되고 있으며 매엽 오프셋 잉크는 7~12사이로 조정 된다. 저점도 잉크는 1.8~2.4의 수치로 나타낸다.

택 값은 다색기에서의 웨트 트래핑(wet trapping)성⁶⁾이나 종이얼룩의 정도 등과도 밀접한 관계를 가지고 있으므로 이 시험은 유동성 테스트 중에

서도 가장 중요한 것으로 되어 있다. 또한 잉코메타는택 값을 알 수 있을 뿐만 아니라 인쇄기 위에서의 안정성의 시험이나 미스팅의 정도를 아는 것 등에도 유효하게 사용될 수 있다.

3. 선형 탄성체와 선형 점성유체

가. 선형 탄성체

선형 탄성체⁷⁾는 힘을 받았을 때 변형을 일으키는 정도가 가해진 힘에 비례하는 물체를 말한다. 힘 F가 인장(extension) 방향으로 가해져서 ϵ 만큼의 변형을 일으켰을 때(즉 길이가 원래보다 '1 + ϵ ' 배만큼 늘어났을 때), stress (σ)와 변형(ϵ)사이에 식 (1)의 관계가 성립하게 되는 물체를 말한다.

$$\sigma = E\epsilon \dots\dots\dots(1)$$

이 때 비례상수 E는 Young's Modulus (또는 Young's Modulus)라고 불리운다. 만일 Fig. 1과 같이 힘을 전단(shear)방향으로 가해서 $\gamma(=u/x)$ 만큼의 변형을 일으킨다면 식 (2)와 같이 나타낼 수 있고 비례상수 G는 shear modulus 라고 불린다.

$$\sigma = G\gamma\dots\dots\dots(2)$$

식 (1)과 식 (2)에서 볼 때, 탄성계수가 큰 물질은 동일한 응력에 대해 변형이 적게 일어나므로, 탄성계수는 변형에 대해 저항하는 척도가 되며, 응력과 마찬가지로 탄성계수도 dyne/cm² 또는 N/m²(=Pa)등의 단위를 갖는

다. 선형탄성체의 경우 가해진 응력의 크기에 관계없이 탄성계수는 항상 일정하다.

물체가 탄성체로서 작용할 때는 변형에 따른 에너지(또는 일)가 모두 물체 내에 저장되었다가 힘을 제거한 후에 다시 회복된다. 물체 자체의 길이 나 모양도 원래대로 돌아간다.

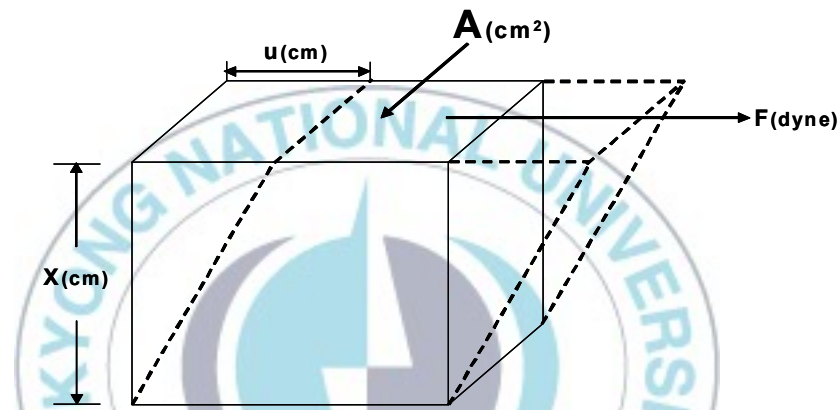


Fig. 1. Schematic diagram showing modulus of Hookean solid by shear.

나. 선형 점성유체

유체의 특성⁸⁾은 힘을 받을 때 유체가 어떤 속도로 흐르는가 하는 것을 통하여 규명할 수 있다. 어떤 물질에 외력이 가해지면 그에 대응하는 자세를 저항력이라고 하며, 그 저항력이 강한지 또는 약한지를 표현하는 물질의 특성치가 점도가 되는 것이다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 면적 A 인 두 평행 판 사이에 유체가 있고, 두 평행 판 사이의 거리가 x 라고 하며, 가장 위에 있는 판이 v 로 움직이는데 그 때 소요되는 힘을 F 라고 하면, 가장 위에 판이 움직이게 되고 그 사이에 있

는 유체는 오른쪽의 그림과 같이 변형하게 된다. 이 때 가장 위에 있는 유체의 층은 가장 속도가 빠르고, 아래로 점점 내려 갈수록 속도가 늦어지다가 가장 아래의 유체층은 가장 속도가 느린 일종의 속도구배(velocity gradient)를 이룬다.

이것을 수식적으로 표현하면 dv/dx 이고, 어떤 유체층에서든지 이 미분값은 같다. 이 속도구배를 전단속도 (shear rate)라고 하고 간단히 $\dot{\gamma}$ 로 표시한다.

$$\dot{\gamma} (shear\ rate) = \frac{dv (differential\ velocity)}{dx (differential\ thickness)} \dots\dots\dots (3)$$

식 (1)을 CGS 단위로 나타내면, 속도 v 는 cm/sec이고, 두께 x 는 cm이므로 전단속도의 단위는 sec^{-1} 이 된다. 따라서 전단속도를 표현할 경우는 간단히 시간 단위만을 사용한다.

한편 단위면적당 작용하는 힘 F/A 는 전단 응력 (shear stress)이라고 하고 τ 로 나타낸다.

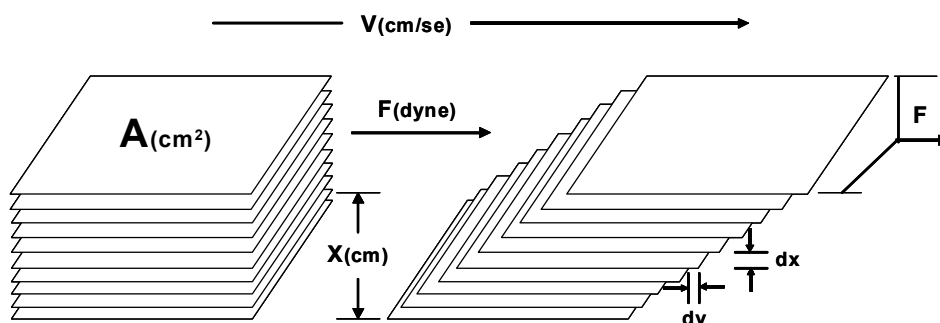


Fig. 2. Schematic diagram showing deformation of Newtonain fluid by shear.

$$\tau(\text{shear stress}) = \frac{F(\text{force})}{A(\text{area})} \dots\dots\dots(4)$$

식 (2)에서도 역시 CGS 단위로 나타내면 힘은 dyne(1g중 = 980 dyne)이고, 면적 A는 cm²이므로 shear stress의 단위는 dyne/cm²가 된다.

이상과 같은 평행판 이론에 의하면 점도는 shear stress에 대한 shear rate의 값을 갖는다는 것을 쉽게 알 수 있으며, 점도의 단위는 CGS 단위로 g · cm⁻¹ · sec⁻¹의 관계가 있으며, 저점도 유체를 다룰 때는 centipoise (cP) 단위를 많이 사용한다.

$$\eta(\text{viscosity}) = \frac{\tau(\text{shear stress})}{\dot{\gamma}(\text{shear rate})} = \frac{F/A}{dv/dx} \dots\dots\dots(5)$$

이와 같이 점도(viscosity)는 poise로 나타내는데 비해 점도를 밀도로 나눈 동점도(kinetic viscosity)도 있다. 단위는 스토크(stoke)를 사용하며 스토크는 오리피스(orifice)나 기포(bubble) 점도계 등을 사용할 때 많이 쓰인다. 동점도가 편리한 점은 저점도 잉크나 유체를 파이프를 통해 수송 또는 이동할 때 각 유체의 밀도를 고려한 흐름을 계산하기 적당하다는 점이다. 유속의 변화에 무관하게 점도가 일정한 값을 항상 유지할 때, 이러한 물체를 선형 점성체 또는 Newtonian 유체라고 부른다.

4. Newtonian 거동과 Non-Newtonian 거동

Fig. 3은 외력에 대한 변형 즉, 전단 응력에 대한 전단 속도의 관계⁹⁾를

나타낸 것이다. 이 때 전단응력에 대한 전단속도 즉 $\dot{\gamma}$ 의 기울기가 바로 점도가 되며, 그 기울기의 특성에 따라 4가지 형태로 구분될 수 있다.

첫째 전단응력에 대한 전단속도의 비가 일정한 유동 즉, 외력에 대해서 정비례하는 유동을 Newtonian 유동이라고 한다. 모든 유체는 점도를 가지고 있지만 저분자 물질의 용액들은 Newtonian 유체이며, Fig.3에서 보는 바와 같이 직선으로 나타난다. 이 유체는 전단속도에 무관하다고 하여 “Time-independent Fluid” 라고도 한다.

Non-Newtonian 유체는 인쇄잉크, 고분자 수지, 현탁액 그리고 고분자 혼합용액 등이며, 이들은 일정한 점도를 갖지 않는다. 여기서 일정하지 않다는 의미는 그 점도의 변화가 어떤 성향의 규칙성은 가지고 있지만 점도 값 자체가 하나가 아니라는 것을 뜻한다. 따라서 이러한 유체는 한 가지 점(point) 적인 값으로 그 유체의 점도를 표현할 수 없고, 점도변화를 나타내는 점도곡선으로 나타내야 그 유체의 유동물성을 알 수 있다.

둘째, Fig.3의 Non-Newtonian 유체 중에서 고점도의 오프셋 인쇄잉크와 같이 일정한 외력 이상을 가해야 유동을 시작하는 소성유동 (plastic flow 또는 Bingham flow)이 있다. 이 최소한의 응력을 τ_0 , 전체 응력을 τ 라고 하면, $\tau - \tau_0$ 가 유체의 흐름이 생기게 하고 또 그 흐름을 유지하게 하는 부분이 된다. 이것을 식으로 표현하면 식 (3)을 변형하여 식(4) 같이 쓸 수 있다. 이 식에서 점도는 prime으로 표시되며, 소성유동에 적용된다.

$$\eta' = \frac{\tau - \tau_0}{\dot{\gamma}} \dots\dots\dots(4)$$

소성유동에서 전단응력에 대한 전단속도가 직선이 되는데, 전단응력의 축 상에 절편을 항복점(yield point)이라고 하고 그 값을 항복가(yield

value)라고 하여 최초의 흐름에 필요한 최소한의 전단응력을 나타낸다.

셋째, 의사성 유동(pseudoplastic flow)이라고 하며, 낮은 전단속도에서는 Newtonian 유동을 하고, 높은 전단속도에서는 소성유동과 비슷한 경향을 보이는데, 그 경향의 변화가 곡선적, 점진적으로 되기 때문에 이 곡선을 나타내기 위하여 많은 복잡한 식들이 있다. 플렉소 잉크나 그라비아 잉크 등이 주로 이 범주에 속한다.

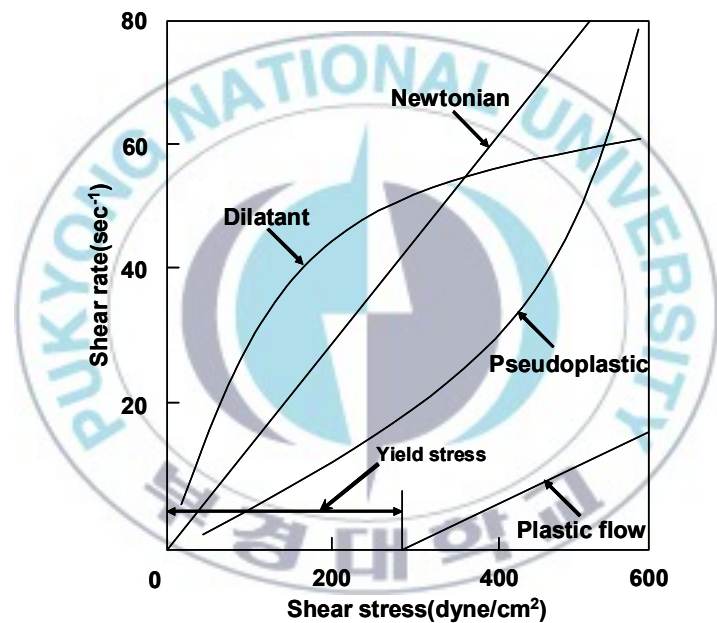


Fig. 3. Shear rate -Share stress behaviour for different classes of fluids.

넷째, 의사성 유동의 흐름과 반대의 경향을 나타내는 딜라턴트(dilatant)로서, 전자는 전단응력이 증가하면 유체의 점도가 낮아지는 반면에 딜라턴트 흐름은 전단응력이 증가하면 액체의 점도가 증가한다. 딜라턴트 유동을 하는 잉크는 거의 볼 수 없으나 비닐 플라스틱졸 등이 이 범주에 든다.

이와 같은 여러 가지 점도곡선은 인쇄잉크의 경우 안료입자와 바니쉬간

의 분산성, 섞임성 그리고 유동성 등을 알게 하며, 낮은 응력에서 높은 응력에 이르기까지 변하는 동안 점도의 변화를 보고 인쇄기 내에서 잉크의 안정성 또는 잉크의 적당한 조건 등을 알 수 있게 한다.

5. 점 탄성체

거의 대부분의 고분자 물질은 분자량이 매우 크고, 분자량에도 분포가 존재하기 때문에, 외부로부터 가해진 힘에 대해 대응하는 각각의 chain segment가 주어진 시간, 온도, 및 속도에 따라 다르게 된다. 즉, 짧은 시간이나 낮은 온도 등에서는 분자 중의 작은 일부(segment)만 움직이기 때문에 고체처럼 작용하지만, 긴 시간이나 높은 온도에서는 분자 전체가 움직이게 되어 유체의 특성을 갖는다. 이와 같은 특성을 점탄성¹⁰⁾ (viscoelasticity)이라고 한다.

물질의 선형 점탄성 물성값(linear viscoelastic properties)을 결정하기 위한 방법은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 소폭 진동의 전단 변형(small amplitude oscillatory shearing deformation)을 물질에 가하는 것이며 이러한 실험을 가리켜 dynamic 실험이라고 한다. 주파수 (ω)를 갖는 정현파 전단 변형률(sinusoidal strain) $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ 를 탄성과 점성을 모두 가진 물질에 작용시키면 응력은 변형보다 δ ($0 \leq \delta \leq 1$)만큼 늦어지게 된다. 이 때 δ 는 위상차(phase angle)이다. 위상차가 없으면 Hooke 법칙이 성립하는 이상 탄성체, 90° 이면 Newton 법칙을 만족하는 완전 점성체이다. 전단응력을 식 (5)와 같이 나타내면,

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) = \tau_0 \cos \delta \sin \omega t + \tau_0 \sin \delta \cos \omega t \dots \dots \dots (5)$$

주파수 의존 함수인 G' , G'' 를 이용하여 다음과 같이 정의할 수 있다.

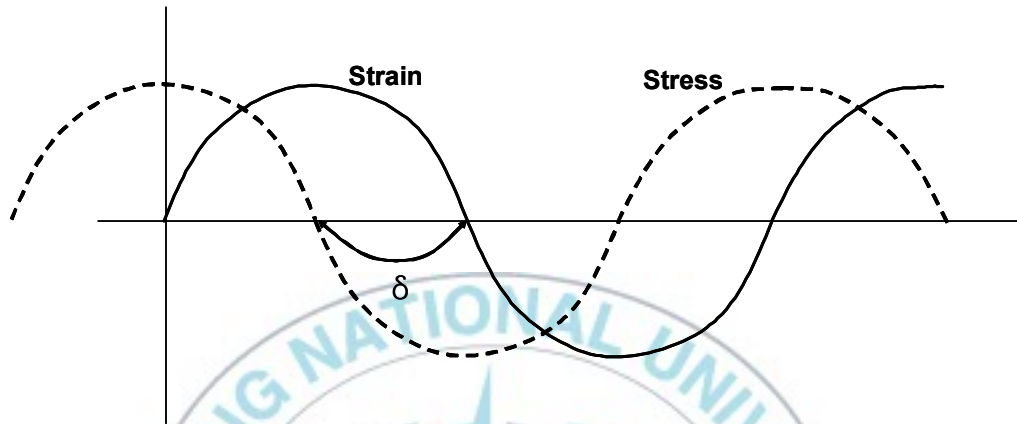


Fig. 4. Diagram of a dynamic experiment.

$$\tau(t) = \tau_0 \{ G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t \} \dots\dots\dots(6)$$

식 (5)과 (6)으로부터 $G'(\omega)$ (storage shear modulus), $G''(\omega)$ (loss shear modulus)은 식 (7), (8)과 같이 정의된다.

$$G'(\omega) = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta \dots\dots\dots(7)$$

$$G''(\omega) = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta \dots\dots\dots(8)$$

또한 Fig.5처럼 $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ 를 복소평면에서 G^* (complex shear modulus)은 식 (9)와 같다.

$$G^* = G' + iG'' \dots\dots\dots(9)$$

그리고 J^* (complex shear compliance)는 G^* 역수와 같다.

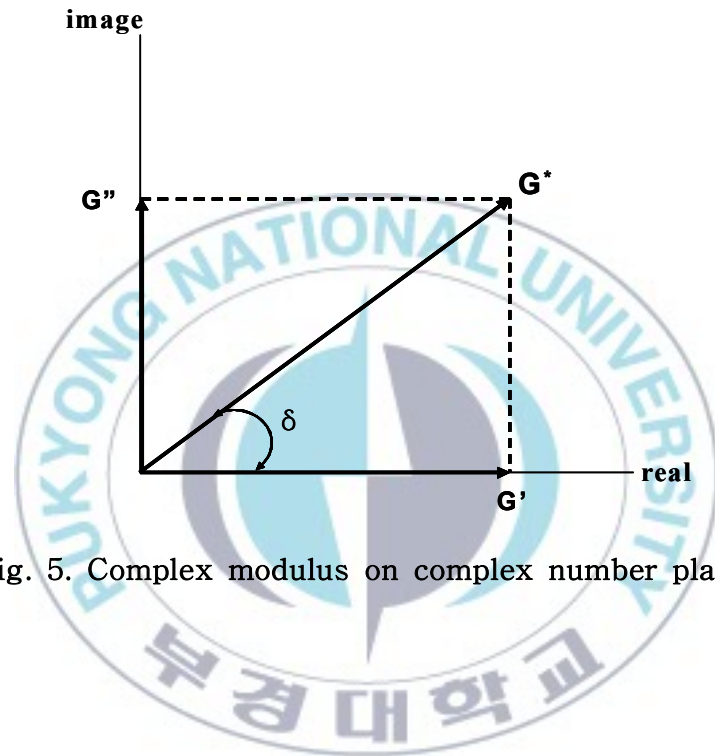


Fig. 5. Complex modulus on complex number plane.

$$J^* = 1/G^* \dots\dots\dots(10)$$

$$J^* = J' - iJ'' \dots\dots\dots(11)$$

$$J' = G'/(G'^2 + G''^2) \dots\dots\dots(12)$$

$$J'' = G''/(G'^2 + G''^2) \dots\dots\dots(13)$$

따라서 식 (10), (11), (12), (13), 과 같이 나타낼 수 있고, 복소평면에서 정의되는 점도 η^* (complex viscosity)는

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \dots\dots\dots(14)$$

$$\eta' = G'/\omega \dots\dots\dots(15)$$

$$\eta'' = G''/\omega \dots\dots\dots(16)$$

식 (14), (15), (16) 과 같다. 한편 위상차는 주파수에 따라 변하고,

$$\tan \delta = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \frac{G''}{G'} = \frac{\text{Viscous modulus}}{\text{Elastic modulus}} = \frac{\text{Loss modulus}}{\text{Storage modulus}} \dots\dots(17)$$

식 (17) 과 같으므로, $\tan \delta$ 는 변형 중의 에너지 저장에 대한 손실의 상대적 크기를 나타내고 따라서 “loss tangent” 라고 부르기도 한다.

6. 잉크 농도 그래프에 의한 인쇄 적성

종이와 잉크 사이의 상호 작용을 연구하여 인소가 양호하게 되는지를 검토하는 것을 인쇄 적성¹¹⁾에 관한 연구라고 말 할 수 있다. 이때 많이 언급되는 인쇄 적성을 평가하는 기준은 주로 인쇄 농도와 잉크 양을 들 수 있다. 이 잉크의 양은 피인쇄체에 전이되는 잉크의 양이므로 결국 두께 IFT 로 나타나게 된다. 인쇄 농도는 다음과 같이 나타낸다.

$$D = \log \frac{R_{\infty}}{R_p} \dots\dots\dots(18)$$

여기서 R_{∞} 는 종이의 반사율이고 R_p 는 인쇄된 부분의 반사율이다. 만일

잉크가 피인쇄체에 침투하지 않는 플라스틱 필름이나 금속 면일 경우는 잉크가 그대로 종이의 표면에 남게 된다. 그러므로 잉크의 요구량 (IR) 은 남아 있는 잉크의 양에 직접 비례하는 관계를 가질 것이다. 그러나 피인쇄체가 용지의 경우는 잉크 중의 일부분이 침투되기 때문에 직접 비례하는 관계에서 많은 오차를 보인다. 이와 같이 일정한 전이량에서 IR의 변화는 용지와 잉크의 상호 관계 즉, 용지와 잉크 간의 경향을 보기 위한 그래프가 PD-IR(인쇄 농도-잉크 요구량)의 곡선이며, 그 전형적인 그림이 그림 Fig. 6 이다.

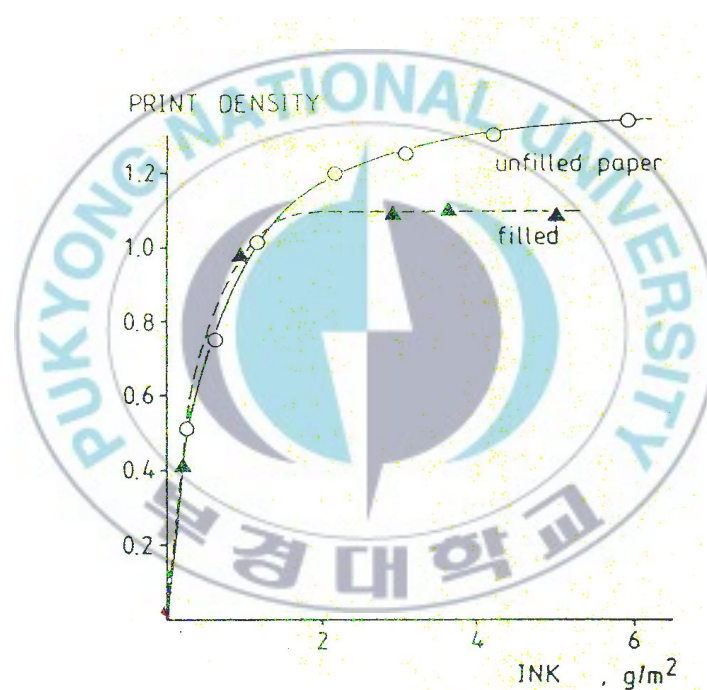


Fig. 6. The density according to the filled or unfilled paper.

이 그림은 충진이 된 용지와 충진이 안된 용지를 비교하여 인쇄 적성을 설명한 그림이다. 이 그림에서 보면 용지의 충진이 많이 되어 있는 용지일 수록 IR이 큰 상태에서도 인쇄 농도는 별로 증가하지 않고, 낮은 인쇄 농도를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

이와 같은 효과는 용지와 달리 플라스틱 필름이나 금속의 표면에 인쇄하는 경우에 확실한 그 차이를 알 수 있다 Fig. 6 은 이러한 경향을 보여주는 그림으로서 피인쇄체의 인쇄 적성에 따라서 인쇄 효과 즉, 인쇄의 농도가 전혀 달라질 수 있다는 단적인 예를 보여준다.

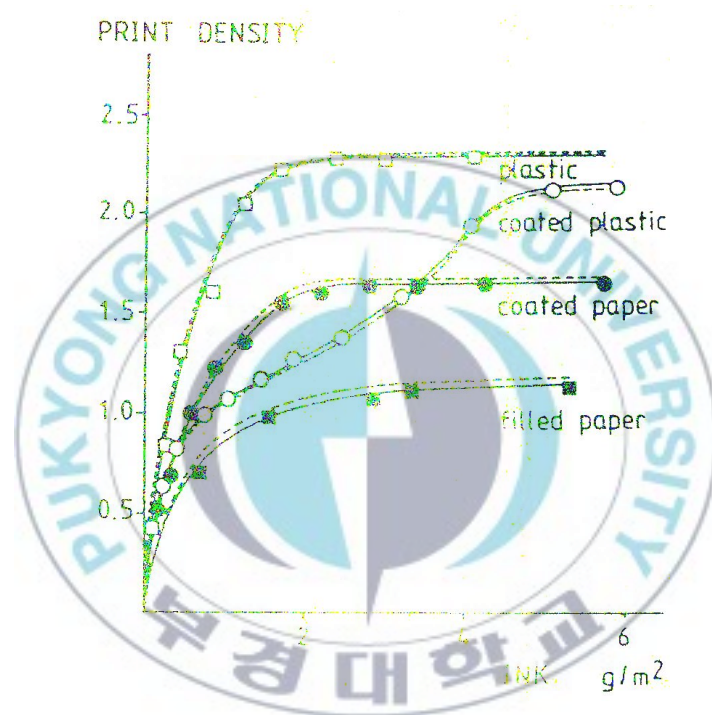


Fig. 7. The density according to the printed matter.

Fig. 7은 똑같은 조건에서 똑같은 잉크 (IGT-offset)와 IGT AC2 인쇄적성 시험기로 인쇄한 데이터를 나타내고 있다. 여기서 점선으로 표시한 것은 인쇄물의 반사율이 잉크의 량에 따라서 오차를 보기 위한 것이다. 즉, 점선은 인쇄물의 반사율이 잉크의 량에 따라서 차이가 나지 않는다는 것을 나타낸다. 그런데, 잉크가 흡수되는 비도피지일 경우는 잉크의 일부분이 용지로 흡수되기 때문에 이에 대한 영향을 고려해서 그래프의 결과를 해석해야 한다.

또한 인쇄의 농도와 잉크의 양에 관한 상관관계는 용지의 인쇄 적성을 나타내는 중요한 변수이다. Tollenaar 와 Ernst는 이들의 관계를 다음의 식 (19) 으로 나타내었다.

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-my}) \cdots \cdots \cdots (19)$$

여기서 D_{∞} 는 피인쇄체가 완전히 잉크로 뒤덮혀 있을 때의 인쇄 농도를 말한다. 그리고 y 는 잉크의 전이량이며, m 은 상수이다. 이 Tollenaar 와 Ernst 의 식은 피인쇄체에 잉크의 양을 점점 높여 가면서 양을 많이 했을 때 인쇄 농도의 변화를 종출에 나타냄으로서 인쇄 적성을 알 수 있는 매우 유용한 식이다.

Tollenaar 와 Ernst의 식에 대한 약간의 보정식은 Oittinen 에 의해 발표 되었다. Oittinen은 식 (2) 에 상수 p 를 하나 더 도입하여 다음의 식 (20) 으로 나타내었다.

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-myp}) \cdots \cdots \cdots (20)$$

즉, 이러한 식들은 실험적인 데이터에 의해서 농도법을 이용하여 IR 을 계산할 수 있는 유용한 식들이 될 뿐만 아니라, 각 피인쇄체(특히, 용지)가 낼 수 있는 최고 농도 범위를 결정하거나, 용지의 수리성(receptivity)을 판단하는데 많이 사용된다.

Ⅲ. 실험

1. 실험재료

가. 아마인유

본 연구에서 사용한 아마인유는 국내 A사의 제품으로 Table 3은 사용된 아마인유의 조성을 나타낸다.

Table 3. The Formation of Linseed Oil

Linseed oil	Contents of value	Experiment	Standard	Result
	Acid	A.O.C.S.	Max. 0.5	0.36
	Iodine	A.O.C.S.	175~198	182.33
	Saponification	A.O.C.S.	189~195	192.51
	Color tone	Gardner	Max. 6	Nr. 5
	Viscosity	A.O.C.S.	37.0 cps.	37.0cps
	Specific gravity	A.O.C.S.	0.926~0.931	0.928
	Water(%)	Distillation	Max. 1.0%	0.05%
	Unsaponifiable matter(%)	A.O.C.S.	Max. 1.0%	0.36%

위의 각각의 시험방법 및 결과는 미국유화학회(The American Oil Chemists' Society, A.O.C.S)에 준하여 규격화된 시험 성적서이다.

나. 바니쉬의 제조

Table 4와 같은 조성으로 바니쉬를 제조하였다, 솔벤트는 증류 범위가 270~300℃인 나프타 용제를 사용, 바니쉬 쿠킹 조건은 200℃에서 30min 이었다 또한 수지는 분자량 범위가 50,000~80,000인 로진 변성 페놀수지를 사용하였다. Table 4는 실험을 목적으로 제조된 각각의 바니쉬의 조성비를 나타낸다.

Table 4. The Formation of Varnish Samples

Samples	A1	A2	A3	A4
Contents (%)				
Rosin modified phenolic resin	45	45	45	45
Linseed Oil	10	20	30	40
Solvent	45	35	25	15
Total	100	100	100	100

다. 잉크샘플의 제조

Table 5와 같은 조성에 의하여 잉크샘플이 제조되었다.

Table 5. The Formation of Ink Samples

Samples	B
Contents (%)	
Varnish	55
Phthalocyanine Bule(15:3)	18
Calcium Carbonate	7
Hydro carbon Solvent	20
Total	100

Table 4의 각각의 제조된 바니쉬 A1, A2, A3, A4 로 Table 5의 B와 같은 조성비의 4가지 잉크샘플들을 제조하였다.

2. 각 샘플들의 유동물성 및 유변학적 특성 측정

각 샘플들의 유동물성 의 특징을 관찰하기 위하여 각 장비들의 아래의 조건으로 실험 하였다.

가. 텍 값의 측정

각 샘플들의 텍 값을 측정하기 위하여, 아래의 Fig. 8의 Twing Albert사의 잉크메타 (Inkometer model-106)를 사용하여 로울러 위에서 잉크막이 분열될 때 나타나는 저항의 정도를 측정, 측정 조건은 ISO 기준에 따라 온도 32℃ 실온 25℃에서 측정 400rpm 으로 60초간 각 샘플들의 텍 값을 측정하였다.

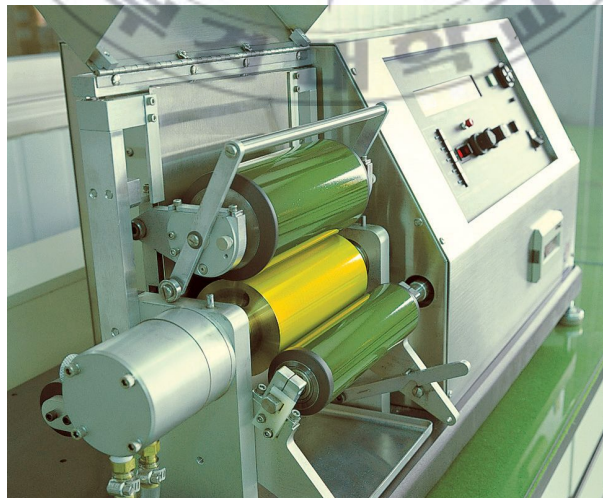


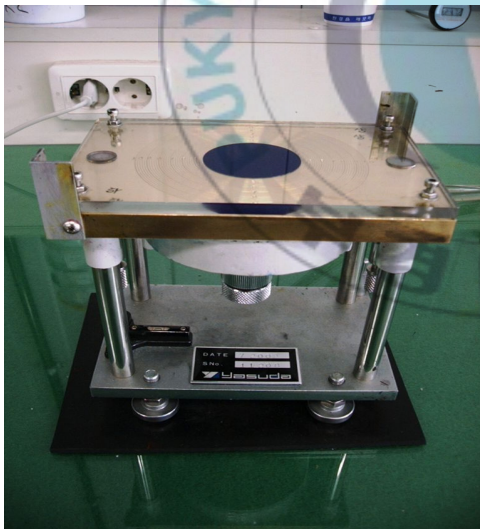
Fig. 8. The photograph of Inkometer model-106.

나. 유동성의 측정

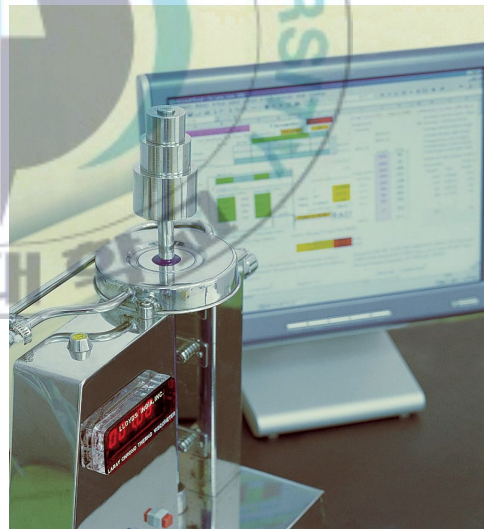
각 샘플들의 유동성을 측정하기 위하여, 아래의 Fig. 9 (a)의 Spread-meter를 이용하여 각 샘플들의 Flow 값을 측정하였다. 측정방법은 25℃에서 일정량의 잉크샘플 0.5cc 를 채우고 115g의 유리판으로 눌렀을 때 60초간 잉크에 퍼지는 반경을 읽어서 수치로 표기하였다.

다. 점도 값 의 측정

각 샘플들의 점도를 측정하기 위하여, 아래의 Fig. 9 (b)의 Laray viscometer를 이용하여 원통과 막대(Load) 사이에 잉크를 넣고 막대를 떨어뜨려 6초간 그 속도를 측정하여 점도로 계산하였다.



(a)



(b)

Fig. 9. The photograph of equipments for flowage characteristic.

(a) The photograph of Spread-meter.

(b) The photograph of Laray viscometer.

라. 유화도의 측정

각 샘플들의 유화특성을 알아보기 위해 Fig. 10 (a)의 Lithotronic을 이용하여 아마인유 함량 변화에 따른 잉크의 물성변화를 시험하였다. 측정조건은 시료 25g을 cup에 넣고 스피들(spindle)과 로드(load)의 간격을 1mm되게 하여, 1200rpm으로 고속 회전시키면서 초기 torque의 변화와 5분후 2.0g/min의 물을 연속적으로 투입시켜 시간에 따른 전체 토크(torque)값의 변화를 시험하였다. 측정온도는 40℃로 설정 하였다.

마. 점탄성 및 탄성 회복의 측정

일정한 응력 하에서 잉크 샘플들의 점탄성변화를 살펴보기 위해 Fig. 10 (b)의 레오메타 장비를 이용하여 0.5Pa에서 t600s (time in segment), Data #500 (각 구간에서 데이터를 읽어내는 빈도) 조건으로 측정, 점탄성 회복은 t600s에서 응력을 제거, t900s Data #1500으로 측정하였다.



(a)



(b)

Fig. 10. The photograph of equipments for rheological characteristic.

(a) The photograph of Lithotronic.

(b) The photograph of Hake Mars II Rheometer.

3. 인쇄 적성(농도 및 광택)의 측정

각각의 바니쉬로 제조된 잉크 샘플들의 인쇄 적성을 살펴보기 위해 Fig. 11의 IGT 인쇄적성 시험기를 이용, 아마인유 함량 변화에 따른 잉크의 두께별 농도 및 광택을 비교시험 하였다. IGT 피펫을 이용하여 2 μ l(두 바퀴)의 초기 잉크 공급량을 일정하게 하고 인쇄압력은 450N에 1~10회 인쇄를 진행하여 각각 시료의 잉크두께 (IFT)에 따른 농도 및 광택을 비교하였다. 측정온도는 25℃, 용지는 아트지(120g/m²)을 사용하였으며, 인쇄 속도는 0.3m/s 이었다. 농도계는 Gretagmabcth D-196 Densitometer, 광택은 BYK Gardner사의 Microgross를 이용하였다.

Table 4의 각각의 제조된 바니쉬 A1, A2, A3, A4 들은 위와 같은 조건으로 택, 유동성, 점도의 측정이 이루어 졌으며, 각각의 바니쉬를 Table 5의 배합에 준하여 잉크샘플 B를 제조, 잉크의 택, 유동성, 점도, 유화도, 점탄성 및 회복 그리고 인쇄 후의 인쇄적성 (농도, 광택도)에 관한 측정이 이루어 졌다.



Fig. 11. The photograph of IGT C1 printability tester.

IV. 결과 및 고찰

1. 바니쉬의 유동물성 측정결과

Fig. 12는 아마인유 함량에 따른택 값의 변화를 나타내고 있다. 바니쉬 내의 아마인유 함량이 증가함에 따라택 값이 감소하였는데 아마인유의 경우 석유계 용제보다 점도가 높은 반면 수지와와의 상용성이 양호해 수지자체의택 값을 감소시키는 것으로 사료된다.택의 범위는 17~16 사이에서 변화하였고 아마인유의 함유량의 x 변수에 따라 $y = -0.28x + 17.35$ 기울기만큼 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 13은 아마인유 함량에 따른 유동성 변화를 나타내고 있다. 그 결과 아마인유 함량이 증가함에 따라 유동성이 증가하였는데 바니쉬 내에서 아마인유는 희석(Diluent)의 역할뿐만 아니라 Cooking에 의한 점탄성 유체 특성을 가지는 것으로 사료되며 34~37 범위 사이에서 변화하며, 아마인유 함유량 x 변수에 따라 $y = 0.8x + 33.75$ 기울기만큼 지속적으로 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 14에서 이상의 결과와 같이 바니쉬 내의 아마인유가 증가함에 따라 점도는 낮아지며 유동성이 증가하는 경향이 있었다. 이는 아마인유와 같은 식물유의 경우, 석유계 용제보다 수지와와의 상용성이 양호하여 점도는 감소시키는 반면 유동성을 증가시키는 것으로 판단되며, 0.3% 까지 급격한 감소를 보이다 이후부터는 거의 변화를 살펴 볼 수가 없다. 따라서 건성유에 의한 바니쉬의 점도 조절은 0.3%이내에서 그 의미를 갖는다고 사료된다.

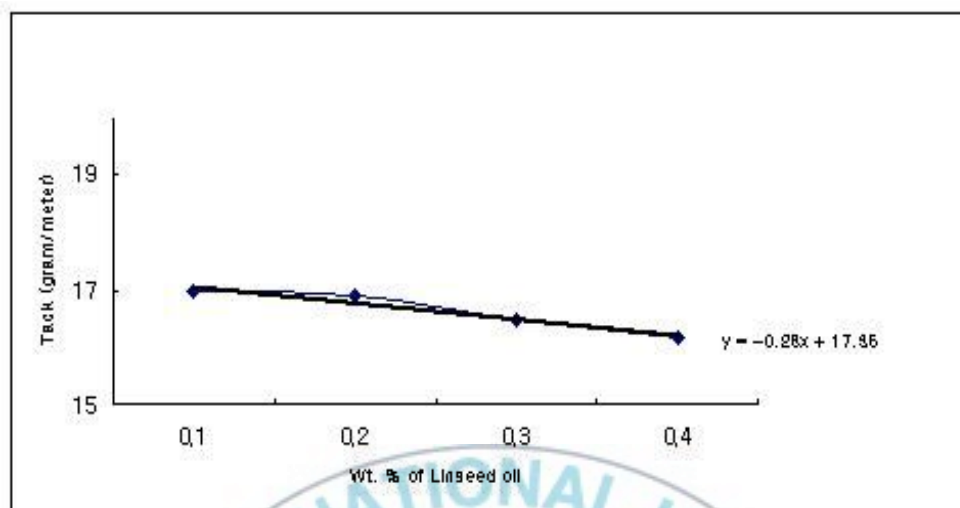


Fig. 12. Tack values of varnishes according to the wt. percentage of linseed oil.

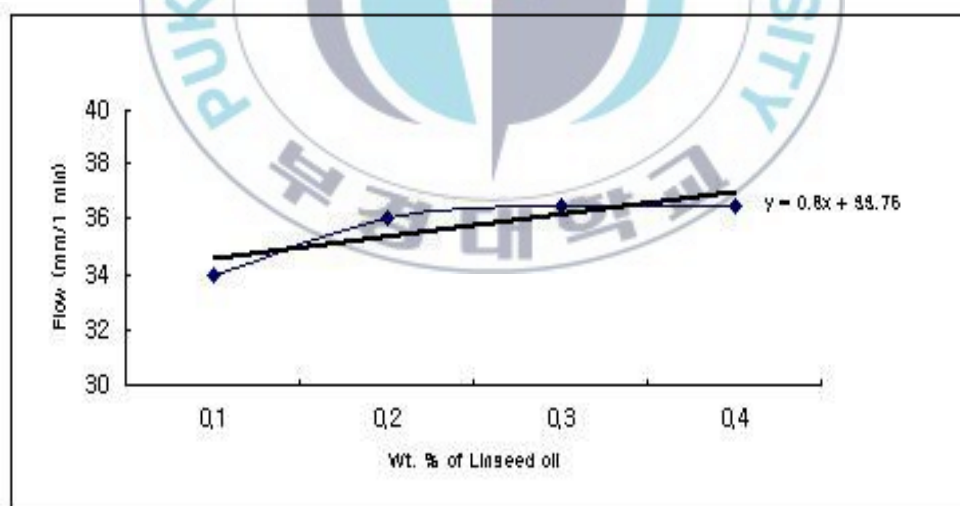


Fig. 13. Flow of varnishes according to the wt. percentage of linseed oil.

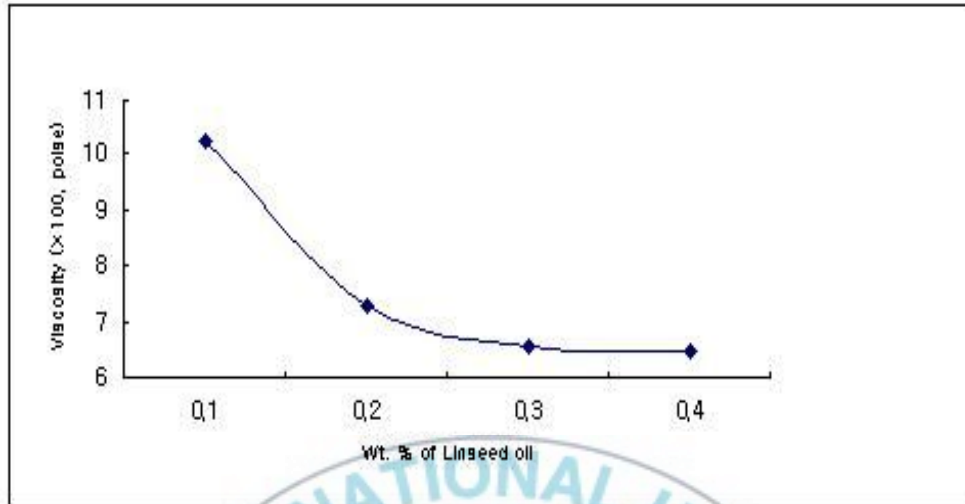


Fig. 14. Viscosity of varnishes according to the wt. percentage of linseed oil.

2. 잉크의 유동물성 측정결과

Fig. 15은 잉크화 했을시 아마인유 함량에 따른 각 샘플들의 텍 값의 변화를 나타내고 있다. 잉크 제조 시 여러 첨가제등의 배합으로 인해 전반적인 텍 값은 낮아 졌으나, 바니쉬의 경우와 비슷한 그래프의 경향을 띄고 있으며, 0.3%까지는 $y = -0.34x + 6.45$ 기울기폭으로 변화하다 이후로의 텍 값의 변화는 거의 찾아 볼 수 없다고 하겠다. 따라서 잉크 제조 시 텍 값의 조정을 위한 바니쉬의 아마인유 함유량은 0.3% 이내의 그 기울기 폭에서 적정치를 설계할 수 있다고 하겠다.

Fig. 16는 잉크화 했을 시 아마인유 함량에 따른 각 샘플들의 유동성 값의 변화를 나타내고 있다. 유동성 값의 변화 범위는 40~42 이며, 바니쉬의 경우와 같이 바니쉬 내 아마인유 함량이 많을 수 록 $y = 0.65x + 39.5$ 기울기만큼 계속해서 그 유동성이 증가하는 것을 알 수 있다.

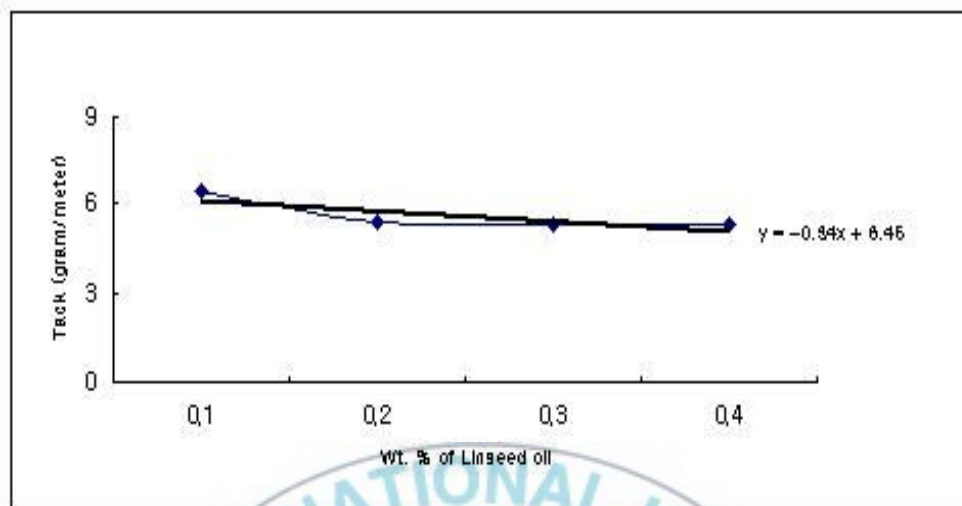


Fig. 15. Tack values of inks according to the wt. percentage of linseed oil.

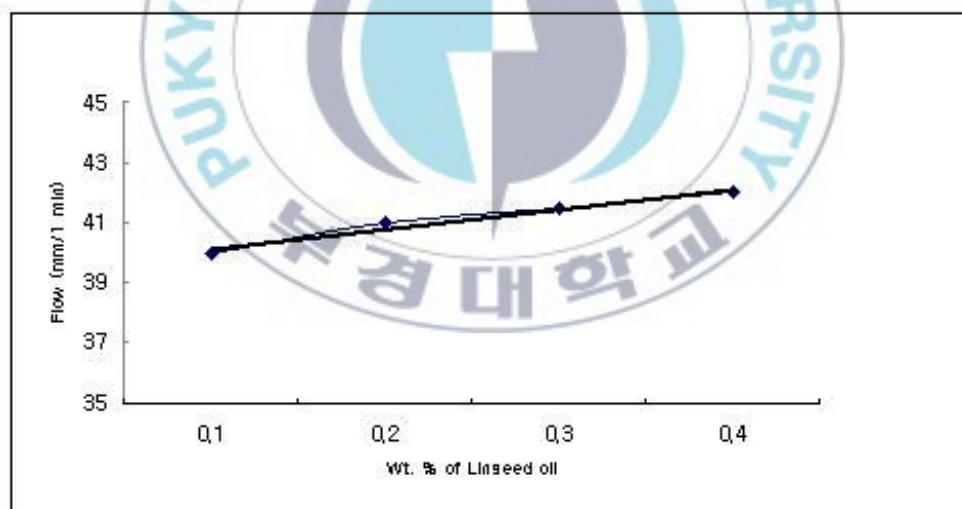


Fig. 16. Flow of inks according to the wt. percentage of linseed oil.

Fig. 17은 잉크 화 했을 시 아마인유 함량에 따른 각 샘플들의 점도 값의 변화를 나타내고 있다. 바니쉬 샘플에서의 결과와 건의 동일한 경향을

보이고 있으며, 1.47~0.81의 범위에서 약 $y = -0.21x + 1.55$ 기울기만큼 감소하다 실제 아마인유 0.3% 이상 함유된 바니쉬로 제조된 잉크에서는 거의 점도 값의 변화를 읽을 수가 없었다.

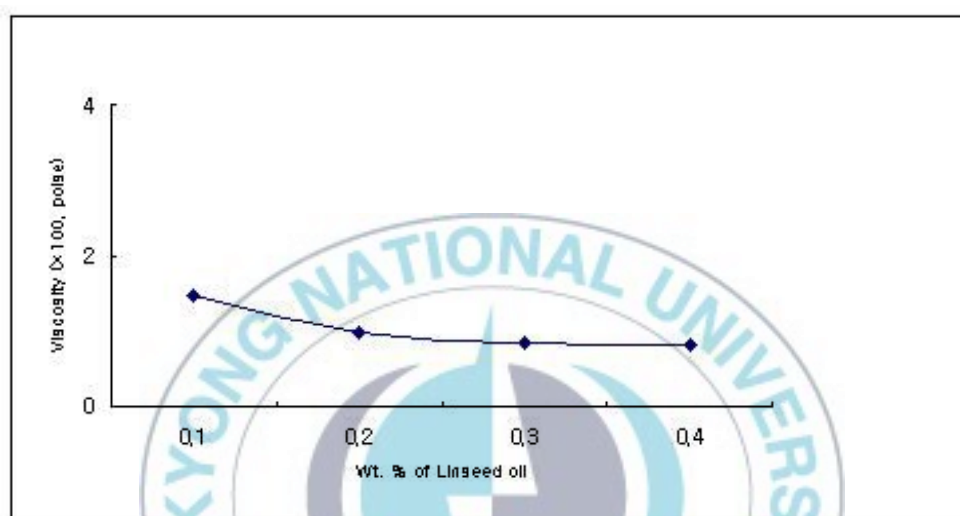


Fig. 17. Viscosity of inks according to the wt. percentage of linseed oil.

3. 잉크 유화도의 측정결과

Fig. 18에서 보이는 것과 같이 아마인유 함량이 증가함에 따라 유화율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 잉크의 점도와 관련한 레올로지 특성의 변화나 잉크 내의 친수성분 감소 같은 계면화화학적 특성에 기인하는데 이상의 결과의 경우 아마인유가 증가할수록 잉크내의 친수성분의 감소로 인해 유화율을 낮추는 요인으로 작용하는 것으로 판단되며, 아마인유 함량 0.2%, 0.3%, 0.4%의 경우가 비슷한 수치를 기록하는 반면에 0.1% 시료의 샘플에서는 측정값이 다른 시료보다 큰 차이를 보이고 있다.

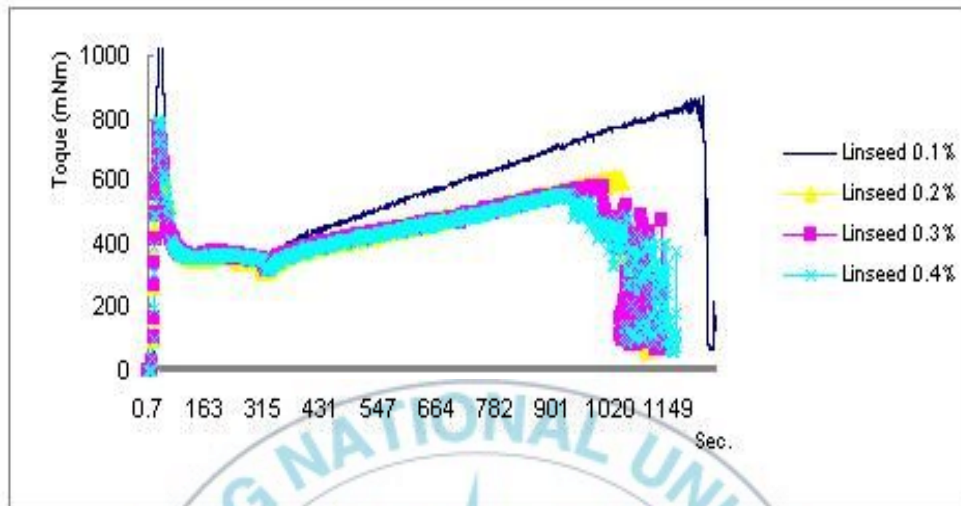


Fig. 18. Emulsification of inks according to the wt. percentage of linseed oil.

4. 잉크의 점탄성 및 탄성 회복의 측정결과

Fig. 19은 일정한 응력 하에서 각 잉크 샘플들의 탄성 변형을 나타내며, 유체에 일정한 응력을 가한 후 그 응력을 제거하게 되면 유체는 원래의 상태로 되돌아가려는 탄성이 나타나는데 최초 응력을 가했을 때의 기울기폭이 건성유의 함유량이 많을수록 작게 나타나고 외부응력에 대한 영향을 적게 받는 것을 알 수 있었다. 하지만 응력을 제거 하였을 때의 탄성의 회복에 대한 경향은, 아마인유의 함량에 크게 좌우되지 않는 것을 알 수 있다.

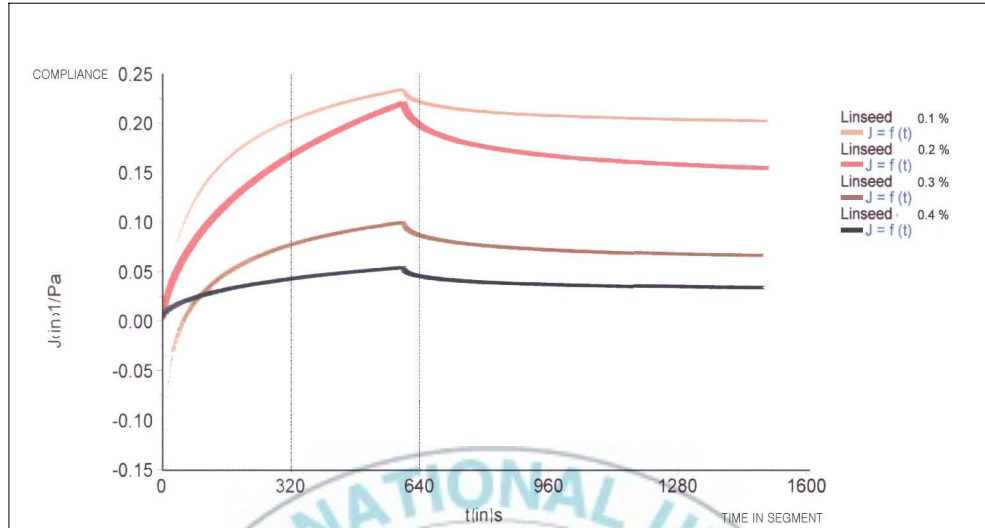


Fig. 19. Creep/Recovery of inks according to the wt. percentage of linseed oil.

5. 잉크의 인쇄적성(인쇄농도 및 광택)의 측정결과

Fig. 20은 각각 아마인유 함량비가 다른 잉크 샘플들의 두께(IFT)에 따른 인쇄 농도를 나타내고 있다. 아마인유의 함량이 낮을수록 잉크의 전이성이 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 아마인유 0.1%의 경우 다른 샘플에서의 경우보다 많은 차이를 보이고 있는데, 낮은 점도로 인한 액체로서의 성향이 더 크게 되어 전이성이 좋아지는 것이라 예측해 볼 수 있으나 실제 인쇄의 빈도가 더해 갈수록 0.2%, 0.3%, 0.4%의 경우에서 비슷한 양상의 그래프를 그리고 있다.

Fig. 21는 각각의 아마인유 함량비가 다른 잉크 샘플의 광택도를 나타내고 있다. 인쇄 농도의 경우에서처럼 아마인유 함량의 비가 낮을수록 또한 인쇄의 횟수가 증가할수록 광택이 감소하고 있으나, 인쇄 농도의 그래프에 비해 각각의 기울기에서 완만한 감소폭의 비율을 나타내고 있으며, 따라서

인쇄 적성의 측면에서는 아마인유 함량 약 0.2% 이상에서 광택도를 고려한 인쇄잉크의 적절한 설계를 예상할 수 있다.

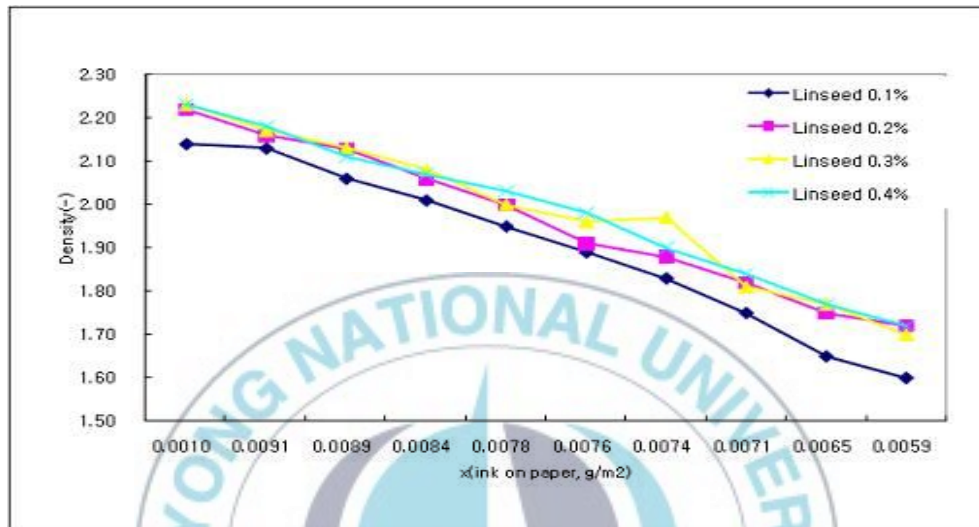


Fig. 20. Density of printed inks according to the wt. percentage of linseed oil.

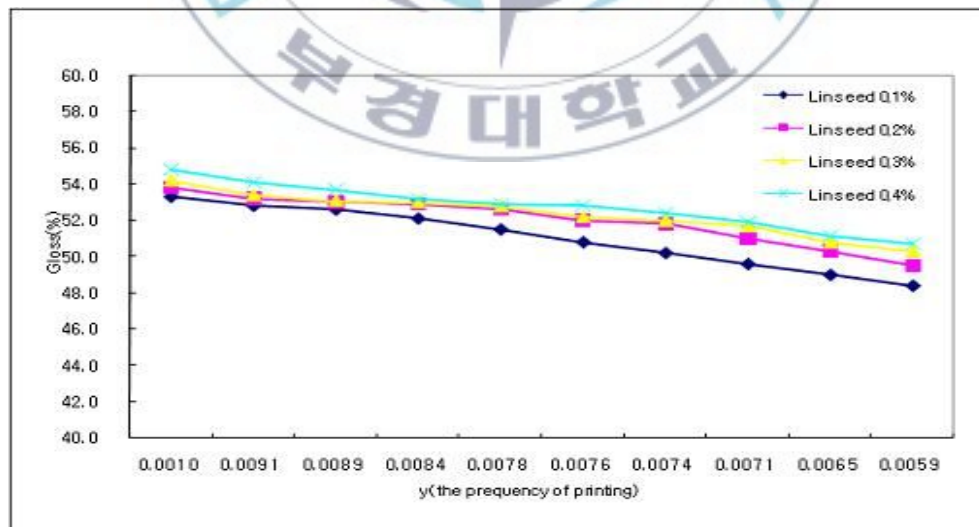


Fig. 21. Gloss of printed inks according to the wt. percentage of linseed oil.

V. 결 론

잉크 및 바니쉬의 건성유 함량을 변화시켜 잉크의 유동특성과 유화 및 인쇄적성 을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 바니쉬 내의 건성유 함량이 증가 할수록 바니쉬의 텍 값도 감소 하였으나, 실제 잉크화 했을 때 잉크샘플들의 아마인유 함량 0.3% 이상에서의 텍 값의 변화는 거의 없었다.
2. 건성유의 함량이 증가 할수록 바니쉬의 유동성이 증가하였으며 이는 실제 잉크화 했을 때 제조된 잉크의 수치도 비슷하게 비례하여 40~42mm 범위에서 지속적으로 증가하였다
3. 건성유의 함량이 증가 할수록 바니쉬의 점도 값이 감소하였으며 이는 실제 잉크화 했을 때 제조된 잉크의 수치 역시 이에 비례하여 감소하였으나, 아마인유 함량 0.3% 이상에서는 큰 점도 변화를 보이지 않았다.
4. 건성유 함량이 증가함에 따라 잉크의 유화율이 감소하였으며, 아마인유 함량 0.2% 이상부터는 특히 그 감소폭과 잉크 샘플들 사이의 유화도 격차가 적게 나타났다.
5. 건성유 함량이 증가할수록 잉크에 외부 응력을 가 했을 때의 점탄성 변화가 적었고 응력을 없앴을 때의 탄성회복 에 대한 경향은 아마인유 함량비에 따른 별다른 차이가 없는 것으로 나타났다.
6. 건성유 함량이 감소 할 수 록 잉크의 전이성이 감소하였으나, 아마인유 함량 0.2% 이상부터는 잉크의 농도 측정에 의한 전이성의 차이점을 발견 할 수 없었으며, 광택의 측정에 있어서는 각각의 기울기폭에서 상이하게 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) R. H. Leach, R. J. Pierce, E. P. Hickman, M. J. Mackenzie and H. G. Smith, "The Printing Ink Manual" , Fifth Edition, Kluwer Academic Publishers, U.S.A (2001).
- 2) S. M. Chou, T. A. Fadner and L. J. Bain, "Structural Recovery Of Printing Inks Studied By Steady Shear Rheometry" , TAGA Proceeding, pp. 280~312 (1990).
- 3) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" , Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A (1980).
- 4) Y. K. Ok, 'The ink science', pp.33~35 (1998).
- 5) Y. K. Ok, 'The ink science', pp.113~115 (1998).
- 6) J. T. Youn, "The printing ability" , pp.146 (1998).
- 7) H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology" , Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands (1989).
- 8) M. M. Cross, "Rheology of Non-Newtonian Fluids: A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems" , J. Colloid Sci., vol. 20, pp. 417~437 (1965).
- 9) H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology" , Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands (1989).
- 10) F. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" , 3rd ed., Wiley, New York (1980).
- 11) J. T. Youn, "The printing ability" , pp.83~86 (1998).