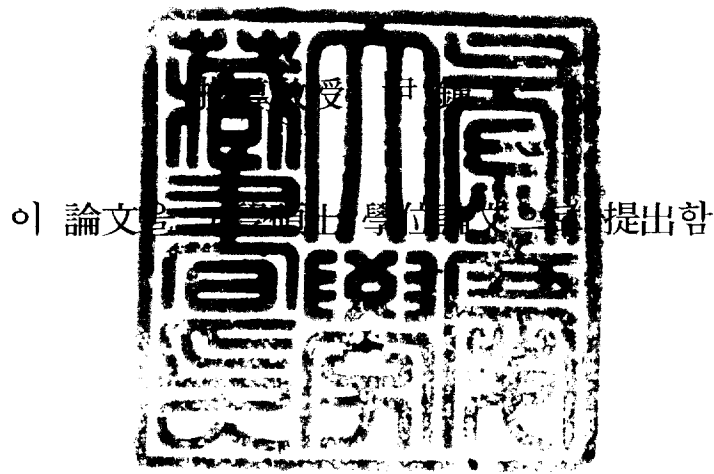


工學碩士 學位論文

도공지의 흡수성 조절에 따른 인쇄
모틀 개선에 관한 연구



2005年 2月

釜慶大學校 大學院

印刷工學科

李 世 鉉

李世鉉의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 2月 25日

主 審 工學博士 具 哲 會



委 員 工學博士 南 壽 龍



委 員 工學博士 尹 鐘 太



목 차

목 차	i
List of figures	iii
List of tables	v
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이 론	3
2-1. 도공지의 구조	3
2-2. 종이의 액체 침투성	5
2-3. 인쇄농도의 정의	7
2-4. 잉크 전이 계수	8
3. 실험 및 방법	10
3-1. 원지의 흡수성 조절	10
3-1-1. 실험재료	10
3-1-2. 실험방법	11
3-2. 도공지의 흡수성 조절	12
3-2-1. 실험재료	12
3-2-2. 실험방법	14

4. 결과 및 고찰	17
4-1. 원지 흡수성 조절에 따른 결과	17
4-1-1. 원지 흡수성 조절에 따른 인쇄적성 테스트 결과	20
4-1-2. Croda ink test 결과	20
4-1-3. 인쇄적성 테스트 결과	21
4-2. 도공지 흡수성 조절에 따른 결과	27
4-2-1. 중질탄산칼슘/클레이 배합에 따른 도공지의 물성결과	27
4-2-2. 도공지의 액체침투성에 따른 인쇄 모틀 특성	31
4-2-3. 도공지의 표면 구조의 형태	37
5. 결 론	38
참고문헌	40

List of figures

Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) images of uncoated and coated paper and also a cross-section of coated paper.	4
Fig. 2. Heidelberg sheetfed press(speed master-102).	11
Fig. 3. GATF test form (GATF sheetfed 25×38 inch, 4color).	12
Fig. 4. The particles size and fraction of GCC/Clay.	14
Fig. 5. Measuring device Emtec PDA. (Penetration Dynamics Analyzer)	16
Fig. 6. Functional principle of the Module PEA. (Print Evenness Analyzer)	16
Fig. 7. The comparison of samples with the result of the smoothness.	19
Fig. 8. The comparison of samples with the result of the stoeckight.	19
Fig. 9. The comparison of samples with the result of the porosity.	20
Fig. 10. The optical density result of croda ink test	21
Fig. 11. The standard deviation result of croda ink test.	22
Fig. 12. The optical density result of cyan ink.	22
Fig. 13. The optical density result of magenta ink.	23
Fig. 14. The optical density result of yellow ink.	23
Fig. 15. The optical density result of ink set-off.	24
Fig. 16. The optical density result of wet ink receptivity.	24
Fig. 17. The optical density result of sheetfed printing on coated paper.	25
Fig. 18. The standard deviation result of sheetfed printing on coated paper. .	25
Fig. 19. The print gloss result of sheetfed printing on coated paper.	26
Fig. 20. The Δ gloss result of sheetfed printing on coated paper.	26
Fig. 21 The color shade according to the color formulation.	29
Fig. 22. The relationship of paper gloss and print gloss according to the color formulation.	29
Fig. 23. The optical density according to the color formulation.	30
Fig. 24. The result of cobb test according to the color formulation.	30

Fig. 25. The result of non-uniformity of liquid absorption I. (GCC50/Clay50)	32
Fig. 26. The result of non-uniformity of liquid absorption II. (GCC70/Clay30)	33
Fig. 27. The result of non-uniformity of liquid absorption III. (GCC80/Clay20)	34
Fig. 28. The result of non-uniformity of liquid absorption IV. (GCC90/Clay10)	35
Fig. 29. The result of non-uniformity of liquid absorption V. (GCC 100)	36
Fig. 30. SEM Images of paper surfaces	37

List of tables

Table 1. The change of using sizing agent amount in making base paper	10
Table 2. The coating color formulation of amount in coated paper	10
Table 3. The particle size and fraction of GCC and Clay	13
Table 4. Coating color formulations and the properties of GCC/Clay	14
Table 5. The conditions of experimental SMT coater and calender	15
Table 6. The physical properties of base papers	17
Table 7. The physical properties of coated papers	18
Table 8. The properties of coated paper according to the color formulation	28
Table 9. The result of mottle index	37

A study on the prevention of print mottle by means of the liquid absorptivity controlling in coated paper

Se-Hyun Lee

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate school, Pukyong National University.

Abstract

Development of the paper coating technologies to prevent print mottle is needed to obtain high quality printing. Printing mottle is recognized as the most common printing problems in using coated paper and which is one of the most difficult problems to solve in offset printing. Print mottle is one of the most important quality properties of printed products and manufacturers strive to improve the paper surface to gain higher and more even print mottle. The prevention of printed mottle requires of coating color formation, especially the minimum of binder migration. we carried out to prevent printed mottle by the base paper absorption. Then, We used internal sizing agent (AKD) and surface sizing agent amount were changed in making Paper. And printing test were carried out prufbau printability tester.

The results of this study showed that wet ink receptivity and the ink set-off ability was improvement in paper making with the sizing agent amount changed.

The results the uniformity of liquid absorption by paper at very short contact time between paper and testing printing liquids. We were carried out the studies for the influence on coated paper quality of the variation of coating color formulation caused by the change the coating structure.

Under our trial condition, The pigment of coating color was effects on the coated paper quality and print quality by varing the coating structure. We were noticed that the using of clay lead to possibility of print mottle. However, increasing the coated paper quality like paper gloss, roughness, smoothness, and etc. When the coating color increased the CaCO_3 , was opposed to the clay. When the coating color contains the only CaCO_3 as the pigment, The coating paper quality was worst. Thus, it was difficult of using only CaCO_3 for high coated paper quality as the pigment.

1. 서 론

오늘날 다색 오프셋인쇄(off-set printing)에서 인쇄적성은 인쇄용지의 품질 가운데 매우 중요한 의미를 가진다. 특히 근래에 들어 다색인쇄가 보편화 되고 고속화됨에 따라 육안으로 관찰되는 인쇄 재현성이 고급화 되면서 인쇄품질에 대한 소비자의 요구가 다양해지고 있는 실정이다.¹⁾ 인쇄적성이 우수한 도공지를 원하는 소비자의 욕구가 증가하면서 제지업체에서는 새로운 도공기술의 개발과 함께 품질표준화를 통하여 보다 화려하고 인쇄적성이 우수한 도공지를 생산하고 있는 실정이다.²⁾ 일반적으로 도공지는 비도공지에 비하여 백색도, 불투명도, 광택도 등이 우수하여 외관이 수려할 뿐만 아니라 표면 평활성, 망점재현성, 잉크 세트성 등의 인쇄적성이 우수하다.

도공지는 비도공지에 비해 인쇄 작업 시 나타날 수 있는 문제점인 뜯김(picking), 뒷묻음(set-off), 밀킹(milking), 모틀링(mottling) 등과 같은 인쇄결함이 빈번히 발생하고 있는 실정이다. 여러 형태의 인쇄결함 중에서 인쇄 모틀(print mottle)은 현재 가장 널리 사용되는 인쇄방식인 오프셋인쇄에서 도공지를 다색 인쇄할 경우에 단색 인쇄부나 망점인쇄부가 균일한 색상이나 인쇄광택을 나타내지 못하고 얼룩진 상태로 인쇄되는 인쇄결함을 의미하는데 이는 도공지 인쇄 시에 가장 흔히 발생하는 매우 중요한 인쇄 결함이다.

인쇄 모틀이란 잉크가 종이에 균일하게 인쇄되지 않고 작은 얼룩점으로 불균일하게 나타나며, 육안상으로도 색상과 농도차가 나타나 불균일한 연속적 형태의 인쇄면을 형성하게 되는 현상으로 단색 인쇄부나 망점 인쇄부에서 균일한 색상을 나타내지 못하며 불규칙하게 나타난다. 이러한 인쇄 모틀을 개선하기 위해서는 원지의 지합, 도공액(도공액 고형분 등) 건조 공정 등을 고려하여 불균일한 바인더 마이그레이션을 억제하는 것이 제안되고 있다.³⁾

인쇄 모틀의 발생 원인으로는 잉크, 습수 및 피인쇄체인 종이에서 찾아볼 수 있으며 인쇄기 자체의 온도나 운전조건도 인쇄 모틀에 영향을 미친다.³⁾ 도공지의 경우가 비도공지 비해서 인쇄 모틀이 발생할 확률이 크게 높는데 이는 잉크와 습수를 받아들일 때 도공지 제조상 불균일한 면을 형성하기 때문이다.

인쇄시의 인쇄 모틀은 매엽인쇄기와 윤전인쇄기에서 잉크, 습수, 온도 등과 같은 다양한 변수들에서 많은 영향을 미치는 것으로 보이고 있으며, 특히 잉크의 레올로지 특성과 습수로 사용되는 습수액의 화학적 특성, 그리고 고속인쇄시 시간흐름에 따른 여러 가지 온도의 변화에 영향을 받는 것으로 판단되어 이에 대한 연구가 동시에 진행되고 있다.³⁾

도공지에서 발생하는 문제점은 도공지를 제작할 때 사용되는 코터기의 종류와 다양한 도공액의 성분 등 다양한 인자들이 복합적으로 영향을 받고 있다.

특히 도공액을 구성하는 성분 중에서 안료로 첨가되는 탄산칼슘과 클레이 조합에 의해 공극크기(pore size)와 공극 체적(pore volume)의 분포는 다색 오프셋 인쇄 시 잉크와 습수의 침투거동 차이에 밀접한 관계가 있다. 또한 도공층을 형성하는 공극 크기와 작은 기공도가 광택에 영향을 주게 되는데 잉크가 세팅된 후 나타나는 인쇄 후 색상과 광택 등^{4),5)}에서 연관되어 나타나며 불균일한 바인더 마이그레이션에 의한 불균일한 도공층 형성 등에도 밀접하게 관련 되어 있어 이러한 영향인자에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 오고 있다.

블레이드 도공에서 불균일한 바인더 마이그레이션은 종이의 요철, 불균일한 물 침투성의 요인으로 도공직후 원지의 물 침투성이 낮은 부분에 물의 이동이 불규칙하게 일어나 도공층에 바인더가 불균일하게 분포하게 되고 오프셋 인쇄 시 불균일한 습수의 침투성을 유발하게 된다.⁶⁾ 따라서, 본 연구에서는 초지 조건 중 도공지의 원지 사이즈도에 변화를 주어 바인더 마이그레이션을 조절함으로써 도공층 형성구조에 따라 도공지에서 발생하는 인쇄모틀의 현상 개선을 이루고자 하였으며, 도공지 원지의 품질에 영향을 미치는 원지의 강도적 성질 및 광학적 특성, 표면 특성, 흡수성 및 균일성에 대한 원인에 대하여 조사함으로써 인쇄모틀 발생 원인을 파악하였으며, 또한 도공층을 형성하는 도공성분이나 건조과정에 의해서 많은 영향을 받게 되므로 본 연구에서는 제지업체에서 일반적으로 널리 쓰이는 중질탄산칼슘(ground calcium carbonate : GCC)과 클레이(US No.2 클레이)를 사용하여 안료 배합에 따른 도공층 구조의 변화를 통해서 인쇄 모틀 현상의 개선 가능성에 대하여 연구 하였다.

2. 이 론

2-1. 도공지의 구조

도공의 목적이 종이 자신의 미적 가치 증대와 인쇄 적성의 향상에 있지만 이러한 효과는 도공층의 구조에 크게 의존한다. 도공 표면은 원지의 표면보다 평활성이 훨씬 뛰어나다.

일반적으로 페인트 도료는 안료용적농도(pigment volume concentration)가 임계안료용적농도(critical pigment volume concentration)보다 작고, 바인더-폴리머의 연속상 중에 안료가 분산되어 있는 도막으로 되어있어 치밀한 구조를 형성하게 된다.

$$P.V.C = \frac{V_p}{V_p + V_b} \times 100 \quad (1)$$

여기에서

V_p = 안료의 용적, V_b = 바인더의 용적

마찬가지로 도공지에 사용되는 도공액도 안료와 바인더를 주성분으로 하지만 안료용적농도(PVC)가 임계안료용적농도(CPVC)보다 높기 때문에 바인더-폴리머는 연속상을 형성하지 못하고 도공층 내에 공극 구조를 형성하게 된다.

원지층과 도공층의 공극 크기에는 차이가 있는 데, 도공층의 공극 구조는 인쇄시 잉크 수리성(ink receptivity)에 커다란 영향을 미치며 이와 동시에 도공지의 광학적 성질에도 큰 영향을 준다. 즉 공극 내에 존재하는 공기가 빛의 산란에 큰 영향을 미쳐 종이의 불투명도 등에 영향을 주기 때문이다.

도공층이 형성될 때에는 도공액 중의 수분이 원지로 흡수되거나 건조에 의해 증발하게 된다. 이들 수분의 이동과 함께 바인더 또한 원지 내부로 혹은 도공층 표면으로 이동하게 되는데 이것을 바인더 마이그레이션(binder migration)이라고 부른다. 바인더 마이그레이션에 의해 바인더는 도공층 내에 균일하게 분포하지 않고 불균일하게 분포하게 된다.¹⁵⁾ Fig. 1에서는 전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 왼쪽 사진은 비도공지를 오른쪽은 도공지의 표면 사진과 아래는 도공지 단면 사진을 찍어 비교한 것이다.

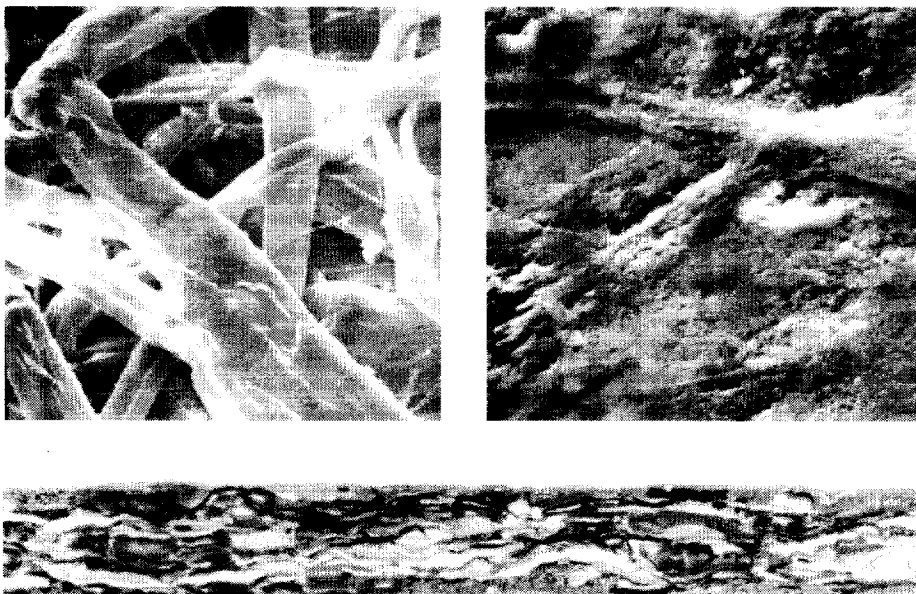


Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) images of uncoated and coated paper and also a cross-section of coated paper.

2-2. 종이의 액체 침투성

종이에서의 액체 침투는 모세관의 유동을 통해 모세관으로부터 일어난다. Lucas-Washburn 식은 종이로의 액체 침투를 분석하는데 사용될 수 있다.¹²⁾ 유동특성이 전적으로 표면 장력에 의해서 가정하면, 모세관 압 P_c 는

$$P_c = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad (2)$$

여기서 γ 는 표면 장력

θ 는 액체와 모세관 벽 사이의 접촉각

r 는 모세관 반경

Lucas-Washburn 식은 대개 아래의 형태로 표현된다.

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta} \cdot t \quad (3)$$

여기서 h 는 이동 거리

η 는 유체 점도

t 는 시간

Salminen은 접촉 시간을 조절하기 위해 다른 web 속도에서 slit opening으로 액체를 적용하는 측정시스템을 사용하여 액체 이동을 연구하였다. 그는 모세관 흡수에 의한 물의 이동이 액상의 표면 장력에 크게 영향 받지만, Lucas-Washburn 식에 의해 보여진 것처럼 액상의 점도에는 명확하지 않다는 것을 외부압을 사용하지 않고 실험실적으로 증명하였다.¹⁴⁾ 만일 모세관 압 이외에 외부 압력차 P_e 가 있다면, 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$h^2 = \frac{r^2 \cdot t \cdot (2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta / r + p_e)}{4 \cdot \eta} \quad (4)$$

외부로 부터의 높은 넘압은 액체가 종이로 침투하도록 힘을 준다. 높은 외부압에서의 액체 전이는 액상의 점도에 크게 영향 받는다. 이 경우 또 다른 식을 Darcy의 법칙과 Krozeny-Carman 등식을 조합하여 유도할 수 있다.¹³⁾

$$h^2 = \frac{2 \cdot r^2 \cdot t \cdot p}{k \cdot \eta} \quad (5)$$

여기서 k 는 Kozeny 상수, 불규칙하고 구부정한 pore를 고려한다.

P 는 nip에서의 액체 압력

이 모델은 다공구조가 반경 r 인 원통형의 모세관 덩어리라고 추정한다. 그러나 실제 다공성 시스템은 구불구불하여, 작은 Kozeny 상수만을 사용하기 보다는, 공극 체적, 다공 비율 ε , 종이 구조의 구부러짐 τ 을 기술하는 용어까지 포함하여 변형되어야 한다.¹³⁾

식 3~5에 의하면, 액체의 침투 깊이는 침투시간의 루트제곱에 비례한다. 압력이 충분히 높을 때 종이로의 액체 침투는 시간의 루트 제곱에 거의 비례하나, 압력이 낮을 때는 그렇지 않다. 시간의 루트 제곱에 의존은 Lucas-Washburn 식이 데이터 평가용으로 사용될 수 있는 실험에서 종종 찾아볼 수 있다. 그러나 침투의 의존하는 시간의 루트 제곱은 확산 공정으로부터 나올 수 있다.

2-3. 인쇄농도의 정의

인쇄농도는 D(Density) 또는 d(density)로 표현하는 농도 값은 반사 계수의 대수 값(logarithmic number)으로 나타내는데, ‘백색광(reference white)에 대해서 잉크 필름이 흡수한 빛의 대수 비율(logarithmic ratio)’로 나타내는 것이다.⁷⁾ 실제로, 잉크의 농도 값(readings)은 보통 density라 하고 있다. 잉크의 농도 값은 다음 식에 의해 계산한다.

$$D = \log \frac{1}{\beta} \quad (6)$$

여기서, 반사 계수(reflectance factor) β 는 인쇄 잉크의 반사율(light reflectance of printing ink)과 표준 백색광(reference white) 반사율의 비율이다.

즉, 인쇄 잉크의 반사율을 I_B 라고 하고, 표준 백색광의 반사율을 I_w 라고 하면,

$$\beta = \frac{I_w}{I_B} \quad (7)$$

따라서, 이와 같은 반사율 계수(또는 반사율 비) β 값을 가지고 잉크의 농도 D를 구할 수 있다. 예를 들어, 인쇄 잉크의 반사율을 50%라고 하고, 표준 백색광의 반사율을 100%라고 하면, $\beta = 50/100 = 0.5$ 가 된다. 따라서,

$$D = \log \frac{1}{\beta} = \log \frac{1}{0.5} = \log 2 = 0.30 \quad (8)$$

일반적으로 잉크가 없는 백지일 경우, 그리고 백지의 반사율이 100 %라면, I_w 가 I_B 와 같으므로 빛을 전부 반사하는 것과 같고, 빛을 전부 흡수하는 흑색 잉크의 경우는 I_w/I_B 가 무한대가 되기 때문에 농도는 무한대로 커지게 된다. 일반적으로 검은 색은 약 1.5 정도의 농도를 나타낸다.

인쇄 농도는 잉크 필름의 두께와 상당한 관련이 있는데, 예를 들면, 잉크 필름의 두께가 증가할수록 빛의 반사율이 감소하고, 잉크의 농도 값은 상대적으로 증가하게 되어 있다.

2-4. 잉크 전이 정수

인쇄 적성 계수들은 주로 가장 먼저 제안한 Walker-Fetsko 방정식의 기본으로 하고 있다. 이 식을 기초로 하여 많은 인쇄공학자들이 연구해 오고 있으며, 여러 가지 형태의 식이 존재한다.⁹⁾

Walker-Fetsko 전이 방정식은 다음과 같은 세 가지의 개념에 의해서 만들어졌다.

(가정 1) 용지의 피복 면적 비 (k 값)

(가정 2) 고정 잉크의 개념 (b 값)

(가정 3) 자유 잉크의 분열 (f 값)

이와 같이 (1),(2),(3)의 세 가지 개념을 종합하여 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$y = F(x)[b\phi(x) + f\{x - b\phi(x)\}] \quad (9)$$

그런데, 여기서 NPIRI(National Printing Ink Research Institute's)의 실험 결과에 의해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} F(x) &= 1 - e^{-kx} \\ \phi(x) &= 1 - e^{-x/b} \end{aligned} \quad (10)$$

따라서 다시 쓰면 다음과 같다.

$$y = (1 - e^{-kx})[b(1 - e^{-x/b}) + f\{x - b(1 - e^{-x/b})\}] \quad (11)$$

Walker-Fetsko의 방정식 이후에 여러 가지 식이 제안되었다. 즉,

(가) Walker-Fetsko의 전이 방정식

(나) Rupp - Rieche 의 전이 방정식

$$F(x) = 1 - e^{-(kx)^2} \quad (12)$$

(다) Wulfsch-Schubert의 전이 방정식

$$F(x) = 1 - e^{-(kx)^{1.5}} \quad (13)$$

(라) Laignou의 전이방정식

$$F(x) = \frac{x^2}{x^2 + k^2} \quad (14)$$

(마) Ichikawa의 전이 방정식

$$F(x) = \frac{\log e}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{1}{x} \exp - \left\{ \frac{(\log x - \mu_1^2)}{2\sigma_1^2} \right\} dx$$

$$F(x) = \frac{\log e}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{1}{x} \exp - \left\{ \frac{(\log x - \mu_2^2)}{2\sigma_2^2} \right\} dx \quad (15)$$

(바) Karttunen의 전이 방정식

$$y = F(x)fx + (A - A_o)b\phi(x)(1 - f)$$

$$F(x) = 1 - (1 - A_o)e^{-kx} \quad (16)$$

(사) Hultgren의 전이 방정식

$$y = \frac{y_{\max}}{1 + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{x_{\max}}{x} \right)^{n_v} - 1 \right]} \quad (17)$$

(아) Bery의 전이 방정식

$$x \leq x_{\max} \quad \text{일 때는} \quad y_1 = Sx + \frac{Ix^2}{x_{\max}^2}$$

$$x \geq x_{\max} \quad \text{일 때는} \quad y_2 = Sx + I$$

$$y = a_o + a_1 + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \quad (18)$$

3. 실험재료 및 방법

3-1. 원지의 흡수성 조절

3-1-1. 실험재료

원지의 사이즈도 변경을 위해서 내침 사이즈제(Alkyl ketene dimer) 투입량 sample A 0.77%, sample B 0.63%, sample C 0.94%와 표면사이즈제 투입량을 40kg과 120kg으로 Table 1.에 나타난 것과 같이 조절하여 각각의 초지 조건을 변경 적용하였다.

Table 1. The change of using sizing agent amount in making base paper.

Sample		A	B	C
NBKP	%/ton	20	20	
LBKP	%/ton	50	50	
CTMP	%/ton	10	10	
Broke	%/ton	20	20	
Internal Sizing agent	%/ton	0.77	0.63	0.94
Surface sizing agent	Kg/ton	40	40	120
Machine speed	m/min	1300	1310	

생산된 원지를 사용하여 Table 2와 같이 중질탄산칼슘(KFMT-60, 60%<2 μ m, 태경산업) 60part, 1급 클레이(hydragloss E, hubber사) 20part, 2급 클레이(hydragloss, hubber사) 20part를 사용하였고 바인더는 S/B Latex (KSL-230, 금호석유화학) 12part 고정하였는데 이때 도공액의 농도는 68%이고 코터 속도는 750m/min으로 도공지를 제작하였다.

Table 2. The coating color formulation of amount in coated paper.

Pigment, part	GCC	60
	#1 Clay	20
	#2 Clay	20
Binder, part		12
Solid content, %		68
Machine speed, m/min		750

3-1-2. 실험 방법

원지와 도공지는 상대습도 $50\pm 2\%$, 온도 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ (Tappi T 402)의 조건의 항온항습실에서 유지하여 실험하였으며, 제작된 각각의 시료에 대하여 실험실에서 흡수도를 다음과 같이 측정하였다. 허큘리스 사이즈도 시험법(Tappi T 530), 스테키히트 시험법(KS M 7025), 콤팩 사이즈 시험법(Tappi T 441)으로 각각 측정하여 사이즈도를 구분하였다. 인쇄적성 테스트 방법은 붉은색 염료와 비건성유로 구성된 Croda 잉크를 사용하여 도공지의 인쇄농도 및 표준편차 값을 구하였고, Fig. 2의 인쇄기(Heidelberg, SM-102)를 이용하여 GATF(sheetfed test form)의 Fig. 3의 테스트 폼으로 4색 인쇄하여 인쇄 모듈에 미치는 인쇄적성 항목 등을 알아보았다.

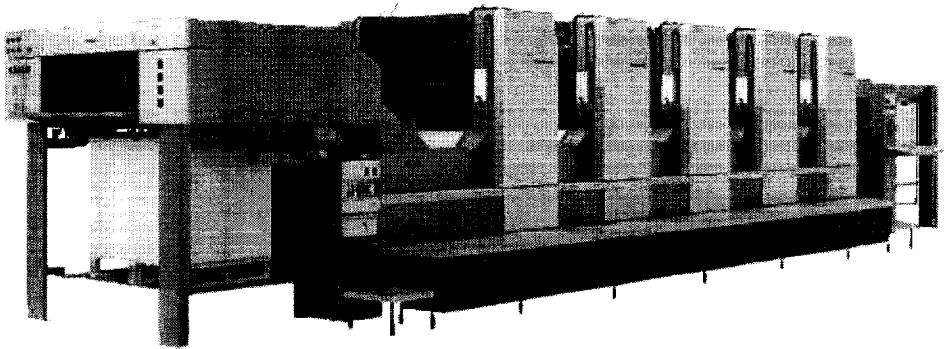


Fig. 2. Heidelberg sheetfed press(speed master-102).



Fig. 3. GATF test form (GATF sheetfed 25X38 inch, 4color).

3-2. 도공지의 흡수성 조절

3-2-1. 실험 재료

도공액의 성분을 조절하여 코팅하기 위해 사용된 원지는 85g/m²으로 제작되었으며 탄산칼슘의 평균 입자사이즈 1.06 μ m (KFMT-95HS, 95%<2 μ m, 태경산업)와 US No.2 클레이(hydragloss E, hubber사)를 table 3에서 나타난 입자크기와 비율의 안료를 사용하였다. Fig. 4는 중질탄산칼슘과 클레이의 입자사이즈와 분포를 나타내었다. 바인더는 S/B Latex (KSL-230, 금호석유화학)를 안료(중질탄산칼슘/클레이)의 고형분 농도 100Part 대비 12Part 고정하여 도공액을 제조하였다.

평균 입자 사이즈는 GCC가 1.062 μ m이고 클레이는 0.4 μ m이지만 표면면적은 클레이가 22.84m²/cm³로 GCC의 7.213m²/cm³와 비교하여 입자 사이즈는 작으나 표면면적이 큰 분포를 나타내고 있다.

중질탄산칼슘/클레이 비율을 50/50, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0으로 각각 조절하여 도공액을 조제하였으며 도공액의 물리적 특성은 Table 4와 같이 나타났다. 클레이의 비율이 올라감에 따라 저전단 점도(brookfield viscosity)는 증가되는 경향을 보였으며 보수성은 떨어지는 것을 알 수 있었다.

Table 3. The particle size and fraction of GCC and Clay.

Particle Size		GCC	Clay
< 10	μm	0.65	0.15
< 50		1.04	0.31
< 90		1.77	1.78
Avg. Particle Size (Norm Dist 50%, micron)		1.06	0.40
Surface Area	m^2/cm^3	7.21	22.84

반자동 시트 코터(sheet coater PM-9040, SMT사)를 사용하여 도공지를 제작하였으며 도공조건은 편면 $18\text{g}/\text{m}^2$ 으로 블레이드(blade)를 사용하여 도공한 후 표면의 평활성을 부여하기 위하여 캘린더를 2회 통과하여 도공층의 표면을 균일하게 제조 하였다.

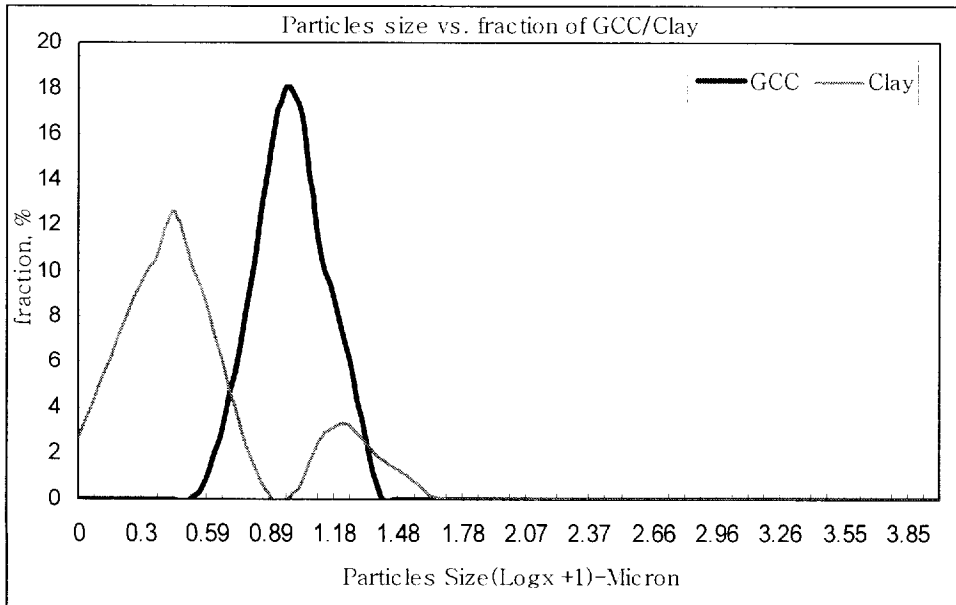


Fig. 4. The particles size and fraction of GCC/Clay.

Table 4. Coating color formulations and the properties of GCC/Clay.

GCC/Clay		50/50	70/30	80/20	90/10	100/0	
Coating Formulations	GCC, pph	50	70	80	90	100	(95% < 2 μ m)
	US #2 Clay, pph	50	30	20	10	0	
	S/B Latex, pph	12	12	12	12	12	
Coating Properties	Solid Content, %	68	68	68	68	68	mPas (#4, 60rpm)
	Brookfield Viscosity	2210	1800	1620	1560	1440	
	pH	8.62	8.75	8.85	8.82	8.8	
	Water Retention g/m ²	116	120.5	126.3	146.3	162.5	2atm, 1min
	High Shear Viscosity	35.4	38.5	44	40	33.5	cps (6000rpm, E bob)

3-2-2. 실험 방법

탄산칼슘과 클레이의 배합을 조정하여 도공액을 제조하고 도공액의 Brookfield viscosity(No. 4 spindle, 60rpm)와 pH, 농도, 보수도, 고전단 점도(High shear viscosity)를 측정하였다. 도공지의 제작은 Table 5와 같이 반자동 시트 코터를 이용하여 코팅 하였고 이때 도공량은 18g/m² 편면 코팅 후 캘린더(calender)를 이용하여 2회 통과시켜 도공층 표면을 균일하게 하였으며 Table 3과 같은 조건으로 제작하였다.

Table 5. The conditions of experimental SMT coater and calender.

Parameters		Experiment
Coater Conditions	Coating unit	Blade Type
	Coating Speed, mm/sec	1600
	Dry time, sec	7
	Dry temperature, °C	125
Calender Conditions	Roll temperature, °C	43
	Pressure, kgf/cm ²	2

도공지의 평량, 두께, 거칠음도(Roughness, PPS, 1MPa), 색상(ISO Brightness, CIE Whiteness, Elrepho), 광택(TAPPI 75°, PaperLab) 등을 측정하였으며 Prüfbau 인쇄적성 실험기(KRK사)를 이용하여 잉크필름두께(ink film thickness)는 2g/m²으로 하였고, 잉크 전이량 및 잉크 수리성을 반사농도계(gretagmacbath, D19C)를 이용하여 측정하였다. 도공층의 물에 대한 흡수성을 측정하기 위하여 Penetration dynamics analyzer의 Fig. 5과 Fig. 6에서 나타난 PEA Module(emtec electronic사)을 사용하여 흡수성 편차로 모틀 발생 정도를 예측하였으며 전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 도공지의 표면 상태를 확대하여 관찰하였다.

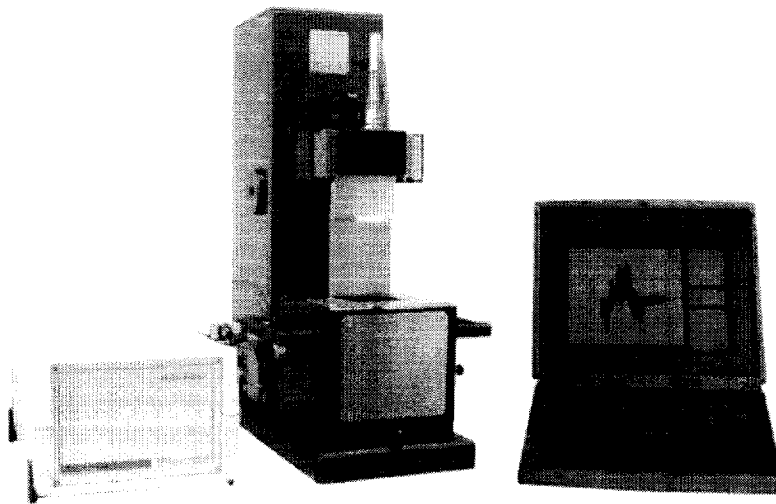


Fig. 5. Measuring device Emtec PDA.
(Penetration Dynamics Analyzer)

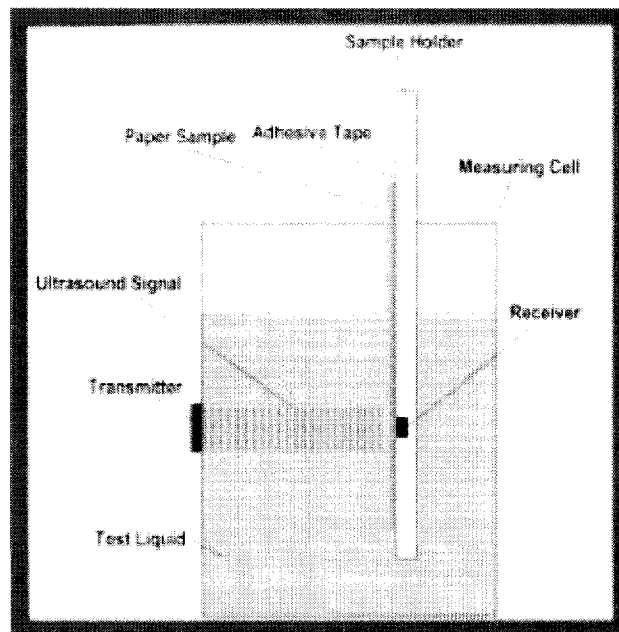


Fig. 6. Functional principle of the Module PEA(Print Evenness Analyzer).

4. 결과 및 고찰

4-1. 원지 사이즈도 조절에 따른 결과

내침사이즈제와 표면사이즈제 투입량 조절에 따라 사이즈도의 변화를 줄 수 있었으며 그 결과 Table 6에서 나타나는 원지의 스테키히트(stoeckight) 사이즈도 sample A 5.2초, sample B 8초, sample C 15초로 각각 사이즈도 조절이 가능하게 되었다.

도공지 제작 후 도공지의 사이즈도는 다음과 같이 나타나게 되었다. 콧 사이즈(cobb size)도 결과 sample A 33.55g/m², sample B 33.64g/m², sample C 23.48g/m²로 sample C의 사이즈도를 조절할 수 있었다. 허큘리스 사이즈도 결과 sample A 153.1sec, sample B 153sec, sample C 334.75sec로 내침 사이즈제와 표면 사이즈제의 투입에 따른 사이즈도 조절이 가능하게 할 수 있었다.

Table 6. The physical properties of base papers.

Sample		A	B	C
Grammage	g/m ²	68.7	69.1	70.4
Thickness	μm	87.6	88	85
Smoothness, top/wire	sec	27.8/25.9	31/30	35/34
Moisture	%	2.7	3.3	2.9
Size Degree (Stoeckigt)	sec	5.2	6	15
ASH %	%	17.7	16	16.6
Porosity	sec	15.1	27	30
Brightness(ISO)	%	88.1	88.6	
Opacity	%	86.2	84.2	
Whiteness(CIE)	%	104.3	103.5	
L*		94.3	94.7	
a*		1.25	1.15	
b*		-1.67	-1.28	

스티프니스(clark stiffness)의 결과 sample C machine direction 63.9/cross direction 27.4, sample A machine direction 50.9/cross direction 23.7, sample B machine direction 44.4/cross direction 30 순으로 나타났다. 원지 사이즈도를 조절하여 도공액 및 코터조건은 동일하게 유지하고 도공지를 제작할 수 있었으며 그 결과 도공지의 인쇄농도가 증가한 결과를 볼 수 있었으며 스티프니스도 상승하였다. 도공지의 특성은 Table 7에 나타내고 있다.

Table 7. The physical properties of coated papers.

Sample		A	B	C
CP grammage	g/m ²	101.52	100.21	101.35
Thickness	μm	83.7	83.2	82.6
Bulk	cm ³ /g	0.82	0.83	0.81
Density	g/cm ³	1.21	1.2	1.23
Stiffness (Clark) MD/CD	cm ² /100	50.9/23.7	44.4/30	63.9/27.4
Cobb size	g/m ²	33.55	35.64	23.48
HST	sec	153.1	153	334.75

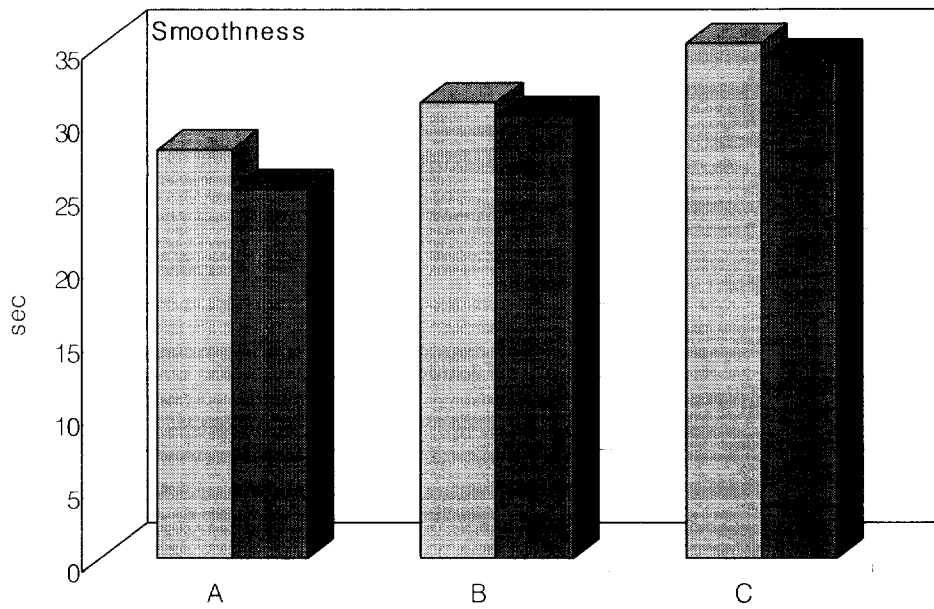


Fig. 7. The comparison of samples with the result of the smoothness.

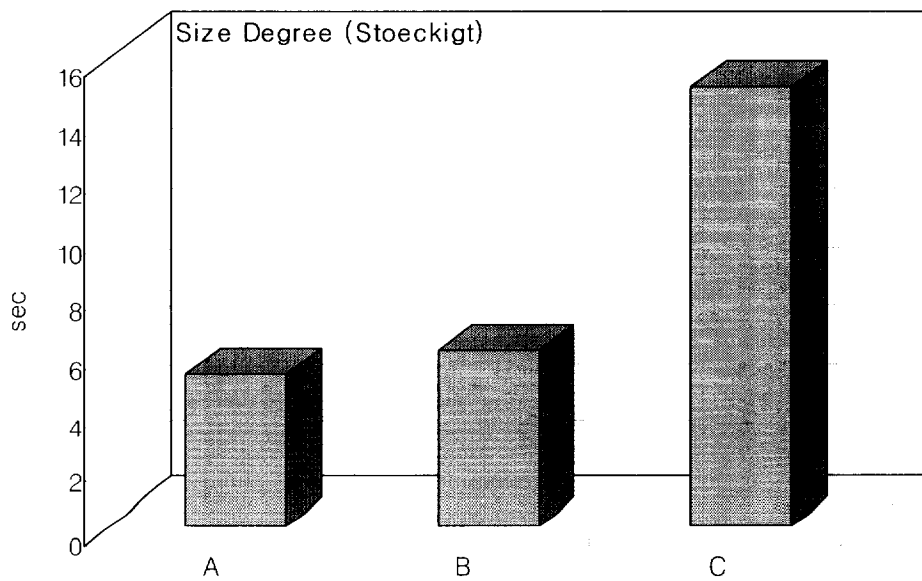


Fig. 8. The comparison of samples with the result of the stoeckight.

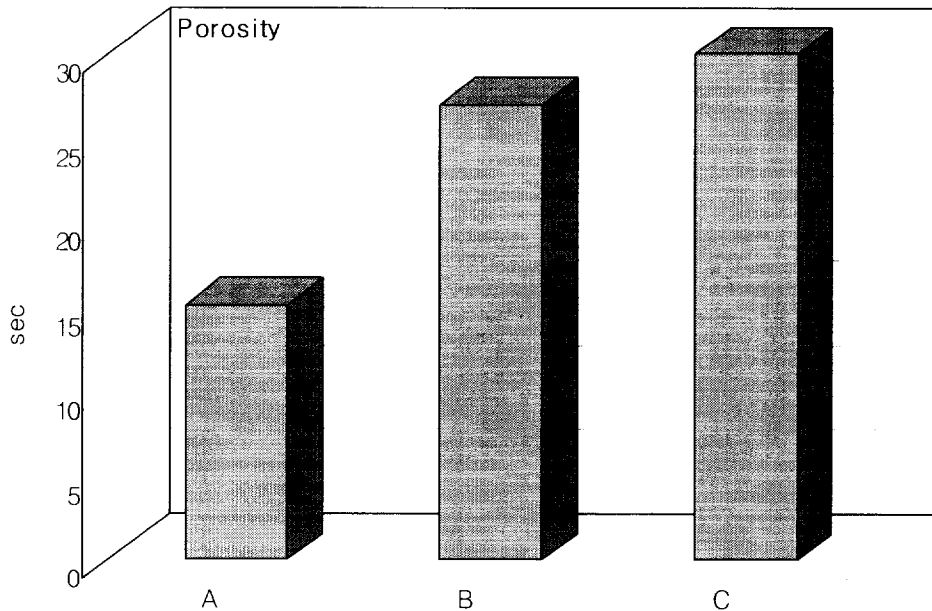


Fig. 9. The comparison of samples with the result of the porosity.

4-1-1. 원지 흡수성 조절에 따른 인쇄적성 테스트 결과

인쇄적성 실험을 위하여 Croda ink test 및 Prufbau printability test, 실 인쇄 테스트 등을 실시하였다.

4-1-2. Croda ink test

인쇄적성 테스트 결과 모형을 재현하기 위하여 croda ink 적용시간을 3분, 5분으로 각각 조건 변경하여 실험을 행하였다. 실험 결과 croda test 3분 적용 시 사이즈도 sample C 인쇄농도 편차가 top side 0.01357/wire side 0.0075로 sample B top side 0.01489/wire side 0.01245 보다 개선 된 결과를 볼 수 있었다. Fig. 10의 인쇄농도와 Fig. 11의 표준편차와 같은 결과를 나타내고 있다.

croda test 5분 적용 시 sample B, sample C 유사한 것으로 나타났다.

4-1-3. 인쇄적성 테스트 결과

잉크 색상별 인쇄농도 값은 Fig. 14와 같이 황색 잉크(yellow ink)에서 top면 유사하였고 wire면에서는 sample C가 1.31로 높게 나타났다. Fig. 13의 적색 잉크(magenta ink) 및 Fig. 12의 청색 잉크(cyan ink)에서의 인쇄 농도값은 모두 유사한 결과를 나타내고 있다.

뒤통음(ink set-off)적성 결과에서는 Fig.15와 같이 sample C가 가장 좋은 결과를 보였으며 웨트 잉크 수리성(wet ink receptivity) 적성은 Fig. 16에서 나타난 것과 같이 sample C가 개선된 결과를 볼 수 있었다.

Fig. 17는 테스트폼의 모틀 박스의 농도값을 측정하였는데 원지 사이즈도를 증가 시킨 후 도공한 sample C의 인쇄 농도가 높았으며 Fig. 16에서 나타난 표준 편차 결과도 우수하게 나타났다.

Fig. 19의 인쇄 광택과 Fig. 20의 △광택도 결과는 sample C가 높게 나타났는데 이것은 도공시 바인더 마이그레이션을 상대적으로 줄이는 효과를 보여 도공층 형성이 균일하게 되어 인쇄 적성 및 인쇄 모틀에 우수한 결과를 보인 것으로 판단된다.

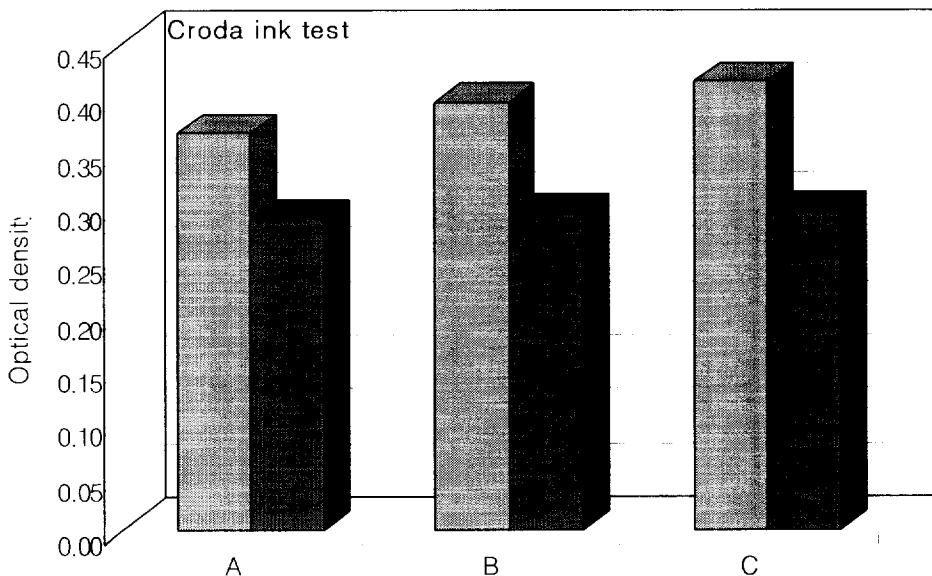


Fig. 10. The optical density result of croda ink test

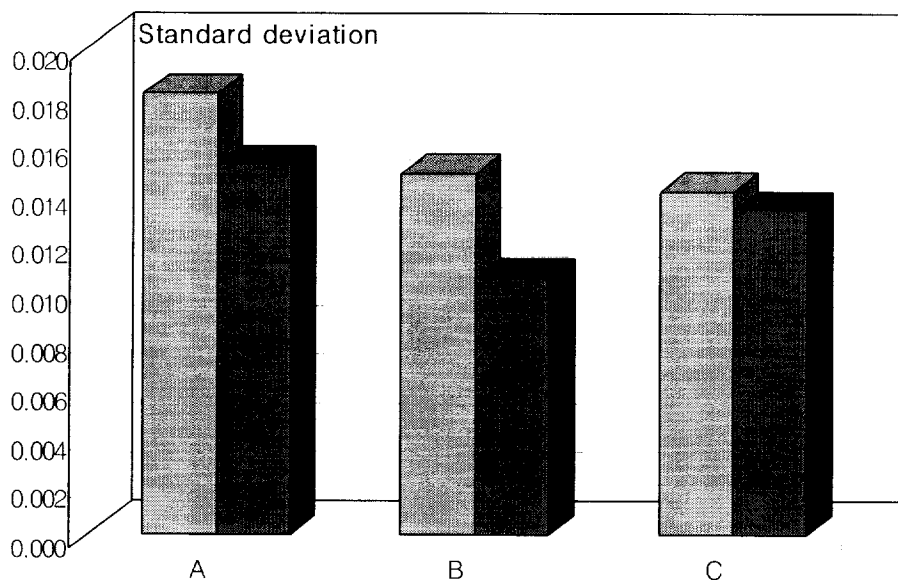


Fig. 11. The standard deviation result of croda ink test.

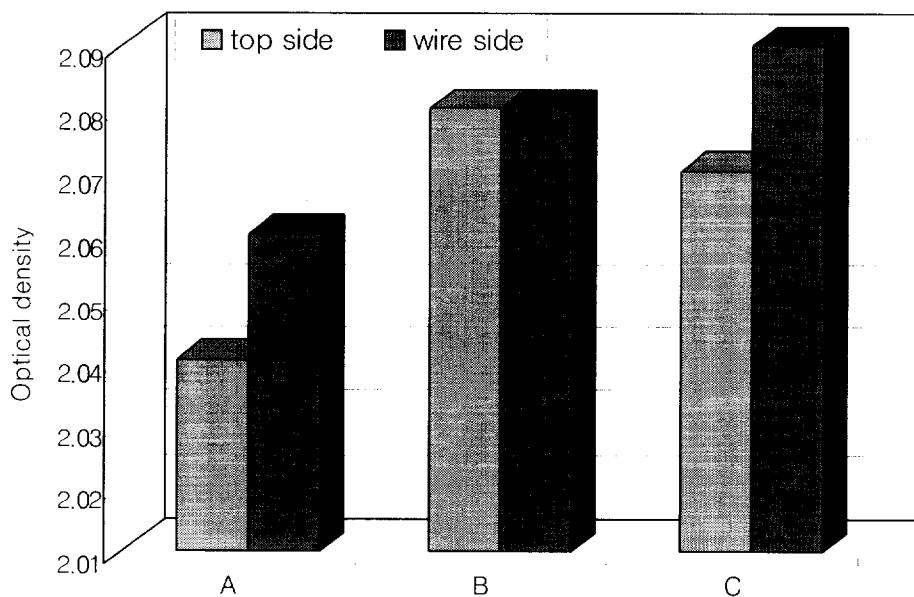


Fig. 12. The optical density result of cyan ink.

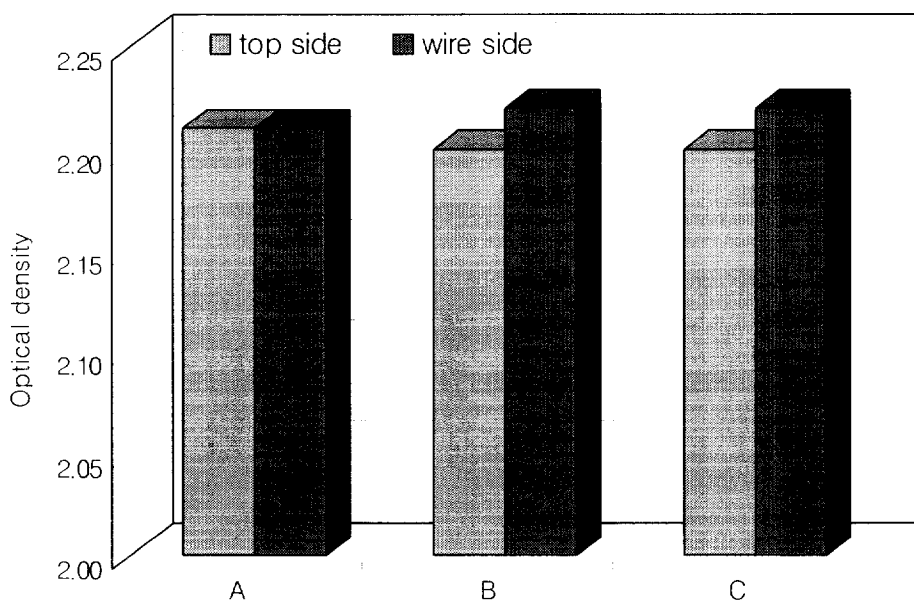


Fig. 13. The optical density result of magenta ink.

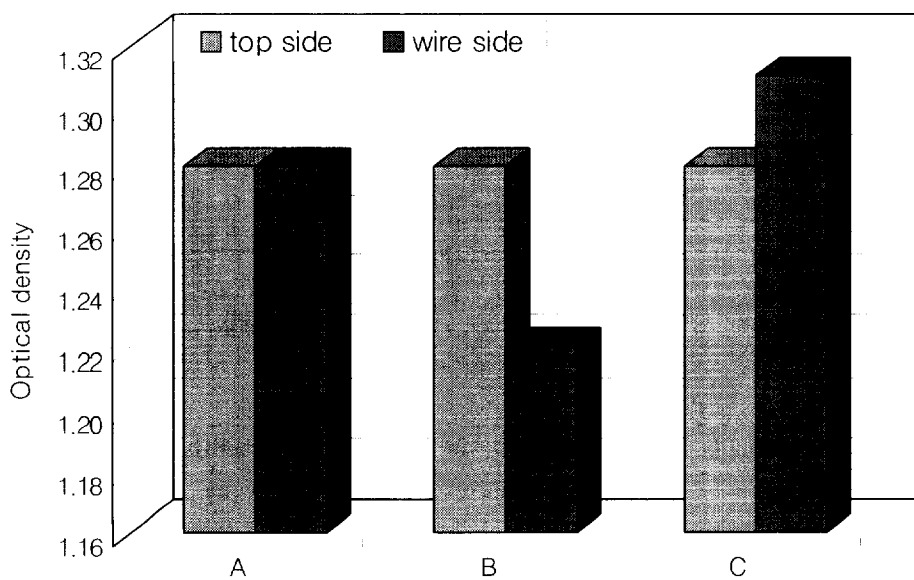


Fig. 14. The optical density result of yellow ink.

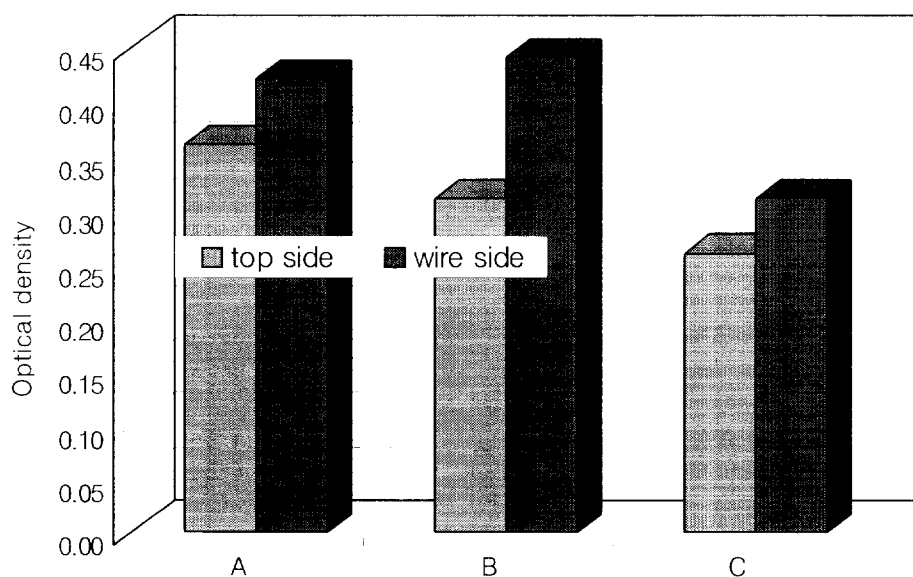


Fig. 15. The optical density result of ink set-off.

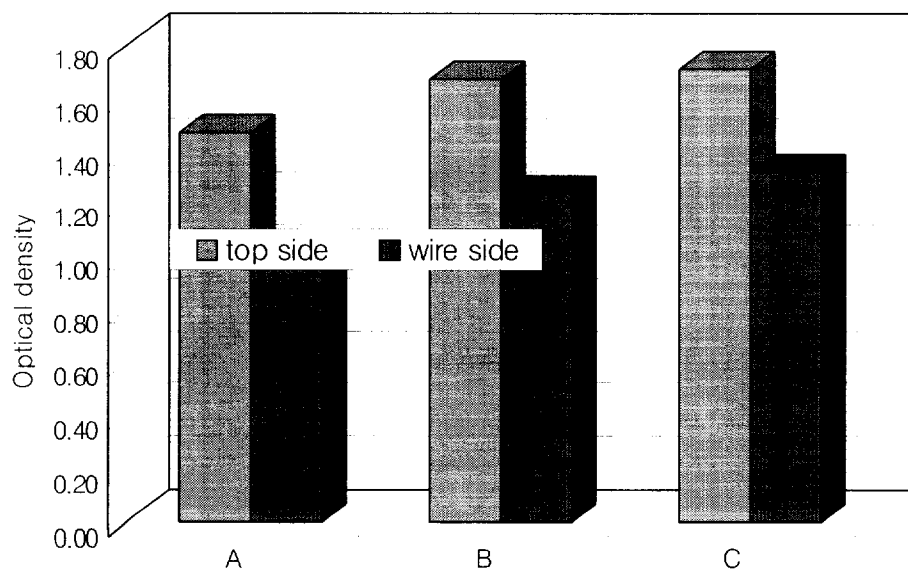


Fig. 16. The optical density result of wet ink receptivity.

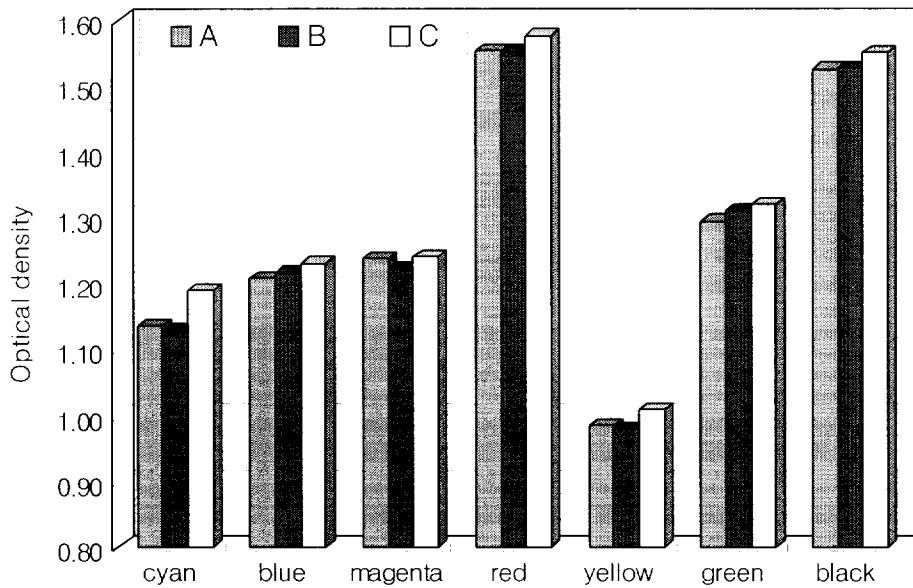


Fig. 17. The optical density result of sheetfed printing on coated paper.

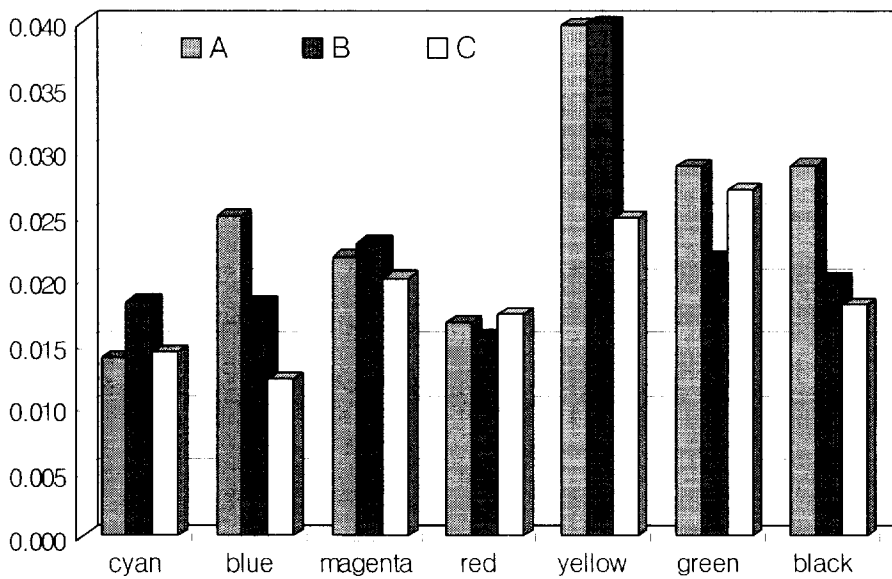


Fig. 18. The standard deviation result of sheetfed printing on coated paper.

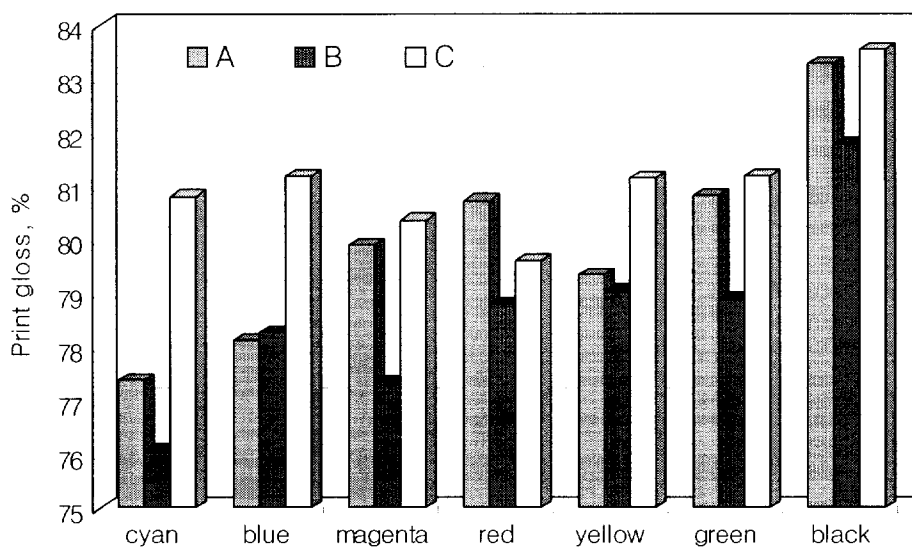


Fig. 19. The print gloss result of sheetfed printing on coated paper.

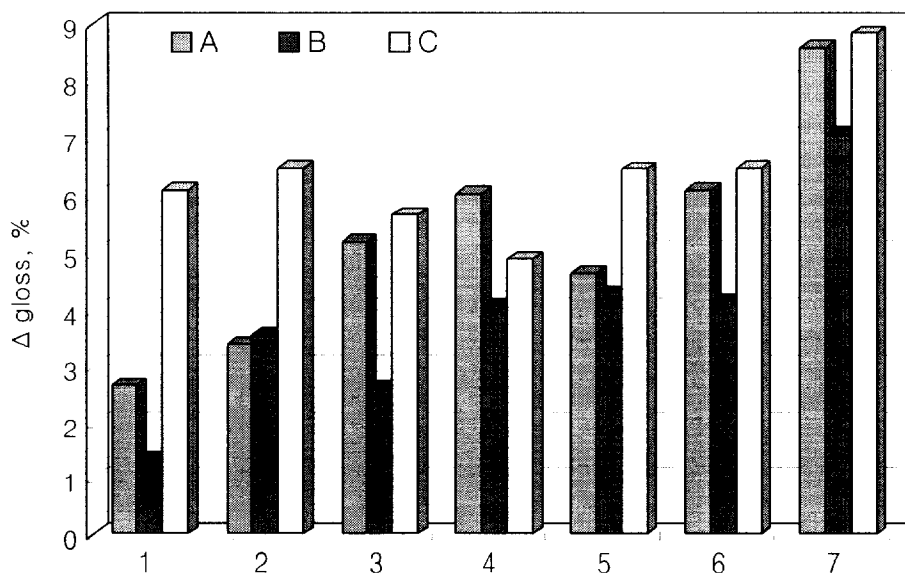


Fig. 20. The Δ gloss result of sheetfed printing on coated paper.

4-2. 도공지 흡수성 조절

4-2-1. 중질탄산칼슘/클레이 배합에 따른 도공지의 물성결과

도공지의 제작 후 각각의 물리적, 광학적, 인쇄적성을 측정한 결과 Fig. 21에서 나타나는 것과 같이 중질탄산칼슘의 비율이 증가 할수록 밝은 색상 특성을 보였으며, Fig. 22과 같이 중질탄산칼슘이 증가됨에 따라 광택은 떨어지는 결과가 나타났으나 Fig. 23의 잉크 농도는 높게 나타났다.

Fig. 24의 콤팩트 사이즈도 측정 결과 중질탄산칼슘의 배합이 높아짐에 따라 콤팩트 사이즈도는 떨어지는 것으로 나타났다. 거칠음도는 중질탄산칼슘/클레이의 비율이 70/30인 경우 $1.12\mu\text{m}$ 로 면이 가장 우수하였으며 백지광택 및 인쇄 후 광택이 우수한 것으로 나타났는데 안료의 배합에서 가장 적절하게 섞이게 되어 밀도가 높아짐에 따라 우수한 면을 재현하였을 것이라 판단된다. 중질탄산칼슘의 사용량이 많을수록 탄산칼슘이 가지고 있는 색상이 클레이 대비 높은 백색도를 가지고 있으므로 광학적 특성과 인쇄적성이 우수한 결과를 보인 것으로 사료된다.

Table 8. The properties of coated paper according to the color formulation.

GCC/Clay		50/50	70/30	80/20	90/10	100/0	
BP Grammage	g/m ²	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	TAPPI T-410
CP Grammage	g/m ²	103.3	102.9	102.5	102.9	103.1	
Coated Weight	g/m ²	18.3	17.9	17.5	17.9	18.1	
Thickness	μm	95.6	94.3	94.3	94.6	94.8	TAPPI T-411
Bulk	cm ³ /g	0.93	0.92	0.92	0.92	0.92	
Density	g/cm ³	1.08	1.09	1.09	1.09	1.09	
Roughness - 1MPa	μm	1.16	1.12	1.15	1.15	1.22	L & W
Cobb Test	g/m ²	35.2	33.7	33.5	31.2	31.6	TAPPI T-441
L*	L/D	93.72	93.99	94.17	94.35	94.51	Elrepho
a*	R/G	-0.47	-0.21	-0.09	0.07	0.26	
b*	Y/B	2.42	1.36	0.95	0.44	-0.07	
CIE Whiteness, D65	%	75.2	82.08	84.95	88.79	92.39	SCAN P-66
ISO Brightness, C	%	81.66	83.6	84.54	85.57	86.6	ISO-2470
Paper Gloss	%	77.60	76.5	74.20	70.70	63.00	PaperLab, 75 ⁰ Gloss
Print Gloss	%	90.9	93.0	90.5	88.2	86.1	
△ Gloss	%	13.30	16.5	16.30	17.50	23.10	TAPPI T-480
Ink Receptivity	O.D	1.83	1.86	1.87	1.88	1.89	Prufbau, Densitometer
Mottle Index		0.002	0.002	0.006	0.004	0.002	PDA

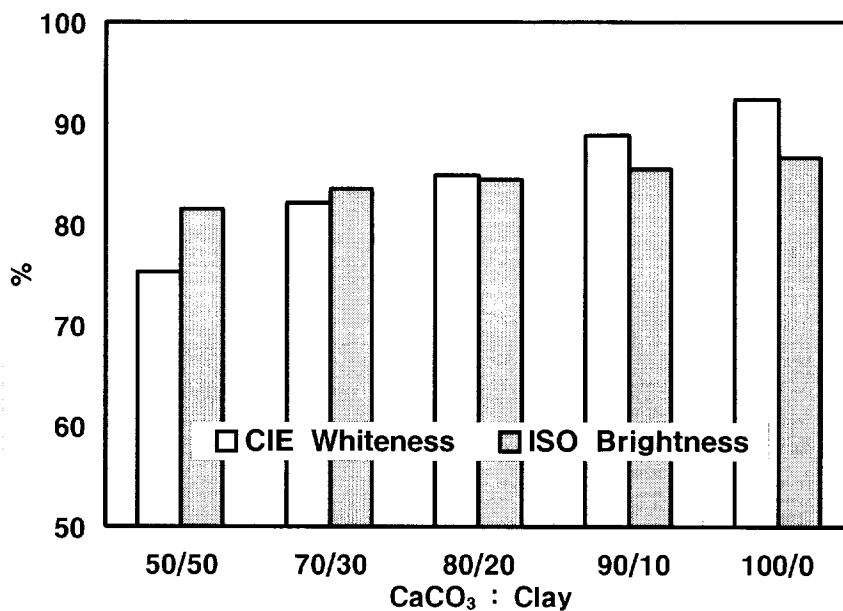


Fig. 21. The color shade according to the color formulation.

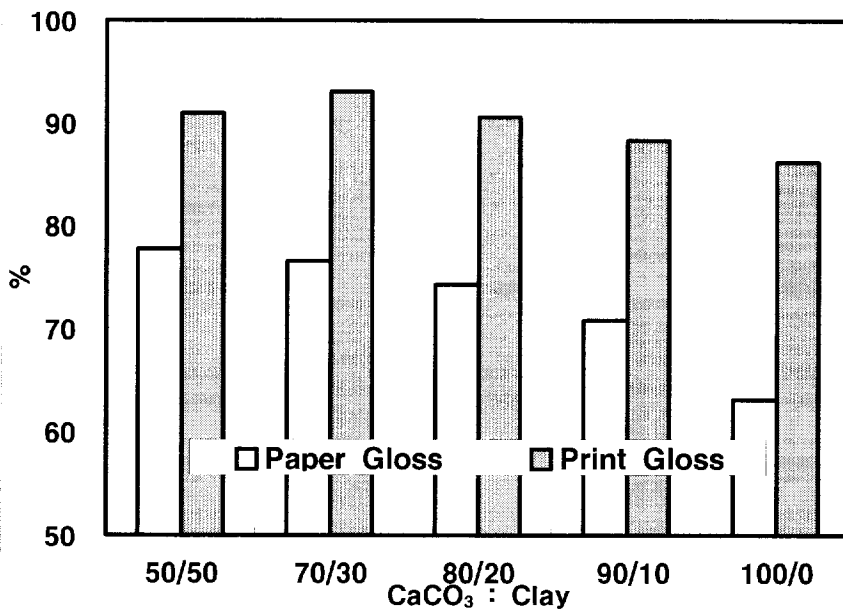


Fig. 22. The relationship of paper gloss and print gloss according to the color formulation.

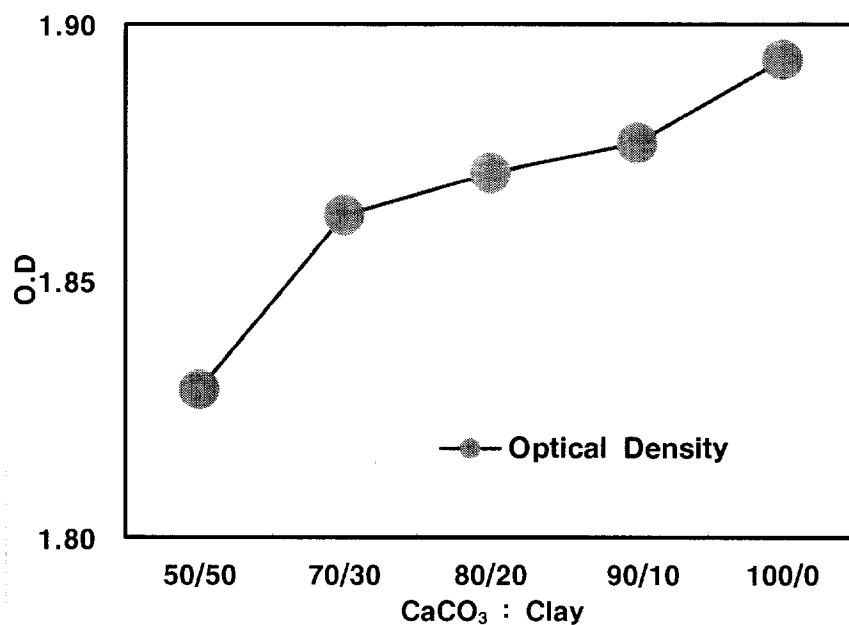


Fig. 23. The optical density according to the color formulation.

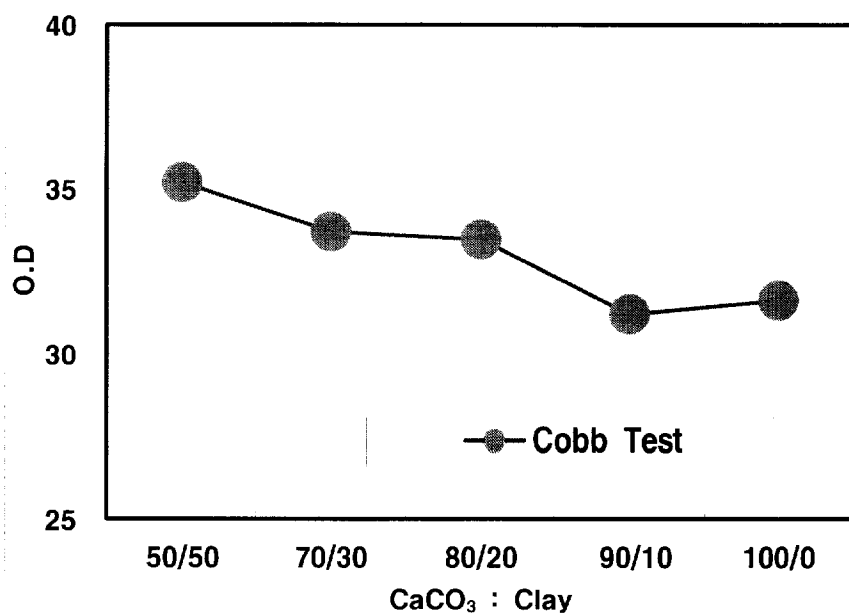


Fig. 24. The result of cobb test according to the color formulation.

4-2-2. 도공지의 액체침투성에 따른 인쇄 모틀 특성

도공층의 불균일한 안료 및 바인더의 형성에 의하여 오프셋 인쇄 시 발생하는 불균일한 습수의 침투로 인한 인쇄 모틀의 발생을 측정한 결과 중질탄산칼슘/클레이를 50/50 으로 조제한 샘플이 Fig. 25에서 나타난 그래프와 같이 가장 불균일한 침투 특성을 나타내었으며, 이러한 결과는 판상형의 클레이와 방사형의 중질탄산칼슘이 불균일하게 혼합되면서 바인더와 함께 부피가 증가하면서 불균일한 도공층이 형성된 것으로 판단되며 중질탄산칼슘만을 사용한 제품의 경우 Fig. 29과 같이 가장 균일한 결과를 보였으나 평활성이나 광택 등에서 열악하여 단독으로 사용할 경우 우수한 도공지의 품질을 기대 하기는 어렵다. 그러나 모틀 특성에는 우수한 것으로 나타났는데, 이는 중질탄산칼슘 함량이 증가함에 따라 보다 균일한 안료구조를 갖게 되어 도공층이 균일하게 형성된 것으로 판단된다. Fig. 26에서 나타난 중질탄산칼슘/클레이의 70/30의 배합에서도 모틀 특성이 우수한 것으로 나타났는데, 이는 판상형의 클레이와 방사형의 중질탄산칼슘의 배합이 가장 우수한 표면 특성을 형성하여 나타난 결과로 사료된다.

Table 9에서 나타난 모틀 지수는 중질탄산칼슘 100%를 사용하였을 경우 가장 높은 모틀 지수를 나타내고 있으며 중질탄산칼슘/클레이의 비율 70/30의 비율에서도 우수한 모틀 지수를 나타내고 있다.

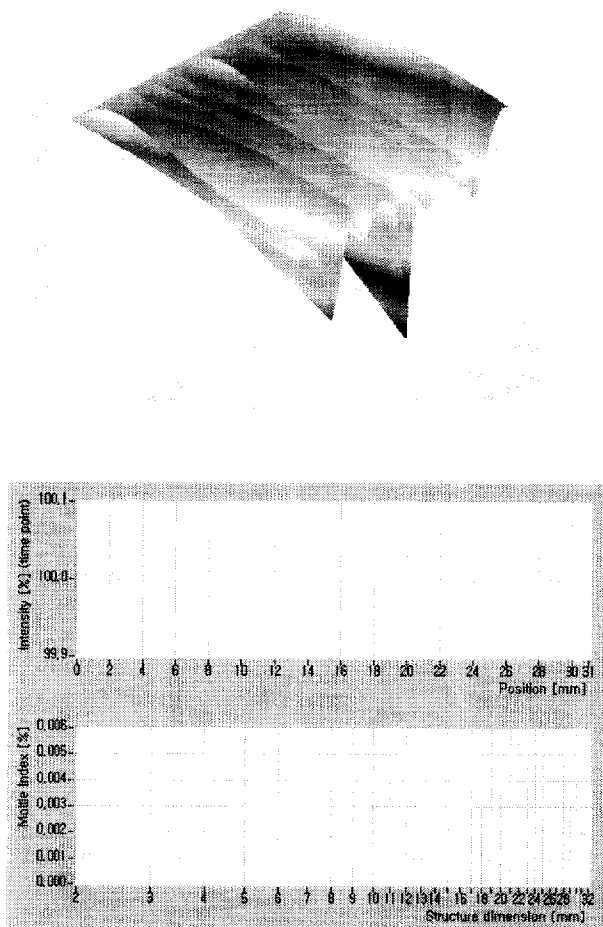


Fig. 25. The result of non-uniformity of liquid absorption I.
(GCC 50/Clay 50)

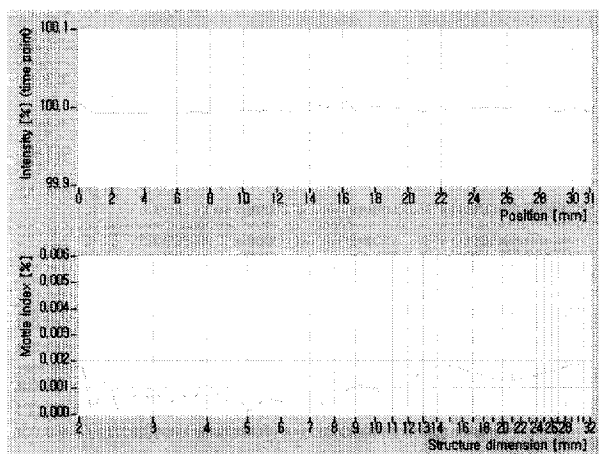
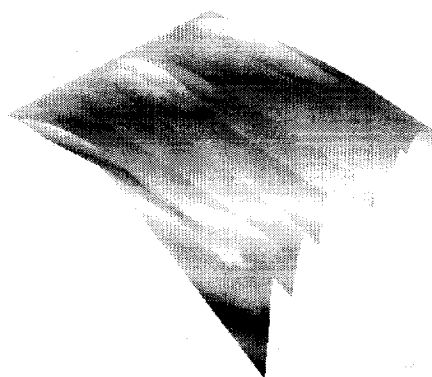


Fig. 26. The result of non-uniformity of liquid absorption II.
(GCC 70/Clay 30)

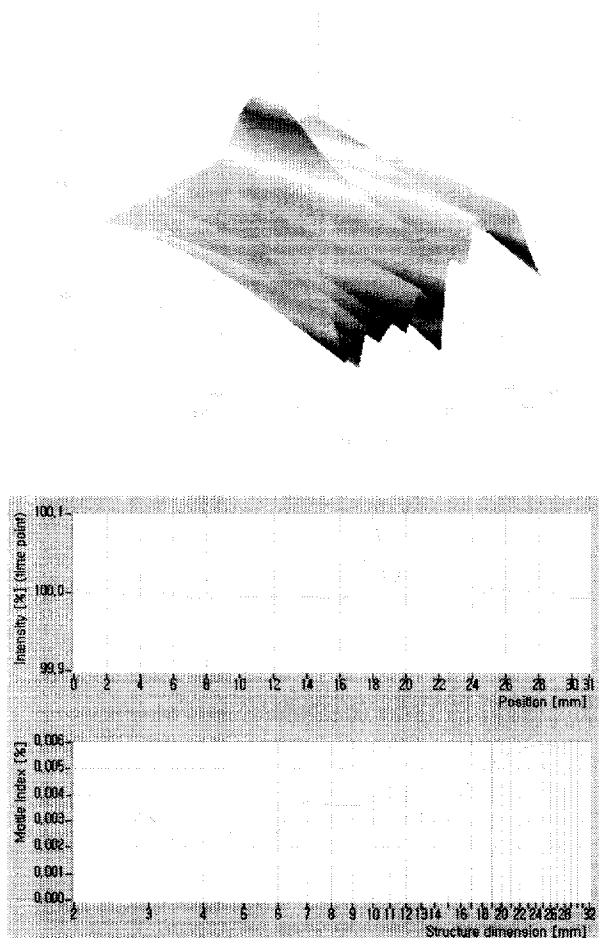


Fig. 27. The result of non-uniformity of liquid absorptionⅢ.
(GCC 80/Clay 20)

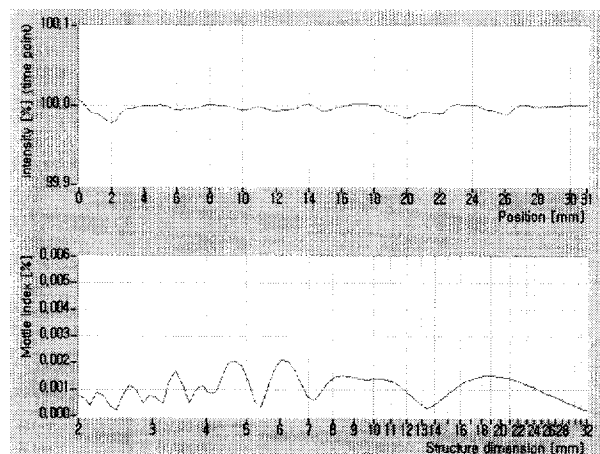
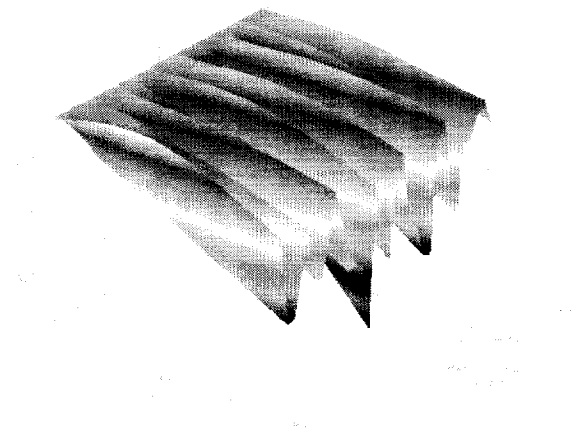


Fig. 28. The result of non-uniformity of liquid absorptionIV.
(GCC 90/Clay 10)

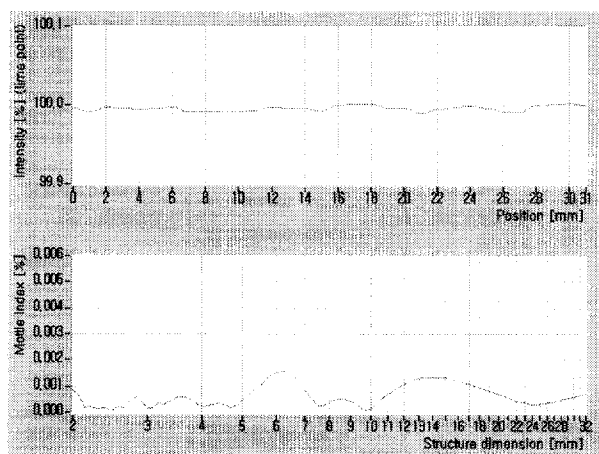
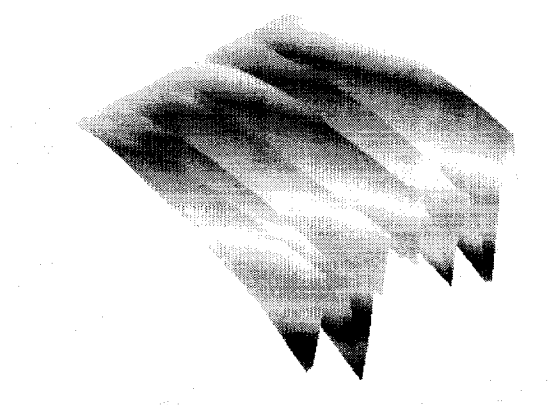


Fig. 29. The result of non-uniformity of liquid absorption V.
(GCC 100)

Table 9. The result of mottle index.

GCC/Clay	50/50	70/30	80/20	90/10	100/0
Variance, %	0.0000006	0.0000005	0.0000011	0.0000008	0.0000004
Mottle Index	0.00241	0.002128	0.005908	0.00398	0.00156

4-2-3. 도공지의 표면 구조의 형태

Fig. 30에서 보이는 SEM 측정결과 중질탄산칼슘/클레이의 비율이 70/30에서 가장 많은 공극의 크기와 분포를 나타내고 있으며 중질탄산칼슘 비율이 높아 질수록 공극의 분포가 줄어들어 가는 것을 확인 할 수 있었다.

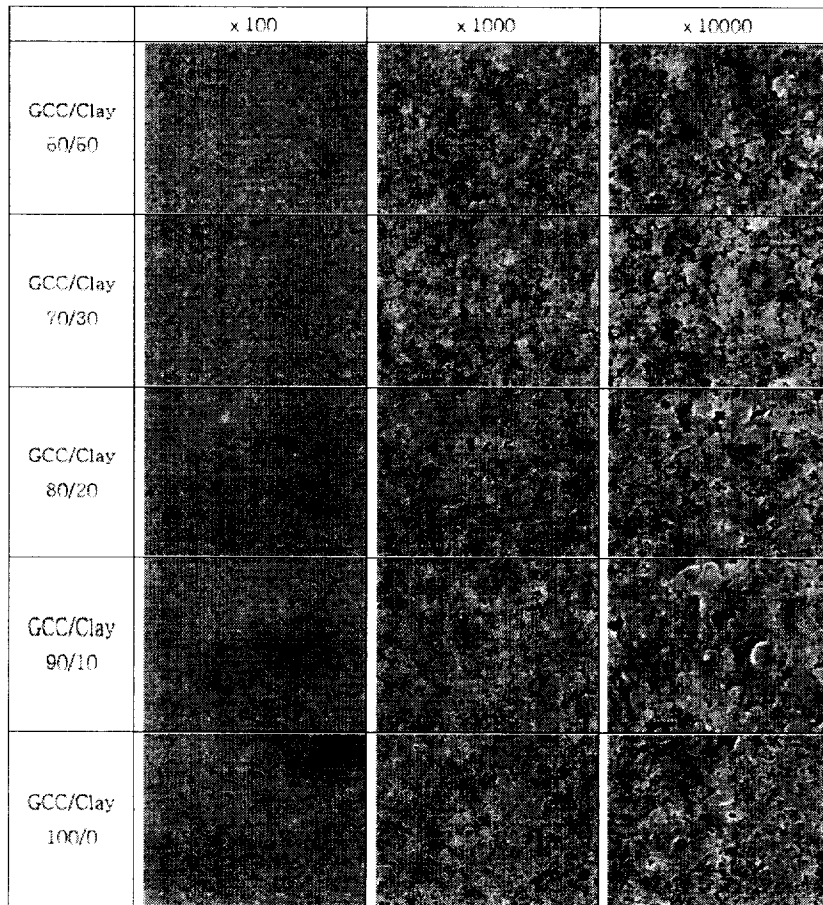


Fig. 30. SEM Images of paper surfaces.

IV. 결 론

본 연구는 모틀 발생 원인을 파악하고 모틀 발생의 데이터 관리를 통하여 현장에서의 도공원지 품질에 영향을 미치는 원지의 강도적 성질 및 광학적 특성, 표면의 거칠음, 흡수성 및 균일성에 대한 원인에 대하여 조사한 것이다. 그 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 원지의 스테키히트 사이즈도 측정결과에서 5.2초, 8초, 15초 사이에서 3단계로 원지 사이즈도 조절이 가능하게 되었다.

콤파 사이즈도 측정결과 23.48g/m², 33.55g/m², 33.64g/m²의 범위로 사이즈도를 조절할 수 있었다.

허큘리스 사이즈도 측정 결과 153.1sec, 153sec, 334.75sec의 범위로 내침 사이즈제와 표면 사이즈제의 투입량에 따라 사이즈도를 단계별로 증가 시켜 조절하는 것이 가능하였다.

2) Croda ink를 사용한 모틀 실험 결과 사이즈도가 증가함에 따라 모틀 개선 효과가 나타나는 것을 볼 수 있었다.

3) Prufbau printability 실험결과 원지 사이즈도가 낮을수록 닛묻음 적성이 감소하고 닛 원지 사이즈도가 낮을수록 웨트 잉크 수리성 적성이 증가되는 결과를 얻었다.

4) 실 인쇄테스트 결과 원지 사이즈도가 증가함에 따라 인쇄농도, 인쇄광택 등이 증가하며 인쇄농도의 표준편차가 줄어들며 따라 모틀 개선 효과가 나타나는 것을 볼 수 있었다.

도공층 구조를 조절하여 도공지가 물을 흡수하는 특성을 파악하고 이에 따른 인쇄 모틀에 대한 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 안료의 종류와 배합에서 중질탄산칼슘과 클레이 비율이 70/30에서 우수한 roughness (1.12 μ m)와 모틀 지수 (0.002128)를 얻을 수 있어 고품질의 제작에 도움이 되는 배합을 발견하였다.

2) 도공지의 도공 원료에 클레이를 많이 사용할 경우 액체 침투성이 불균일하여 인쇄 모틀이 발생될 가능성이 증가하지만, 반대로 도공지의 우수한 품질을 재현 수 있는 백지광택과 거칠음도 등은 증가하는 것을 알 수 있었다.

3) 도공 원료에 탄산칼슘의 사용량이 증가 할 경우 비례적으로 광학적, 인쇄수리성이 올라가는 경향을 보이지만, 반대로 거칠음도와 백지광택, cobb 사이즈도 등은 떨어지는 것으로 나타났다. 그러므로 고품질의 인쇄용지에 중질탄산칼슘을 단독으로 사용하기에는 문제점이 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서 실험결과를 토대로 종합적으로 판단하면 도공액을 형성하는 안료의 배합은 도공지의 표면특성과 광학적 특성, 물리적 특성에 영향을 미치게 되며 습수에 의한 인쇄적성에 많은 영향을 미친다. 따라서 우수한 품질의 도공지 제조를 위해서는 적절한 안료의 배합과 특성에 따른 가공기술을 가지는 것이 중요하며, 보다 균일한 도공층의 표면구조를 형성하기 위해서는 사용되는 용도 및 등급에 적합한 안료 배합비를 찾는 것이 중요 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Kenichi Yamazaki, Tetsuo Ishikawa and Yoshihiko Hattori, Fundamental Study on Ink Mottling, Japan Tappi Journal, pp. 24~28. (1993).
2. Tsutomu Kouno, A Study of Print Mottle(Effect of Under Coated Layer on Double Coated Paper), Japan Tappi Journal, pp. 82~87. (2002).
3. Amelie Benoist, Anne Blayo, Bernard Pineaux, John Lind, : The Effect of Applying Various Temperatures on the Sheetfed Press on the Resulting Print Quality, pp. 522~541. (TAGA Proceedings 2002).
4. Donigian, D. W., Ishley, J. N. and Wise, K. J. : Coating pore Structure and Offset Printed Gloss, Tappi J. 80(5), 163. (1997.).
5. Glatter, T. and D.W. Bousfield, Print Gloss Development on a Model Substrate, Tappi Journal., 80(7) : 125~132. (1997).
6. Timo Kiiha, Petri Hakanen, Jussi Kangas, Henrik Sunde, Mill Experiences with a new improved short dwell coating head, 2002 Coating and Graphic art conference and trade fair, pp. 63~74. (2002).
7. Youn, J. T., Introduction to printability, Pukyong University. pp.83~88, 312~323, (2004).
8. U. Forsström, E. Saharinen, R. J. Dickson, K. Fagerholm, Coatweight Formation and Coating Color Liquid Phase Penetration in Film Coating, 2002 Coating and Graphic art conference and trade fair, pp171~186. (2002).
9. Youn, J. T., Introduction of printing science, Pukyong University. pp.127~135. (1995).
10. U. Forsström, Interactions between base paper and coating color in metered size press coating, PhD thesis, Department of Forest Products

Technology, Helsinki University of Technology(Espoo, Finland), pp51~87. (2002).

11. Michell, A., Kikniemi makes the grade with film coated offset. Pulp & Paper international, pp34~35. (1996).

12. Leskela, M. and Simula, S., Transport phenomena, in Handbook of Papermaking Science and Technology, Paper physics(Niskanen, K., Ed.),Fapet Oy, Helsinki, pp285~315. (1998).

13. Kadoya, T. and Usuda, M., The penetration of nonaqueous liquids, in Handbook of Physical and mechanical testing of paper and paperboard(Mark, R.E.,Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, USA, pp123~141. (1984).

14. Salminen, P., Studies of water transport in paper during short contact times. PhD thesis, Department of Chemical Engineering, Abo Akademi University, Abo Finland, pp94. (1988).

15. Papermaking science and Technology, Book 11 : Pigment coating and surface sizing of paper, pp14~17. (2000).

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 세심한 지도와 아낌없는 격려를 해주신 윤종태 교수님께 깊은 감사를 드리며 논문의 지도를 맡아 면밀한 교정과 심사로 이끌어 주신 구철희 교수님, 남수용 교수님께 감사드립니다.

보다 좋은 논문이 되도록 격려해주신 김성빈 교수님, 안석출 교수님, 강상훈 교수님, 손세모 교수님께 감사드립니다. 또한 본 논문의 실험을 위해 도와주신 이만교 선배님, 하영백 선배님, 유창희 과장님, 권영준 팀장님과 대학원 동기 및 후배인 전수경, 한삼화, 김민철, 박성준, 이순심, 이미정 님에게 지면을 통해 감사를 전하고 싶습니다.

학업의 길로 이끌어 주신 신호제지(주) 신추 사장님, 김종훈 사장님께 감사드리며 바쁘신 업무 중에도 학업의 길로 이끌어 주신 신호제지(주) 중앙연구소 김용식 연구소장님, 유성종 과장님, 문성재 과장님, 진한봉 대리님, 이승철 주임님, 노국일 주임님께 감사드리며 아낌없는 충고와 도움을 주신 이광섭 주임, 이재훈 주임, 최병수, 김상중 동기에게 감사의 마음을 전하며 황상국, 권정일, 이세영, 이효숙 연구원 및 유자영씨에게 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 항상 회사업무와 대학원 생활에 항상 곁에서 응원하고 힘이 되어준 사랑하는 아내와 아낌없는 격려를 보내주신 아버지, 어머니, 장인, 장모님과 가족들 친구들에게 이 논문을 바칩니다.