

工學碩士學位論文]

수지의 함량 변화에 따른 잉크 비히클의
물성 변화에 관한 연구

2006年 2月

釜慶大學校大學院

印刷工學科

方鍾寬

工 學 碩 士 學 位 論 文

수지의 함량 변화에 따른 잉크 비히클의
물성 변화에 관한 연구

指導教授 金 星 彬

이 論文을 碩士學位論文으로 提出함.

2006年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

印刷工學科

方 鍾 寬

方鍾寬의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006年 2月 24日

主 審 工學博士 具 哲 會 (印)

委 員 工學博士 南 壽 龍 (印)

委 員 工學博士 金 星 彬 (印)

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. 선형 탄성체와 선형 점성유체	3
2-1-1. 선형 탄성체(Linear Elastic Material 또는 Hookean Solid)	3
2-1-2. 선형 점성유체(Linear Viscous Material 또는 Newtonian Fluid)	4
2-2. Newtonian 거동과 Non-Newtonian 거동	6
2-3. 점탄성체(Viscoelastic Material)	8
2-4. 분산계	10
3. 실 험	12
3-1. 로진 변성 페놀 수지의 분자량 측정	12
3-2. Sample 제조	13
3-3. Sample의 유변학적 특성 측정	13
3-3-1. Flow Measurement	13
3-3-2. Yield Stress Measurement	14
3-3-3. Creep Measurement	14
3-3-4. Oscillation Measurement	14
3-4. 유화율의 측정	14

4. 결과 및 고찰	17
4-1. 로진 변성 페놀 수지의 분자량	17
4-2. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 유변학적 특성	18
4-2-1. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 Flow Curve	18
4-2-2. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 Yield Stress변화	19
4-2-3. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 Creep curve	20
4-2-4. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 점탄성 변화	21
4-3. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 유화율 변화	23
4-4. Emulsion의 점도 변화와 미세구조	24
4-4-1. 수지의 함량 변화에 따른 Emulsion의 점도 변화	24
4-4-2. 수지의 함량 변화에 따른 Emulsion의 미세 구조 변화	25
5. 결 론	28
참고문헌	29

List of figures

Fig. 1. Schematic Diagram showing Modulus of Hookean Solid by Shear	3
Fig. 2. Schematic Diagram showing Deformation of Newtonian Fluid by Shear	4
Fig. 3. Shear Rate-Shear Stress Behaviour for different Classes of Fluids	6
Fig. 4. Diagram of a Dynamic Experiment	8
Fig. 5. Complex Modulus on Complex Number Plane	9
Fig. 6. Classification of Colloid	11
Fig. 7. The Photo of Perkin-Elmer Series 200 HPLC	12
Fig. 8. The Photo of Bohlin C-VOR Rheometer	15
Fig. 9. The Photo of Thermo Haake Rheo-Scope1	16
Fig. 10. Molecular Weight Distribution of Rosin Modified Phenolic Resin	17
Fig. 11. Flow Curves of Vehicles according to the Content of Resin	18
Fig. 12. The Variation of Yield Stress of Vehicles according to the Content of Resin	19
Fig. 13. Creep Curves of Vehicles according to the Content of Resin at 50 Pa	20
Fig. 14. The Comparison of Creep Curves according to the Content of Resin at 50, 500 Pa	21
Fig. 15. Storage Modulus of Vehicles according to the Content of Resin	22
Fig. 16. Loss Modulus of Vehicles according to the Content of Resin	22
Fig. 17. Phase Angle of Vehicles according to the Content of Resin	23
Fig. 18. The Variation of Water Pick-up Rate of Vehicles according to the Content of Resin	23
Fig. 19. Flow Curves of Emulsions according to the Content of Resin	24
Fig. 20. Microstructure of Emulsion with 30 %	25
Fig. 21. Microstructure of Emulsion with 40 %	25
Fig. 22. Microstructure of Emulsion with 50 %	25

Fig. 23. Microstructure of Emulsion with 30 %	26
Fig. 24. Microstructure of Emulsion with 40 %	26
Fig. 25. Microstructure of Emulsion with 50 %	26
Fig. 26. Microstructure of Emulsion with 30 %	27
Fig. 27. Microstructure of Emulsion with 40 %	27
Fig. 28. Microstructure of Emulsion with 50 %	27

List of tables

Table 1. Test Condition	12
Table 2. The Formation of Sample	13
Table 3. Molecular Parameters of Rosin Modified Phenolic Resin	18

A Study for The Effect of Variation of The Resin Content on The Rheological Characteristics of Ink Vehicle

Jong-Kwan Bang

*Dept. of Graphic Arts Engineering, 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 viscosity, yield stress, viscoelasticity and tack value were considerably varied.

Thus, in this paper, the effects of changing the content of rosin modified phenolic resin on rheological properties of the vehicle will be studied.

For that, the rheological properties were found by flow, yield stress, creep and oscillation measurements using Bohlin C-VOR Rotational Rheometer. And Emulsion rheology and its microstructure will be investigated.

1. 서 론

평판 인쇄¹⁾는 판의 표면이 화학적인 처리에 의하여 친수성의 비화선부와 친유성의 화선부로 구분되며, 비화선부에 먼저 물을 묻힌 다음에 잉크를 올리면 비화선부에서는 물이 잉크를 반발하여 잉크가 묻지 않게 되고 친유성의 화선부에만 선택적으로 잉크가 묻게 된다. 그러나 판의 표면이 거친 피인쇄체의 표면과 직접 접촉하게 되면 판이 마모되어 화선부와 비화선부의 구분이 없어지므로 판과 피인쇄체의 사이에 표면이 부드러운 고무 블랭킷을 매개로 하여 판의 화상을 간접적으로 피인쇄체에 인쇄하는 방식을 사용하며, 이러한 간접 인쇄 방식을 평판 오프셋 인쇄(lithographic offset printing) 또는 간단히 오프셋 인쇄라 한다. 이러한 평판 인쇄 공정에 있어서는 문힘(fountain) 롤러와 미터링 블레이드(metering blade) 사이에서 잉크가 누출되는 현상이 일어나지 않도록 고점도 잉크를 사용해야 한다.²⁾ 따라서 잉크 트레인(train)은 판에 잉크를 균일하게 공급하기 위해 수많은 분배 롤러들로 구성되어지게 된다.

이런 과정을 통해 형성된 피인쇄체 표면위의 잉크 필름의 균일성과 하프톤 망점 재현성에 따라 인쇄물의 품질이 결정된다. 이는 인쇄 잉크가 가지는 유변학적 특징과 깊은 관계를 가진다고 할 수 있다. 예로, 고속 평판 오프셋 인쇄의 경우에 있어 요구되는 잉크의 특징은 탱이 낮아야 하며, 유변학적 특징들이 안정하게 유지되어야 하고 구조 회복성이 빨라야 한다. 인쇄 속도가 빠르게 되면 종이의 피킹(picking) 현상을 불러 일으키게 된다. 이러한 피킹 현상이 일어나지 않기 위하여 표면 강도가 높은 종이를 사용하여야 하며 인쇄속도를 줄이고 잉크의 탱을 낮추어야 한다. 하지만 잉크의 점도가 낮게 되면 미스팅(misting)과 전이 불량을 일으키게 된다.

한편 인쇄 잉크는 주로 안료, 수지, 식물유나 광물유 또는 두 물질의 혼합물, 첨가제들이 분산되어져 있는 형태이다. 인쇄잉크속에서는 안료와 안료간의 상호작용, 비히클과 안료간의 상호작용, 첨가제와의 상호작용등 매우 복잡한 힘들이 작용하게 된다. 이러한 인쇄 잉크를 이루는 구성 성분들이 변하면 점도, 항복가, 점탄성, 탱과 같은 유변학적 성질³⁾들이 현저하게 다르게 되며, 그로인해 망점확

대 및 축소, 광택불량, 인쇄기상에서의 전이성, 건조불량등 인쇄적성상에 있어 많은 문제점들이 발생하게 된다.

그러한 잉크의 유변학적 연구에 있어 S. M. Chou⁴⁾⁵⁾는 인쇄 잉크의 물리적인 특성을 살펴보기 위해 여러 종류의 rheology 실험을 실시하여 잉크가 가지는 shear thinning 구조와 thixotropy 구조를 설명하였다.

또한 A. Rosenberg⁶⁾는 flow curve, zero shear viscosity, yield stress, plastic viscosity 측정을 통해 유화된 상태에서 잉크가 가지는 rheology에 있어 첨가제의 영향에 대해 연구하였다.

한편 Durand⁷⁾등은 점탄성과 안료의 분산성, 무습수 잉크, 유화와의 상관관계를 viscosity, creep, loss tangent, G' , G'' 측정을 통해 연구하였다. 이 외에 수많은 학자들에 의해 인쇄 잉크의 유변학적 특성들에 관한 연구^{8)~12)}가 행해져 왔다.

인쇄 잉크의 유변학적 특징은 비히클의 물성과 깊은 상관 관계를 가지며 비히클의 물성에 있어 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 유변학적 특성에 관해 연구한 논문은 그리 많지 않다.^{13)~15)}

따라서 본 연구에서는 평판 잉크의 성분으로 많이 사용되어지는 로진 변성 페놀 수지의 함량을 변화시켜 비히클을 제조하고, Bohlin C-VOR Rotational Rheometer를 이용하여 flow measurement, creep measurement, oscillation measurement를 실시하여 유변학적 특성들을 측정하였다.

그리고 수지의 함량 변화에 따른 유화율을 측정하였으며, 유화 평형 상태에 있는 emulsion^{16)~19)}의 점도 변화와 미세 구조를 관찰하였다.

2. 이 론

2-1. 선형 탄성체와 선형 점성유체

2-1-1. 선형 탄성체(Linear Elastic Material 또는 Hookean Solid)

선형 탄성체²⁰⁾는 힘을 받았을 때 변형을 일으키는 정도가 가해진 힘에 비례하는 물체를 말한다. 힘 F 가 인장(extension) 방향으로 가해져서 ϵ 만큼의 변형을 일으켰을 때(즉 길이가 원래보다 ‘ $1 + \epsilon$ ’ 배만큼 늘어났을 때), stress (σ)와 변형 (ϵ)사이

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

의 관계가 성립하게 되는 물체를 말한다. 이 때 비례상수 E 는 “Young’s Modulus” (또는 “Young’s Modulus”)라고 불리운다.

만일 Fig. 1과 같이 힘을 전단(shear)방향으로 가해서 $\gamma(=u/x)$ 만큼의 변형을 일으킨다면

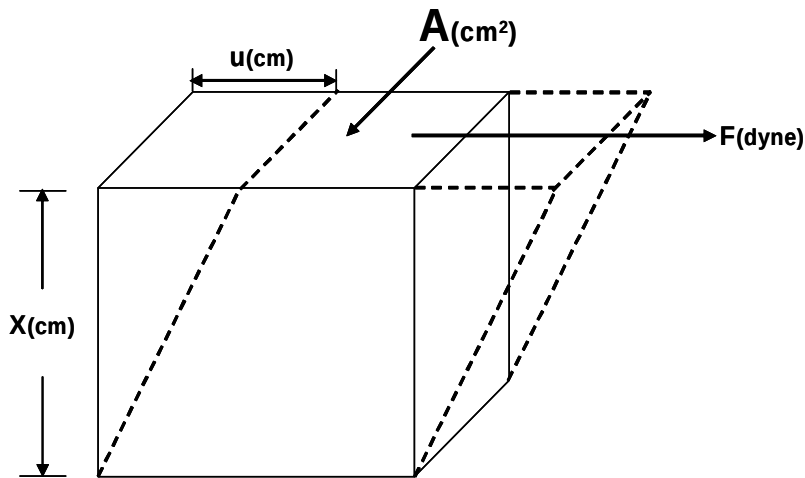


Fig. 1. Schematic Diagram showing Modulus of Hookean Solid by Shear.

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

이고, 비례상수 G 는 “shear modulus” 라고 불리운다. 식 (1)과 식 (2)에서 볼 때, modulus가 큰 물질은 동일한 stress에 대해 변형이 적게 일어나므로, ‘modulus는 변형에 대해 저항하는 척도’가 되며, stress와 마찬가지로 modulus도 dyne/cm² 또는 N/m²(=Pa)등의 단위를 갖는다. 선형탄성체의 경우 가해진 응력의 크기에 관계 없이 모듈러스(modulus)는 항상 일정하다.

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

2-1-2. 선형 점성유체(Linear Viscous Material 또는 Newtonian Fluid)

유체의 특성²¹⁾은 힘을 받을 때 유체가 어떤 속도로 흐르는가 하는 것을 통하여 규명할 수 있다. 어떤 물질에 외력이 가해지면 그에 대응하는 자세를 저항력(stress)이라고 하며, 그 저항력이 강한지 또는 약한지를 표현하는 물질의 특성치가 점도가 되는 것이다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 면적 A 인 두 평행판 사이에 유체가 있고, 두 평행

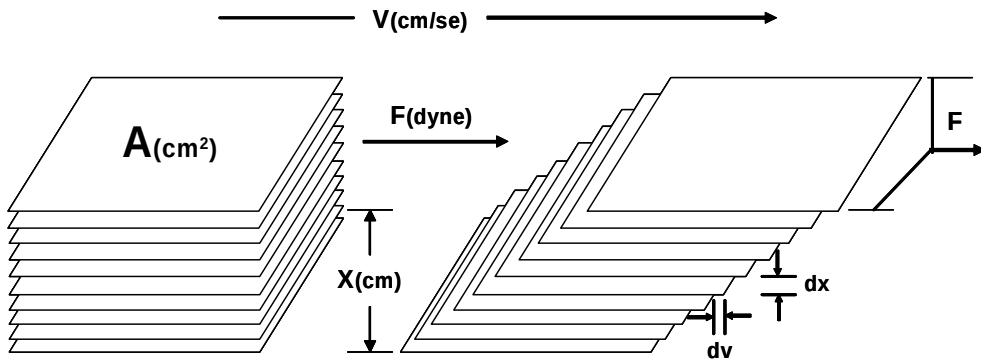


Fig. 2. Schematic Diagram showing Deformation of Newtonian Fluid by Shear.

판 사이의 거리가 x 라고 하며, 가장 위에 있는 판이 v 로 움직이는데 그 때 소요되는 힘을 F 라고 하자. 가장 위에 판이 움직이면 그 사이에 있는 유체는 오른쪽의 그림과 같이 변형하게 된다. 이 때 가장 위에 있는 유체의 층은 가장 속도가 빠르고, 아래로 점점 내려갈 수록 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 shear rate라고 하고 간단히 $\dot{\gamma}$ 로 표시한다.

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

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

한편 단위면적당 작용하는 힘 F/A 는 shear stress라고 하고 τ 로 나타낸다.

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

식 (2)에서도 역시 CGS 단위로 나타내면 힘은 dyne(1g중 = 980 dyne)이고, 면적 A 는 cm^2 이므로 shear stress의 단위는 dyne/ cm^2 가 된다.

이상과 같은 평행판 이론에 의하면 점도는 shear stress에 대한 shear rate의 값을 갖는다는 것을 쉽게 알 수 있으며, 점도의 단위는 CGS 단위로 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 의 관계가 있으며, 저점도 유체를 다룰 때는 centipoise 단위를 많이 사용한다.

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

이와 같이 점도(viscosity)는 poise로 나타내는데 비해 점도를 밀도로 나눈 동

점도(kinetic viscosity)도 있다. 단위는 스토크(stoke)를 사용하며 stoke는 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.

2-2. Newtonian 거동과 Non-Newtonian 거동

Fig. 3은 외력에 대한 변형 즉, 전단 응력에 대한 전단 속도의 관계²²⁾를 나타낸 것이다. 이 때 전단응력/전단속도 즉, 기울기가 바로 점도가 되며, 그 기울기의 특성에 따라 4가지 형태로 구분될 수 있다.

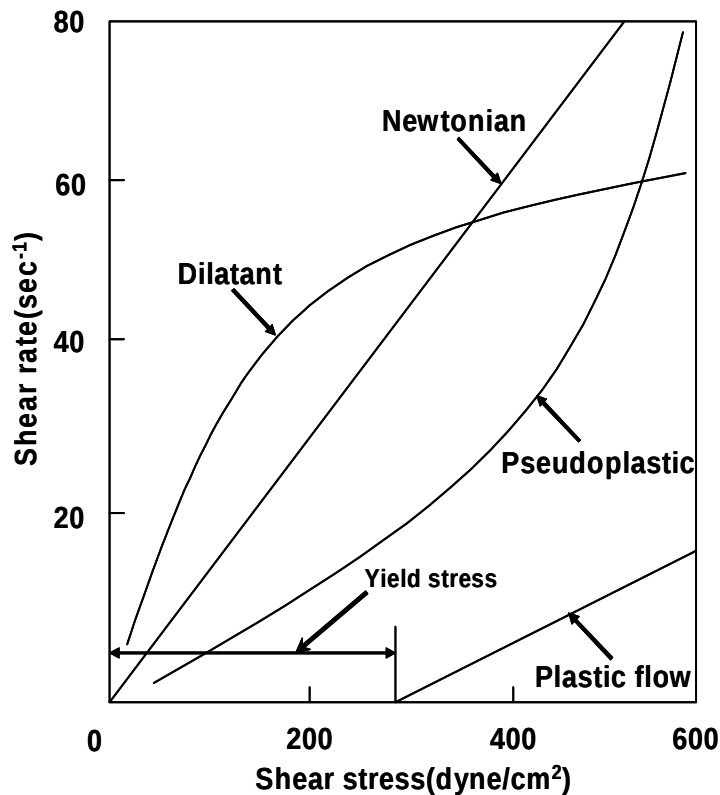


Fig. 3. Shear Rate - Shear Stress Behaviour for different Classes of Fluids.

첫째로 전단응력/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 점도값 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.

둘째로, Fig. 3의 Non-Newtonian 유체 중에서 고점도의 offset 인쇄잉크와 같이 일정한 외력 이상을 가해야 유동을 시작하는 소성유동(plastic flow 또는 Bingham flow)이 있다. 이 최소한의 stress를 τ_0 , 전체 stress 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 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

이 식에서 점도는 prime으로 표시되며, plastic flow에 적용된다.

Plastic flow에서 shear stress에 대한 shear rate가 직선이 되는데, shear stress 축 상에 절편을 항복점(yield point)이라고 하고 그 값을 항복가(yield value)라고 하여 최초의 흐름에 필요한 최소한의 shear stress를 나타낸다.

셋째는, 의사소성 유동(pseudoplastic flow)이라고 하며, 낮은 shear rate에서는 Newtonian 유동을 하고, 높은 shear rate에서는 plastic 흐름과 비슷한 경향을 보이는데, 그 경향의 변화가 곡선적·점진적으로 되기 때문에 이 곡선을 나타내기 위하여 많은 복잡한 식들이 있다. 플렉소 잉크나 그라비아 잉크등이 주로 이 범주에 속한다.

넷째는 pseudoplastic 흐름과 반대의 경향을 나타내는 딜라턴트(dilatant)로서,

전자는 shear stress가 증가하면 유체의 점도가 낮아지는 반면에 dilatant 흐름은 shear stress가 증가하면 액체의 점도가 증가한다. dilatant 유동을 하는 잉크는 거의 볼 수 없으나 비닐 플라스틱롤 등이 이 범주에 든다.

이와 같은 여러 가지 점도곡선은 인쇄잉크의 경우 안료입자와 바니쉬간의 분산성, 섞임성 그리고 유동성등을 알게하며, 낮은 stress에서 높은 stress까지 변하는 동안 점도의 변화를 보고 인쇄기 내에서 잉크의 안정성 또는 잉크의 적당한 조건등을 알 수 있게 한다.

2-3. 점탄성체(Viscoelastic material)

거의 대부분의 고분자 물질은 분자량이 매우 크고, 분자량에도 분포가 존재하기 때문에, 외부로부터 가해진 힘에 대해 대응하는 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 점탄성²³⁾(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 가르켜 dynamic 실험이라고 한다.

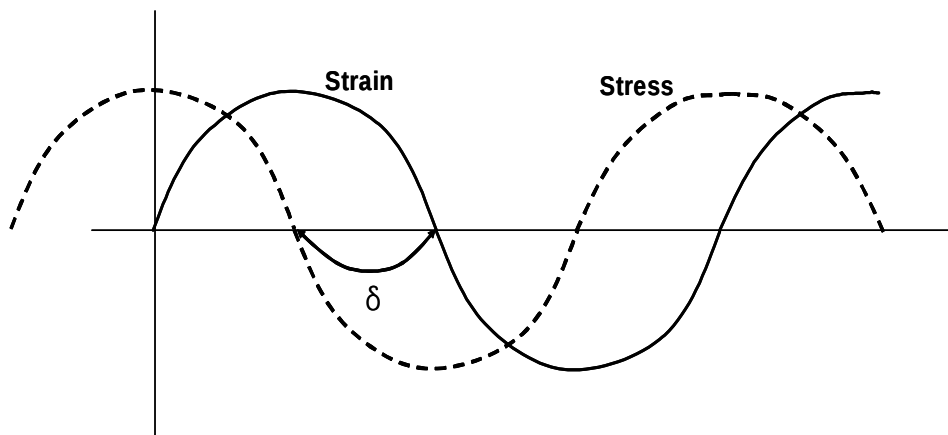


Fig. 4. Diagram of a Dynamic Experiment.

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. 전단응력은

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

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

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

식 (5)과 (6)으로부터 $G'(\omega)$ (storage shear modulus), $G''(\omega)$ (loss shear modulus)은

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

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

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

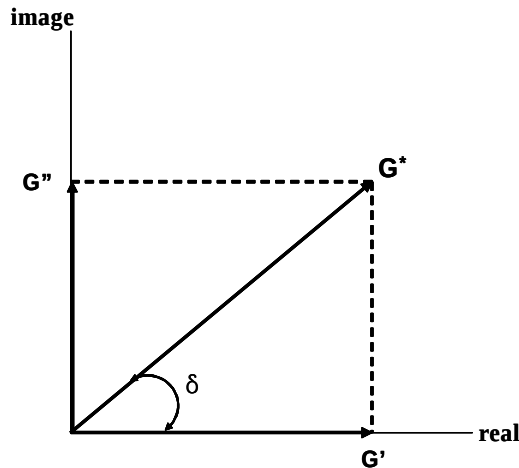


Fig. 5. Complex Modulus on Complex Number Plane.

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

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

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

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

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

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

이다. 복소평면에서 정의되는 점도 η^* (complex viscosity)는

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

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

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

한편 위상차는 주파수에 따라 변하고,

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

이므로, $\tan \delta$ 는 변형 중의 에너지 저장에 대한 손실의 상대적 크기를 나타내고 따라서 “loss tangent” 라고 부르기도 한다.

2-4. 분산계

하나의 연속상 속에 다른 상이 입자로서 섞인 상태의 것을 “분산계” 라고 한다. 분산계²⁴⁾는 일반적으로 연속상으로서의 “분산매” 와 불연속상(입자)로서의 “분산질” 로 되어 있다. 그 중 우유처럼 하나의 액상 중에 그것과 서로 녹지 않는 다른 액상이 입자로 되어 섞인 분산계를 “에멀션(emulsion)” 이라고

한다. 일반적으로 물질의 입자는 그것이 구형으로 그 지름이 $1\sim 500\ \mu\text{m}$ 의 범위인 경우, “콜로이드 입자”라고 한다. 물과 같은 액상 속에 콜로이드 입자가 포함되어 있는 것을 “콜로이드 용액”이라 한다.

서스펜션에서도 에멀션에서도 또는 미셀이나 고분자 용액에서도 그 속에 포함되는 분산질(입자)의 양이 분산매(액상)의 양과 비교해서 작은 경우 그 전체는 액체로서의 성질, 즉 유동성을 나타낸다. 그렇지만 분산질의 양이 비교적 많은 경우에는 전체는 얼마간의 탄성과 강도를 갖고 고체로 행동한다. 즉, 분산계는 조건에 따라서 액체 또는 고체의 성질을 갖는다. 여기서 유동성을 갖는 곳의 분산계를 “졸”이라 해서 고체로 행동한다. 그리고 강도와 탄성을 갖는 곳의 분산계를 “겔”이라고 한다. 아래 Fig. 6은 분산계의 분류를 나타낸 것이다.

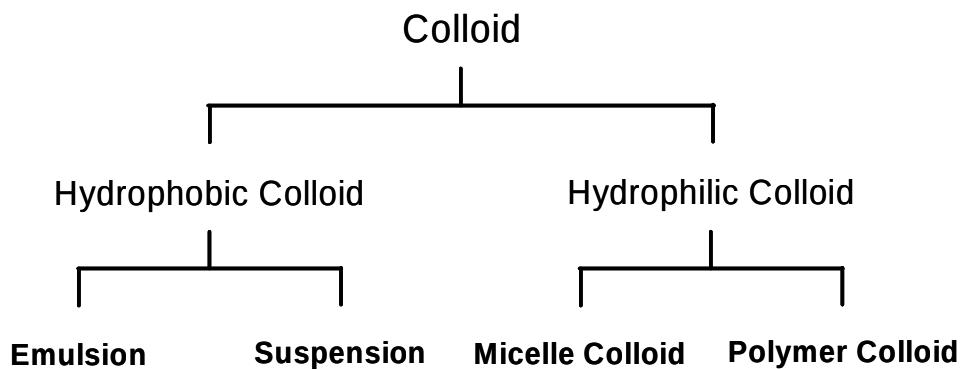


Fig. 6. Classification of Colloid.

평판인쇄에서 유화현상은 1980년 Surland²⁵⁾를 시작으로 서로 잘 섞이지 않는 축임물(dampening solution)과 소액콜로이드(hydrophilic colloid)형태인 인쇄잉크가 온도변화 및 다른 조성물들의 물리화학적 변화 등의 작용으로 인하여 액정의 형태가 한 상에 분산된 유화상태가 연구되었으며 분산상의 차이에 따라 각각 수중유적형(O/W)형과 유중수적형(W/O)형으로 분류한다.

인쇄에 있어 유화의 발생은 롤러의 스트리핑을 방지하고 유동성을 조절하는 장점이 있지만, 유화밸런스를 조절하지 못하면 잉크의 전이불량과 잉크 얼룩의 발생 또는 건조지연으로까지 이어져 인쇄불량이 발생하게 된다.

3. 실험

3-1. 로진 변성 페놀 수지의 분자량 측정

본 실험에서 사용되어지는 로진 변성 페놀 수지는 광명잉크(주)에서 합성하였으며, Fig. 7의 Perkin-Elmer series 200 HPLC와 GPC (gel permeation chromatography)를 사용하여 수지가 가진 분자량을 측정하였다. PL(Polymer laboratory)사 polymer standards를 이용하여 검량선을 작성하여 Table 1과 같은 조건으로 수지의 분자량을 측정하였다.



Fig. 7. The Photo of Perkin-Elmer Series 200 HPLC.

Table 1. Test Condition

Column	PLgel 10 μm mixed-B Column PLgel 5 μm 100 Å Column
Solvent	Tetrahydrofuran(THF)
Detector	RI(Refractive Index) Detector
Flow Rate	1 ml/min
Injection Volume	100 μl
Temperature	35 $^{\circ}\text{C}$
Concentration	0.5 wt %
Test Time	20 min.

3-2. Sample 제조

Table.2에 나타나 있는 것과 같이 수지의 함량을 달리하여 sample을 제조하였다.

Table 2. The Formation of Sample

Component \ Sample Number	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Rosin Modified Phenolic Resin	30	40	50	60
Soya Bean Oil	10	10	10	10
D-290(Hydrocarbon Solvent)	60	50	40	30
Total	100	100	100	100

(unit: wt %)

◎ Hydrocarbon Solvent : Distillation Range 260 ~ 290 °C

◎ Varnish Cooking Condition : 230 °C / 1 Hr

3-3. Sample의 유변학적 특성 측정

Sample들의 유변학적 특징들을 측정하기 위해 Fig. 8에 나타나져 있는 Bohlin C-VOR Rotational Rheometer를 사용하였다. Geometry는 4°/40 mm의 cone/plate이며, 모든 측정에 있어서 온도는 25 °C로 일정하게 유지하였다.

모든 실험에 있어 sample을 균일한 상태로 만들기 위해, pre-shear 5 sec⁻¹을 1분 동안 가하고 equilibrium time을 5 min.으로 실시하였다. 그리고 Fig. 9에 나타나 있는 광학현미경이 장치된 Thermo Haake Rheo-Scope1 Rheometer를 사용하여, emulsion의 shear rate 증가에 따른 점도 변화와 미세구조를 살펴보았다.

3-3-1. Flow Measurement

Shear rate변화에 따르는 sample의 유동성을 살펴보기 위해 10분 동안 shear rate를 0~10⁴ sec⁻¹만큼 증가시키며, flow measurement를 실시하였다.

3-3-2. Yield Stress Measurement

Sample의 yield stress를 측정하기 위해 pre-shear를 가하지 않고 equilibrium time을 10 min.으로 하였다.

그 후 stress를 증가시켜 shear rate와 viscosity 변화를 통해 yield stress를 구하였다.

3-3-3. Creep Measurement

일정한 stress 하에서 sample의 strain 변화를 살펴보기 위해, stress 50 Pa, 500 Pa하에서의 각각의 strain을 10분 동안 측정하여 서로 다른 stress 하에서의 sample의 변형 특성을 비교해 보았다.

3-3-4. Oscillation Measurement

Sample의 점탄성을 살펴보기 위해, strain을 0.5 %로 하고 frequency를 1 Hz로 일정하게 유지시키는 single frequency sweep 측정을 통해 G' (storage modulus), G'' (loss modulus), δ (phase angle)을 살펴보았다.

3-4. 유화율의 측정

유화율²⁰⁾은 유화된 잉크 중, 잉크만의 질량(A)과 유화된 물(B)의 질량비(Water pickup ratio, W.P)로 정의되고 식 (18)으로 나타내었다.

$$W.P = \frac{B}{A} \times 100 (\%) \quad (18)$$

수지의 함량 변화에 따른 sample들의 유화율을 측정하기 위해 sample 25 g과 증류수 30 cc를 100 ml 비커에서 10분 동안 고점도용 교반기(Max 1,000 rpm, AC 220 V, 50 W)를 사용하여 300 rpm으로 교반하여 유화시켰다.

이 때 매 1분마다 적당량(약 0.2 g)의 시료를 채취하여 질량을 측정하고, 이를 105 °C 건조기에서 2시간이상 충분히 건조시킨 후, 다시 건조된 비히클의 질량을 측정하여 식 (18)에 대입하여 유화율을 구하였다.



Fig. 8. The Photo of Bohlin C-VOR Rheometer.

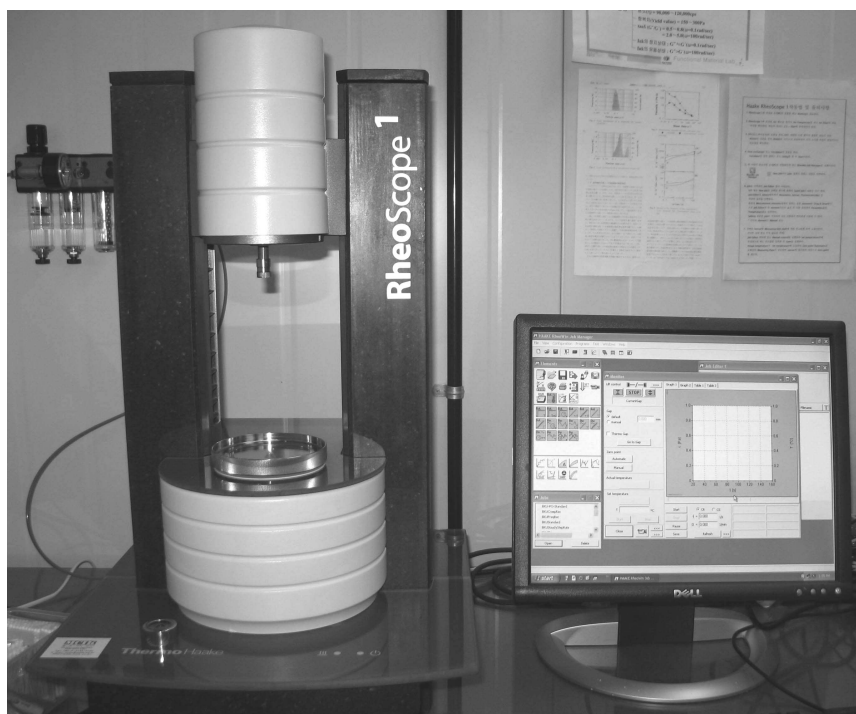


Fig. 9. The Photo of Thermo Haake Rheo-Scope1.

4. 결과 및 고찰

4-1. 로진 변성 페놀 수지의 분자량

Fig. 10은 GPC를 통해 측정된 로진 변성 페놀 수지의 분자량 분포를 나타낸 것이다.

$M_w \div 87,000$ 이상에서 $M_w \div 960,000$ 이하가 전체의 약 30 %를 차지하고 있으며 대부분 50,000 이하로 분포되어져 있음을 알 수 있었다. 전반적으로 분자량이 낮은 형태들이 많이 구성되어져 있고 분자량 분포가 상당히 넓게 나타났으며, 수지합성시 치환되어진 페놀 group들이 비교적 균일하게 결합되어지지 않았음을 알 수 있었다. Table 3은 SEC 프로그램을 통해 분석한 수평균분자량, 무게평균분자량, 다분산지수, z-평균분자량을 나타낸 것으로 다분산지수가 64로 비교적 크게 나타남을 수치로써 확인할 수 있었다.

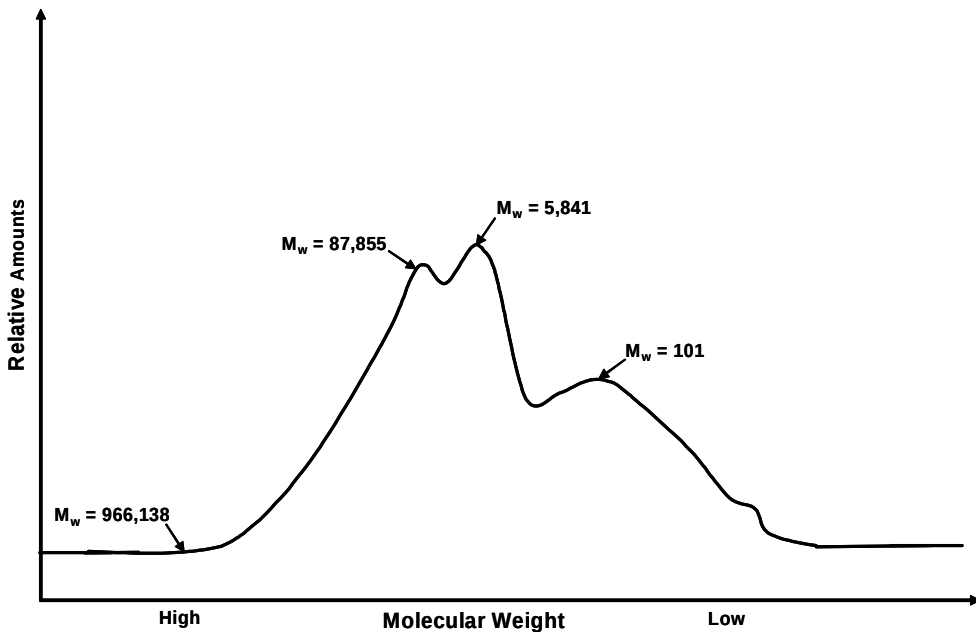


Fig. 10. Molecular Weight Distribution of Rosin Modified Phenolic Resin.

Table 3. Molecular Parameters of Rosin Modified Phenolic Resin

	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_z$
Rosin Modified Phenolic Resin	646	41,343	64	217,189

4-2. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 유변학적 특성

4-2-1. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 Flow Curve

Fig. 11은 수지의 함량에 따른 비히클의 flow curve를 나타낸 것이다. 다른 sample들과 비교해 수지의 함량이 30 %인 경우, 비히클은 shear rate의 증가에 따라 점도 변화가 거의 일정하게 나타나는 Newtonian 거동을 나타내었다. 하지만 수지의 함량이 점점 증가함에 따라 shear thinning 거동이 현저하게 나타남을 볼 수 있었다. 이는 수지와 같은 고분자의 뒤얽힘 현상(entanglement)과 고분자 함량의 증가에 따른 강한 네트워크 구조(network structure)의 형성 때문에 위와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다.

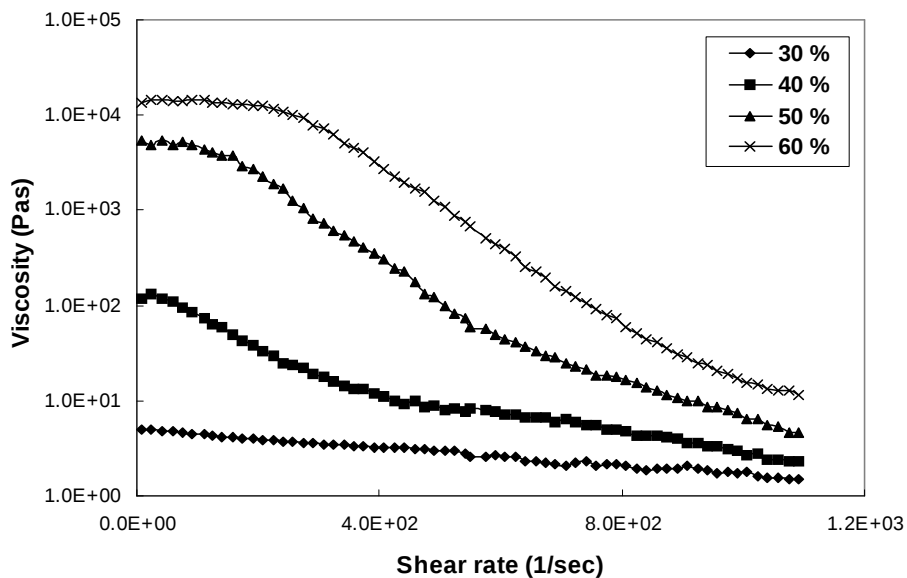


Fig. 11. Flow Curves of Vehicles according to the Content of Resin.

그리고 low shear rate 영역에서는 수지의 함량이 증가할수록 Newtonian 영역이 넓게 나타남을 확인할 수 있으며, shear rate 1000 sec^{-1} 이상의 영역에서는 sample들의 구조가 완전히 파괴되어졌다.

4-2-2. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 Yield Stress 변화

Fig. 12는 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 yield stress를 나타낸 것이다. 수지의 함량이 30 %로 가장 낮은 비히클의 경우는 매우 작은 stress에서도 쉽게 변형을 나타냈으며, 이는 비히클속의 고분자 사슬끼리의 네트워크 구조가 가장 적게 분포되어 있어 그 구조를 끊는데 필요로 하는 힘이 작기 때문에 이러한 현상이 나타나는 것으로 사료되며, 수지의 함량이 증가하게 되면 이웃한 고분자 사슬들끼리의 네트워크 구조의 증가로 인해 네트워크 구조의 변형을 일으키는 데 필요한 힘이 더 증가되어지는 것으로 생각된다. 한편 수지의 함량이 30, 40, 50, 60 %로 일정하게 선형으로 증가할지라도 각각의 yield stress는 Fig. 12에 나타나있듯이 단순한 선형 관계가 아닌 지수함수 형태로 매우 급격하게 증가함을 확인할 수 있었다.

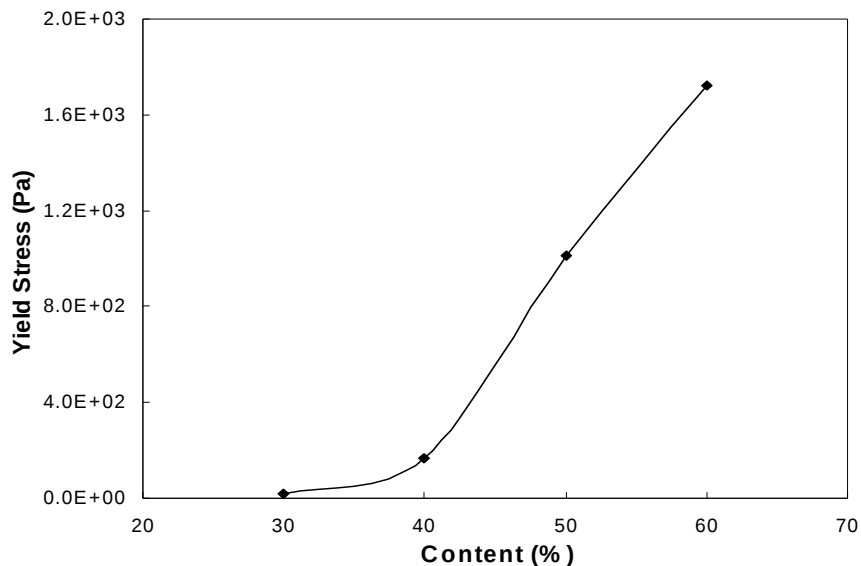


Fig. 12. The Variation of Yield Stress of Vehicles according to the Content of Resin.

4-2-3. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 Creep curve

Fig. 13은 일정한 shear stress 50 Pa하에서의 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 compliance 값을 나타낸 것이다. 수지의 함량이 증가함에 따라 compliance 값이 전체 실험 시간에 걸쳐 작게 나타남을 알 수 있었다. 이는 수지의 함량이 증가하게 되면 비히클의 고체적인 성향이 증가하여 결과적으로 비히클 고유의 응력과 변형의 비인 모듈러스(Modulus)가 증가하여 변형이 적게 나타나게 되는 것으로 생각된다.

Fig. 14는 서로 다른 stress 50, 500 Pa하에서의 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 compliance 값을 비교한 것이다.

비히클의 함량이 증가함에 따라 stress를 증가하였을 때 compliance의 차이가 거의 나타나지 않고 함량이 30 %, 40 %인 경우 compliance의 차이가 creep 시간이 경과함에 따라 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 앞서 설명한 것처럼, 함량 증가에 따라 증가하게 되면 이웃한 고분자의 거리가 가까워지게 되고 뒤엎힘을 만들어가 점차 강한 네트워크 구조가 형성되어지기 때문으로 생각해 볼 수 있다. 즉, 500 Pa보다 훨씬 큰 stress를 가해주어야 비로서 네트워크구조를 변형시킬 수 있다는 것이다.

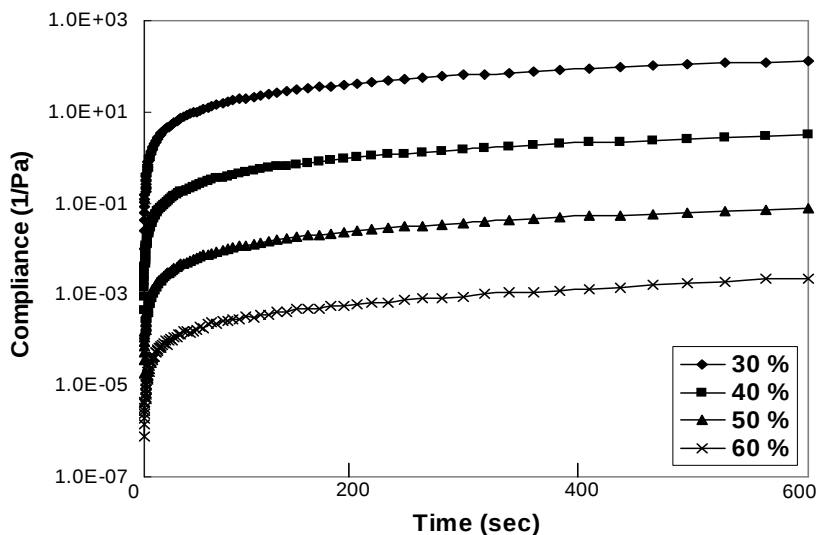


Fig. 13. Creep Curves of Vehicles according to the Content of Resin at 50 Pa.

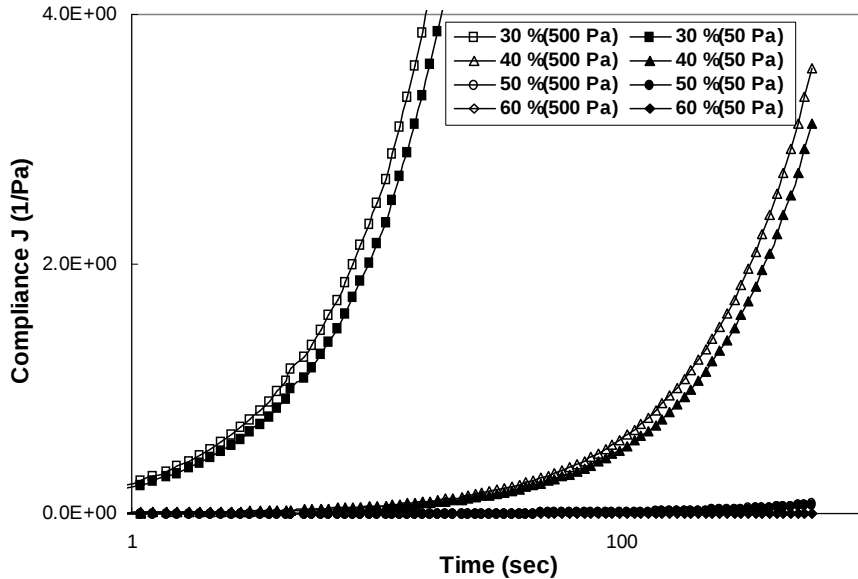


Fig. 14. The Comparison of Creep Curves according to the Content of Resin at 50, 500 Pa.

4-2-4. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 점탄성 변화

Fig. 15, 16, 17은 매우 작은 strain을 일정한 frequency 형태로 가하는 single frequency sweep 형태의 동적 측정법에 대한 비히클의 저장 계수(Storage modulus)와 손실 계수(Loss modulus) 그리고 위상차(Phase angle)를 나타낸 것이다. Fig. 15를 통해 수지의 함량이 증가할수록 비히클에서의 저장 계수(Storage modulus)가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 함량 증가로 인해 네트워크 구조가 조밀하게 형성되어 외부에서 가해진 변형에 있어, 비히클은 에너지를 저장하게 되고 하중이 제거되었을 때 큰 에너지를 방출하기 때문으로 사료된다.

Fig. 16을 통해 수지의 함량이 증가할수록 비히클에서의 손실 계수(Storage modulus)가 증가함을 볼 수 있다. 이는 고분자 사슬의 형태를 bead-and-spring으로 생각한 라우스 이론(Rouse theory)²⁶⁾에 의거하여 볼 때, 수지의 함량이 증가하게 되면 일정 공간 안에 들어 있는 고분자 사슬의 수가 증가하므로 외부에서 가한 변형에 대한 bead 부분에서의 점성 작용으로 인해 에너지를 손실해 버리는 정도가 증가하게 되는 것으로 사료된다.

한편 Fig. 17은 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 위상차를 나타낸 것이다. 수지의 함량이 30 %로 가장 낮은 비히클의 경우, 거의 위상차가 거의 90°로 Newtonian 액체에 가까움을 확인할 수 있었다. 하지만, 수지의 함량이 증가함에 따라 외부 변형에 대해 점점 탄성적인 응답이 증가하여 결과적으로 0°쪽으로 가까워짐을 알 수 있었다.

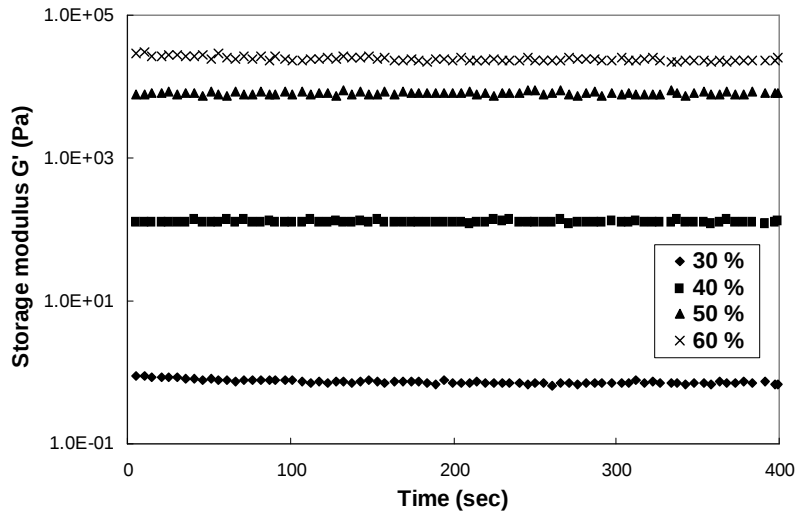


Fig. 15. Storage Modulus of Vehicles according to the Content of Resin.

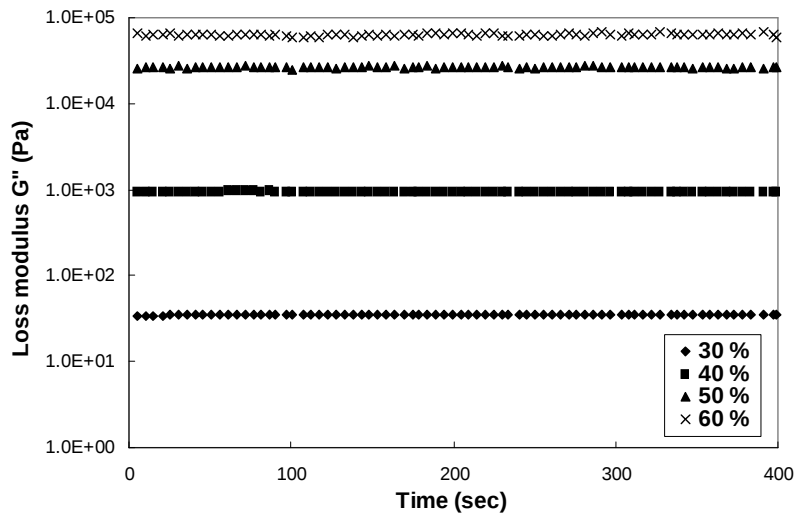


Fig. 16. Loss Modulus of Vehicles according to the Content of Resin.

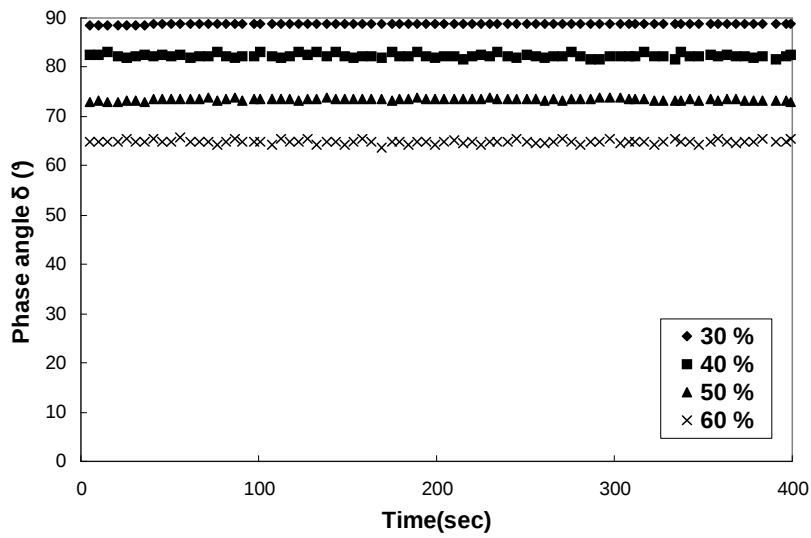


Fig. 17. Phase Angle of Vehicles according to the Content of Resin.

4-3. 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 유화율 변화

Fig. 18은 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 유화율 변화를 나타낸 것이다.

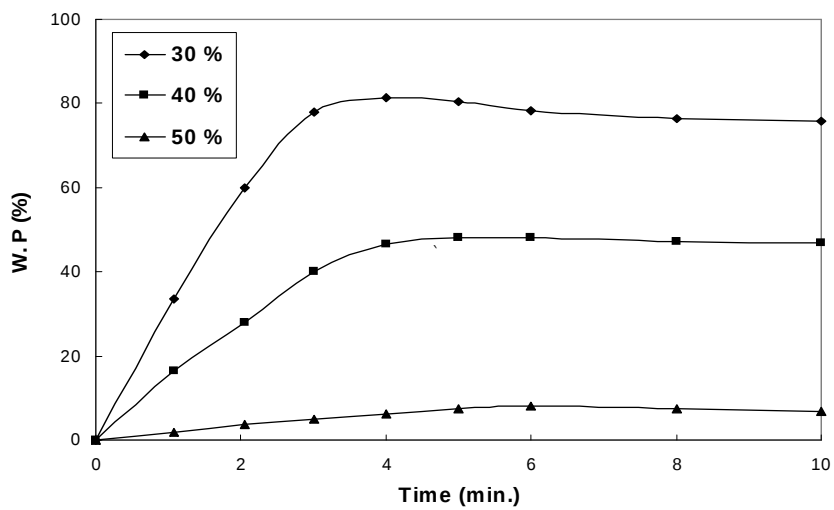


Fig. 18. The Variation of Water Pick-up Rate of Vehicles according to the Content of Resin.

함량이 30 %인 emulsion의 경우는 w/o형태가 아닌 o/w형태의 emulsion이 형성되어졌다.수지의 함량이 증가함에 따라 비히클의 유화율은 감소함을 알 수 있었고 유화평형에 도달하는 시간이 증가되어짐을 볼 수 있었다. 한편 수지의 함량이 60 %인 경우, 비히클은 와이센버그효과(Weissenberg effect)²⁷⁾로 인해 본 연구에서는 유화현상이 일어나지 않았다. 이러한 비선형점탄성(Non-linear viscoelasticity)과 관련된 부분은 추후 연구의 주제로 삼고자 한다.

4-4. Emulsion의 점도 변화와 미세구조

4-4-1. 수지의 함량 변화에 따른 Emulsion의 점도 변화

Fig. 19는 수지의 함량 변화에 따른 유화 평형 상태의 emulsion에 대한 shear rate 증가에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다.수지의 함량이 30 %인 emulsion의 경우 전반적으로 shear rate의 증가에 따라 점도가 거의 일정하게 나타나는 Newtonian 거동을 보였으며, 이는 emulsion의 거동이 분산매인 물에 의해 좌우되기

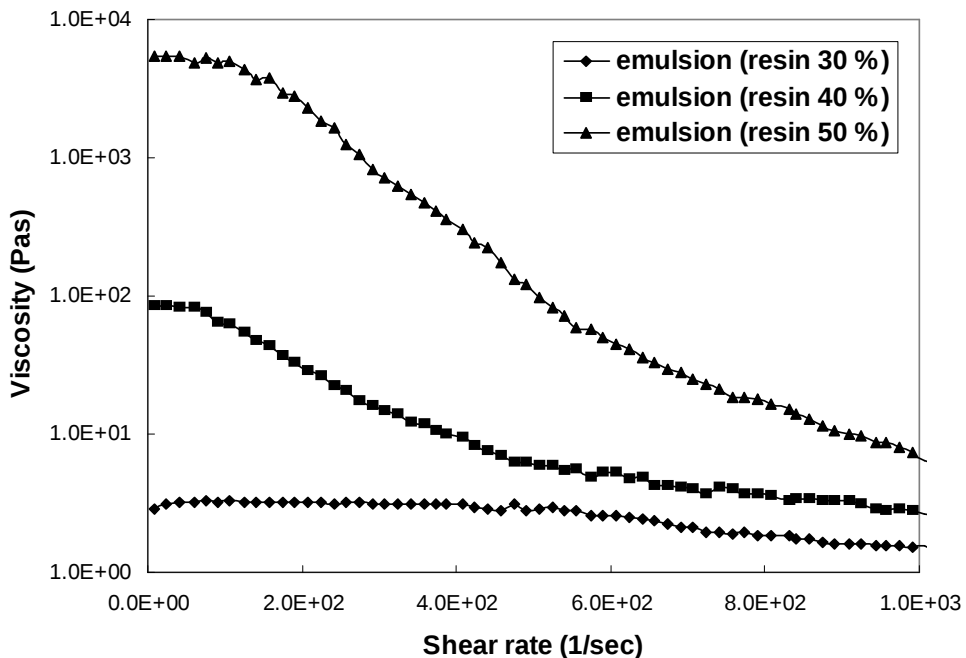


Fig. 19. Flow Curves of Emulsions according to the Content of Resin.

때문으로 생각된다. 수지의 함량이 40 %일 경우, emulsion의 점도는 전체적으로 감소하였고 low shear rate 영역에서 약간의 Newtonian 영역이 나타났으며, shear thinning 정도가 증가하였다. 그리고 수지의 함량이 50 %일 경우, low shear rate 영역에서 점도가 약간 증가하는 현상이 나타났으나 shear rate 영역이 high shear rate 인 부근에서는 neat 상태의 비히클의 점도 변화 곡선과 차이가 나타나지 않았다.

4-4-2. 수지의 함량 변화에 따른 Emulsion의 미세 구조 변화

Fig. 20, 21, 22는 shear rate 1 sec^{-1} 하에서의 수지의 함량 변화에 따른 유화 평형 상태에 있는 emulsion에 대한 미세구조를 나타낸 것이다.

Low shear rate인 1 sec^{-1} 에서는 액적의 일그림짐현상이 관찰되지 않음을 알 수 있었다. 한편 30 %의 유화 평형 상태는 water in oil 형태가 아닌 oil in water 형태로 Fig. 20에 나타나 있듯이 물속에 비히클이 방울(drop)형태로 분산되어져 있음을 알 수 있었다. 그리고 수지의 함량이 가장 높은 Fig. 22의 액적이 원형에 가장 가깝게 형성되어져 있음을 확인할 수 있었다.

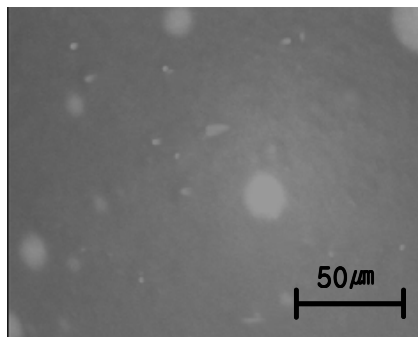
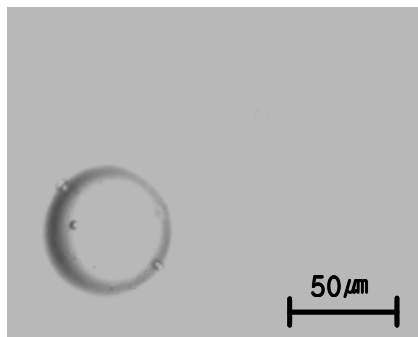


Fig. 20. Microstructure of Emulsion with 30 %. Fig. 21. Microstructure of Emulsion with 40 %.

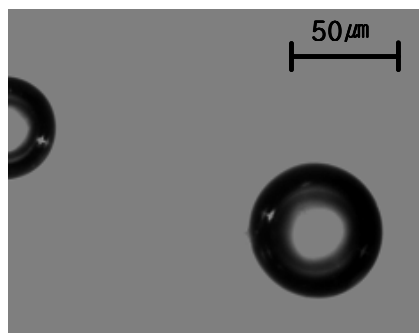


Fig. 22. Microstructure of Emulsion with 50 %.

Fig. 23, 24, 25는 shear rate 10 sec^{-1} 에서의 emulsion의 미세구조변화를 나타낸 것이다. Fig. 23의 경우, 비히클의 방울(drop)중 큰 액적은 일그러지지 않은 반면 작은 액적들은 외부 shear에 의해 약간의 일그러짐현상이 나타남을 확인할 수 있었다. Fig. 24에서 작은 물방울은 원형에 가깝게 유지되어지고 있지만, 큰 액적은 모세관 형태로 변형되어짐을 볼 수 있었다. 하지만 수지의 함량이 50 %인 emulsion의 방울(drop)은 전혀 shear에 영향을 받지 않음을 Fig. 25를 통해 알 수 있었다.

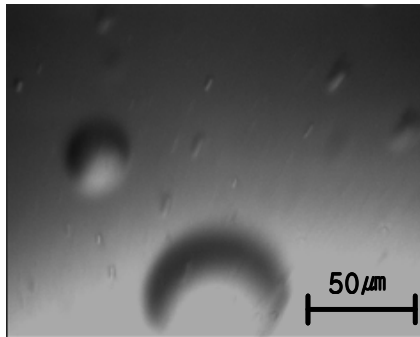


Fig. 23. Microstructure of Emulsion with 30 %.

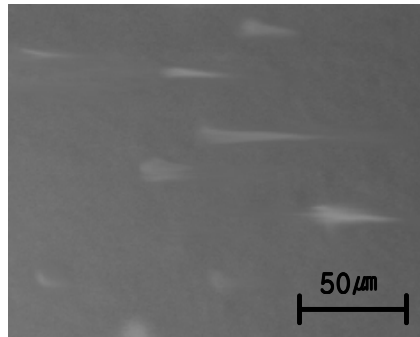


Fig. 24. Microstructure of Emulsion with 40 %.

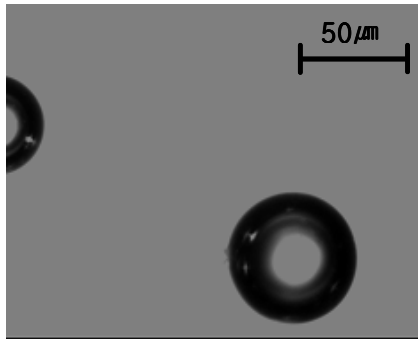


Fig. 25. Microstructure of Emulsion with 50 %.

Fig. 26, 27, 28은 shear rate 100 sec^{-1} 에서 emulsion의 미세구조변화를 나타낸 것이다. 30 % emulsion의 경우 액적을 발견할 수 없는데, 이는 shear rate 증가에 의해 분리되어져 있던 두 상이 하나의 상으로 되는 균질화(homogenization) 현상이 일어난 것으로 사료된다. 한편 40 % emulsion은 균일한 크기의 모세관들이 매우 적절히 배열되어짐을 알 수 있었다. 하지만 50 % emulsion의 경우 shear rate 증가시 액적의 위치만 이동되어질 뿐, 일그러짐 현상은 관찰되어지지 않았다.

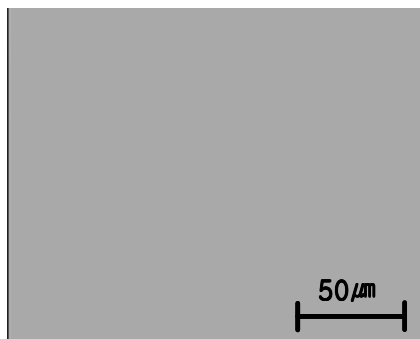


Fig. 26. Microstructure of Emulsion with 30 %.

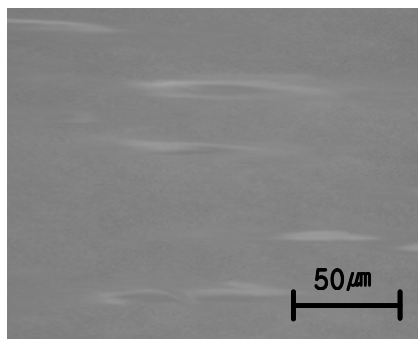


Fig. 27. Microstructure of Emulsion with 40 %.

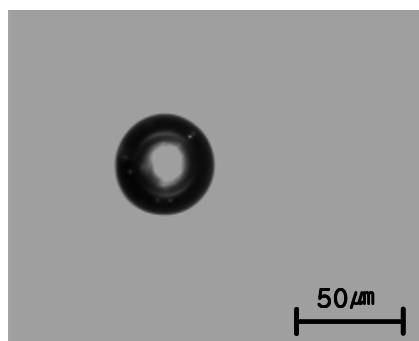


Fig. 28. Microstructure of Emulsion with 50 %.

5. 결 론

로진 변성 페놀 수지의 함량을 변화시켜 비히클의 유변학적 특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수지의 함량이 30 %일 경우 비히클의 점도가 가장 낮았으며 함량이 증가함에 따라 네트워크 구조의 성장으로 인해 점도가 크게 상승하였다.
2. 수지의 함량이 증가함에 따라 비히클속 수지와 수지간의 상호 작용이 강하게 형성되어져 있기 때문에 yield stress가 증가하였다.
3. Creep 측정을 통해 수지의 함량이 증가할수록 compliance 값이 적게 나타났음을 확인할 수 있었으며 이는 비히클속 수지의 segment가 가지는 변형이 인접한 segment에 의해 제한을 받기 때문으로 생각된다.
4. Single frequency sweep 측정을 통해, 수지의 함량이 증가함에 따라 G' 과 G'' 은 증가하였고, 위상차(δ)는 점점 감소하였으며 이는 bead-and-spring 모델로 설명되어질 수 있었다.
5. 수지의 함량이 증가함에 따라 유화율은 감소하였으며, 60 %일 경우 와이젠 버그 효과로 인해 유화 현상은 일어나지 않았다.
6. Shear rater가 증가함에 따라 emulsion속의 액적이 일그러지는 모세관 현상은 현저하게 나타나지 않았다.

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, "Structral 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) S. M. Chou and L. J. Bain, "Rheological Characteristics Keyless Versus Conventional Litho Newsinks" , TAGA Proceeding, pp. 354 ~ 386 (1988).
- 5) S. M. Chou and M. Cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability" , TAGA Proceeding, pp. 257 ~ 280 (1989).
- 6) A. Rosenberg, "Influence of Fillers on Rheology Emulsification and Printing Properties of Offset Inks" , Adv. Printing Science and Technology, vol. 21, pp. 327 ~ 345 (1992).
- 7) R. R. Durand, Jr. and O. Wasilewski, "Viscoelastic Behavior of Printing Inks" , TAGA Proceeding, pp. 441 ~ 453 (1996).
- 8) J. W. Cho, S. B. Kim and J. M. Park, "Rheological Properties According to the Hardness of Dampening Solution for Lithographic Ink" , Journal of the Korean Printing Society, vol. 20, no. 2, pp. 7 ~ 18 (2002).
- 9) J. M. Park, S. B. Kim and J. W. Cho, "The Variation of Rheological Properties depend on the Calcium Carbonate Concentration" , Journal of the Korean Printing Society, vol. 21, no. 1, pp. 71 ~ 80 (2001).
- 10) P. Aurenty, "Viscoelastic of Water/Ink Emulsions at Low and High Frequency" , TAGA Proceeding, pp. 638 ~ 659 (1998).
- 11) D. H. Kwon, "Effect of components in dampening solution on emulsification for lithographic ink" , Journal of the Korean Printing

- Society, vol. 19, no. 3, pp. 10 ~ 22 (2001).
- 12) A. Surland, "A Laboratory Test Method for Prediction of Lithography Ink Performance" , TAGA Proceeding, pp. 222 ~ 247 (1980).
 - 13) S. M. Chou, "Viscosity Measurement of Viscoelastic Inks at High Shear Rates" , TAGA Proceeding, pp. 388 ~ 408 (1992).
 - 14) A. Blayo, A. Gandini and J. F. Lenest, "Rheological Properties of Highly Pigmented Inks: Consequence on the Color Printing Quality" , TAGA Proceeding, pp. 600 ~ 617 (1998).
 - 15) M. Wickman, K. Hallstensson and G. Ström, "Interactions between Printing Ink Binders, Printing Ink Oil and Fountain Solutions" , TAGA Proceeding, pp. 978 ~ 992 (1995).
 - 16) C. Bower, C. Gallegos, M. R. Mackley and J. M. Madiedo, "The rheological and microstructural characterisation of the non-linear flow behaviour of concentrated oil-in-water emulsions" , Rheol Acta, vol. 38, pp. 145 ~ 159 (1999).
 - 17) R. Pal, "Linear Viscoelastic Behavior of Multiphase Dispersions" , Journal of Colloid and Interface Science, vol. 232, pp. 50 ~ 63 (2000).
 - 18) U. Teipel, "Influence of Droplet Size on the Rheological Behavior of Emulsions" , Chem. Eng. Technol., vol. 25, pp. 609 ~ 615 (2002).
 - 19) D. Graebing, R. Muller and J. F. Paliarne, "Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids" , Macromolecules, vol. 26, pp. 320 ~ 329 (1993).
 - 20) H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology" , Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands (1989).
 - 21) M. M. Cross, "Rheology of Non-Newtonian Fluids: A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems" , J. Colloid Sci., vol. 20, pp. 417 ~ 437 (1965).
 - 22) H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology" , Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands (1989).

- 23) F. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" , 3rd ed., Wiley, New York (1980).
- 24) Becher, P., "Encyclopedia of Emulsion Technology" , vol. 2. Dekker, New York (1985).
- 25) A. Surland, "Factors Determining the Efficiency of Lithography Inks" , TAGA Proceeding, pp. 191 ~ 236 (1983).
- 26) J. J. Aklonis and W. J. MacKnight, "Introduction to Polymer Viscoelasticity" , Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A (1983).
- 27) H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology" , Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands (1989).