

인쇄잉크용 알키티바니쉬를 이용한 택크값의 유변학적 특성 연구

鄭胤會* 尹鍾太** 金星彬**

(*한국조폐공사연구소, **부산공업대학)

A study on the Rheological Analysis of Tack Values using Alkyd Vanish for Printing Ink.

Yoon Hoe Jeong*, Jong Tae Youn**, Sung Bin Kim**

(*Institute of KSPMC, **Busan National University of Technology)

Abstract

For the purpose of rheological analysis the tack value, experimental relative reading, and search the relationships between tack values and rheological properties, we were studied using particulates filled alkyd varnish. The results are as follows,

1. Tack values are affected by viscosity, and viscosity is affected by oil absorption relatively.
2. ΔG and ΔG are in inverse proportion to tack values.
3. We could be measured the tack quantitatively by rheometer, and predicted the values by loss tangent value.

1. 서 론

인쇄 잉크의 유변학적 특성에 관한 연구는 Einstein 이후 많은 연구자들에 의해 진행되어 왔으나, 인쇄 잉크는 복잡한 non-Newtonian 유체의 vehicle 과 수많은 안료들의 혼합체이므로 간단한 상대 점도식¹⁻⁵⁾으로 해석하기 어렵다. 따라서 현재 대부분의 인쇄 공정에서는 유변학적 특성의 과학적 해석 보다는 경험있는 작업자의 감각적인 특성과 기구에 의한 비교값에 의존해 왔으며, 가장 좋은 실험기는 인쇄기 자체라는데 의견을 같이 해오고, 유동물성에 의한 해석은 오히려 방해가 된다고 생각하는 사람들도 많다.⁶⁾

현재의 공정해석에 대한 일차적인 과제는 경험적 판단과 비교실험값들에 과학적 단위와 해석을 붙여주는데 있다고 본다. 그 중에서 중요한 비교값이 택크값(tack value)이며, 택크값은 인쇄적성의 체크에 가장 기본이 되는 수치가 되어 있다. 택크는 회전하는 두 로울러 사이의 틈새에서 잉크가 받는 응력이므로 점도, 탄성, 밀도, 표면장력, 응집력 등의 물성 뿐만 아니라 로울러의 재질, 회전속도, 직경, 간격 등과 인쇄기상 조건 등이 영향을 준다. 따라서 결과적으로 택크값의 차이로 인쇄기상에서 일어나는 misting, flying, mottling 뜯김현상등 많은 적성을 예측할 수가 있었다. 최초로 택크는 경험적인 방법인 finger test 에 의해 수행되었으나, Green⁷⁾ 의 기계적인 시험기가 개발된 후 부터 비교값으로 표현되었으며, Reed⁸⁾ 등이 개발한 회전로울러형 시험기가 등장하여 인쇄기상 조건에 더욱 접근하였다. 이와 함께 회전하는 로울러 사이에서 인쇄 잉크의 점탄성에 대한 유변학적 해석의 시도는 Banks⁹⁾ 등을 비롯하여 많은 연구자가 있었으나¹⁰⁻¹⁶⁾, 앞에서 언급한 택크 시험기 또는 택코메타 reading 과의 관계를 직접 해석한 보고는 아직 발견되지 못하였다. 그 이유는 택크값이 각종 유변학적 특성을 복합적으로 내포하고 있으며, 실험용 시료인 잉크 역시 종류가 다양하여 이론과 실험값의 접근이 어렵기 때문이다. 따라서 본 논문에서는 일반적인 인쇄 잉크의 택크에 관한 해석은 차치하고, 우선 근간에 많이 사용하고 있는 무기안료들을 고점도 알키티트 바니쉬에 첨가한 시료들을 선택하여, 택크의 유변학적 해석에 의한 이론값과

텍코메타에 의한 실험값의 상호관련성을 연구함으로써 인쇄 잉크의 인쇄기상 유변학적 해석의 기초를 마련하고자 하였다.

2. 이론적인 고찰

2-1 전형적인 텍크의 이론

텍크에 관한 이론들은 많이 있으나 공동설⁹⁾과 점탄성설¹⁷⁾이 가장 유력한 것으로 현재 알려져 있다. 공동설은 로울러들의 사이에서 생기는 장력에 의해 잉크의 피막내에 공동이 생기고, 공동이 성장하여 분열된다는 이론이며, 이와 달리 잉크는 단시간 내에 일어나는 변형에 의해 점탄성적인 성질을 나타낸다는 것이 점탄성설이다. 즉, 점탄성설은 잉크의 filament 가 반드시 공동의 팽창에 의해 생기지 않는다고 보는 유변학적 해석에 가깝다.

로울러들의 사이에 있는 잉크에 순간적으로 외력을 가하면 잉크는 탄성고체처럼 작용한다. Fig.1에서 보는 바와 같이 잉크피막의 두께를 h_0 라고 하고, 외력 S 을 받아서 늘어난 후의 두께를 h 라고 하면 신장율 ϵ 는 $\epsilon = h - h_0 / h_0$ 가 된다. 또 필림이 분열하는데 드는 에너지를 E_m , 끊어지기 바로 직전의 피막의 두께를 h_m 이라 하며, 최대 stress 에서 얻어지는 신장율을 ϵ_m 이라고 하면 Young 율은 $E = S / \epsilon$ 이므로 다음과 같다.⁶⁾

$$E_m = \int_{h_0}^{h_m} S dh \frac{1}{2} E h_0 \epsilon_m^2 \dots\dots\dots (1)$$

그런데 전이되는 잉크피막의 두께가 대략 실제 잉크필림의 두께와 같다면,

$$E_m / h_0 \cong D \cong \frac{1}{2} E \epsilon_m^2 \dots\dots\dots (2)$$

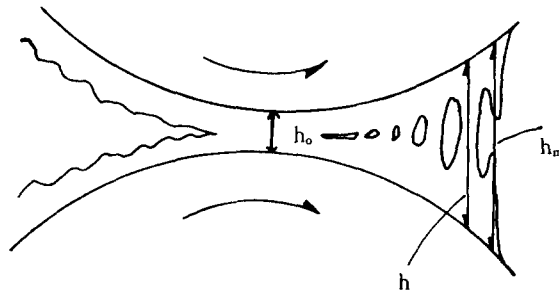


Fig.1 Elongation of printing ink in nip of rollers.

(2)식에서 D 는 전이피막의 단위용적당 에너지인 tack energy density이다. (2)식에 고속도 사진 촬영 실험결과¹⁸⁾들을 대입하면 tack energy density는 $10^9 \sim 10^7$ erg/cm³, shear modulus는 $10^8 \sim 10^6$ dyne/cm², 잉크피막의 분열에 소요되는 힘 S_m 는 $10^9 \sim 10^7$ dyne/cm²가 필요하다는 등의 분열에 소요되는 힘을 예측할 수 있다. 이와 같은 계산방법은 '분열시 필요한 에너지는 new surface가 형성될 때 필요한 표면자유에너지에 의해 생긴다'는 개념에 기초를 둔 것이다. 주로 이 방법은 Voet¹⁷⁾ 등이 고안한 회전 실린더형 택코메타를 가지고 측정하는데, 위치에너지의 감소로 예측하였다.

Douglas¹⁴⁾는 택크값을 틱새의 laminar region에서(y 영역)점도에 대한 함수와 회전로울러에서 분열하기 직전의 viscoelastic elongation에 관한 함수로 구분하여, 두 부분을 더한 식을 유도하였다. 즉, 택크값 Z 는,

$$Z = f(z) + f(y) \dots\dots\dots (3)$$

이며, 이 식은 앞서 택크에너지 밀도가 회전 로울러의 선속도와 속성점도에만 의존한다고 보는 실험식⁶⁾보다 개선된 것으로 고려된다. (3)식은 Zettlemyer 등에 의해 corss 식을 도입하여 다음과 같이 간단화 되었다.

$$Z = \alpha \eta_0 / (\eta_0 - \eta_\infty) \dots\dots\dots (4)$$

(4)식에서 α 는 특정한 시간상수이며, η_0 는 소성점도, η_0 는 zero shear rate에서 점도이며, η_∞ 는 infinite shear rate에서 점도이다.

2-2 유변학적 물성 측정 원리

동적 점탄성(dynamic viscoelasticity)을 보기 위한 rheometer는 진동적 변형에 대한 응답으로 나타난 몇가지 데이터들에 의해 점탄성을 해석하도록 되어 있다. 대부분의 점탄성 유체는 strain 이 최대일때 stress 가 최대가 아니므로, 복소수 차원에서 해석하는데, 이 때 생기는 원점으로 부터의 각도 δ (phase angle)는 각 물질의 특성이 된다.⁶⁾ 복소수로 표시된 shear modulus G^* 은 다음과 같다.

$$G^* = G' + iG'' \dots\dots\dots (5)$$

즉, 실수부 G' 는 strain에 대한 stress의 위상비율(storage modulus)이고 G'' 는 위상에서 어긋나는 비율(loss modulus)이다. 이와 함께 위의 두 modulus의 비율인 loss tangent($\tan\delta$)값이 점탄성의 상태를 예측하는 중요한 변수가 되는데, 실제로 $\tan\delta = G''/G'$ 의 관계에 있으므로 이 값이 크면 Newtonian에 가깝고, 작으면 cross-linking 이 심한 고분자 또는 분자량이 큰 물질로 판단할 수 있다.

3. 실험

3-1 실험재료

본 연구에 사용된 vehicle 은 linseed oil 에 abietic acid 와 anhydrated maleic acid 를 부가반응 시킨 adduct 에 glycerine 으로 esterfication 한 alkyd varnish 로서, 산가 80, 비누화값 260, 25°C에서 점도 650 poise, 비중 1.034, 평균분자량 3853 이었다. 단, 비중은 ASTM D 1963-85방법, 산가와 비누화값은 KS M5470, 5480에 의하고, GPC 는 Spectra physics 모델 8100 으로 하였으며 Fig.2 는 그 결과를 보여준다.

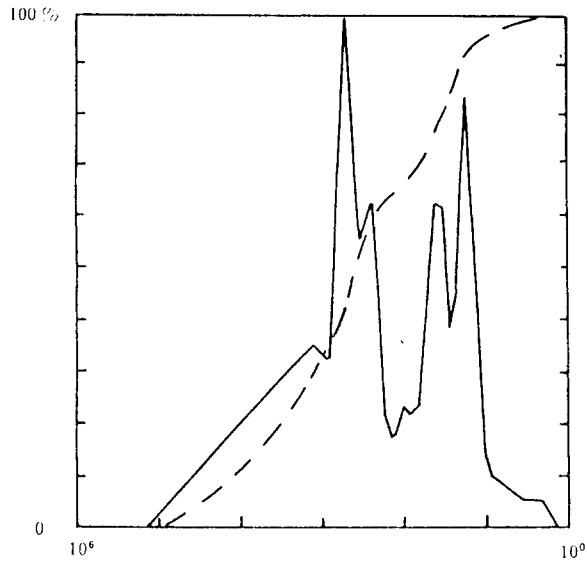


Fig.2 Molecular weight distribution of vehicle
 (— : log M_w , vs. %area, - - - - : log M_w , vs. cum%)

충진제는 체질안료로 $BaSO_4$, $CaCO_3$, SiO_2 를 사용하였으며, ASTM D 153-84, ASTM D 281-84에 의해 측정된 물성은 다음 Table1 과 같다.

Table1. The properties of fillers

Component	Density (g/cm^3)	Particle size (μm)	Oil absorption ($g/100 g$)
$BaSO_4$	4.48	0.5-1.0	24
$CaCO_3$	2.57	0.6-3.0	46
SiO_2	2.21	0.01	236

Table3 The Component Ratios of Suspensions.

No.	Code	vol%	BaSO ₄	CaCO ₃	SiO ₂	medium
1	A00	10	10			90
2	B00	20	20			80
3	C00	30	30			70
4	D00	40	40			60
5	0A0	10		10		10
6	0B0	20		20		80
7	0C0	30		30		70
8	0D0	40		40		60
9	002	2			2	98
10	005	5			5	95
11	008	8			8	92
12	00A	10			10	90
13	AC0	40	10	30		60
14	BB0	40	20	20		60
15	CA0	40	30	10		60
16	622	10	6	2	2	90
17	442	10	4	4	2	90
18	262	10	2	6	2	90
19	082	10		8	2	90
20	802	10	8		2	90
21	145	10	1	4	5	90
22	235	10	2	3	5	90
23	415	10	4	1	5	90
24	505	10	5		5	90
25	055	10		5	5	90
26	118	10	1	1	8	90
27	208	10	2		8	90
28	028	10		2	8	90

현탁액은 vehicle 인 alkyd vanish 에 무기안료들을 Table 3 과 같이 혼합하여 실험하였다. 시료의 코드번호는 3단위로, 1단위는 BaSO₄ 의 함량, 2단위는 CaCO₃ 의 함량, 3단위는 SiO₂ 의 함량이며, 10은 A, 20은 B, 30은 C, 40은 D로 각각 표기하였다. 충전제의 체적분율은 3group으로 구분하였다. 1group(NO.1~12)는 monomodal현탁액으로 BaSO₄ 와 CaCO₃ 를 각각 단일 성분으로 10~40 vol.%까지 10vol.%씩 증가시킨 현탁액과 SiO₂ 를 2~10 vol.%까지 첨가한 현탁액이며, 2group(NO.13-15)은 bimodal 현탁액으로 BaSO₄ 와 CaCO₃ 두 성분을 40 vol.%로, 3group(NO.16-28)은 trimodal현탁액으로 10 vol.%가 되도록 제조하였다.

3-2 실험장치

택크의 측정은 25°C에서 TackOScope(Rudolph Meyer Inc. Holland)를 사용하였다. 시료는 0.5cc를 취하여 측정하였으며, 측정 로울러(A), 회전 로울러(B), 전이 로울러(C)의 직경은 각각 50, 74, 40mm이었고 회전속도는 50~350m/min씩 증가하면서 측정하였다.

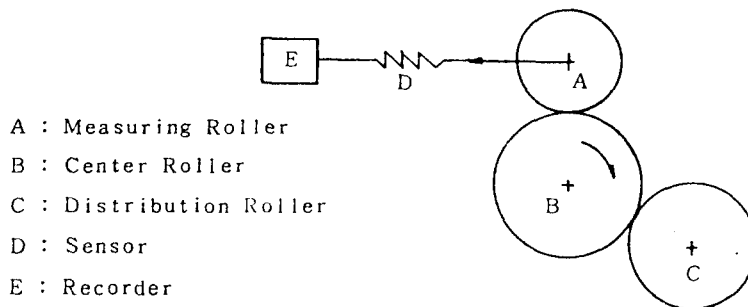


Fig.3 Schematic diagram of Tackoscope

Rheometer는 Rheometric Fluid Rheometer(Rheometric Inc. RFR 7800, USA)를 사용 하였으며, cone의 직경은 25mm, cone의 angle은 0.1 rad, Strain

은 50%, 진동범위는 0.1'500rad/sec, 측정mode는 dynamic이며, 측정온도는 25°C로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 Tackoscope에 의한 측정값

Tackoscope에서 측정된 값들의 단위는 없으나 택크값 100은 택크메타의 751b에 해당된다. BaSO₄, CaCO₃, SiO₂를 첨가한 monomodal 시료들의 측정결과는 Fig.4~Fig.6과 같다. 전반적으로 회전속도를 증가시킬 수록 택크값은 증가하는 경향을 보인다. 다만 무기입자들의 농도가 높아질수록 증가되는 폭이 줄고 BaSO₄의 경우 40%, CaCO₃의 경우는 30% 정도가 되면 본 실험상의 범위를 벗어나게 된다. 즉, 흡유량에 따라 분산이 균일하지 못하므로 로울러상에서 전이가 불량하여, 고속일수록 택크가 감소한다. bimodal 시료들의 측정결과도 역시 회전속도에 따라 택크값이 곡선적인 증가를보였다. Fig. 7는 무기입자의 trimodal 시료들을 측정한 결과이다. 이러한 결과들은 약간의 예외를 제외하고, 일반적으로 무기안료의 농도가 높아질 수록 택크값은 감소하는 경향을 보인다. 그 이유는 안료들이 공동을 형성할 수 있는 기회를 많이 주기 때문이라고 볼 수도 있고, 안료들이 표면자유에너지를 줄이는 역할을 한다고 볼 수도 있다. 물론 근본적으로는 두가지 고려가 일치한다. 그러나 본 실험결과에서 예외적인 현상들은 극한상황을 보기 위하여 과량의 안료를 첨가했기 때문이며, tackoscope는 별도의 연육장치가 부족하므로, 균일한 잉크피막을 로울러에 형성시키지 못하는 때문으로 생각된다.

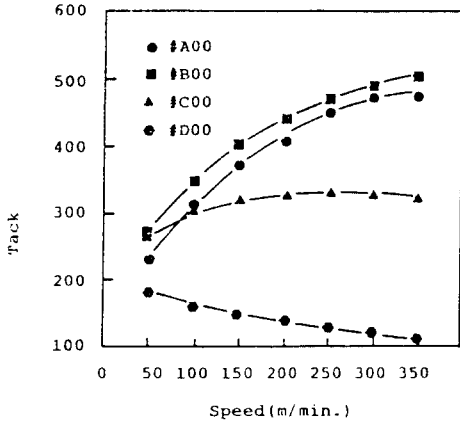


Fig.4 Tack values of BaSO₄ suspensions on different roller speed.

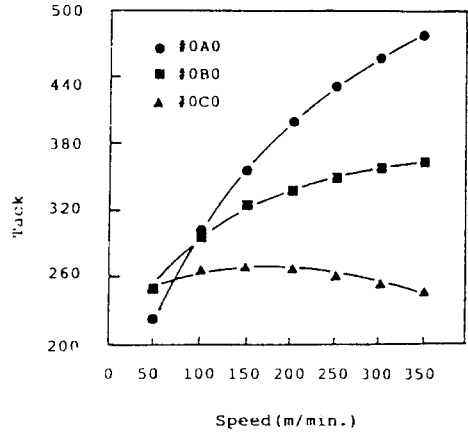


Fig.5 Tack values of CaCO₃ suspensions on different roller speed.

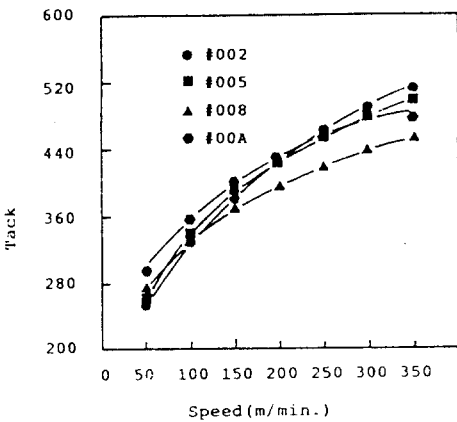


Fig.7 Tack values of trimodal suspensions on different roller speed.

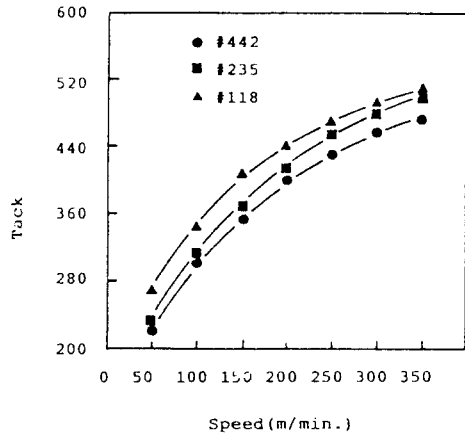


Fig.6 Tack values of SiO₂ suspensions on different roller speed.

4-2. Rheometer에 의한 측정값

Fig.8~Fig.10는 monomodal 시료를 rheometer 에 의해 측정된 유동물성값들이다. 무기안료의 농도가 증가하면 일반적으로 점도값이 증가하는 것은 당

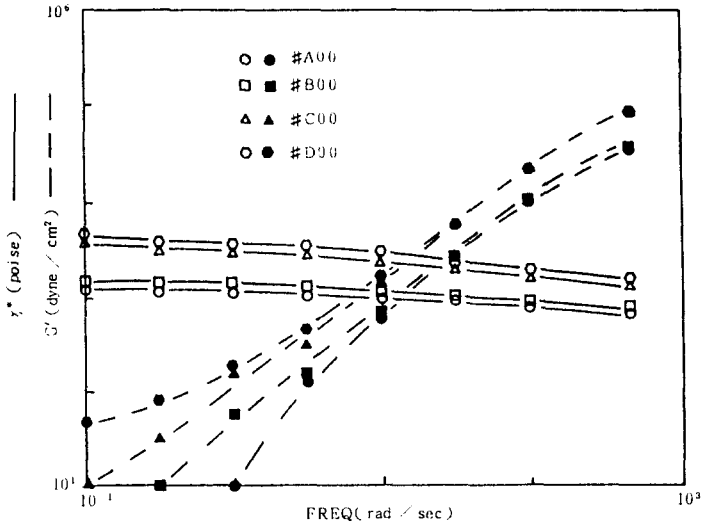


Fig.8 Rheological properties(η^* , G') vs. frequency for the suspensions of BaSO₄.

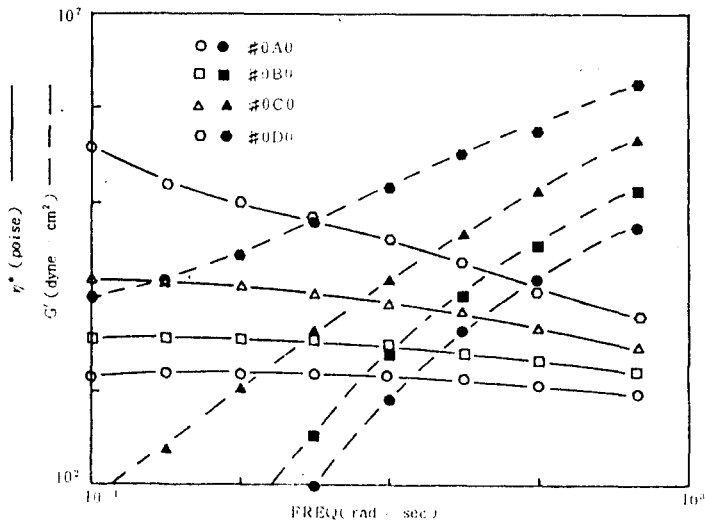


Fig.9 Rheological properties(η^* , G') vs. frequency for the suspensions of CaCO₃.

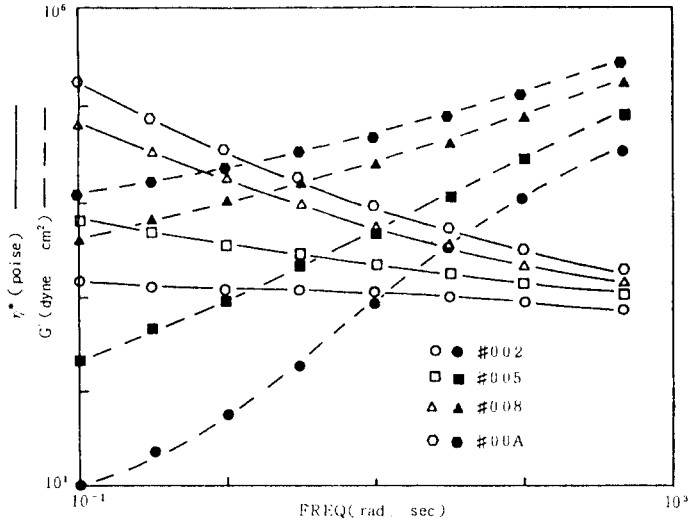


Fig.10 Rheological properties(η^* , G') vs. frequency for the suspensions of SiO_2 .

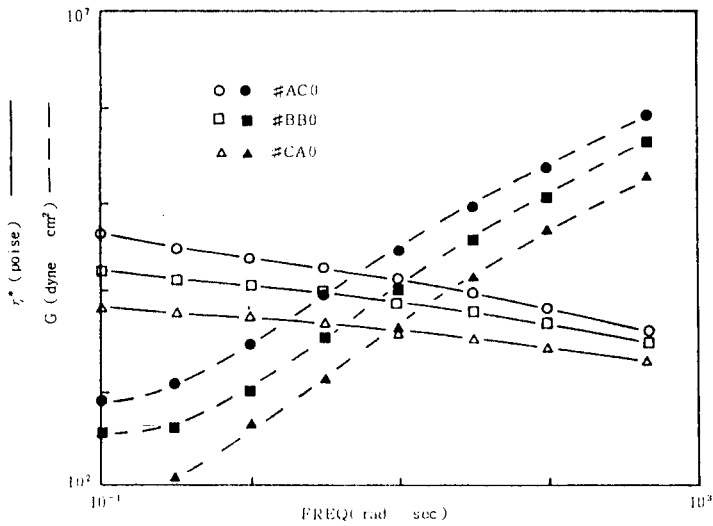


Fig.11 Rheological properties(η^* , G') vs. frequency for 10 vol% trimodal suspensions(BaSO_4 - CaCO_3)

연한 일이나, 그 증가하는 정도는 $BaSO_4$ 에 비해 흡유량이 좋은 $CaCO_3$ 나 SiO_2 등이 월등히 증가하는 정도가 높았다. 또한 탄성에 의한 특성도 많은 차이를 보였는데, SiO_2 의 경우 5 vol.% 이하에서는 Newtonian 거동에 가깝던 것이, 그 이상에서는 뚜렷한 pseudoplastic 특성을 보였다. Fig.11은 trimodal 시료의 유동물성값이다. 역시 $CaCO_3$ 의 함량이 높을수록 점탄성의 차이가 많이 나며, pseudoplastic 특성을 보였다. 따라서 인쇄잉크의 점탄성은 안료의 영향을 많이 받고 있으며, 그 정도는 안료의 흡유량이 큰 물질에 의존도가 큰 것을 알 수 있다.

4-3 텍크값과 유동물성값의 비교

앞서 유동물성값의 경향을 보았으며, 실제로 텍크값을 유변학적으로 해석하기 위하여 tackoscope 에서 100m/min의 속도에 해당하는 전단속도 50rad/sec로 rheometer에 의한 유변학적 물성값을 측정하였다. 그 결과는 Table 4 와 같다. Table 4 에서 ΔG , ΔG , $\Delta \eta^*$ 는 0.1 rad/sec 와 50 rad/sec 에서 유변학적 물성의 대수값 차에 해당된다. 이러한 물성값과 비교값인 텍크값과 비교하면 이론값과 실험값의 상관관계를 알 수 있으며, 그 결과가 Fig.12-15 이다. 일반적으로 일정한 변형을 주었을때 나타나는 ΔG 와 ΔG 값은 텍크값에 반비례하는 경향을 보였다. 그러나 실제로는 점성이나 탄성치가 반비례하는 의미가 아니고, 현탁액의 텍크값이 크다는 것은 텍크에너지, 또는 표면자유에너지가 큰 상태¹⁹⁾로 되어, 점성의 변화나 탄성의 변화값이 크게 변화될 수 있다는 의미가 된다.

보다 중요한 문제는 앞에서 언급한 대로 실제 텍크에너지에 직접적인 영향을 주는 loss tangent 값이다. tackoscope 의 값은 점성과 탄성의 비율을 구분하여 측정할 수 없지만 rheometer 는 이것이 가능할 뿐만 아니라 그 값도

Table4. Tack and Rheological Properties of Suspensions.

Code	Tack	$\Delta\eta^*$	ΔG	ΔG	Yield Stress (dyne/cm)	$\tan\delta$	α
A00	310	0.165	.	2.501	154.14	9.605	0.0975
B00	348	0.171	2.715	2.524	247.28	10.680	0.0596
C00	304	0.319	3.077	2.345	823.10	9.769	0.5728
0A0	302	0.064	.	2.600	500.94	8.483	0.0228
0B0	297	0.179	3.413	2.484	998.46	6.662	0.0327
0C0	265	0.409	2.870	2.245	7422.15	3.992	0.2518
002	330	0.200	.	2.464	150.54	8.159	0.1030
005	338	0.605	1.819	2.084	1153.26	4.597	0.8770
008	330	1.360	1.114	1.367	10809.97	2.410	2.4660
00A	355	1.619	0.874	1.128	25925.19	2.005	3.4914
622	331	0.349	2.443	2.315	542.26	6.697	0.6081
442	315	0.318	2.758	2.345	437.33	6.551	0.4732
262	320	0.325	2.340	2.342	392.87	6.832	0.5470
082	311	0.245	3.283	2.417	372.17	6.832	0.1910
802	342	0.242	1.907	2.468	303.76	7.406	0.2884
145	356	0.834	1.579	1.868	2245.85	3.851	1.4289
235	347	0.866	1.546	1.838	2603.83	3.756	1.4588
415	353	0.702	1.775	1.984	1716.44	4.055	1.0641
505	358	0.690	1.742	2.002	1485.93	4.154	1.0116
055	341	0.815	1.610	1.884	2167.60	3.833	1.3868
118	355	1.181	1.236	1.563	6838.98	2.690	2.0749
208	367	1.023	1.450	1.688	4891.83	2.798	1.5311
028	370	1.129	1.314	1.596	6340.91	2.757	1.7579
med.	290	0.070		2.591	55.13	10.210	0.0303

인쇄잉크용 알킷트바니쉬를 이용한 태크값의 유변학적 특성 연구

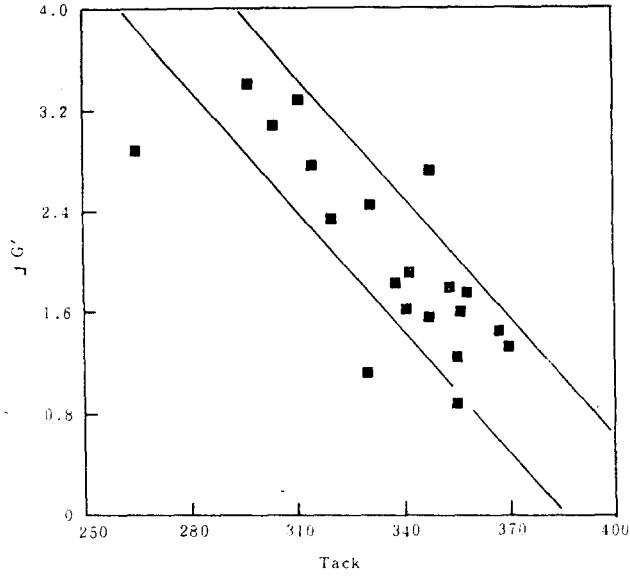


Fig.12 Scatterplot of $\Delta G'$ vs. Tack of suspension.

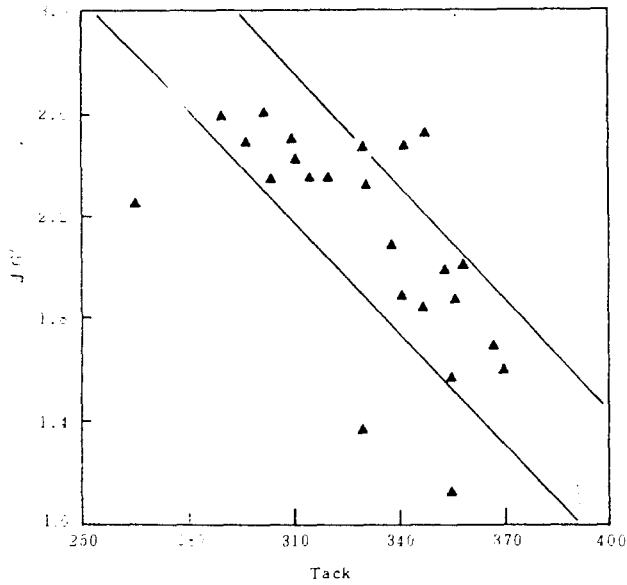


Fig.13 Scatterplot of $\Delta G''$ vs. Tack for suspensions.

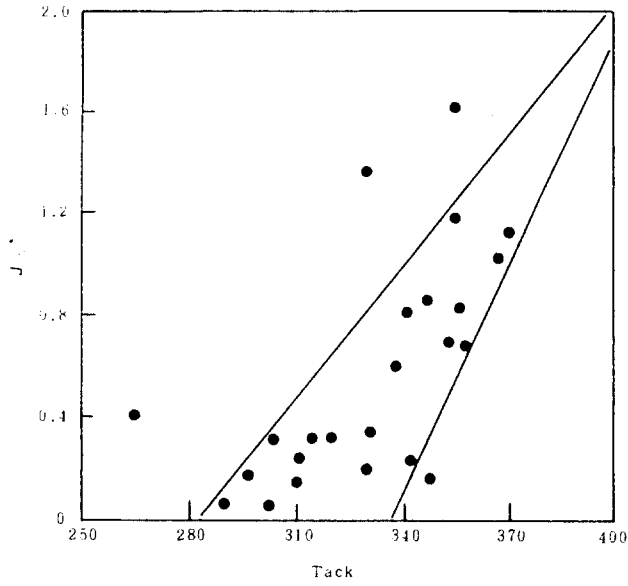


Fig.14 Scatterplot of $\Delta\eta^*$ vs. Tack for suspensions.

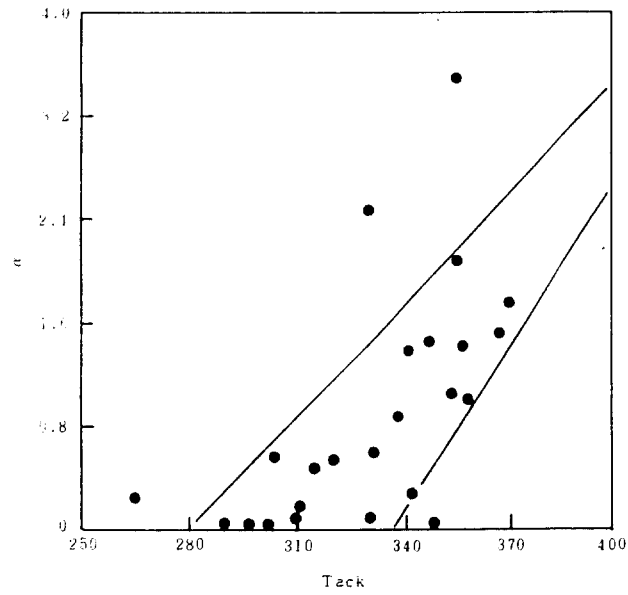


Fig.15 Scatterplot of α vs. Tack for suspensions.

정량적인 단위를 사용할 수 있다. 따라서 본 연구에 사용된 alkyd vanish이외에도 모든 인쇄잉크에 적용하여 인쇄기상 조건에서 점성과 탄성의 영향을 정량적으로 체크할 수 있다고 본다.

Tackoscope값은 로울러 사이에서 잉크의 분열에 기인하는 에너지라는 측면에서 엄밀히 계산하면 rheometer의 점탄성값과 차이가 있을 수 있다. 즉, tackoscope는 표면자유에너지 인데 반하여 rheometer는 단순 변형에너지이기 때문이다. 따라서 rheometer의 측정부분을 cone and plate 대신에 two rollers를 사용하고, 그 사이에 시료를 걸어서 측정된 값으로 비교하면 훨씬 오차는 줄어드리라고 본다. Fig.16은 이러한 목적의 geometry를 설계, 제시한 것이다.

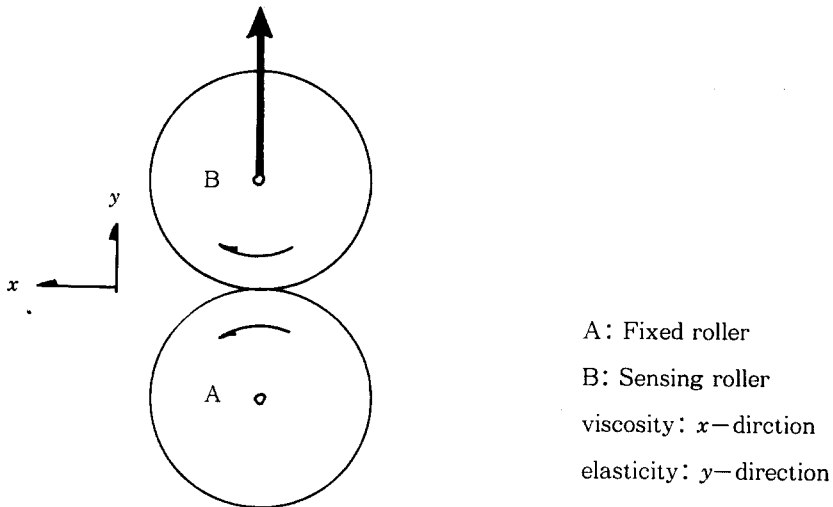


Fig.16 Design of geometry in rheometer for checking the tack.

택크에너지를 점탄성적으로 해석하면 회전속도가 낮을수록 점성적으로 거동을 하고 속도가 빠를수록 탄성적으로 거동한다¹⁰⁾는 것은 주지의 사실이며 본 실험결과도 그와 일치한다. loss tangent 의 변화는 잉크가 stress 를 받고 “얼마나 에너지의 저장능력이 없는가?”를 나타내는 척도이므로, Fig.17과 같이 택크값이 커질수록 loss tangent값은 작아지는 반비례 관계를 갖게된다. 그리고 회전속도를 높여서 택크를 측정할 값이 높으면 역시 모든 로울러의 틈새에 있는 잉크들이 탄성체와 같은 거동을 하며 loss tangent이 결과들을 컴퓨터에 의해 회귀분석하면 기울기는 다음 Table 5 와 같다.

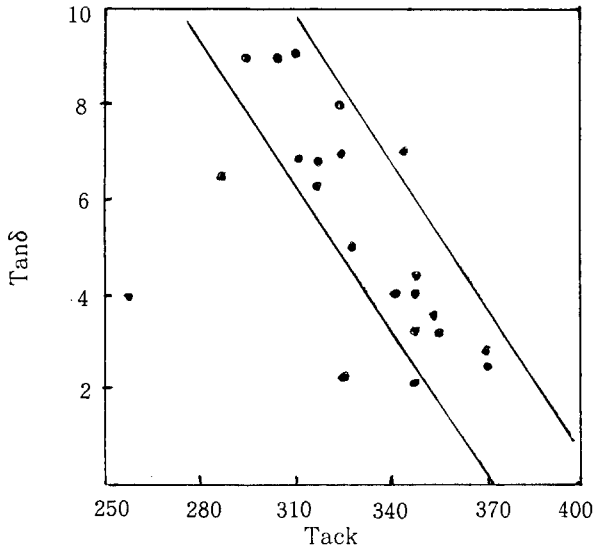


Fig.17 Scatterplot of loss tangent vs. tack for suspensions.

Table5 The slops of tack value vs. rheological properties by regression.

	G	G	η^*	α	$\tan\delta$	yield value
slop	-0.8	-0.6	0.6	0.6	-0.5	0.2

일반적인 경향은 전단속도의 변화에 따른 점성 및 탄성의 차이와 밀접한 반비례 관계가 있으며 점도차와 α 값에는 비례관계가 있다. 그리고 항복기는 기울기 0.2의 비례관계가 있음을 발견하였다. loss tangent의 값은 tack값과

반비례관계가 있으므로 loss tangent값이 최대가 되면 tack값은 최소가 될 것이라고 예측할 수 있다.

결과적으로 이와같은 실험결과들은 복합적인 물성을 택크값으로 대표하던 종래의 수치를 점성과 탄성으로 구분하고, 그 당시의 영향을 정량적으로 취급할 수 있다는 점과 인쇄공정을 과학적으로 취급할 수 있다는 점에 매우 중요한 사항이라고 본다.

4. 결 론

실험비교값인 택크값을 유변학적으로 해석하고, 상관관계를 보기 위하여 알킷트바니쉬에 무기안료를 혼합한 현탁액을 사용하여 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 택크값은 각 무기안료의 함유량에 비례하여 점성에 영향을 받는다.
2. ΔG 와 ΔG 는 택크값에 반비례 관계가 있다.
3. rheometer를 이용하여 점탄성값을 측정하면 택크값을 정량적으로 측정할 수있으며, loss tangent 값에 의해 Tack 값을 예측할 수도 있다.

이상과 같은 결론에 의해 rheometer의 geometry가 다른점을 제외하고, 택크값 대신 rheometer에 의한 측정값을 인쇄공정에 이용하는 것이 과학적으로 바람직하다고 사료된다.

References

1. M. Mooney, J. colloid., 6, 162-170(1951).
2. K. H. Sweeny and R. D. Geckler, J. Applied Physics, vol.25, No.9, 1135-1144(1954).
3. David G. Thomas, J. colloid sci., 20, 267-277(1965).
4. Ir. R. Rutgers, Rheol. Acta., Band2, Heht3, 202-210(1962).
5. J. S. Chong, E. B. Christiansen and A. D. Bear, J. Applied Polymer sci., vol.15, 2007-2021(1971).
6. 윤종태, 인쇄현상론, 부산공업대학출판부(1990).
7. H. Green, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 632(1941).
8. R. Reed, Am. Ink Maker, 16(2) (1938).
9. W. H. Banks and C. C. Mill, J. Colloid Science 8137(1953).
10. A. C. Zettlemyer, Am. Ink Maker, 33(7)39(1955).
11. W. Mason, J. Colloid Sci., 3, 147(1948).
12. Ieyasu Ichikawa, Science in Paper, Ink and Printing, Bureau of Printing in Japan.
13. C. C. Mill, J. Oil Col. Chem. Assoc., No.50, 396-406(1967).
14. A. F. Douglas and A. J. B. Spaul, The British Ink Maker, November, 15-18(1969).
15. Jan Mewis and Frans Dobbels, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 515-519(1891).
16. P. Oittinen and U. Lindqvist, Paperi ja puu, No6-7, 432-437(1981).
17. A. Voet and C. Geffken, Ind. Eng. Chem., 43, 1614(1951).
18. L. Sjodahl, Am. Ink Maker, 31-33, Mar(1951).
19. N. Casson, J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 480-489(1981).