

인장법에 의한 고점도 잉크의 표면장력 측정법

하영백, *윤종태, *구철회

부경대학교 대학원 인쇄공학과, *부경대학교 공과대학 화상정보공학부

The Elongation Method for the Measuring Surface Tension of High Viscosity Printing Ink

*Young-Baeck Ha, *Jong-Tae Youn, *Chul-Whoi Koo*

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

*Division of Image & Information, Collage of Engineering, Pukyong National University

Abstract

We have reviewed the method for surface tension of printing inks. Most of the methods fit for the low viscosity inks and solvents for inks. However, the inks for the offset lithography and intaglio should have high viscosity and high tack. The elongation of the ink filaments has more effect on the measuring surface tension than the energy of the surface molecules. In this paper, we propose the elongation method to estimate the surface tension of high viscosity printing inks. Even though we could measure the surface tension for low viscosity inks such as gravure and screen, elongation method could more useful to estimate the surface tension of lithography and intaglio inks than any other methods.

1. 서 론

인쇄분야에 고체와 액체간의 계면화학을 도입하여 이론적인 체계를 세워보려는 노력이 많은 연구자들에 의해 진행되어오고 있으나, 그 결과들은 주로 그라비아나 스크린 등 저점도 잉크에 적용이 되며, 평판과 오목판 잉크와 같은 고점도 잉크에 대한 현상과는

상당히 거리감을 느낄 수 있다. 인쇄분야에 응용되는 표면현상 중 중요한 인자는 고체와 액체간의 접촉력과 젖음성(Wetting) 등이 있으며 이들은 모두 표면장력의 함수들이다.

표면장력의 일반적인 개념은 “모든 액체의 정적인 표면은 똑같은 형태를 가지고 있으며, 그것은 액체의 본선(bulk 특성)에 무관하고 5~20Å 정도의 단분자막의 장력에 의하여 표면 형태를 최소로 하려는 힘을 가지고 있다”는 것에서부터 시작된다. 지금까지 발표된 표면장력 측정법은 (1)모세관 높이 이론, (2)매달린 액적의 형태 이론, (3)비누막의 부착력 이론, (4)매달린 액적의 무게 이론, (5)기포의 압력 이론, (6)고체와 액적간의 접촉각 이론 그리고 (7)기타 표면의 전기적 특성 이론 등이 있다.” 따라서 어떠한 이론을 선택할 것인가는 신중히 검토해야 한다. 우리가 가장 널리 사용하는 Du Notty 표면 장력계²⁾의 예를 들면 다음과 같은 최소 일곱 가지의 가정에 의한 것이다. 첫째, ring의 wire가 액체의 단 분자면(5~20Å)에 놓여진다고 생각하고, 둘째, ring의 plane이 수평이라고 가정하며, 셋째, 액체를 담은 용기가 충분히 넓다고 가정하고. 넷째, 측정도중 액체의 물결이 없으며, 다섯째, ring은 상향운동 이외에 운동을 하지 않고, 여섯째, 액체의 증발 및 온도변화가 없으며, 일곱째, ring은 정확한 원이며 wire 역시 정확한 원통이어야 한다. 그러나 이와 같은 가정은 다른 이론에 비하여 상당히 조정하기 쉬운 편이다.

따라서 본 논문은 지금까지 발표된 표면장력 및 계면장력의 측정법들을 간단하게 설명한 후에, 고점도 물질의 표면장력을 간단히 측정할 수 있는 방법을 기술하고, 잉크 및 인쇄판에 적용성을 검토 하고자 한다. 단, 지면관계상 표면장력이 인쇄에 어떠한 효과를 가져오게 되는지는 각각의 인쇄방식에 따라 선택해야 하므로, 차후의 인쇄분야에 중요한 연구과제가 될 것이다.

2. 이 론

2-1. 모세관 높이 측정법

이것은 가장 간단한 방법으로 Fig.1.과 같이 액체가 유리벽에 젖어있고, 액체와 유리벽 사이에 접촉각을 무시한다면, 평형 상태에서 25Å 두께의 수직 이중막이 생기게 된다. 여기서 CD아래에 있는 T의 액체는 $W = \pi r^2 h_0 \rho g$ 가 되고, CD위의 액체를 W' 라면 위로 끌어 올라가는 힘은, $f_{up} = 2\pi r \cdot \gamma$, $f_{down} = \pi r^2 h_0 \rho g + W'$, 평형에서는 $f_{up} = f_{down}$ 이므로,

$$2\pi r \cdot \gamma = \pi r^2 h_0 \rho g + W'$$

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} h_0 g \rho + \frac{W'}{2\pi r} \quad (1)$$

여기서 $W' = mg$ 이고 m의 무게를 알 수 없으므로 모세관의 직경을 최소로 하여 무시하

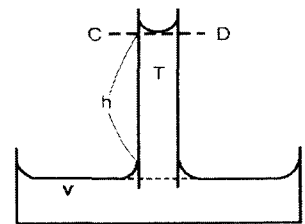


Fig. 1. A Capillary action.

는 수밖에 없다 즉,

$$\gamma = \frac{1}{2} h_0 g \rho + \frac{w'}{2\pi r}$$

여기서 기체의 밀도를 ρ_0 라면, 일반적인 표면장력은 다음과 같다.

$$\gamma = \frac{1}{2} hg(\rho - \rho_0) \quad (2)$$

이 방법은 1919년 Harkins, Brown 등의 연구자들³⁾에 의해 개발된 이래 1930년대까지 주요한 측정법 이었다.

2-2. 액적 무게 측정법

만의 유리관의 끝에 걸린 액적이 원통형이고, 끝의 직경과 같은 직경을 가진다면 최대 액적의 무게는 똑같은 직경의 모세관에서 끌어올린 액체의 무게와 같다는 이론에 입각한 것이다.

원주에 작용하는 표면장력의 힘은 $2\pi r \cdot \gamma$ 이므로,

$$W = mg = 2\pi r \cdot \gamma \quad (3)$$

유리관의 직경이 작을수록 매달린 액적과 떨어지는 것의 무게가 같아지게 되고, 이상적인 것은 유리관의 직경이 0일 때이다.

따라서 r/a 또는 $r/V^{1/3}$ 이 0일 때 액적의 무게에서 나온 오차를 실험치와 외삽한 것이 보정치가 된다.

$$\therefore W = 2\pi r \cdot \gamma \times f\left(\frac{r}{a}\right) \quad (4)$$

$W = mg$ 이므로 표면장력은 다음과 같다.

$$\gamma = \frac{mg}{r} \times F \quad \left(\text{단, } F = \frac{1}{2\pi \times f(r/V^{1/3})} \right) \quad (5)$$

2-3. 액적 무게-부피 측정법

이 방법은 (2)법과 동일하나 mg 대신 $V\rho g$ 를 사용한 것이다.

따라서 다음과 같다.

$$\gamma = V(\rho_1 + \rho_2)g / 2\pi r \times f(r/V^{1/3}) \quad (6)$$

2-4. Ring method

액체표면에 백금 ring을 담근 후에 떨어지는 힘을 측정하는 가장 보편적으로 사용되는 Du Noüy 표면 장력계의 원리이다.²⁾

여기서는 표면과 ring의 형태함수가 잡아당기는 P를 결정한다. 형태함수는 (ring의 반

경)/액체의 부피, ring의 반경/그것이 만들어진 wire의 반경, (압력에 의한 높이)³/ring을 지지하는 액체부피와 같은 세 개의 무차원군에 의한다. 즉,

$$S = f\left(\frac{R^3}{v}, \frac{R}{r}, \frac{h^3}{v}\right) \quad (7)$$

그러므로 표면장력은,

$$\gamma = \left(\frac{Mg}{4\pi R}\right) \times f\left(\frac{R^3}{v}, \frac{R}{r}, \frac{h^3}{v}\right) \quad (8)$$

이고, 무차원군의 마지막 항은 생략되는 경우가 많다.

2-5. 기포 압력 측정법

액체의 표면장력은 기포의 최대 압력에 의하여 결정 될 수 있다는 이론 하에 발표된 것이다.

이 방법의 수식적 전개는 생략하고, 측정법 만을 소개하면 무차원군 a^2/h 를 X로 놓고 1을 tip의 깊이라고 놓으면 $a^2 = h_0X$ (단, $h_0 = a^3/X$)이므로, X=r로 놓고,

$$\frac{r}{X} = \frac{r}{b} + \frac{rz}{ab} \sqrt{\frac{\beta}{2}} \quad (9)$$

의 식에 의하여 a^2 을 계산한 후 Table로부터 X/r를 구한다. 그러면 $a^2 = h_0X$ 에서 새로운 a^2 이 얻어지고 다시 반복하여 표면장력을 구한다.

2-6. pendant drop 측정법

이것은 1938년 Andreas, Hauser가⁴⁾ 구상한 것으로 주사기 끝에 매달린 액적의 형태를 확대하여 관찰함으로써 표면장력을 추산하는 방법으로 형태함수 S를 Fig. 2.에서 보는 바와 같이 ds/de로 결정하여 표면장력을 추산하는 방법이다. 즉,

$$\gamma = g(e_1 - e_2)de^2 F \quad \text{단, } F = f(s) \quad (10)$$

이것은 대체로 ± 0.1% 이하의 오차를 나타내며, 형태함수에 대한 수치를 표로 나와있다.

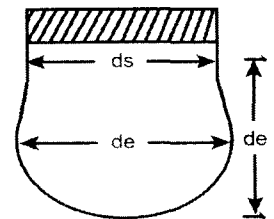


Fig. 2. Pendant drop method.

2-7. 점착 고착법

고체 평면 위에서 액적의 형태를 관찰함으로써 표면장력을 계산하는 방법으로 표면장력이 액적의 높이에 비례하므로 높이의 측정에 있어 주의를 요한다.

이 이론은 기포의 압력이론과 같다.

여기서 고체와 액체가 만나는 부분은 곡면을 이루는 경우가 있는데 액적이 충분히 크면 그 영향이 무시되는 것으로 생각하였다. 이 방법은 1988년 porter⁵⁾에 의해 수정되었다.

이상과 같은 표면장력 측정법이 현재 소개되어 있으나, 각종 인쇄잉크에 적용하기는 대단히 많은 오차를 발생시킨다. 잉크의 점도가 높아지면 액적을 형성하지 않을 뿐만 아니라, ring method에서 가정하였던 바와 같은 형태함수에 지배되지도 않는다.

따라서 본 실험에서는 많은 연구자들에 의해 1990년대에서 현재까지 활발하게 진행되어 온 Non-Newtonian Flow에 대한 표면 장력, 점도 및 시간의 함수 관계를 Extensional Rheometry를 적용시켜 앞서 소개되어 있는 표면 장력을 구하는 방법에 의해 얻을 수 없었던 고점도의 인쇄 잉크에 적용시키고자 한다.^{6), 7), 8), 9)}

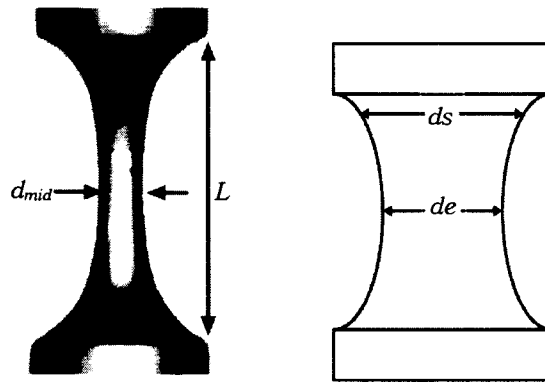


Fig. 3. Captured high speed camera picture of the PDMS in Micro Extensional Rheometer (125 F/sec, 1X, 0.01 sec)

Fig. 3.에서 보는 것과 같이 인장력에 의한 방법을 사용하여 시간의 변화에 따라 접촉되어 있는 물질의 변화 상태에 영향을 줄 수 있는 표면 장력과 점도 및 줄어든 직경의 함수관계에 대한 일반적인 이론 식은 다음과 같다.

General equation with Capillary velocity (σ / μ) ; Force balance

$$r = (1/6) \times (\sigma / \mu) \times (t_c - t) \quad (11)$$

With McKinley's Dimensionless Variable X ;

$$r = \{(2X - 1)/6\} \times (\sigma / \mu) \times (t_c - t) \quad (12)$$

위 수식에 의하여 고속 카메라로 촬영하여 분석되어진 직경과의 관계에 의하여 새로운 방식에 의한 고점도 인쇄 잉크의 표면장력을 측정 할 수 있다.

Table 1. Variable constants in a numerical formula

Author	Re	X	(2X-1)/6	Notes
Local force balance	0	1	0.1666	Axially uniform
Renardy (1995)	0	-	-	Three types
Papageorgiou (1995)	0	0.7127	0.0709	Viscous fluid
Eggers (1997)	> 0	0.5912	0.0304	Universal
Brenner (1996)	> 0	0.5912	0.0304	
		0.5324	0.0108	Solution

3. 실험

3-1. 실험 재료

본 실험에서는 저점도에서 고점도까지 점도가 다른 Polydimethylsiloxane(이하: PDMS, 실리콘 오일)[®]과 실제 Cyan 잉크를 사용하였다. 액체의 시료를 놓을 수 있도록 직경이 2.2 mm인 평평한 종이 막대를 이용하였고, 인장력을 부여하기 위하여 인스트론 모델 5570을 사용하였다. 또한, 시간이 지남에 따라 변화하는 모습을 분석하기 위하여 고속 카메라를 사용하여 촬영하였다.

Table 2. Surface tension measurement of PDMS with ring method

Sample	Surface tension	Temperature
0.1 Pa · s PDMS	20.27 ± 0.1	22 °C
0.2 Pa · s PDMS	20.21 ± 0.1	22 °C
0.35 Pa · s PDMS	20.30 ± 0.1	22 °C
0.5 Pa · s PDMS	20.35 ± 0.1	22 °C
12.5 Pa · s PDMS	20.94 ± 0.1	22 °C
100 Pa · s PDMS	Impossible	22 °C

Table 2.은 Ring method에 의한 표면 장력 값을 표시하고 있으며, 실제 고점도 잉크와 같은 물질은 Ring method에 의한 방법으로 측정하는 것이 불가능하다는 것을 보여주고 있다.

3-2. 실험 방법

본 논문의 실험 방법은 우선 점도가 다른 PDMS를 두개의 종이 막대 사이에 묻혀 두고 인스트론에 의하여 인장력을 부여하여 시간이 지남에 따라 점점 줄어드는 시료의 직경을 고속 카메라를 이용하여 촬영하고 분석하여 고점도 잉크의 표면 장력을 측정하는 방법을 사용하였다.

Fig. 4.는 시간의 흐름에 따라 직경이 줄어 들어가는 모습을 보여 주는 그림이다. 이렇게 줄어 들어가는 정지 화상에서 Fig. 3.에서 보듯이 직경과 두 종이 막대 사이의 거리를 측정 할 수 있으며 측정되어진 값을 수식에 대입하여 원하는 표면 장력을 구할 수 있다.

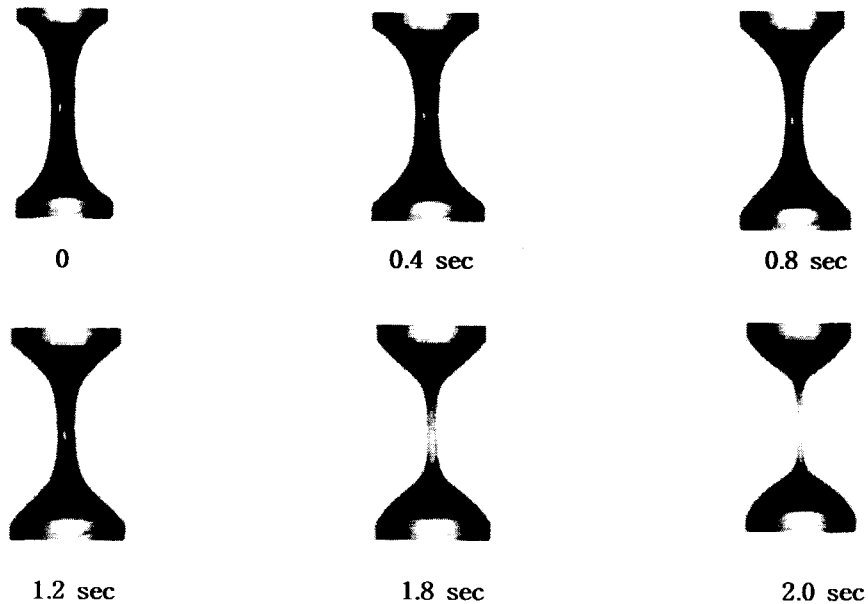


Fig. 4. The captured picture for the filament thinning of the pick test oil, which shear viscosity was $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $A_0 = L_0/R_0 = 0.76$ and $A = L/R = 3.76$.

4. 결과 및 고찰

시간이 지남에 따라 줄어드는 직경과 측정 시료가 가지고 있는 점도 및 표면 장력과 의 관계에 대하여 Table 1.에서 표시하고 있는 기본적인 수식에서 본 실험에 적용해야

할 상수의 값을 찾기 위해, 표면 장력이 20.9 dyne/cm, 그리고 12 Pa·s의 점도를 가진 PDMS를 실험 방법에 의거하여 실제 고속 카메라로 촬영 분석한 결과와 각각의 다른 상수 값을 가지는 이론 식에 같은 표면장력과 점도 값을 사용하여 시간의 변화에 따른 직경의 변화를 그래프로 표현하여 비교 분석한 결과를 Fig. 5.에 나타내고 있다.

Fig. 5.에서 보는 것과 같이 실제 실리콘 오일을 측정된 결과가 나타내는 그래프와 다른 상수에 비하여 McKinley¹⁰⁾의 수식에 적용시켰을 때 Papageorgiou¹¹⁾의 상수 0.0709에 가장 근접하게 나타나는 경향을 알 수 있었다.

또한, 10 Pa·s의 점도의 Polyisobutylene(PBI)에 대하여 같은 실험을 적용시켰을 때 상수의 값이 어느 정도인지를 알아보는 실험에서도 Fig. 6.과 같이 처음과 같은 상수 값에서 가장 근접하는 모양을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 7.에서는 Fig. 5.에서 측정된 값의 검증을 위하여 다른 변수 즉, 점도와 표면 장력 값을 고정시킨 상태에서 상수 값에만 변화를 주어 그 결과를 고찰해 본 결과 0.0709에서 측정된 시료와 근접하는 처음의 결과와 같은 결과를 보여주고 있다. 따라서, 본 연구에서 적용할 상수의 값을 0.0709으로 정하게 되었다.

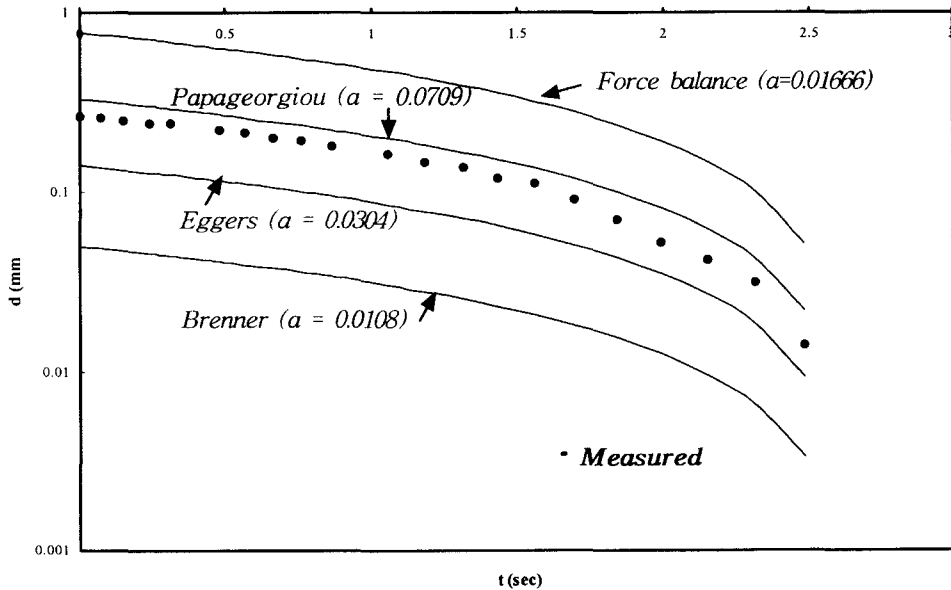


Fig. 5. The comparison of models with the result of the PDMS (Silicon oil), which has 12 Pa·s of viscosity. When the surface tension was 20.9 dyne/cm. The aspect ratio $Ao = Lo/Ro$ was 0.76. $A = L/R = 3.8$, $\sigma = 21$ dyne/cm (Ring method).

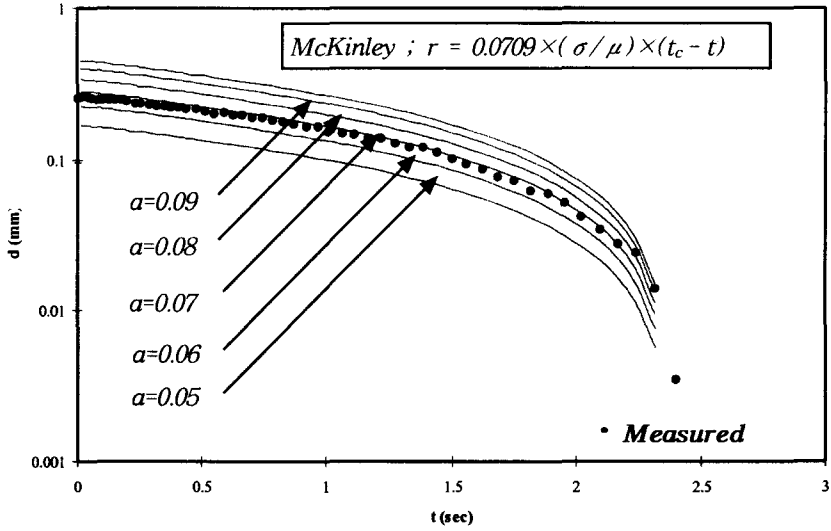


Fig. 6. The filament thinning of the PIB, Pick test oil, which has $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ of viscosity. The aspect ration was $Ao = Lo/Ro = 0.76$, $A = L/R = 3.76$ and initial speed was 0.2 sec^{-1} .

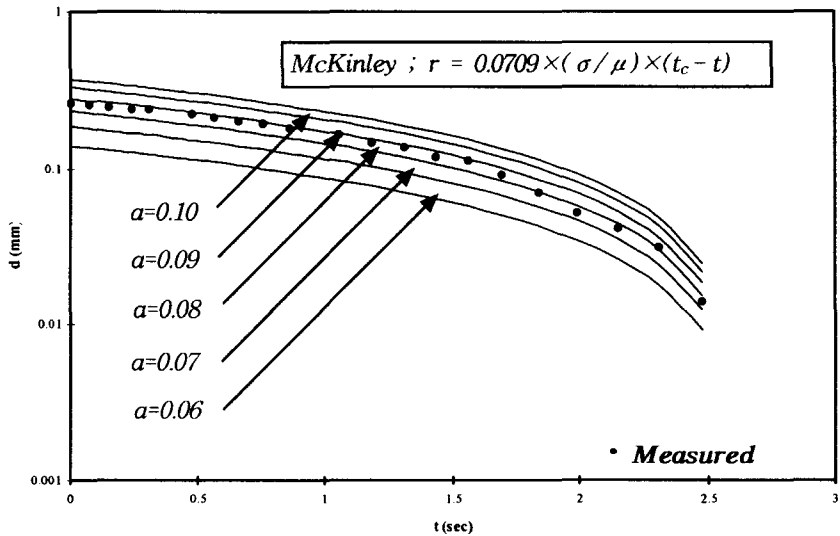


Fig. 7. The filament thinning of the PDMS (Silicon oil), which has $12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ of the viscosity. The aspect ratio was $Ao = Lo/Ro = 0.76$ and $A = L/R = 3.8$.

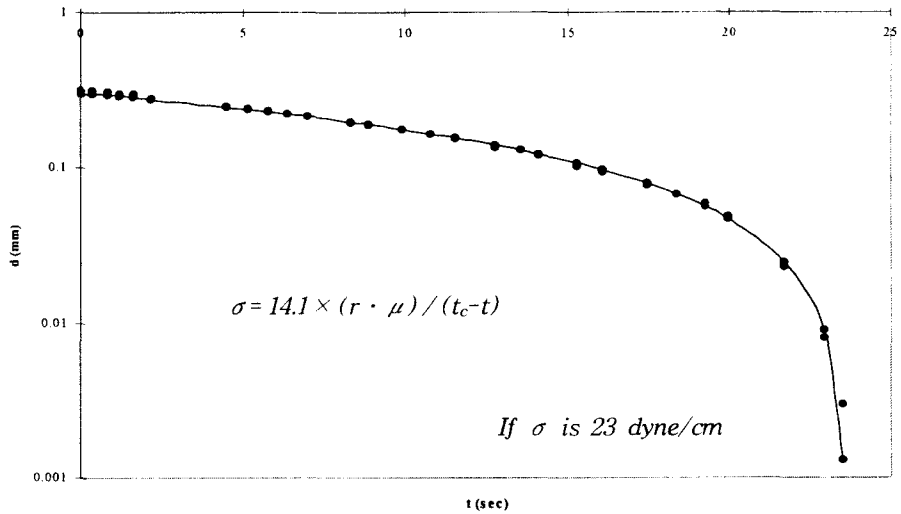


Fig. 8. The filament thinning of the PIB which has 125 Pa · s of shear viscosity and the aspect ratio A_0 was $L_0/R_0 = 0.76$. $A = L/R = 3.76$ and initial speed was 0.2 sec^{-1} .

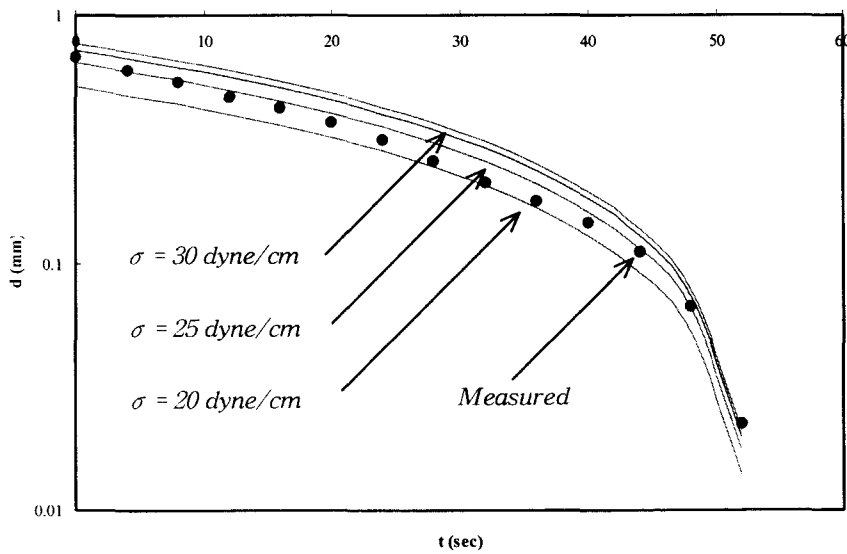


Fig. 9. The estimation of the surface tension of a cyan ink 147 Pa · s.

Fig. 8.에서 보는 것과 같이 125 Pa·s의 고점도 시료의 점점 줄어드는 직경 값과 점도의 관계를 시간의 함수에 비교해서 그래프를 그리면, 우리가 원하는 시료의 표면 장력 값을 알아 낼 수가 있다. 이러한 방법을 통하여 고점도 인쇄 잉크의 표면 장력 값을 쉽게 구하는 것이 가능하다.

Fig. 9.은 실제 147 Pa·s의 점도를 가진 Cyan Ink를 실험 방법에 의거하여 측정한 결과를 보여 주고 있다. 시간이 경과함에 따라 점점 줄어드는 잉크의 직경을 고속 카메라로 측정하여 분석한 결과와 수식에 의하여 각기 다른 표면 장력 값을 부여하여 반지름의 결과를 그래프 그려 분석하면, 실제 잉크의 표면 장력 값은 $\sigma = 25 \text{ dyne/cm}$ 에 접근하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 9.에서 본 것과 같이 127 Pa·s의 점도를 가진 PIB인 경우 23 dyne/cm의 표면 장력 값으로 추정 할 수 있었고, 그 실험의 결과에 의해서 147 Pa·s의 점도를 가진 Cyan Ink에 적용 할 수 있는 표면 장력 값의 범위를 30 ~ 20 dyne/cm 사이로 좁힐 수 있었다. 실제 적용할 수 있는 범주 내에서 인쇄 잉크는 유동 특성이 시간에 따라 달라지며 또한 여러 가지 점도에 영향을 주는 변수들에 따라 다르게 표현 될 수도 있다. 따라서, Fig. 10.에서 보는 것과 같이 측정한 반지름의 직경이 정확한 수치 값에 의해 그려진 그래프 위에서 조금씩 벗어나고 있음을 알 수 있다.

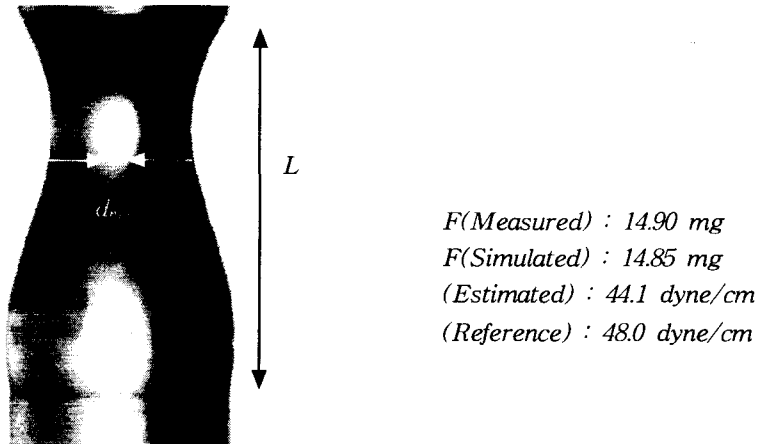


Fig. 10. Captured high speed camera picture of the EG in Micro Extensional Rheometer (125 F/sec, 1X, 0.01 sec).

Fig. 10.에서 보는 것과 같이 고점도의 Ethylene Glycol를 인장하는 힘에 의해서도 영향을 받을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구는 고점도의 잉크 표면 장력을 측정함에 있어 Extensional Rheology를 이용하여 쉽게 접근 할 수 있는 방법을 제시한 내용이다. 인장력에 의해 늘어난 시료의 직경이 줄어드는 과정을 이용하여 고점도의 인쇄 잉크 표면 장력을 측정하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 알려진 인장력에 의한 방법에 관한 수식에 있어서 본 연구에 가장 잘 부합되는 상수는 Papageorgiou의 상수 0.0709이었다. 또한, 실험에 의하여 Cyan Ink의 표면 장력 값은 25 dyne/cm 인 것을 알 수 있었다.

따라서, 지금까지 적용하지 못했던 고점도 잉크의 표면 장력 값을 간단한 실험과 화상 분석법을 통하여 해결함으로써 인쇄 방식에 따라 다소 차이는 있지만 잉크가 피인쇄체 면으로 전이되는 현상에 대한 연구에 상당히 유용하게 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, A Willy-Interscience publication, pp. 4-46 (1982).
- 2) P. Lecomte du Noüy, J. Gen. Physiol, Vol. 1. pp. 521 (1919).
- 3) W. D. Harkins and F. E. Brown, J. Am. Chem. Soc., 41, pp. 499 (1919).
- 4) J. M. Andreas, E. A. Hauser, J. Phys. Chem., 42, pp. 1001 (1938).
- 5) A. W. Poter, Phil. Mag., vol 15, pp. 153 (1988).
- 6) R. W. G. Shipman, Morton M. Denn and Roland Keunings. Mechanics of the "falling plate" extensional rheometer, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 40, pp. 281~288 (1991).
- 7) S. Berg, R. Kroger, H. J. Rath, Measurement of extensional Viscosity by stretching large liquid bridges in microgravity, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 55, pp. 307~319 (1994).
- 8) M. R. J. Verhoef, B. H. A. A. van den Brule, M. A. Hulsen, On the modelling of a PIB/PB Boger fluid in extensional flow, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 80, pp. 155~182 (1999).
- 9) J. Ferguson and N. E. Hudson, The Extensional properties of M1 obtained from the Carri-Med Elongational Viscometer, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 35, pp. 197~205 (1990).
- 10) S. L. Anna, G. H. McKinley, An interlaboratory comparison of measurements from filament-stretching rheometers using common test fluids, J. Rheol. 45(1), pp. 83112 (2001)
- 11) D. T. Papageorgiou, On the breakup of viscous liquid threads, J. Physics. Fluids7, pp. 1529~1544 (1995).