

평판인쇄에 있어서 계면현상에 관한 연구

(Study on the Interfaces Phenomenon in the Lithography)

金星彬*李相南*

Abstract

The main purpose of this study is to establish the corelatione between the ink receptivity and the surface chemical parameters in the presence of the dampening solution in the Lithographic Printing.

The surface chemical parametere are calculated from the components (dispersion part and polar part) of which the surface tension of various surfaces and inks are estimated from the contact angle.

The conclusions are;

- 1) the receptivity of ink depends on the value of polar part of surface tension, γ_s^P ; and ink, γ_i^P ; and decreases as the value of γ_s^P and γ_i^P increase,
- 2) the adherence of ink depends on the value of ink and dampening solution, γ_L^P ; and decreases as the value of dampening solution, γ_d^P decreases on the image area.

1. 서 론

평판인쇄는 동일 평면위에 화선부와 비화선부로 되어 있고 잉크부착은 판면의 계면화학적 성질에 크게 의존하고 있다.

화선부는 친유성으로 잉크와 친화력이 크고, 비화선부는 친수성으로 습수(dampening Solution)와 친화력이 크다.

이와같이 평면에서 계면화학적 성질이 대단히 중요함에도 불구하고 판면과 습수 및 잉크에 관한 계면화학적 연구는 거의 없다. 평판인쇄에서 잉크수용성에 관한 연구는 J.H.Bitter¹⁾는 off set ink와 물과의 계면장력(Interfacial tenrion)을 측정하였고 R.Laraignou²⁾는 잉크와 물과의 계면장력이 클수록 작업성이 좋다는 결과를 얻었고 Schläfer³⁾, Kacble⁴⁾, Kazuo⁵⁾들에 의해서 잉크가 판면과 습수사이를 확장하는 경우와 습수와 판면과 잉크사이를 확장하는 경우의 확장계수로서 화선부와 비화선부의 성질을 논했다.

본 연구는 평판인쇄의 기초적 연구로서 여러가지 고체 표면장력 성분을 확장 Fowkes⁶⁾식을 사용하여 분산력 성분과 극성성분을 구하고 그 표면 장력성분과 몇가지 잉크의 표면장력성분으로부터 계면화학적 parameter를 구하여 잉크의 수용성과의 상관관계와 습수—잉크—판면의 3상에 있어서의 이들의 영향을 검토하고자 한다.

2. 이 론

계면화학적 parameter를 결정하는데 액체와 고체사이의 접촉각 θ (Contact angle)과 액체의 표면장력 γ_L 의 측정이 가능하나 고체의 표면장력 γ_s 와 액체-고체의 계면장력 γ_{sL} 는 측정할 수 없다.

즉 young의 관계식

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos\theta \dots\dots\dots(1)$$

에서 γ_L 과 θ 는 측정할 수 있으나 γ_s 와 γ_{sL} 이 미지수이므로 2개를 결정할 수 없다.

한편 Zisman⁷⁾에 의한 임계표면장력 γ_L 로서 γ_s 를 대치하는 방법이 있으나 이 방법은 정확한 표면장력성분을 나타낼 수 없으므로 1.2. 사이의 계면장력을 Fowkes에 의한 식으로 나타내면

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \dots\dots\dots(2)$$

γ_{12} 는 물질 1과 2의 계면장력 γ^d 는 표면장력의 분산력성분 γ^p 는 표면장력의 극성성분이고, $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$ 로서 나타낸다. 그러므로 γ_1 γ_2 를 각각 고상의 표면장력 γ_s , 액체의 표면장력을 γ_L 이라고 하면

(1)과 (2)식에서

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d + \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p + \gamma_L^p} \dots\dots\dots(3)$$

(3)식을 $2\sqrt{\gamma_L^d}$ 로 나누면

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) / 2\sqrt{\gamma_L^d} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} (\sqrt{\gamma_L^p} / \sqrt{\gamma_L^d}) \dots\dots\dots(4)$$

(4)식을 이용하여 표면장력 성분이 다른 여러가지 액체를 사용하여 접촉각 θ 를 구하고 $\gamma_L(1 + \cos\theta) / 2\sqrt{\gamma_L^d}$ 를 종축, $\sqrt{\gamma_L^p} / \sqrt{\gamma_L^d}$ 를 횡축으로 하여 각각의 액체의 값을 plot하여 γ_s^d 와 γ_s^p 및 γ_s 를 구할 수 있다.

한편 상①과 상③과의 경계에서 상②가 확장할 때 확장에너지는 다음과 같이 표시한다.

$$S = \gamma_{13} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \dots\dots\dots(5)$$

(2)식을 (5)식에 대입하면

$$\begin{aligned} S/2 &= (\sqrt{\gamma_2^d} - \sqrt{\gamma_1^d})\sqrt{\gamma_3^d} + (\sqrt{\gamma_2^p} - \sqrt{\gamma_1^p})\sqrt{\gamma_3^p} \\ &\quad - \sqrt{\gamma_2^d}(\sqrt{\gamma_2^d} - \sqrt{\gamma_1^d}) - \sqrt{\gamma_2^p}(\sqrt{\gamma_2^p} - \sqrt{\gamma_1^p}) \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

으로 된다. $S > 0$ 이면 상 1과 상 3과의 경계면에 상 2가 확장되므로 범위는

$$\begin{aligned} 0 &\leq (\sqrt{\gamma_2^d} - \sqrt{\gamma_1^d})(\sqrt{\gamma_3^d} + (\sqrt{\gamma_2^p} - \sqrt{\gamma_1^p})\sqrt{\gamma_2^p} \\ &\quad - \sqrt{\gamma_2^d}(\sqrt{\gamma_2^d} - \sqrt{\gamma_1^d}) - \sqrt{\gamma_2^p}(\sqrt{\gamma_2^p} - \sqrt{\gamma_1^p})) \\ \sqrt{\gamma_2^d} &\geq -\frac{(\sqrt{\gamma_2^p} - \sqrt{\gamma_1^p})}{(\sqrt{\gamma_2^d} - \sqrt{\gamma_1^d})}\sqrt{\gamma_3^d} + \sqrt{\gamma_2^d} + \frac{(\sqrt{\gamma_2^p} - \sqrt{\gamma_1^p})}{(\sqrt{\gamma_2^d} - \sqrt{\gamma_1^d})}\sqrt{\gamma_2^p} \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

으로 된다.

$\sqrt{\gamma_3^p}$ 와 $\sqrt{\gamma_3^d}$ 의 관계를 plot 하면 $S \geq 0$ 의 영역을 판단할 수 있다.

3. 실험

3.1 고체표면

실험에 사용한 프라스틱 필름을 테프론, 포리에칠렌, 나이론 6-6으로 모두 시판용으로 중성 세제로 세척한 후 사용했다.

포리 비닐 신나메이트, 난백(Albumin)-중크롬산암모늄과 PVA-중크롬산 암모늄 감광액을 알미늄판에 도포한 후 노광하여 사용했다.

난백-중크롬산 암모늄 감광액은 난백 70g/l, 중크롬산 암모늄 3g/l 및 25g/l로서 처방했고, PVA, 중크롬산 암모늄 감광액은 PVA.70g/l, 중크롬산 3g/l 및 25g/l로서 처방했다.

PVA는 중합도 500의 것을 사용했다.

3.2 표면장력 성분측정

표면장력 성분을 알고 있는 몇가지 액체를 사용하여 고체면과 이루는 접촉각을 Canon A-1에 Macro lens(50mm)와 Adapt Ring(No.2)를 부착시켜 촬영하여 측정했다.

이들 접촉각으로 부터 (4)식을 이용하여 고체면의 표면장력 성분을 구했다.

잉크의 표면장력 성분은 잉크를 도포한 막으로 하여 고체와 같은 방법으로 구했다.

습수로 사용한 25% 이소프로필 알콜(IPA)의 표면장력 성분은 테프론, 포리에칠렌, 나이론 6-6에 대한 접촉각으로 부터 구했다. 사용한 표면장력 성분은 Table 1.과 같다.

Table 1. Components of surface tension of test liquids

	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Glycerol	64.0	34.0	30.0
Formamide	58.3	32.3	26.0
Ethylene glycol	48.3	29.3	19.0
Tritolyl phosphate	40.9	39.2	1.7
Methylene diiodide	50.8	49.5	1.3
Bromonaphthalene	44.6	44.6	0.0
Diethylene glycol	44.4	29.5	14.9
Water	72.8	21.8	51.0

4. 결과 및 고찰

Table 2. 및 3은 고체와 잉크의 접촉각 측정치를 나눈 것이다. 액체의 표면장력이 클수록 접촉각이 커지는 현상을 볼 수 있다,

이것은 액체의 표면장력이 클수록 젖음 (Wettability)이 나쁘다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Contact angle of test liquids for various solid surfaces

Solid Surface	G	F	E	T	M	B
a. Teflon	99.4	96.1	88.4	66.2	74.4	68.1
b. Poly ethylene	83.7	79.3	68.7	30.4	46.8	34.8
c. Nylon 6-6	60.3	54.3	38.9	—	32.7	26.6
d. Poly vinylcinnamate coating on Al	72.4	66.0	54.2	—	30.5	9.4
e. Albumen—ammonium dichromate coating Al 70 g/l(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 3g	52.9	46.4	28.6	9.3	40.8	41.7
f. Albumen—ammonium dichromate coating Al 70g/l(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 25g	57.9	52.0	36.5	11.5	40.7	39.5
g. PVA—(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ coating; PVA 70 g/l 3 g/l	56.1	49.8	32.7	—	32.9	29.5
h. PVA—(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ PVA—70 g/l 25 g/l	54.8	48.3	30.8	--	34.3	32.2

Table 3. Contact angle of test liquids for ink films

Liquid	Ink		
	New	Dri	Dai
Water	77.1	70.4	77.7
Glycerol	68.3	62.5	59.4
Formamide	63.2	57.4	53.3
Ethyle glycol	57.6	50.4	37.3
Diethylenglycol	49.1	44.8	23.9

*New; New Champion

*Dri; Driography

*Dai; Dainippon Black

고체표면과 잉크의 표면장력 성분을 표시하면 Table 4와 같다. 고체의 표면장력은 (a), (b)를 제외하고 대체적으로 비슷한 값을 나타내고 있으며 극성성분은 (e)가 10 dyne/cm로 최대이고. 다음이 (f), (h)이고. (a), (b)는 (4)식을 이용하여 plot 할 때 $\sqrt{\gamma_s^p}$ 가 음으로 나타나므로 γ_s^p 를 0로 했다.

Table 4. Components of surface tension for solid surface and inks

	γ_s or γ_i	γ_s^d or γ_i^d	γ_s^p or γ_i^p
a. Teflon	21.3	21.3	0
b. Polyethylene	37.6	37.6	0
c. Nylon 6-6	44.2	40.2	4.0
d. Poly vinylcinnamate coating	44.0	39.7	0.3
e. Albumen 70 g/l (NH ₄)Cr ₂ O ₇ 3 g/l coating	44.5	34.3	10.2

f. Albumen 70 g/l (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 25g/l coating	42.0	34.9	7.1
g. PVA 70g/l (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 3g/l coating	44.8	38.6	6.2
h. PVA 70g/l (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 25g/l	45.4	38.1	7.3
*New champion	30.2	19.2	11.0
*Driography	33.8	17.2	16.6
*Dainippon Black	45.1	40.6	4.5
*25v/v% IPA Sol.	34.2	23.2	11.0

잉크가 관면에 대한 습윤장력 F_i (Wetting Tension)과 잉크를 하나의 물질체로 보아 잉크분자의 부착에너지를 (Work of Adhesion)는 다음과 같이 표시된다.

$$F_i = \gamma_s - \gamma_{si} \\ = \gamma_s - \gamma_s - \gamma_i + 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_i^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_i^p} \dots \dots \dots (8)$$

$$W^A = \gamma_L(1 + \cos \theta) \\ = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_i^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_i^p} \dots \dots \dots (9)$$

한편 확장에너지 (Spreading Wettability)는

$$S_i = \gamma_s - \gamma_i - \gamma_{si} \\ = -2\gamma_i + 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_i^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_i^p} \dots \dots \dots (10)$$

(8), (9), (10)식에 의한 결과를 나타내면 Table 5.와 같다.

Table 5. Wetting tension F_i , work of adhesion W_a and spreading wettability S_i of the ink for solid surface

Solid surface	Ink	Dainippon black			Driography			New champion		
		F_i	W_a	S_i	F_i	W_a	S_i	F_i	W_a	S_i
a.		13.7	58.3	31.4	4.5	38.3	29.3	10.2	40.4	19.2
b.		33.0	78.1	12.1	17.1	50.9	16.7	23.5	53.7	6.7
c.		44.2	89.3	0.9	35.1	68.9	1.3	51.9	82.1	21.7
d.		37.5	82.6	7.6	22.9	56.7	10.3	28.7	58.9	1.6
e.		43.1	88.2	2.0	40.8	74.6	7.0	42.3	72.5	12.1
f.		41.5	86.6	3.6	36.9	70.7	3.1	39.2	69.4	9.0
g.		44.6	89.7	0.5	38.0	71.8	4.2	40.8	71.0	10.6
h.		45.0	90.1	0.1	39.4	73.2	5.6	41.8	72.0	11.6

- *a; Teflon
- b; Polyethylene
- c; Nylon 6-6
- d; Poly vinyccinnamate
- e; Albumen 70g/l (NH₄)₂ Cr₂O₇ 3g/l coating
- f; Albumen 70g/l (NH₄)₂ Cr₂O₇ 25g/l coating
- g; PVA 70g/l-(NH₄)₂ Cr₂O₇ 3g/l coating
- h; PVA 70g/l-(NH₄)₂ Cr₂O₇ 25g/l coating

Table 4.에서 Dainippon Black 잉크는 표면장력이 다른 것에 비하여 큰 값을 나타내므로 젖음이 나쁜 것이 예상되나 Table 5.에서 F_i 값을 비교해보면 다른 것보다 큰 값을 나타내므로 젖음이 좋다고 판단할 수 있다.

F_i , W_i 의 값은 γ_i^p 값이 적은 쪽이 크고 γ_i^d 값이 큰 쪽이 크다는 것을 알 수 있다.

한편 S_i 값은 γ_i^d 가 큰쪽과 γ_i^p 값이 큰쪽이 큼을 알 수 있다.

이것은 잉크-고체 계면에서 잉크의 젖음을 나타내므로 S_i 값이 크면 부착력이 큼을 말해준다. 인쇄과정에서 Blanket에 잉크의 전달량이 적어진다는 것을 알 수 있다. 즉 화상면에서 잉크를 벗겨짐(Release)이 나쁘다는 것을 의미한다.

할편 습수-잉크-고체 평면의 확장은 (7)식에 의하여 우선 잉크 1상 고체 평면 3상으로 된 계면에서 습수 2상이 확장한다면 확장 Energy 범위는 Fig 1, Fig 2와 같다.

Fig 1.은 습수 물질이 물인 경우로서 모든 직선의 오른쪽이 $S > 0$ 인 영역이므로 잉크와 고체 계면에서 습수가 이탈하기 쉽다는 것을 나타낸다. Fig 2.는 습수물질이 25% IPA인 경우로서 Dainippon Black 잉크가 직선의 오른쪽이 $S > 0$ 인 영역이며 다른 두 잉크의 경우 실험한 모든 고체표면에 대해 $S > 0$ 인 경우이므로 잉크와 고체 계면에 습수가 부착하기 쉽다는 것을 알 수 있다.

그리고 Fig 1.과 Fig 2.에서 Dainippon Black 잉크를 비교해 보던 I.P.A를 습수로 했을 때 실험한 고체표면이 양의 방향으로 가까움으로 습수작용이 불리하다는 것을 알 수 있다.

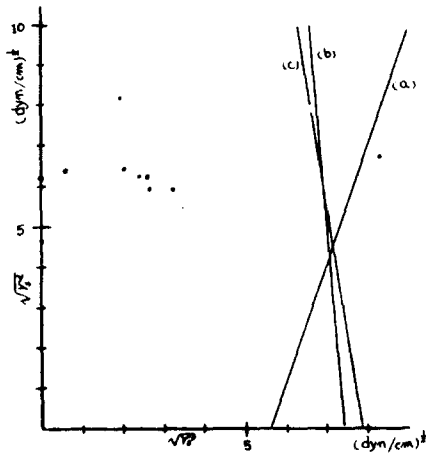


Fig.1. Spreading Wettability, S_d , of the dampening solution, water at the interface between ink and solid surface.

In the right of the line, $S_d > 0$

a. Dainippon Black

b. New champion

c. Driography

*Solid surface used in this study

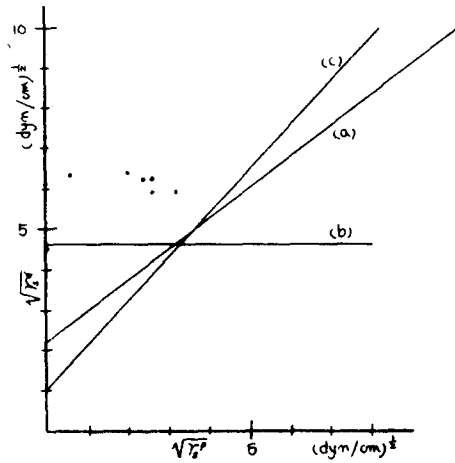


Fig.2. Spreading Wettability, S_d , of the dampening solution, 25v/v% IPA, at the interface between ink and solid surface.

In the right of the line for

Dainippon Black (a) $S_d > 0$

In the left of the line for

Driography (c) $S_d > 0$

In the upper of the line for

New champion (b) $S_d > 0$

*Solid surface used in this study

습수 1상, 고체평면 3상으로 된 계면에서 잉크 2상이 확장한다면 확장에너지 범위는 Fig 3. Fig 4.와 같다.

Fig 3.은 습수를 물로 했을때 Dainippon Black 잉크의 경우 γ_3^P 가 큰 고체면일때 잉크가 비화선부에 부착되지 않음을 나타 낸다. 그러나 Driography나 New Champion 잉크의 경우 실험한 모든 고체면에 잉크가 부착됨을 나타낸다.

Fig 4에서 습수를 IPA로서 Dainippon 잉크의 경우 물과 비슷한 경향을 나타낸다.

New champion인 경우는 물을 습수로 했을 때와는 아주 다른 경향을 나타낸다. 이 실험에 사용된 모든 고체면에 대해서 비화선부에 잉크의 작용이 없음을 알 수 있다.

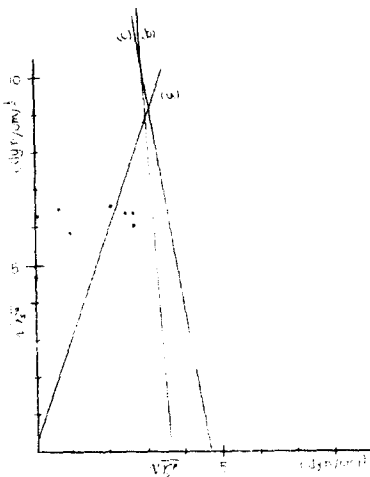


Fig. 3. Spreading Wettability, S_i , of the ink at the interface between dampening solution, water, and solid surface.
 In the right of the line, $S_i < 0$
 a. Dainippon Black
 b. New champion
 c. Driography
 *Solid surface used in this study

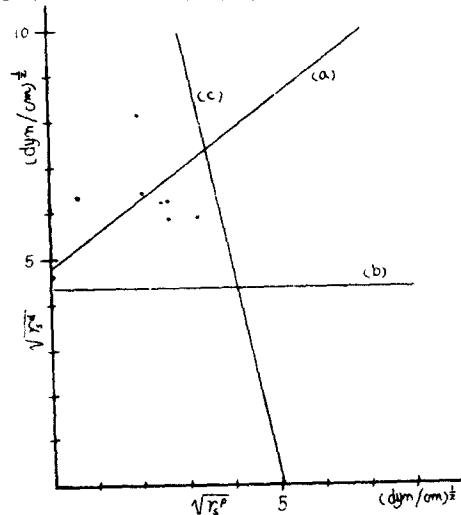


Fig. 4. Spreading Wettability, S_i , of the ink at the interface between dampening solution, 25v/v % IPA and solid surface.
 In the right of the line for
 Dainippon Black (a) $S_i < 0$
 In the upper of the line for
 New champion (b) $S_i < 0$
 In the right of the line for
 Driography (c) $S_i < 0$
 *Solid surface used in this study

5. 결 론

액체의 고체에 대한 젖음은 γ_L^P 가 증가함에 따라 감소 한다는 것을 알 수 있었고 잉크-습수-고체면에서 γ_L^P 가 적은 습수물질이 화선부에 부착력이 적다는 것과 γ_L^P 가 큰 잉크가 γ_L^P 가 적은 습수물질의 경우 비화선부에 잉크가 부착됨을 알았다.

그리고 고체의 γ_3^P 가 작은 쪽이 잉크의 부착력이 좋음을 알았다. 그러므로 표면장력 성분중 γ^P 가 평판인쇄에서 큰 영향을 준다는 것을 알았다.

참 고 문 헌

1. J.H. Bitter, Emulsification of Off Set inks. Int. Bull., Jan 1956.
2. R. Laroignou; Advances in Printing Science and Technology. Vol 3, 411 (1964)
3. K. Schiäpfer; Advance in Printing Science and Technology 1975, p. 85.
4. D.H. Kaelcle; P. J Dynes: ACS Symposium "polymer for Lithography" the 170th ACS Meeting
5. Kazuo Futam; etc, "Ink Receptivity of the Lithographic plate Vol. 19, 2. 37 (1980)
6. E. M. Fowkes; J. Phys. Chem, 66, 382 (1962)
7. W. A. Zisman; Contact Angle, Wettability and Adhesion (Am. Chem, Soc 1964), p. 323.