

로진변성 페놀수지의 Varnish 제조조건에 따른 물성 변화에 관한 연구

정순기[†], 김성빈

[†]광명잉크제조(주), 부경대학교 공과대학 화상정보공학부
(2006년 10월 16일 접수, 2006년 11월 13일 최종 수정본 접수)

A Study on the Physical Properties according to Varnish Cooking Conditions of Phenolic Modified Rosin Ester

Soonkie Jung[†], Sung-Bin Kim

[†]Kwang Myung INK CO.,Ltd,

Division of Image & Information, College of Engineering, Pukyong National University

(Received 16 October 2006, in final from 13 November 2006)

Abstract

The Lithographic ink is composed of pigment, vehicle and additives. In especially, the vehicle is the most important element and consist of vegetable oils, mineral oils and resins. Varnishes have to resist certain forms of chemical and physical attack during ink manufacturing process and printing process So this varnish cooking is very important.

In this paper, effects of cooking conditions of varnish using phenolic modified rosin ester on physical properties of the vehicle were studied. The varnish cooked according to temperature and time were compared in order of average molecular weight by the GPC method. and the rheological properties were found by rotational rheometer. And the emulsion behavior were compared by high speed emulsification tester which were set on 1200 rpm and 40°C temperature (Novomatics Lithotronic). We displayed viscosity against tack(Inkometer Thwing-Albert M-106) by diagram.

1. 서 론

평판인쇄잉크의 vehicle은 수지와 식물유 및 광물유로 구성된 varnish 형태에 가소제 및 젤화제등의 첨가물이 포함되어 있다. 평판인쇄잉크의 varnish 제조과정에서 같은 수지를 사용한다 하여도 varnish의 제조조건(온도, 압력, 반응시간)에 따라 생산된 varnish 뿐만 아니라 제조되는 잉크의 물성 역시 차이를 보일 것이다.^{1)~6)}

본 연구에서는 한 종류의 고분자 변성페놀수지를 사용하여 반응온도와 반응시간에 변화를 주어 cooking의 진행 정도를 알아보고자 HPLC를 사용하여 분자량 분포의 변화를 검토하였다. 또 유화특성의 변화를 Novomatics의 Lithotronic을 사용하여 고속회전 하에서 일정량의 물을 지속적으로 투입할 때 유화율의 관계를 검토하였다. 그리고 Bohlin C-VOR rotational rheometer를 사용하여 유변학적 물성의 변화를 검토하였다. 마지막으로 Thwing Albert의 inkometer를 통해 Tack측정하고 Tack에 대한 점도의 변화를 검토하였다.

2. 실 험

2-1. Varnish 제조

본 연구에서 사용한 로진변성 페놀수지의 분자량 분석은 varnish와 함께 진행하였다. Varnish 제조는 수지 40, 대두유 20, 광유 40의 Wt% 비율로 똑같이 적용하여 Table 1의 조건과 같이 180℃, 200℃, 220℃, 240℃의 온도 범위에서 30min간 cooking한 varnish와 230℃에서 30분, 90분, 180분의 cooking을 한 varnish를 만들었다.

Table 2. The Cooking Conditions of Varnish Samples

Sample Number	Condition	Temperature(℃)	Cooking Time(min)
Sample 1		180	30
Sample 2		200	30
Sample 3		220	30
Sample 4		240	30
Sample A		230	30
Sample B		230	90
Sample C		230	180

2-2. Varnish의 분자량 측정

Perkin - Elmer Series 200 HPLC를 사용하여 GPC방법을 통해 분자량을 분석하였다. 수지의 분자량을 측정하기에 앞서 분자량을 알고 있는 PL polymer standards 물질인 polystyrene을 이용하여 검량선(calibration curve)을 작성하였으며, 그 후 Table 2와 같은 조건으로 수지의 분자량을 측정하였다. Sample A, B, C의 경우 정확한 실험결과를 얻기 위해 sample C의 0분, 60분, 120분, 180분 cooking time에 sampling하여 분자량 분포 변화를 확인하였다.

Table 3. Test Conditions of GPC

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.

2-3. Varnish의 유화시험

Sample들의 유화특성을 알아보기 위해 Novomatic사의 Lithotronic을 사용하여 varnish의 cooking 정도에 따른 물성변화를 검토하였다. 이 실험은 sample 25g을 cup에 넣고 spindle과의 gap이 1mm되게 설정하여 1,200rpm로 고속회전 시키면서 2.0g / min의 물을 연속적으로 가한 실험이며 시간에 따른 torque의 변화를 Fig. 1과 같이 나타내었다.

2-4. Varnish의 레올로지 특성 측정

Fig. 1과 같이 varnish의 cooking 정도에 따른 레올로지 특성변화를 살펴보기 위해 Bohlin C-VOR Rheometer (controlled-stress and controlled-strain type)를 사용하였다. Geometry는 4° / 40 mm cone / plate이며 실험 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

그리고 varnish가 받게 되는 shear history를 일정하도록 하기 위해서 5 Pa의 pre-shear을 60 초동안 가하고 equilibrium time을 5분으로 하였다.

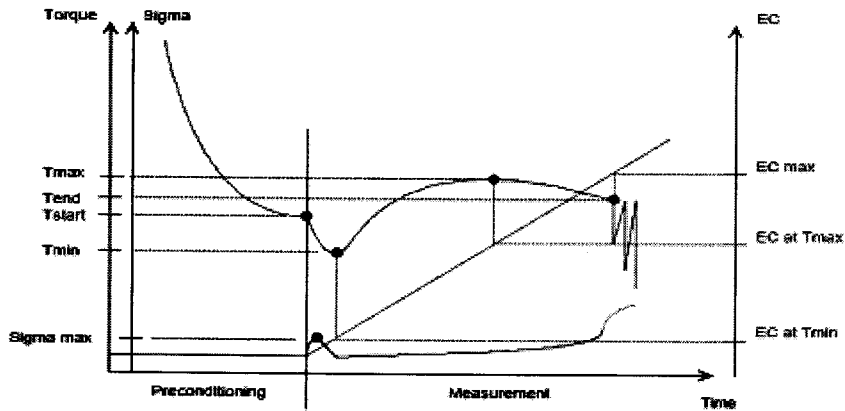


Fig. 4. EC and torque curves of varnish.

2-4-1. Viscometric Flow Measurement

Shear rate 변화에 따르는 sample의 점도 변화를 살펴보기 위해 10분 동안 shear rate를 $0 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 만큼 증가시키며 viscometric flow measurement를 실시하였다. 또한 shear stress에 변화를 주어 power law를 통해 점도를 계산하였다.

2-4-2. Relaxation Measurement

일정한 strain하에서 sample의 stress변화를 검토하기 위해, strain을 0.1%로 하여 10분 동안 측정하여 relaxation measurement를 실시하였다.

2-4-3. Creep Measurement

일정한 stress하에서 sample의 strain변화를 살펴보기 위해, stress 10 Pa하에서의 strain을 10분 동안 측정하였다.

2-5. Varnish의 Tack 측정

Varnish cooking 조건에 따라 Tack 특성 변화를 검토하기 위해 Thwing Albert사의 Inkometer Model-106을 사용하여 400rpm일때와 800rpm을 Tack을 측정하였다. 측정 조건은 ISO 기준에 따라 온도 32℃, 실온 25℃에서 측정 하였으며 60sec 지난 직후 800rpm으로 상승시켜 100sec까지 측정한 후, 60sec와 100sec의 측정값을 각각 400rpm 및 800rpm 값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 로진변성 페놀수지 및 Sample의 분자량 분포변화

Sample들의 분자량을 측정하기 전에 사용된 로진변성 페놀수지와 대두유의 분자량 분포를 확인하기 위해 측정값을 Fig. 2 및 Table 3에 나타내었다. 로진변성 페놀수지의 분자량 분포를 보면 왼쪽 peak가 오른쪽보다 다소 높게 나타 있으며 오른쪽 peak 옆에 대두유 peak가 있음을 확인할 수 있었다.

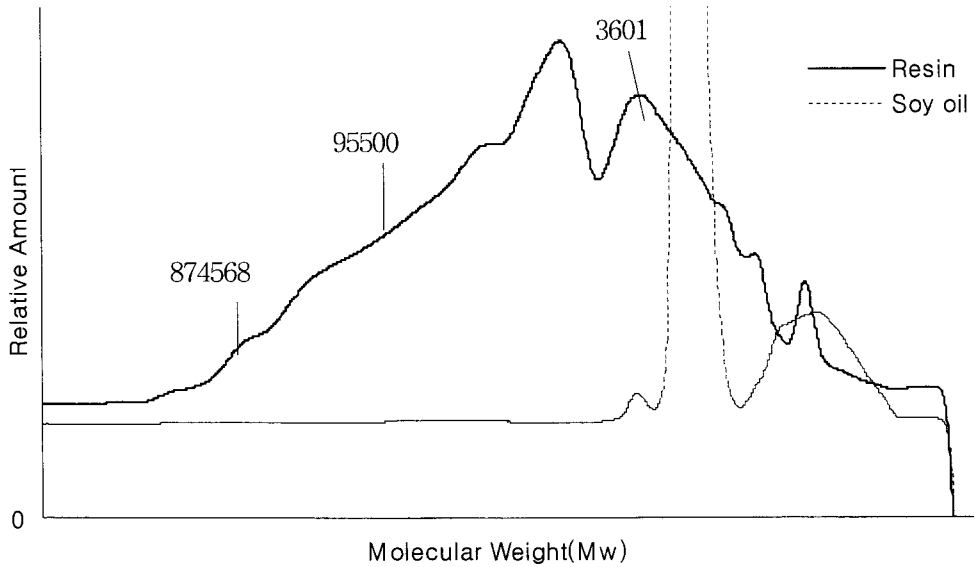


Fig. 5. GPC chromatograms of resin and soy oil.

Table 4. Properties of Rosin Modified Phenolic Resin and Soy Oil

	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_z	Acid Value
Resin	3051	92521	30.329	800013	15
Soy Oil	1255	3286	2.617	106242	-

Sample의 GPC 결과는 Table 4와 같으며 cooking의 온도 및 시간의 증가에 따라 분자량은 감소하는 방향으로 나타났다. Sample C의 시간에 따른 결과의 Mn이 높은 이유는 sample C를 cooking할 때 마지막 광유를 넣기 전 상태에서 sample 하였기 때문이다. 분자량 감소는 cooking할 때 나타날 수 있는 에스테르 교환반응이나 alcoholysis등에 의해 높은 분자량 구성부분이 줄어들어 분자량 감소로 나타난다고 생각되며 Table 4에서

보이는 바와 같이 PDI값이 cooking이 증가할수록 감소되는 것으로 생각할 수 있으며 마찬가지로 Fig. 3의 GPC chromatogram으로도 확인 할 수 있었다.

Table 5. Molecular Parameters of Varnishes

Varnish	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_z
Sample 1	506	43856	86.635	1735500
Sample 2	498	44378	89.077	1690005
Sample 3	503	38450	76.448	1424816
Sample 4	473	30443	64.357	1389024
Sample C-0min	2241	56946	25.411	1307796
Sample C-60min	2445	38044	15.560	1419612
Sample C-120min	2512	35397	14.091	1578687
Sample C-180min	2574	35066	13.626	1155570

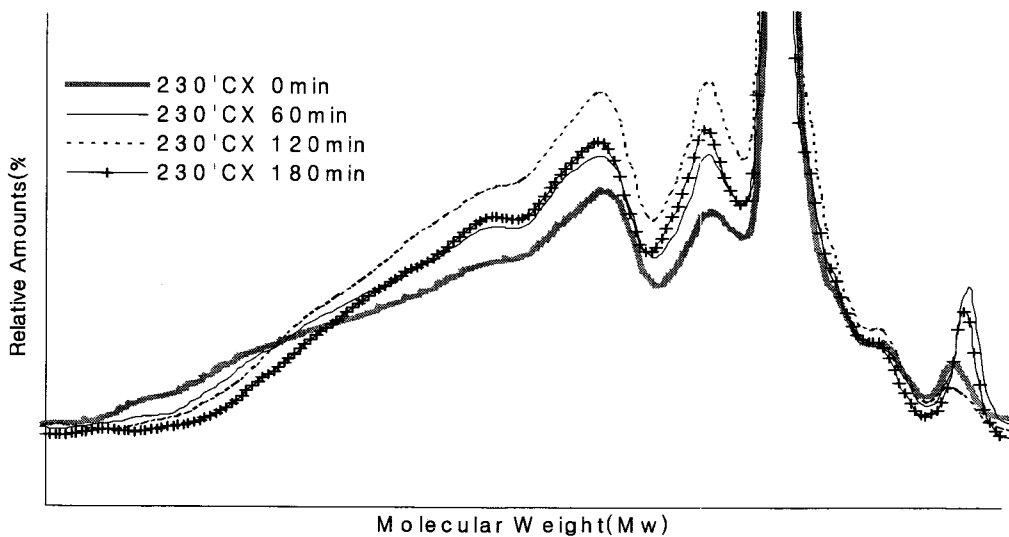


Fig. 6. GPC chromatogram of samples.

3-2. Varnish cooking에 따른 유화특성

Varnish의 유화 실험에 들어가기에 앞서 Sample 1과 같은 180°C 온도에서 Fig. 4와 같이 시간을 경과 시켜 유화시험을 하였다. 그 결과 180°C의 온도에서는 시간이 경과하여도 유화율(EC)에 대한 변화는 거의 없음을 확인할 수 있다.

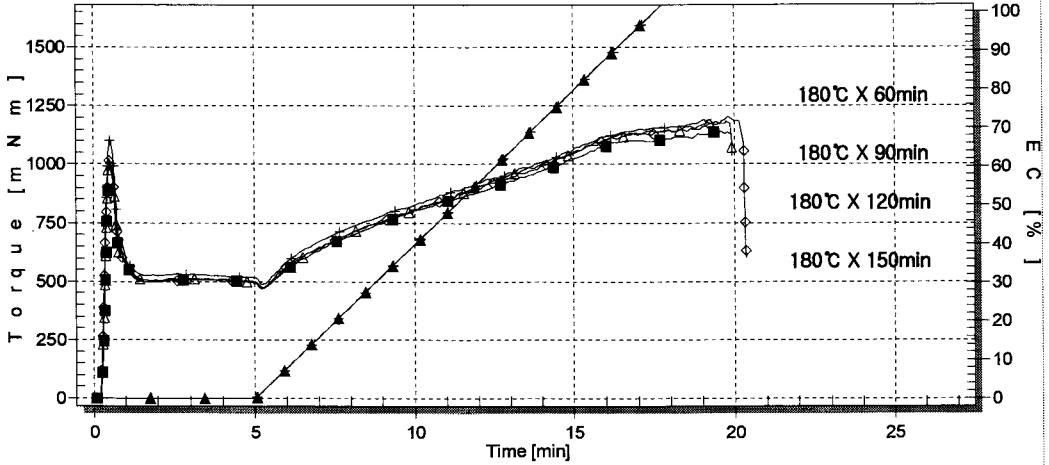


Fig. 7. Torque and EC curves of varnishes at 180°C.

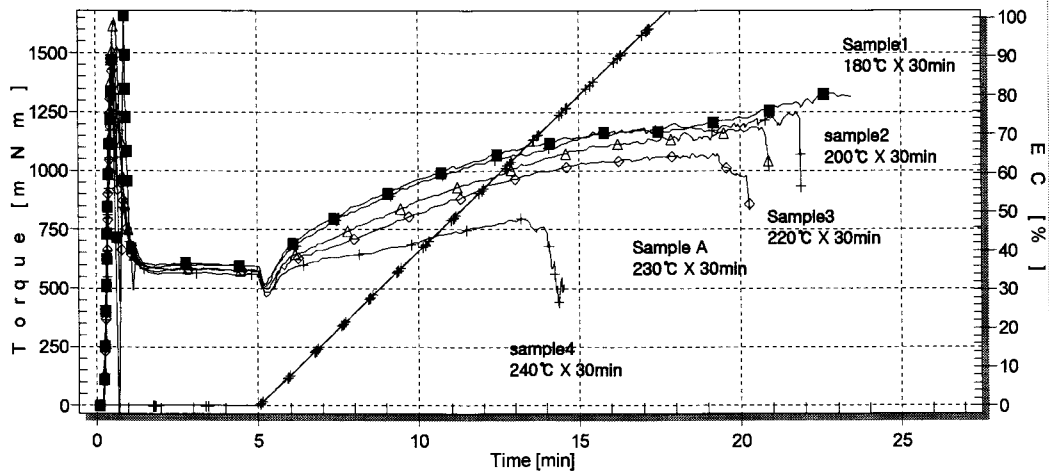


Fig. 8. Torque and EC curves of varnishes according to temperature.

Fig. 5 및 Fig. 6에서와 같이 온도와 시간에 따라서 cooking이 진행될수록 유화율이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 cooking으로 인한 용해성 증가로 수지 분자의 표

면활성이 감소하여 계면의 표면장력을 증가시킨 결과로 생각되어 진다.⁷⁾ 또 cooking에 의해 varnish의 분자내에 더 많은 친유성 성질이 증가된 결과로도 생각되어진다.

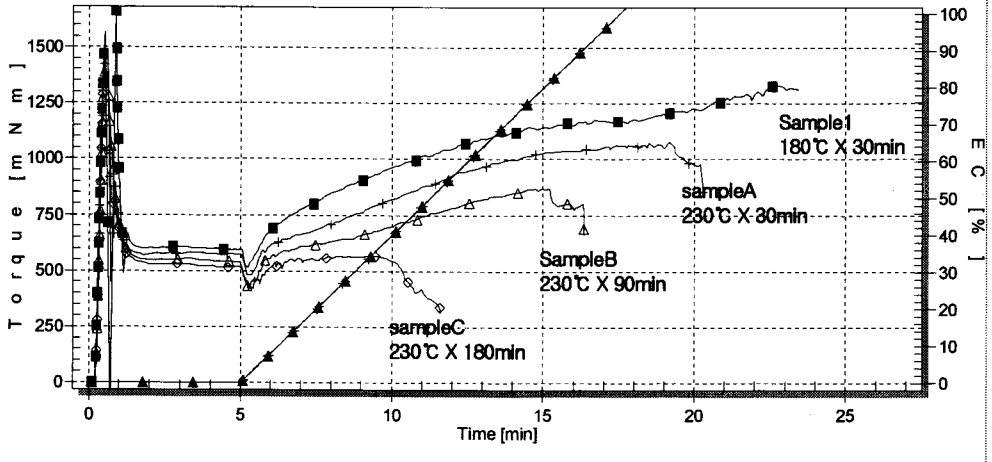


Figure 9. Torque and EC curves of varnishes according to time.

3-3. Viscometric flow 측정 결과

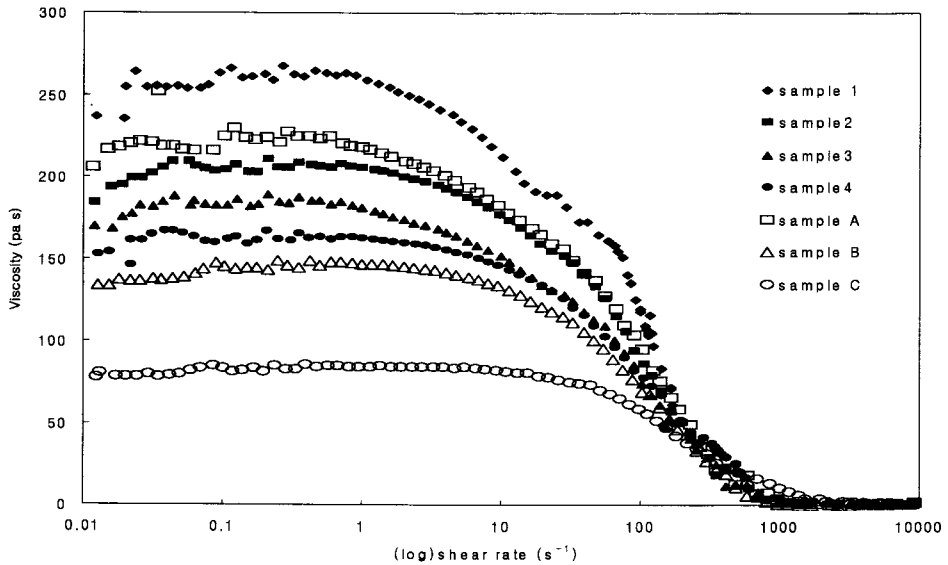


Fig. 10. Viscosity versus shear rate for varnishes.

Fig. 7은 shear rate 증가에 따른 점도 변화를 살펴본 것이다. 전체 sample에 걸쳐 shear rate 증가에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 거동이 나타났다. 그리고 처음 형성되는 점도에서 zero shear viscosity와 그래프의 감소하는 기울기의 변화로 shear thinning index 값이 온도와 시간의 변화에 따라 더 작은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 varnish의 평균분자량 감소에 따른 결과로 생각할 수 있다.⁸⁾

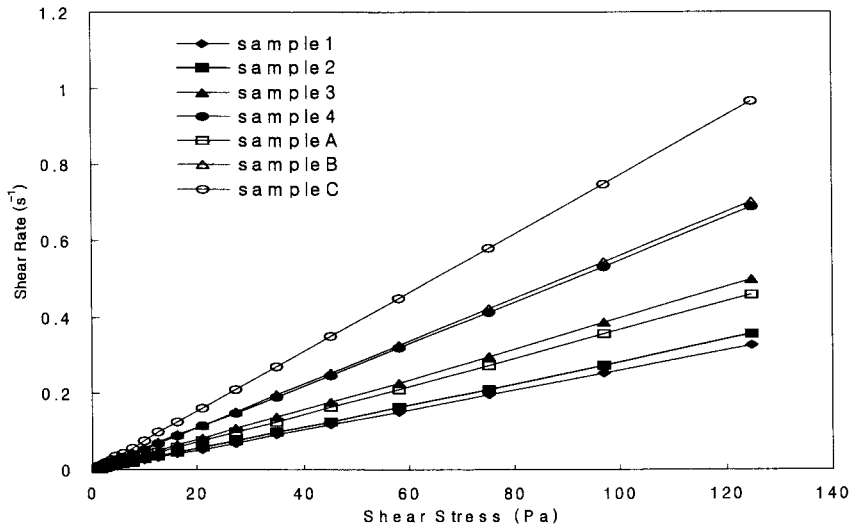


Fig. 11. Viscosity by power law.

Fig. 8은 stress 증가에 따른 shear rate의 증가를 나타내었으며 기울기가 클수록 점도가 낮음을 의미한다. 점도에 대한 계산은 tack value 결과와 함께 Table 5 및 Fig. 13에 나타내었다.

3-4. Relaxation 측정 결과

Fig. 9와 Fig. 10은 strain을 일정하게 가했을 때 나타나는 sample들의 relaxation 결과를 나타낸 것이다. cooking 정도에 따라 stress에서 감소하는 기울기가 더 크고, 평형지점에 도달하는 시간이 더 빨라진다는 것을 확인할 수 있다. 이는 cooking에 의한 구조적 변화로 particle size가 작아져서 외부 strain에 대한 탄성치가 약해져서 액체적인 성향이 증가하였다고 생각된다.

3-5. Creep 측정 결과

Fig. 11과 Fig. 12는 일정한 stress하에서의 sample들에 대한 creep곡선을 나타낸 것이

며, cooking 진행됨에 따라 변형이 커짐을 알 수 있었다. 이는 relaxation 측정결과와 마찬가지로 varnish의 분자 particle size가 작아진 결과이다. 이는 네트워크 구조나 가지형 구조에서 cooking으로 인해 crosslink된 부분이 terminal chain으로 바뀌어 구조적으로 느슨해진 결과로 쉽게 변형되어 진다고 생각한다. 즉 modulus의 감소로 원래 가지고 있던 고체적인 경향이 감소함을 알 수 있었다.

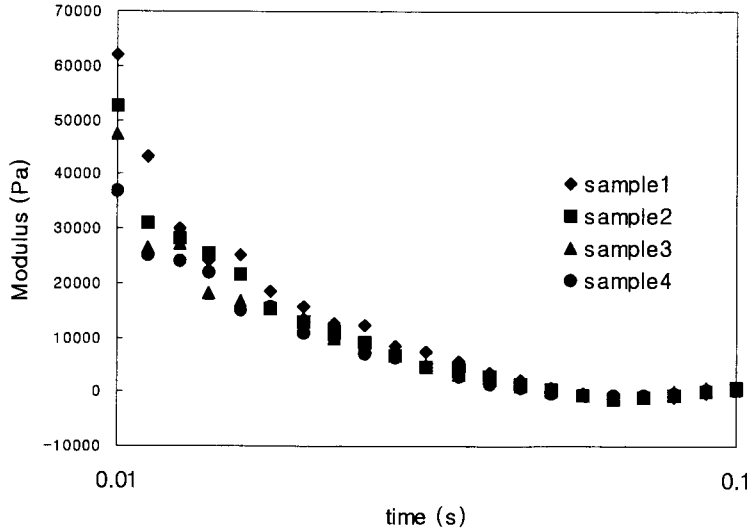


Fig. 12. Stress relaxation curves of varnishes according to temp..

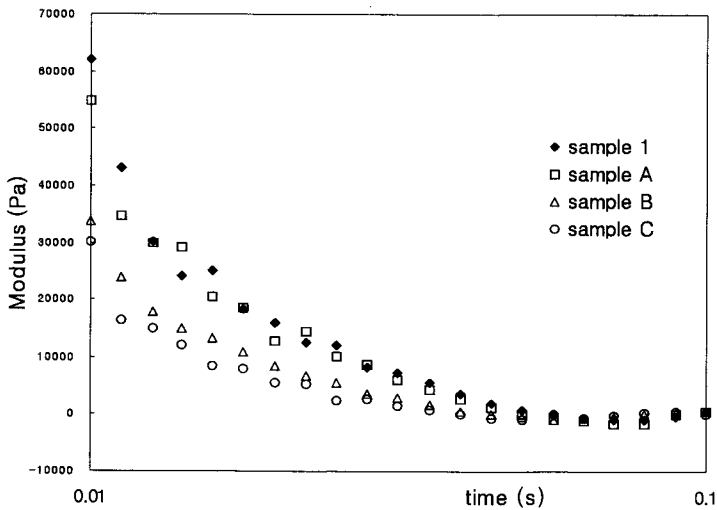


Fig. 13. Stress relaxation curves of varnishes according to cooking times.

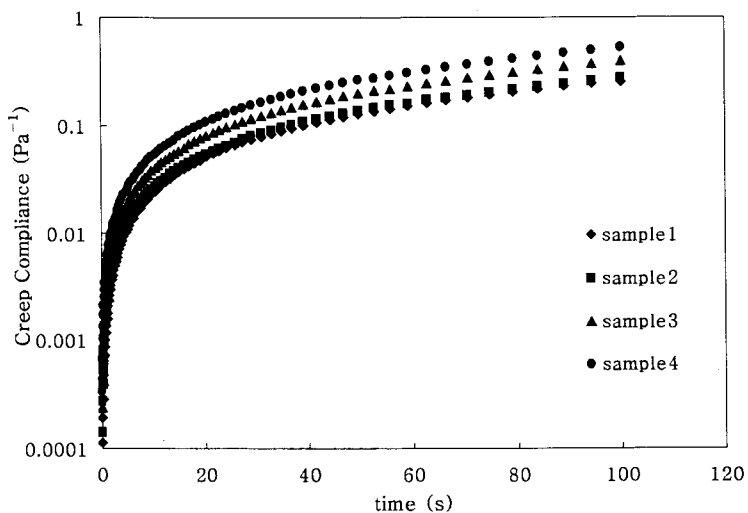


Fig. 14. Creep curves of varnishes according to temp..

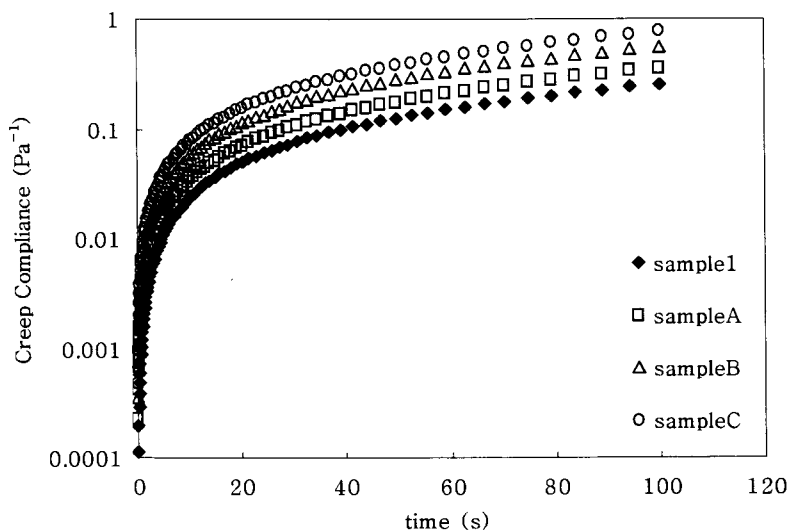


Fig. 15. Creep curves of varnishes according to cooking times.

3-6. Varnishes 의 Tack Value 측정

Varnish의 tack을 400rpm, 800rpm으로 변화시켜 tack의 변화 정도를 알아보았다. Table 5에서와 같이 $\Delta tack$ 가 cooking이 진행됨에 따라 커짐을 알 수 있었다. 이는 tack을 측정할 때 롤러 사이에 나타나는 filament가 끊어지면서 Tack이 증가한 결과인데

Tack의 상승폭이 크다는 것은 varnish 구조의 결합정도가 약해졌기 때문이며 이는 앞선 결과와도 일치한다. shear rate가 증가할 경우, 즉 RPM이 증가할 경우 Tack 상승이 매우 크며 이 경우 misting이나 picking등의 인쇄적성을 고려해야함을 알 수 있었다.

Table 6. Tack value & Viscosity of Varnishes

RPM	Viscosity	400	800	ΔTack
Sample 1	382.2	18.4	21.7	3.3
Sample 2	354.9	18.1	21.6	3.5
Sample 3	252.9	18.9	22.6	3.7
Sample 4	182.3	19.0	23.1	4.1
Sample A	274.6	18.9	22.5	3.6
Sample B	178.0	18.7	22.8	4.1
Sample C	129.7	16.6	21.3	4.7

Table 5의 tack에 대한 점도의 값을 Fig. 13에 나타내었다. 이 그래프는 cooking이 증가함에 따라 varnish의 tack 과 점도에 대한 상관관계를 보여준다. Sample 1을 앞선 유화 실험의 결과에서와 같이 uncook 상태로 두면 sample 2의 경우 변화가 극히 적음을 보여주며 sample C는 tack과 점도가 모두 줄어들었음을 보여준다. 나머지 sample들은 tack의 상승과 점도가 낮아지는 모습을 보이고 있다.

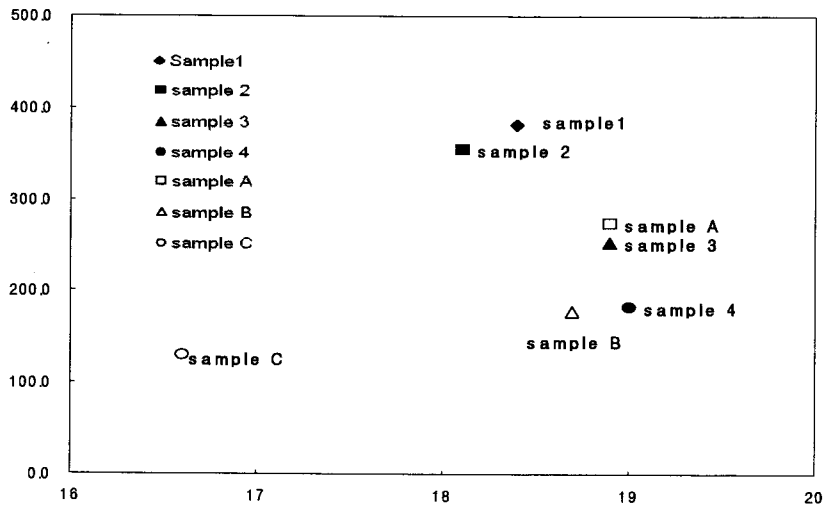


Fig. 16. Viscosity versus tack value of varnishes.

4. 결 론

본 연구에서 로진변성 페놀수지를 가지고 Varnish를 온도와 시간의 조건을 변화시켜 cooking하면서 물성적 변화에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Varnish cooking이 시간과 온도의 변화에 따라 평균분자량이 감소되고 높은 분자량 분포영역이 감소됨을 그래프와 다분산지수 (PDI)를 통해 알 수 있었다.
2. Varnish cooking이 시간과 온도의 변화에 따라 유화율(EC)은 감소를 보이며 낮은 온도에서 보다 높은 온도에서의 감소폭이 뚜렷이 나타났다. 유화율의 감소는 Alcoholysis와 에스테르 교환반응으로 인한 알콜기의 구조적 배열의 변화임을 알 수 있었다.
3. Varnish cooking이 시간과 온도의 변화에 따라 분자들의 particle size가 감소하였고 이로 인해 varnish의 점도와 zero shear viscosity는 감소하였으며, modulus 감소로 인한 액체적인 성향의 증가임을 알 수 있었다.
4. Varnish cooking 증가는 tack의 상승폭을 증가 시켰으며, 이는 고속의 운전 인쇄환경을 고려할 때 tack의 증가로 인한 인쇄 적성을 고려해야 함을 알 수 있었다.
5. Varnish의 cooking Sample들의 tack에 대한 점도의 상관관계를 그래프로 나타내었으며 cooking 조건에 따라 Tack과 점도의 변화를 고려 할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) S. M. Chou, "Study of Ink Structure by Creep Technique", TAGA Proceeding, pp. 351 ~ 369 (1991).
- 2) S. M. Chou and M. Cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability", TAGA Proceeding, pp. 257 ~ 280 (1989).
- 3) T. Amari, K. Morita and M. Tateiri, "Non Linear Rheological Properties of Carmine 6B/Polybutadiene Suspensions", TAGA Proceeding, pp. 993 ~ 1006 (1995).
- 4) P. Aurenty, "Viscoelastic of Water/Ink Emulsions at Low and High Frequency", TAGA Proceeding, pp. 638 ~ 659 (1998).
- 5) Y. P. Lee, "Electronic, Optical and Rheological Study of Ordered Polymer Colloids and Its Rheological Implications On Printing", Ph. D. Thesis, Leigh University, pp. 125 ~ 145 (1991).

- 6) Jan Mewis and Paula Moldenaers, "Rheometry of complex fluids", *Korea-Australia Rheology Journal*, vol. **11**, no. 4, pp. 313 ~ 320 (1999).
- 7) M. M. Cross, "Rheology of Non-Newtonian Fluids: A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems" , *J. Colloid Sci.*, vol. **20**, pp. 417 ~ 437 (1965).
- 8) M. Wickman, K. Hallstensson and G. Ström, "Interactions between Printing Ink Binders, Printing Ink Oil and Fountain Solutions" , TAGA Proceeding, pp. 978 ~ 992 (1995).