로진 변성 페놀 수지의 분자량 변화에 따른 인쇄 잉크의 유변학적 특성에 관한 연구

이규일†, 김성빈*, 김태환

†부경대학교 대학원 인쇄공학과, *부경대학교 공과대학 화상정보공학부

(2006년 1월 10일 접수, 2006년 2월 10일 최종 수정본 접수)

The Rheological Properties of Printing Ink according to the Molecular Weight of Rosin Modified Phenol Resin

Kyu-Il Lee†, Sung-Bin Kim*, Tae-Hwan Kim

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

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

(Received 10 January 2006, in final from 10 February 2006)

Abstact

The rheological characteristics of an ink relate to its performance on the press and to the printing quality such as ink stability, transfer characteristics, mottle, squash, misting, dot gain, and so on.

For lithographic print, the emulsification of ink is an important factor to determine the product. And also the rheological characteristics of the emulsified ink should be investigated.

Thus, in this study, the effects of the changing molecular weight of rosin modified phenolic resin on the water-pickup ratio of neat inks were studied. And then rheological properties of neat inks and emulsified inks with changing molecular weight of rosin modified phenolic resin were analyzed by using rotational rheometer.

1. 서 론

인쇄라고 하는 것은 화상을 형성시키기 위해 인쇄판과 인쇄기계를 통해 피인쇄체 위에 잉크를 전이시키는 하나의 공정이라고 할 수 있다. 피인쇄체 위에 전이되어지는 잉크 필름의 균일성에 따라 화선부의 재현성이 결정되어지며 이러한 것들은 잉크가 가지고 있는 유변학적 특성과 깊은 상관관계를 가지고 있다.[1] 이러한 잉크에 있어 유변학적 연구는 여러 학자들에 의해 이루어져 오고 있다.[2~10]

또한 평판 잉크의 경우 유화 현상이 일어나기 때문에 유화된 상태에서 나타나게 되는 유변학적 거동을 규명할 필요가 있다.

이에 본 연구는 평판 잉크의 수지 성분중 가장 많이 사용되어지고 있는 로진 변성 페놀 수지의 분자량을 달리하여 잉크를 제조한 후, 유화율을 측정하여 neat상태의 잉크와 유화된 상태의 잉크의 유변학적 거동을 살펴보았으며 동시에 온도 의존성을 살펴보기 위해 Arrhenius polt화하여 활성화 에너지를 구하였다.[11]

2. 실 험

2-1. 로진 변성 페놀 수지의 합성과 분자량 측정

본 연구에서 사용되어지는 로진 변성 페놀 수지는 광명잉크(주)에서 합성하였으며, Perkin-Elmer Series 200 HPLC GPC를 사용하여 분자량을 분석하였고, 수지의 분자량과 산가는 Table 1과 같다.

Table 1. The Molecular Parameters and Acid Value of Resins

Resin	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_z$	Acid Value
Resin A	401	12,414	31	41,563	22.7
Resin B	407	21,162	52	83,636	19.2
Resin C	646	41,343	64	217,189	14.4
Resin D	1,098	86,726	79	621,763	11.7

2-2. 시 료

본 실험에서 사용된 varnish는 Table 2와 같은 조건으로 제조하였다. 또한 Table 3과 같은 조건으로 잉크를 제조하였으며, three roll mill의 조건은 Table 4에 나타내었다.

Table 2. The Formation of Varnish (unit: %)

Component \ Varnish	Varnish A (Resin A)	Varnish B (Resin B)	Varnish C (Resin C)	Varnish D (Resin D)
Rosin Modified Phenolic Resin	45	45	45	45
Soya Bean Oil	10	10	10	10
D-290	45	45	45	45
Total	100	100	100	100

◎ Hydrocarbon solvent : distilled range 260 ~ 290℃

◎ Varnish cooking condition : 230℃ / 1Hr

Table 3. The Formation of Ink (unit: %)

Component \ Ink Number	Ink A	Ink B	Ink C	Ink D
Varnish	60	60	60	60
PCN Blue Pigment	20	20	20	20
Hydrocarbon solvent	20	20	20	20
Total	100	100	100	100

Table 4. The Condition of Three Roll Mill (3pass)

Roll Temperature : 30±2 ℃
Roll Pressure : 10 bar
Knife Pressure : 8 bar
Roll Diameter : 6 inch
Manufacturing Company : Kyoung Young Machine. Korea

2-3. 잉크의 유화율

분자량 증가에 따른 잉크의 유화율을 측정하기 위해 잉크 25 g과 증류수 30 cc를 100 mℓ에서 10 분 동안 고점도용 교반기(Young Hana Tech. Direct Driven Digital Stirrer SS-20DF, Max 1000 RPM, AC 220 V, 50 W)를 통해 300 RPM으로 고속 교반하여 유화 시간 매 1 분마다 적당량의 시료를 채취, 이를 105 ℃ 건조기에서 2 시간 이상 충분히 건조시킨 후 수분을 측정하여 Water Pickup량을 구했다.

2-4. 잉크의 유변학적 특성 측정

Neat 상태의 잉크와 유화된 잉크의 유변학적 특성을 살펴보기 위해 Bohlin C-VOR Rheometer를 사용하였으며, geometry는 4°/40mm cone/plate type이고 측정온도는 25 ℃로 하였다. sample의 shear history를 제거하기 위해 모든 test에 있어 pre-shear 5 Pa을 1 min.동안 가하였고 equilibrium time 10 min.을 적용시켜 sample의 viscosity profile curve, creep and recovery 특성, relaxation 현상과 frequency 증가에 따른 점탄성을 살펴보았다. 또한 sample들의 thixotropy index, yield stress를 구하였고 15℃, 25℃, 35℃, 45℃하에서의 apparent viscosity(shear rate : 0.1 sec^{-1})를 구한 후 Arrhenius plot하여 분자량 변화에 따른 neat 상태 잉크의 온도 의존성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 잉크의 유화율

Fig. 1은 수지의 분자량 증가에 따른 잉크의 유화율을 나타낸 것이다. 수지의 분자량이 증가함에 따라 유화율이 감소되어짐을 확인할 수 있으며 이러한 현상은 분산매, 즉 잉크가 가지는 점도, 수지의 산가, 잉크와 물의 계면 장력, 수지의 극성치 등에 의해 영향을 받게 되는 것이다. 그리고 수지의 분자량이 증가함에 따라 유화 평형 지점에 달하는 시간이 오래 걸림을 확인할 수 있었다.

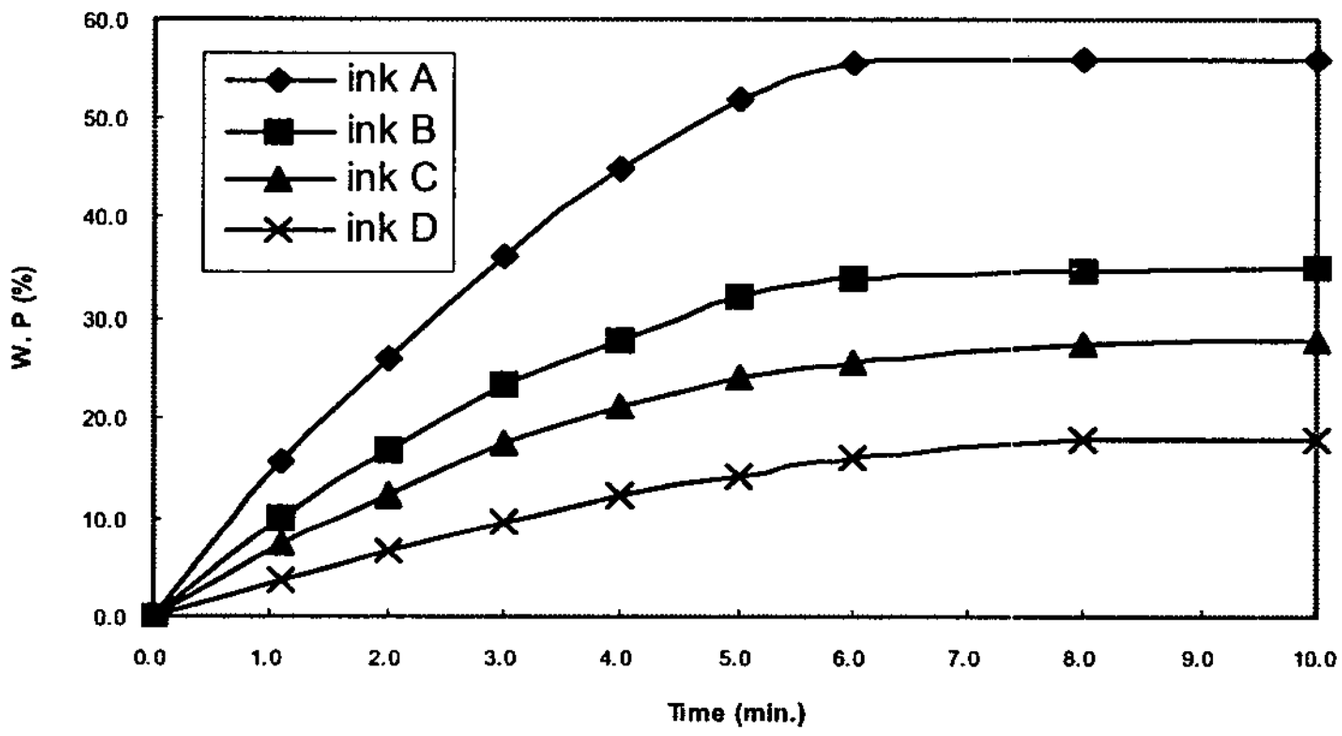

Fig. 1. Water pickup curves of inks.

3-2. 유변학적 특성

3-2-1. Viscosity profile curve

Fig. 2와 Fig. 3은 shear rate증가에 따른 viscosity profile curve를 나타낸 것이다. neat 상태의 잉크와 유화된 상태의 잉크에서 보면 공통적으로 분자량이 증가함에 따라 shear thinning region이 좁아짐을 확인할 수 있었다. 이는 수지의 분자량 증가에 따라 안료와 비히클, 비히클과 비히클간의 인력이 더 증가하기 때문으로 사료된다. 그리고 유화된 잉크의 경우 neat상태의 잉크보다 low shear rate에서의 점도가 높은 반면 high shear rate에서의 점도는 낮게 나타남을 확인할 수 있었다.

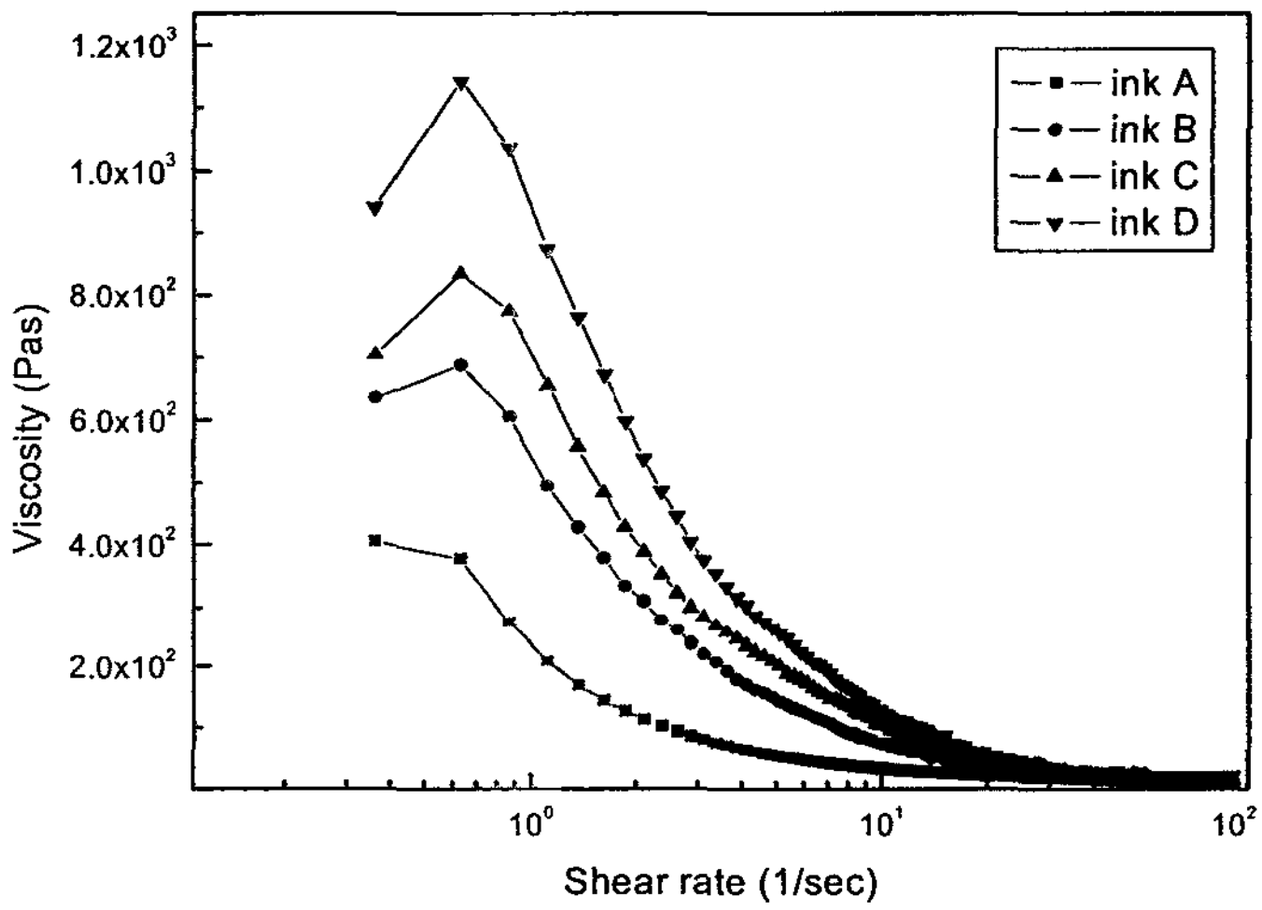

Fig. 2. Viscosity profile curves of inks.

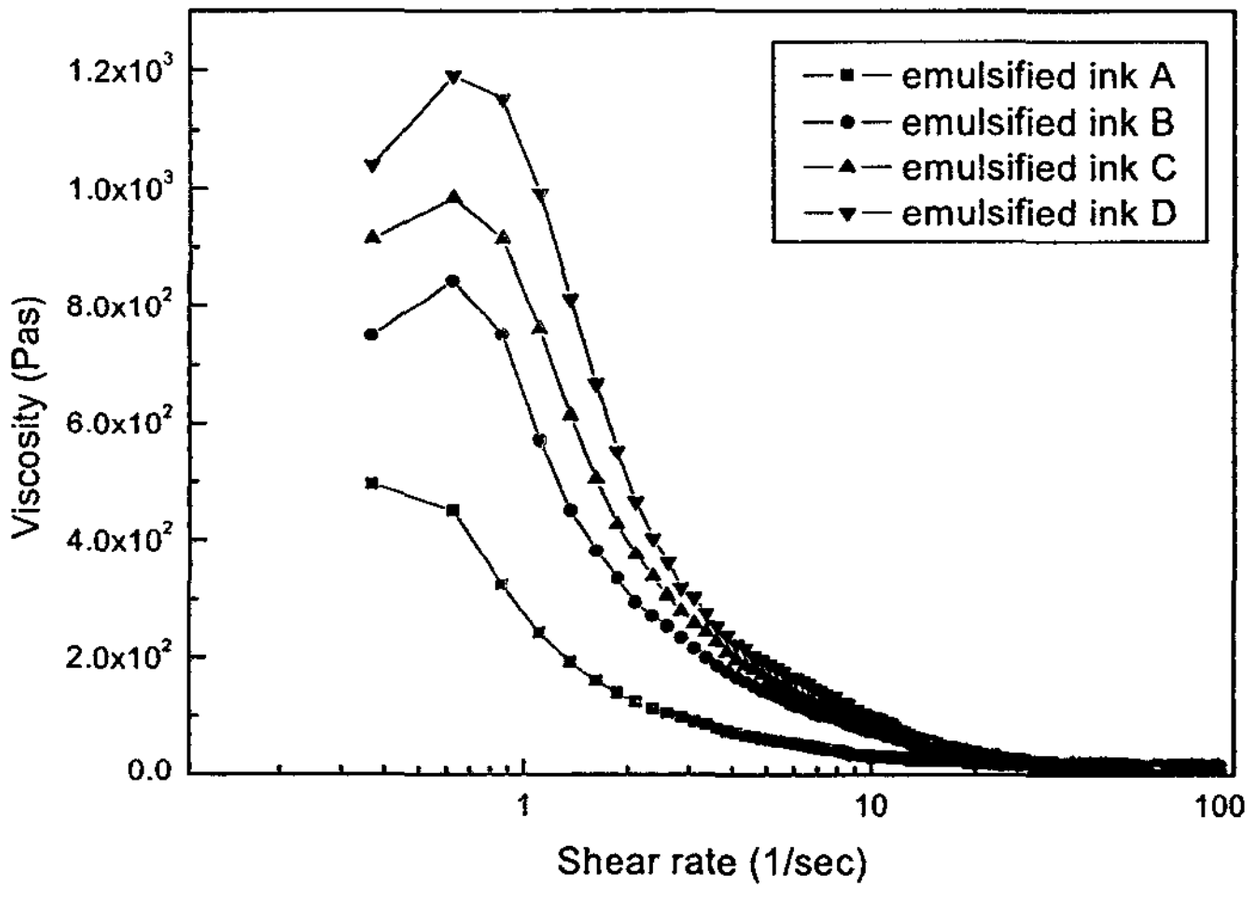

Fig. 3. Viscosity profile curves of emulsified inks.

3-2-2. Creep과 recovery curve

Fig. 4와 Fig. 5는 shear stress 10 Pa하에서의 creep과 recovery curve를 나타낸 것이다. Neat 상태와 유화된 상태의 잉크 모두 수지의 분자량이 증가할수록 compliance는 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 수지의 분자량이 증가할 경우 수지간의 인력이 증가하여 고체적인 성향이 증가하여 이로 인해 stress에 대한 변형이 줄어들기 때문으로 사료된다.

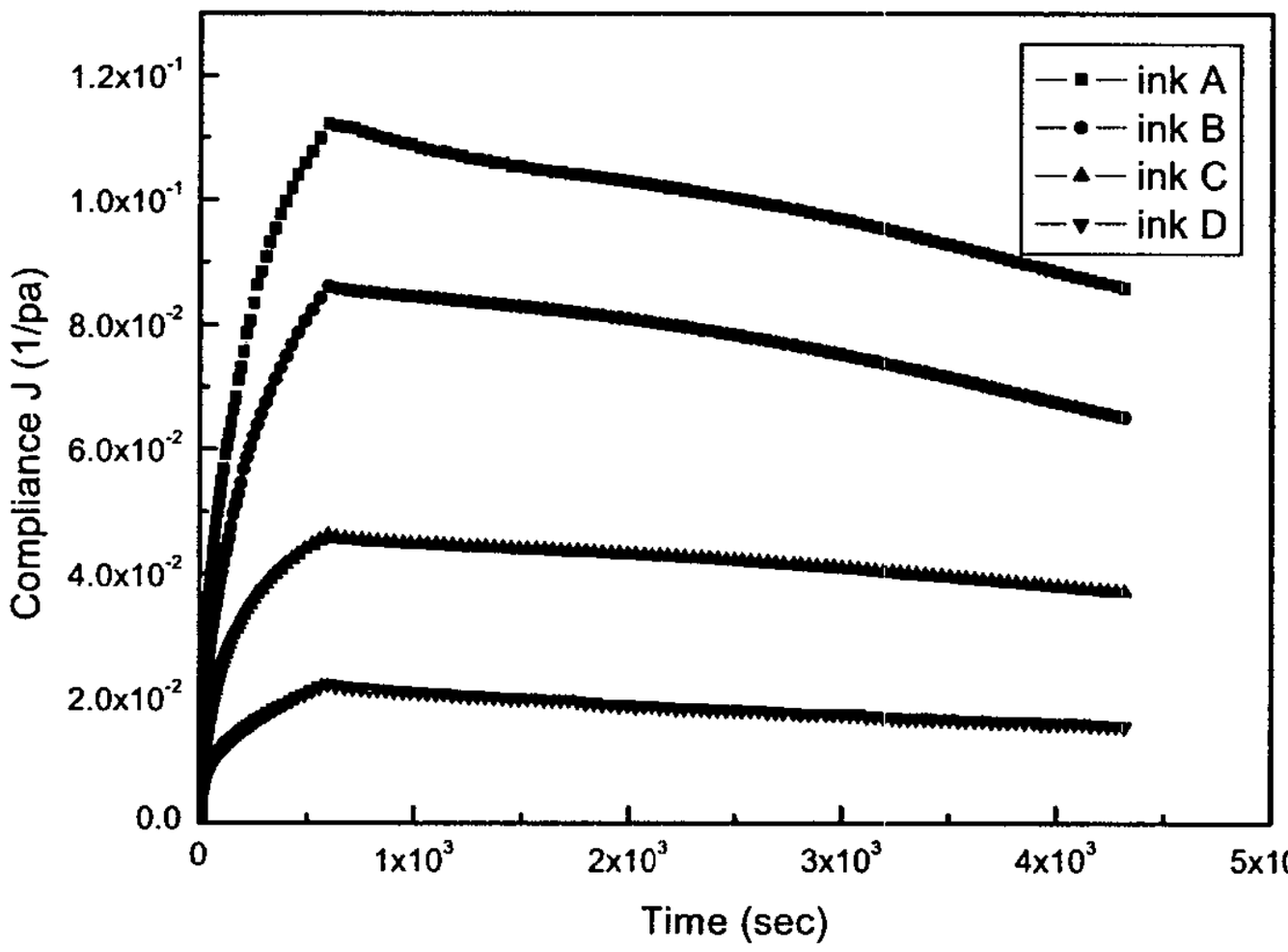

Fig. 4. Creep and recovery curves of inks.

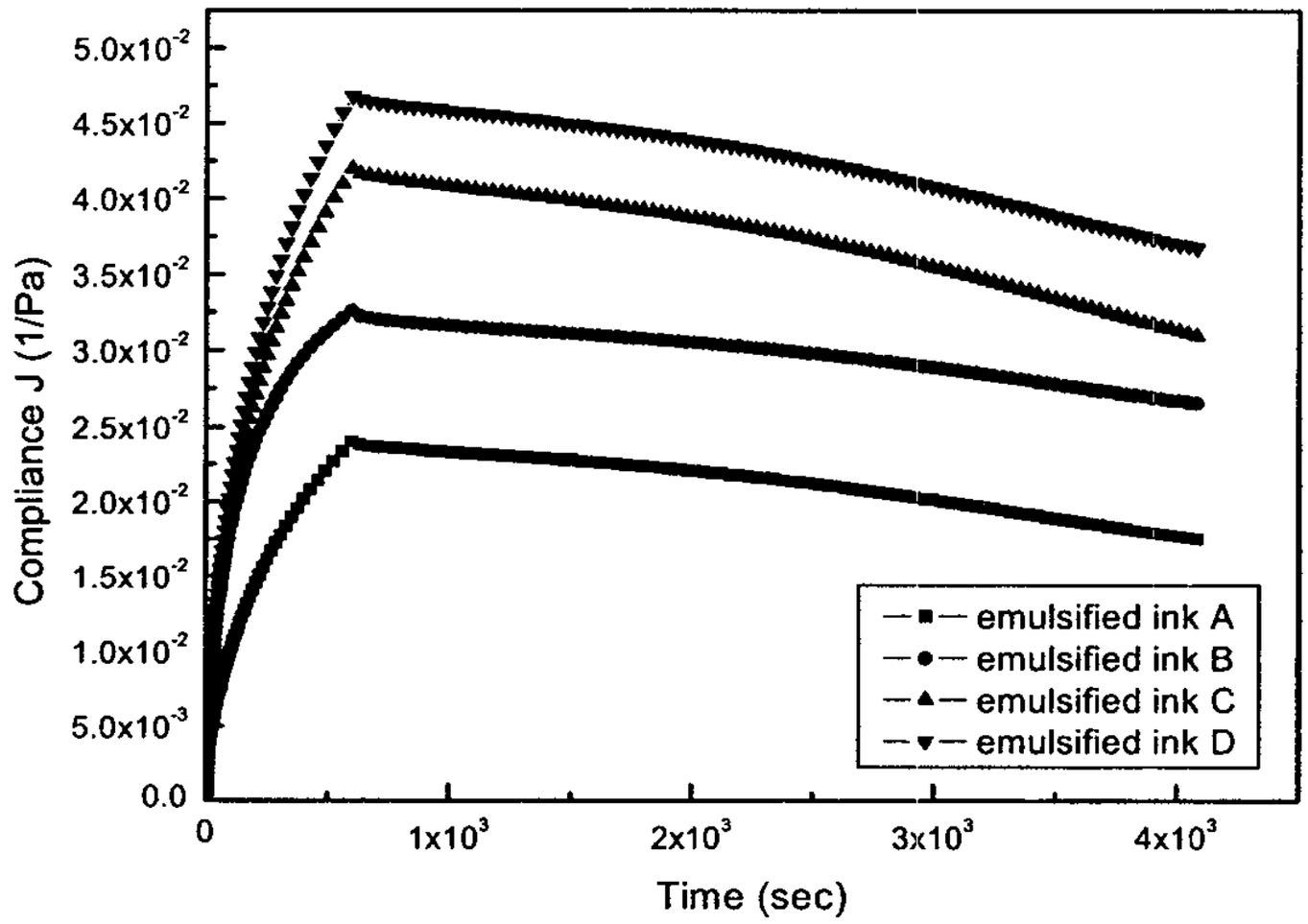

Fig. 5. Creep and recovery curves of emulsified inks.

그리고 유화된 상태의 잉크가 neat 상태의 잉크보다 compliance값이 현저하게 감소함을 확인할 수 있으며 이는 물분자로 인한 수소결합력과 물의 함유량 증가에 따른 인력 증가, 유화량 증가에 따른 bulk현상으로 인해 나타나는 것으로 생각된다.

3-2-3. Relaxation curve

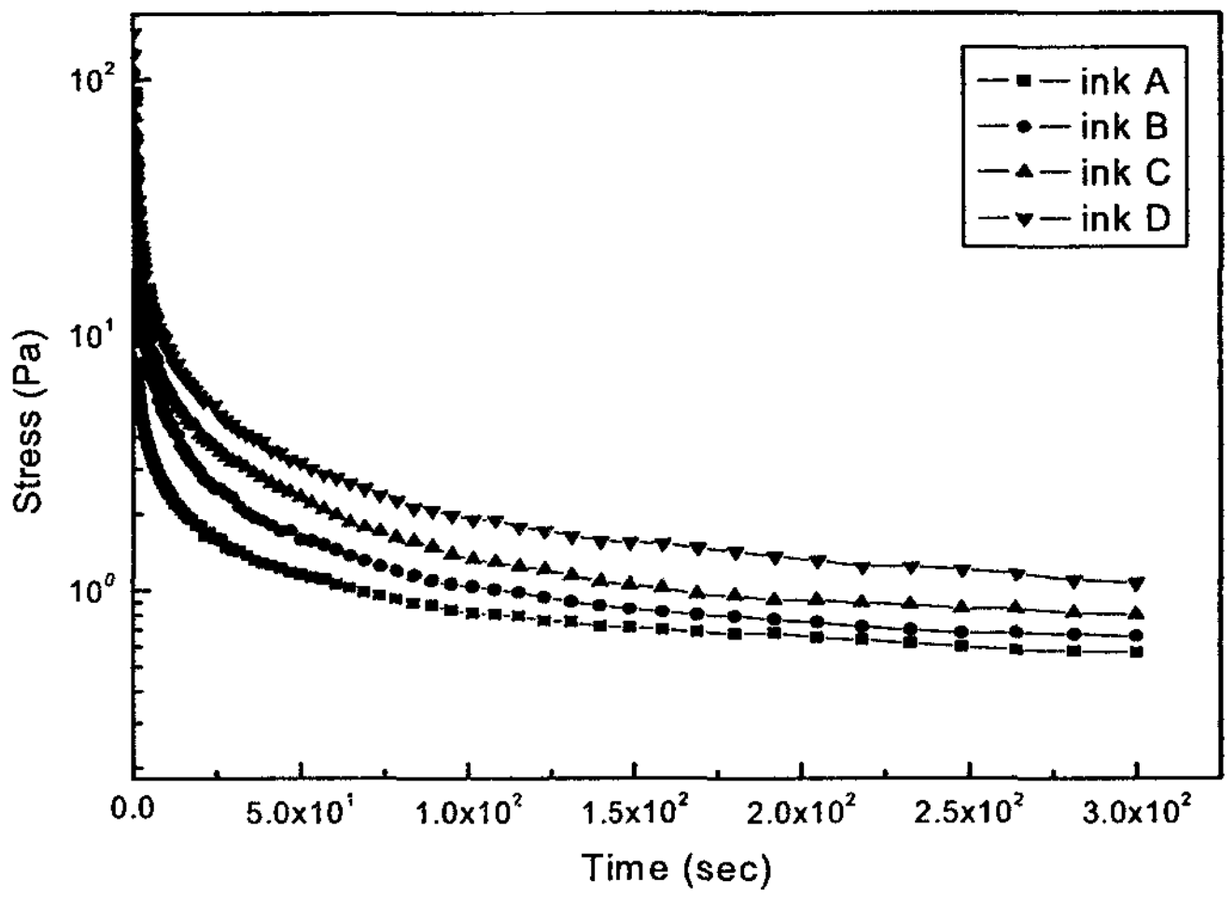

Fig. 6. Relaxation curves of inks.

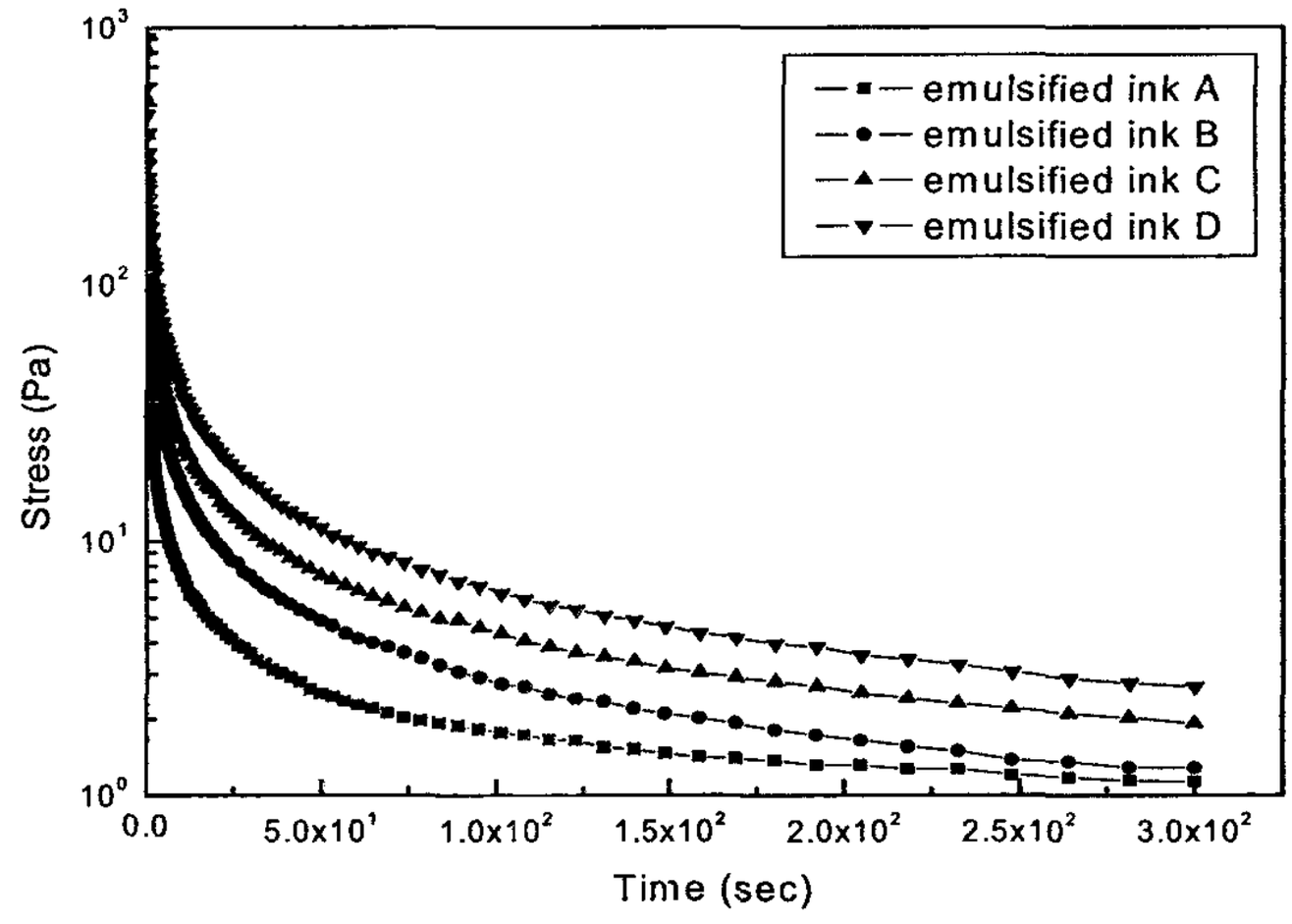

Fig. 7. Relaxation curves of emulsified inks.

Fig. 6과 Fig. 7은 일정한 strain 0.1하에서의 시간에 따른 stress relaxation현상을 나

타낸 것이다. 수지의 분자량이 증가할수록 sample에서 나타나는 stress값이 크게 나타남을 확인할 수 있었으며 수지의 분자량이 증가하게 될 경우 거대 분자 형태로 되어 수지간의 상호인력이 증가하게 되고 그로인해 고체적인 성향이 커지게 되기 때문으로 생각된다. 유화된 잉크의 경우 neat 상태의 잉크보다 stress값이 더 높게 나타남을 확인할 수 있는데 이 역시 물분자의 존재 유무, 함유량과 관계있는 것으로 생각된다.

3-2-4. Oscillation curve

Fig. 8과 Fig. 9는 수지의 분자량 증가에 따른 neat 상태의 잉크와 유화된 상태에서의 잉크가 가지는 진동수 증가에 따른 G′과 G″을 나타낸 것이다. Fig. 8에 나타나 있는 바와 같이 수지의 분자량이 증가함에 따라 화살표로 표시해 놓은 gel point가 high frequency 영역으로 이동되어짐을 확인할 수 있으며, 이는 잉크중 수지의 분자량이 증가하게 되면 수지간 상호인력을 끊어내는 데 필요로 하는 외력이 증가하게 되고 이로 인하여 안료와 비히클사이의 브라운 운동이 high frequency에서 형성되어지게 되는 것으로 생각된다. 유화된 상태의 잉크에 있어 gel point는 neat상태의 잉크보다 low frequency 영역으로 이동되어짐을 확인할 수 있으며 구조가 보다 빨리 파괴되어짐을 Fig. 9를 통해 확인할 수 있다.

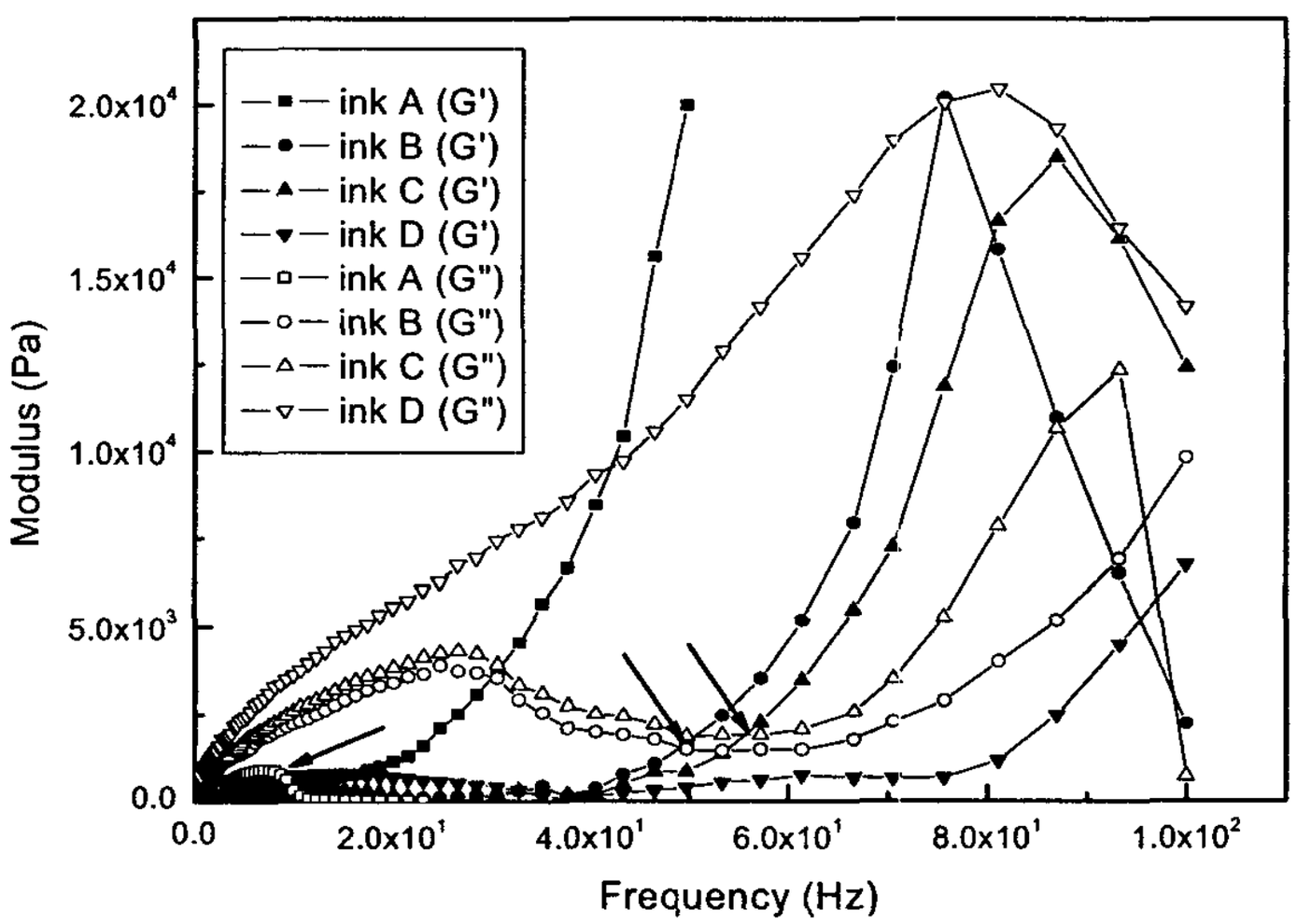

Fig. 8. Storage and loss modulus curves of inks.

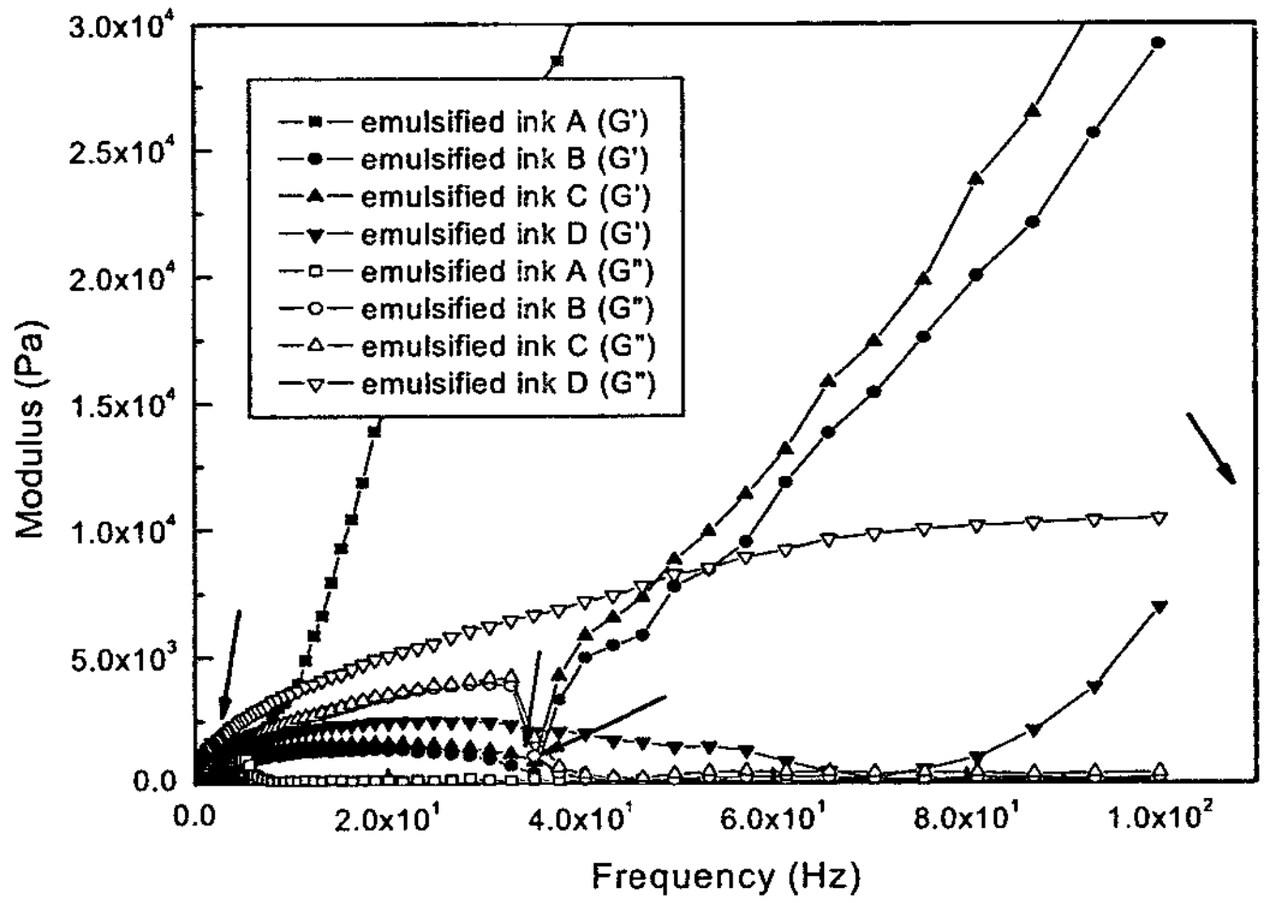

Fig. 9. Storage and loss modulus curves of emulsified inks.

3-2-5. Thixotropy index

Fig. 10은 수지의 분자량 증가에 따른 neat 상태의 잉크와 유화된 상태의 잉크의 thixotropy index를 나타낸 것이며, 이 값은 잉크의 내부 구조를 파괴하는데 소비되어지는 전체 에너지값과 대응하는 것이다.[12)]

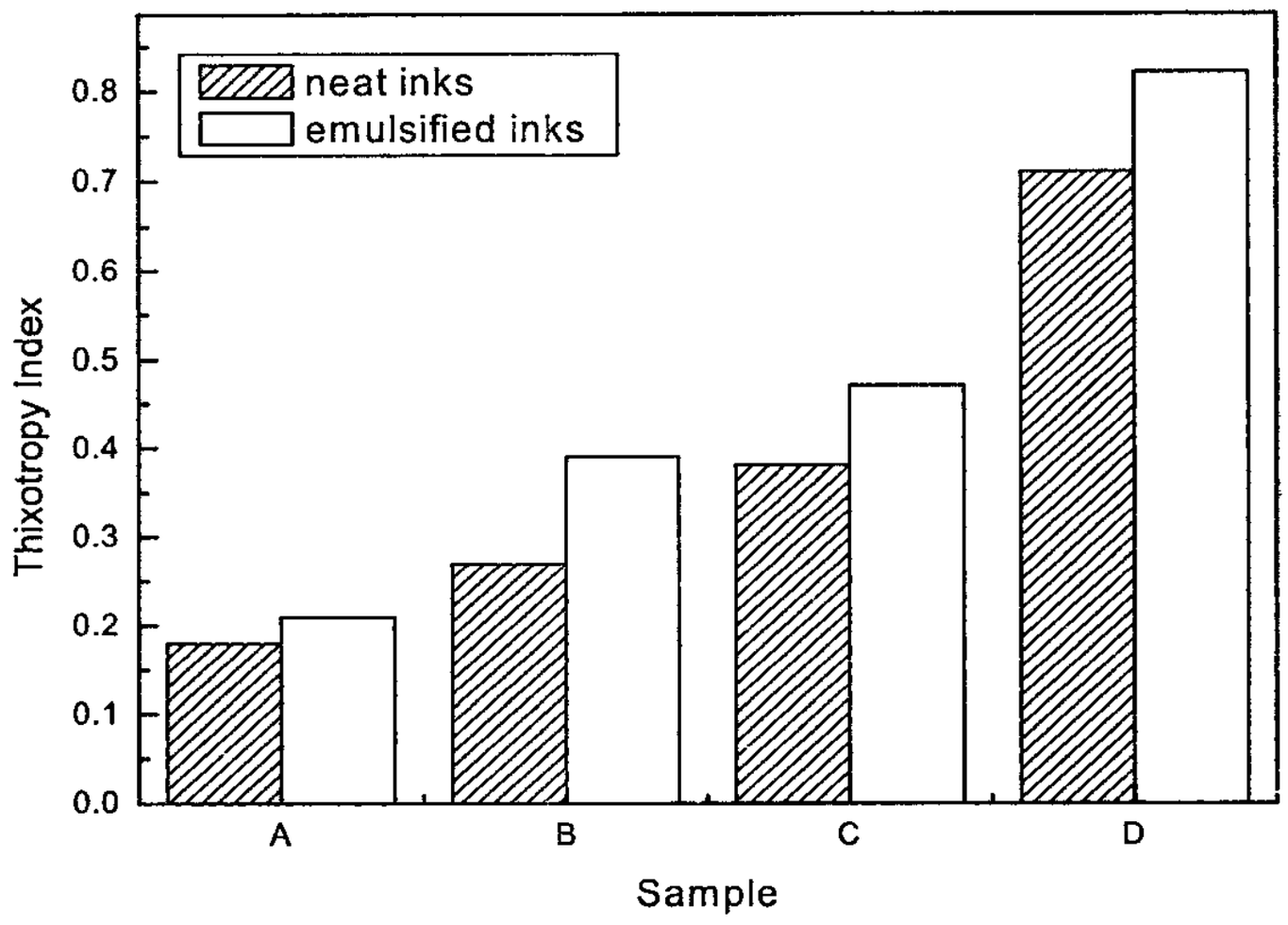

Fig. 10. Thixotropy index of neat inks and emulsified inks.

Neat상태의 잉크와 유화된 상태의 잉크 모두 수지의 분자량이 증가함에 따라 thixotropy index가 증가함을 알 수 있으며 이는 수지의 분자량 증가에 따른 비히클 상호간의 인력이 증가하기 때문으로 사료되며 잉크속 물분자로 인해 내부결합력은 더 증대되어짐을 확인할 수 있었다.

3-2-6. Yield stress

Fig. 11은 수지의 분자량 증가에 따른 neat 상태의 잉크와 유화된 상태의 잉크의 항복가를 나타낸 것이다. 이를 보면 수지의 분자량이 클수록 항복가가 증가되어짐을 확인할 수 있으며 이는 분자량이 커지게 되면 수지간 결합력이 증가하게 되고 그로인해 흐름에 필요로 하는 최소한의 응력이 증가하기 때문이다.

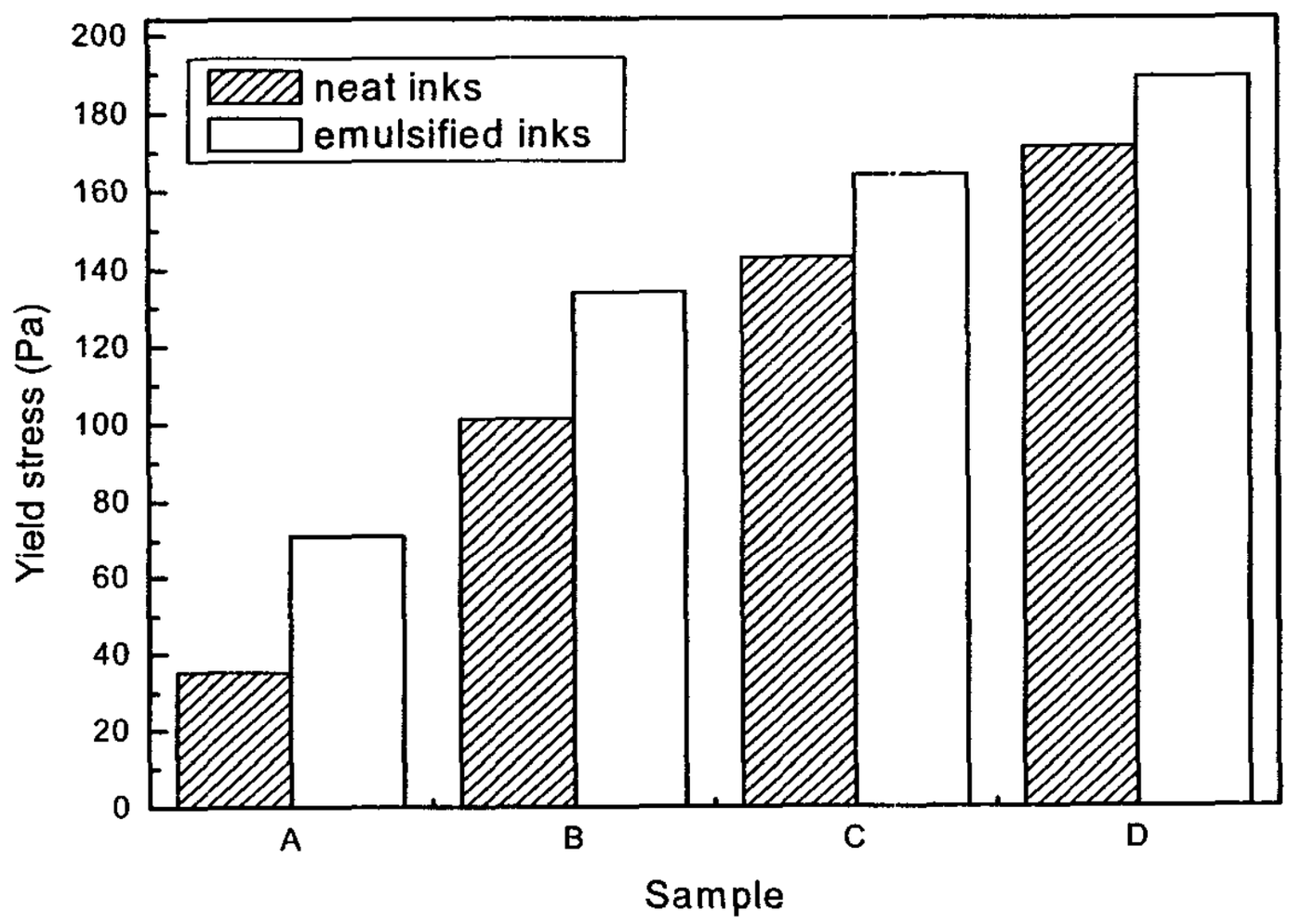

Fig. 11. Yield stress of neat inks and emulsified inks.

3-2-7. Activation Energy

Fig. 12는 수지의 분자량 증가에 따른 neat 상태의 잉크의 온도와 점도간의 관계를 Arrhenius plot한 것이며 여기서 η는 점도, T는 절대온도를 나타낸 것이며 직선의 기울기가 활성화 에너지를 의미하는 것이다. 잉크 A, B, C, D의 활성화 에너지는 각각 1.66 kJ/mol, 2.04 kJ/mol, 2.24 kJ/mol, 2.55 kJ/mol로 수지의 분자량이 증가함에 따라 활성화 에너지는 증가하였으며 수지의 분자량이 증가할수록 온도에 대한 의존성이 가장 큰 것으로 확인할 수 있었다.

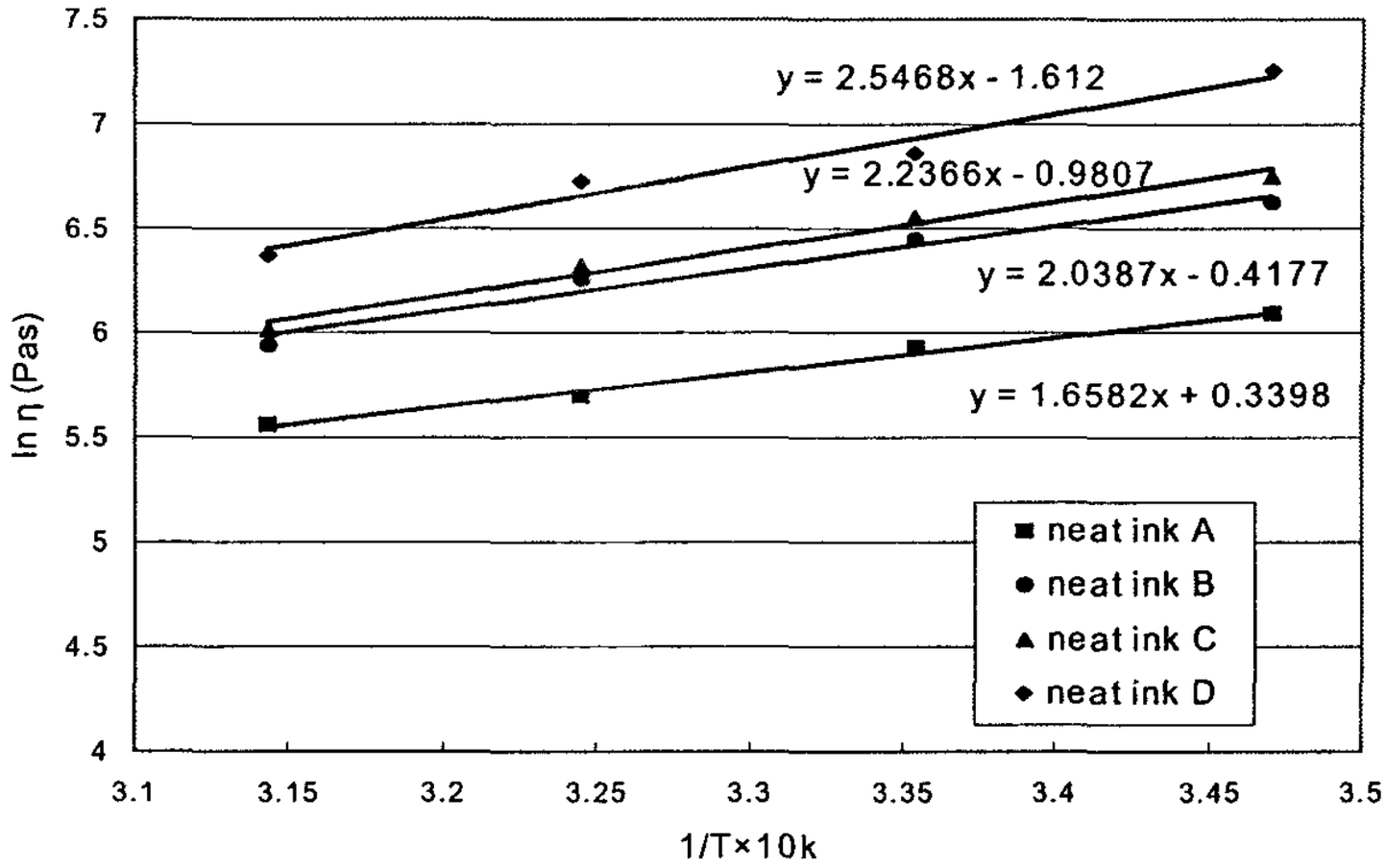

Fig. 12. The relation between apparent viscosity and temperature for neat inks at 0.1 sec^{-1}.

4. 결 론

로진 변성 페놀 수지의 분자량 증가에 잉크의 유변학적 특징을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 로진 변성 페놀 수지의 분자량이 증가함에 따라 잉크의 유화율은 감소하였다.
2. shear rate증가에 따라 neat 상태와 유화된 상태의 잉크, 모두 shear thinning 현상이 나타났으며 수지의 분자량이 증가함에 따라 shear thinning region이 좁아짐을 확인할 수 있었다.
3. creep and recovery 실험을 통해 수지의 분자량이 증가함에 따라 neat 상태와 유화된 상태의 잉크의 compliance값이 감소함을 확인할 수 있었다.
4. relaxation 실험을 통해 수지의 분자량이 증가함에 따라 neat 상태와 유화된 상태의 잉크의 stress relaxation 현상이 증가되어짐을 확인할 수 있었다.
5. oscillation 실험을 통해 수지의 분자량이 증가함에 따라 gel point는 high frequency 영역으로 이동되어졌으며 유화된 잉크는 neat 상태의 잉크보다 low frequency 영역으로 이동하였다.
6. 수지의 분자량이 증가함에 따라 neat 상태와 유화된 상태의 잉크가 가지는 thixotropy index와 yield stress는 동시에 증가하였다.
7. Arrhenius plot을 통해 잉크 A, B, C, D의 활성화 에너지를 구할 수 있었다.

참 고 문 헌

1) S. M. Chou, T. A. Fadner and L. J Bain, "Structural Recovery of Printing Inks Studied by Steady Shear Rheometry", TAGA Proceedings, pp. 280~312 (1990).
2) R. W. Bassemir and F. S. Schubert, "The Rheology of Lithographic Inks and their Press Performance", TAGA Proceedings, pp. 290~308 (1985.)
3) C. L. Rohn, "Predicting the Application Behavior of Printing Inks from Dynamic Rheological Measurements", TAGA Proceedings, pp. 536~559 (1987).
4) S. M. Chou and M. Cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability", TAGA Proceedings, pp. 257~280 (1989).
5) D. R. Iyengar, "The Influence of Emulsion Properties on Lithographic Behavior of Inks", American Ink Maker, **Vol. 12**, No. 12, pp. 31~40 (1990).
6) S. M. Chou and T. A. Fadner, "Shear Stability of Fountain Solution Emulsified in Lithographic Inks", TAGA Proceedings, pp. 37~61 (1990).
7) R. R. Durand, Jr. and O. Wasilewski, "Characterization and Control of Lithographic Ink Emulsions", TAGA Proceedings, pp. 285~298 (1993).
8) S. B. Kim, "The Effect of Changing Molecular Weight of Rosin Modified Phenol Resin on Physical Properties of Litho Printing Inks", *J. Korean Printing Soc*, **Vol. 12**, No. 1, pp. 145~157 (1994).
9) T. Amari, W. Xianfu, T. Hayashi and K. Morita, "Dynamics and Rheology of Inks Including Various Types of Gelling Agents", TAGA Proceedings, pp. 354~367 (1994).
10) P. Aurenty, "Viscoelastic of Water/Ink Emulsions at Low and High Frequency", TAGA Proceedings, pp. 638~659 (1998).
11) A. Blayo, A. Gandini and F. Medlege, "Rheological Characterization of Printing Inks: Correlations Between Laboratory Measurements and Press Performance", TAGA Proceedings, pp. 662~679 (2000).
12) S. M. Chou and L. J. Bain, "Rheological Characteristics Keyless Versus Conventional Litho Newsinks", TAGA Proceedings, pp. 354~386 (1988).