

로진 변성 폐놀 수지의 분자량 변화에 따른 유화 평형잉크의 유변학적 특성과 인쇄적성

# 로진 변성 폐놀 수지의 분자량 변화에 따른 유화 평형잉크의 유변학적 특성과 인쇄적성

이규일<sup>†</sup>, 김태환, 김성빈\*

<sup>†</sup>부경대학교 대학원 인쇄공학과, 부산정보직업전문학교, \*부경대학교 공과대학 화상정보공학부  
(2008년 1월 25일 접수, 2008년 2월 18일 최종 수정본 접수)

## Rheology of Emulsified Ink and Printability With Different Molecular Weights of Rosin Modified Phenol Resin

*Kyu-Il Lee<sup>†</sup>, Tae-Hwan Kim, Sung-Bin Kim\**

<sup>†</sup>Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School, Pukyong National University,  
Busan Information Technical Institutue,

\*Division of Image & Information, College of Engineering, Pukyong National University  
(Received 25 January 2008, in final from 18 February 2008)

## Abstract

The rheological properties of emulsified ink must be maintained adequately at various shear rates or shear stress. So it is necessary to understand its rheological properties in order to regulate the printability of emulsified ink on the performance. In this study, the rheological properties and printability of emulsified ink are investigated according to the molecular weights of rosin-modified phenolic resin.

## 1. 서 론

평판인쇄는 잉크와 축임물의 상호작용 때문에 유화현상이 필연적으로 나타나며 인쇄기상에서는 유화 평형상태에서 거동을 하게 된다. 그리고 이러한 잉크는 최종 피인쇄체 위에 전이되기 까지 매우 다양한 shear rate 또는 shear stress를 받게 된다. 그러므로 피인쇄체 위에 전이되어지는 잉크 필름의 균일성에 따라 화선부의 재현성이 결정되어지

며 이러한 것들은 유화 평형상태의 잉크가 가지고 있는 유변학적 특성과 깊은 상관관계를 가질 수 있다. 또한 유화 평형상태의 잉크에 관한 연구는 몇몇 학자들에 의해 연구되어졌으나 그리 많이 존재하지는 않는다.<sup>1)~10)</sup>

이에 본 연구는 로진 변성 폐놀 수지의 분자량을 달리하여 잉크를 제조한 후, 유화 평형잉크의 유변학적 특성을 측정하고, 전이율 곡선과 전이계수를 구하여 서로의 상관관계를 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 로진 변성 폐놀 수지의 합성과 분자량 측정

본 연구에 사용되어진 로진 변성 폐놀 수지는 광명잉크(주)에서 합성하였으며, Perkin-Elmer Series 200 HPLC GPC를 사용하여 분자량을 분석하였고, 수지의 분자량과 산가는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Molecular Parameters and Acid Value of Resins

Resin	Mn	Mw	Mw/Mn	Mz	Acid Value
Resin 1	7,019	15,915	2.3	69,452	30.1
Resin 2	1,969	36,943	18.8	238,697	18.8
Resin 3	3,018	66,086	21.9	458,063	13.9
Resin 4	4,100	95,124	23.2	732,519	12.4

### 2-2. 시료

본 실험에서 사용한 바니쉬는 Table 2와 같은 조건으로 제조하였다. 또한 잉크는 Table 3과 같은 조건으로 제조하였으며, 이 때 three roll mill의 조건을 Table 4에 나타내었다.

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

Component \ Varnish	Varnish A (Resin 1)	Varnish B (Resin 2)	Varnish C (Resin 3)	Varnish D (Resin 4)
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 : 중류범위 260~290 °C

◎ Varnish cooking condition : 230 °C / 1 Hr

로진 변성 폐놀 수지의 분자량 변화에 따른 유화 평형잉크의 유변학적 특성과 인쇄적성

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

Ink Number Component	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 (3 Pass)

Roll Temperature : $30 \pm 2$ °C
Roll Pressure : 10 bar
Knife Pressure : 8 bar
Roll Diameter : 6 inch
Manufacturing Company : Kyoung Young Machine. Korea

Table 5는 실험에 사용한 신문용지의 특성을 나타낸 것이다.

Table 5. Newspaper Properties

Properties	Newspaper
Stretch	1.28% / 2.23% (CD / MD)
Brightness	57%
Show Through	5.7%
Grammage	46g/m <sup>2</sup>
Water Content	8.5%
Smoothness	45

### 2-3. 유화 평형상태 잉크의 유변학적 특성 측정

유변학적 특성을 살펴보기 위해 Bohlin C-VOR Rheometer를 사용하였으며, geometry

는  $4^{\circ}/40\text{mm}$  cone/plate type이었고 측정온도는  $25^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. Sample의 shear history를 제거하기 위해 모든 test에 있어 pre-shear  $5\text{ Pa}$ 을 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 잉코메타를 사용하여 택을 측정하였으며, 러레이 점도계를 이용하여 점도, shortness factor, newtonian value를 측정하였다.

## 2-4. 인쇄적성

### 2-4-1. 전이율과 전이계수

IGT 인쇄적성기를 이용하여 판상 잉크전이량( $x$ ), 종이 잉크전이량( $y$ ), 전이율( $y/x$ )을 측정하였고, Origin 7.0(graphing and data analysis software)을 이용하여  $x$ 와  $y$ 의 그래프에 non-linear regression을 이용하여  $x$ 가  $\infty$ 로 갈 때 Walker-Festko 전이방정식을 fitting시켜 표준오차 0.001이하일 때 전이계수  $b$ ,  $f$ ,  $k$ 값을 계산하였다.

### 2-4-2. 농도 및 광택 측정

X-Rite 408 반사농도계를 이용하여 인쇄물의 농도를 측정하였다. 이 때 농도는 20회 측정하여 그것의 평균농도를 사용하였다. 그리고 BYK Gardner사의 micro-gloss  $75^{\circ}$ 를 이용하여 인쇄물의 광택도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 유변학적 특성

#### 3-1-1. Viscosity profile curve

Fig. 1을 통해 문자량이 증가함에 따라 점도값과 전단 희박지수, 제로전단 점도값들이 증가함을 알 수 있다. 또한 문자량이 증가함에 따라 전단 희박영역이 좁아짐을 확인할 수 있었다. 이는 수지의 문자량이 증가함에 따라 안료와 비이클, 비이클과 비이클간의 인력이 더 증가하기 때문으로 사료된다. 어느 정도 외부 전단 속도에 저항하는 정도가 강하지만 한계치 시점을 넘게 되면 급격하게 점도가 감소되는 현상을 Fig. 1의 결과로 확인할 수 있었다. 이것은 계의 상태가 일반 단일상이냐 아니면 비단일상이냐에 따른 차이로 인해 나타나는 것으로 단일상일수록 계내에 존재하게 되는 응집력이 커지게 되는 것으로 사료되며, 그것에 의하여 그 응집력을 끊는데 필요로 하는 힘은 더 많이 소요되어지고 결과적으로 외부 힘에 대항하는 정도가 증가하게 되며, 그 결과 점도는 감소하게 되는 것이라 생각된다.

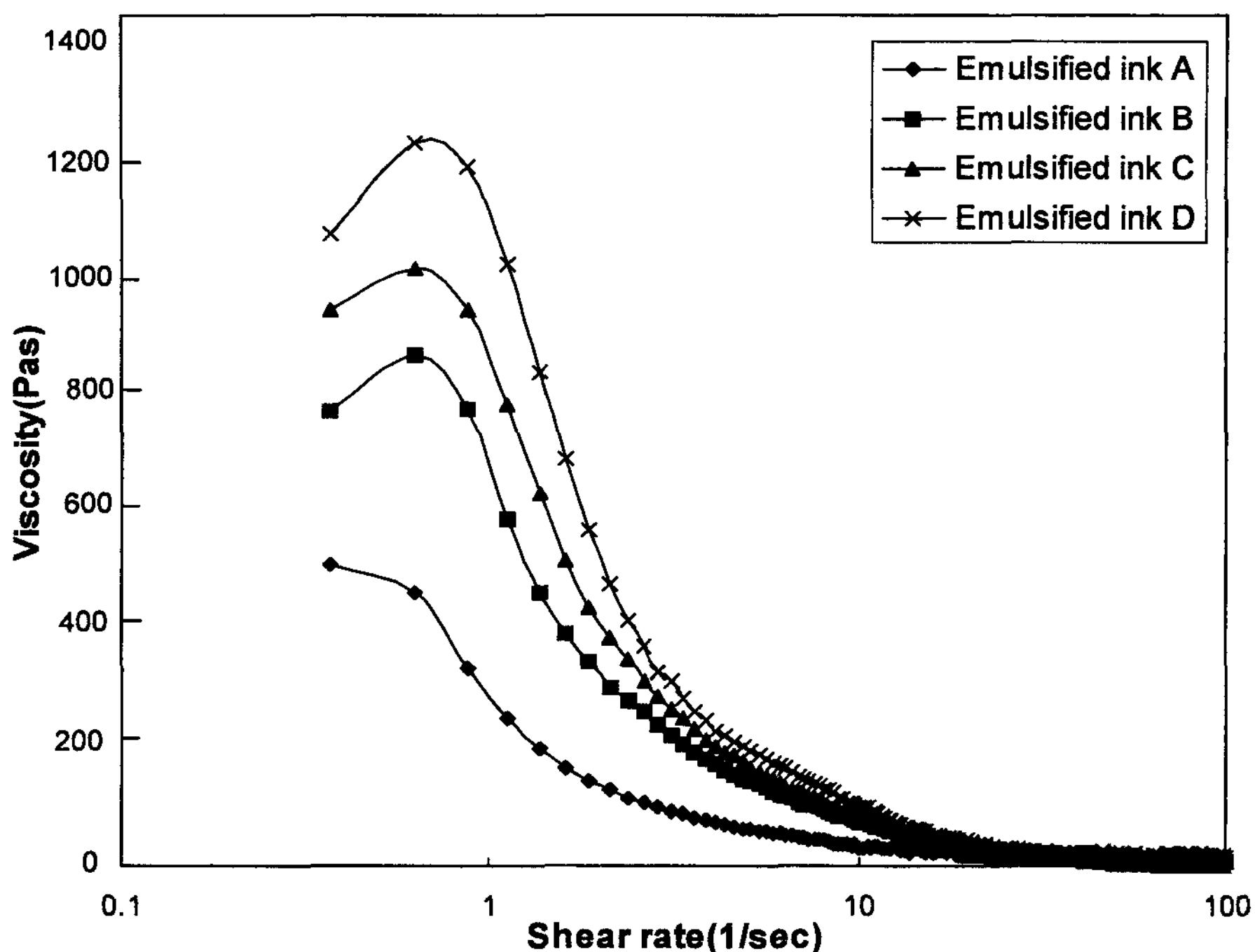


Fig. 1. Viscosity profiles of emulsified inks.

### 3-1-2. Creep and recovery curve

Fig. 2를 통해 수지의 분자량이 증가할수록 캠플라이언스 값이 감소함을 확인할 수 있었다. 이것은 수지의 분자량이 증가할 경우 수지간의 인력이 증가함으로써 고체적인 성향이 증가하여 이로 인해 응력에 대한 변형이 줄어들기 때문으로 사료된다.

### 3-1-3. Relaxation curve

Fig. 3을 통해 수지의 분자량이 증가할수록 니트잉크와 유화 평형상태의 잉크 모두 응력값이 크게 나타남을 확인할 수 있었으며, 수지의 분자량이 증가하게 될 경우 거대 분자 형태로 되어 수지간의 상호 인력이 증가하게 되고, 그 결과로 고체적인 성향이 커지게 되기 때문으로 생각된다. 즉 일정한 변형하에서 니트잉크와 유화된 잉크 모두 응력 완화현상은 수지의 분자량 증가에 따른 결합력이 지배적인 요인으로 작용한다는 것을 의미한다.

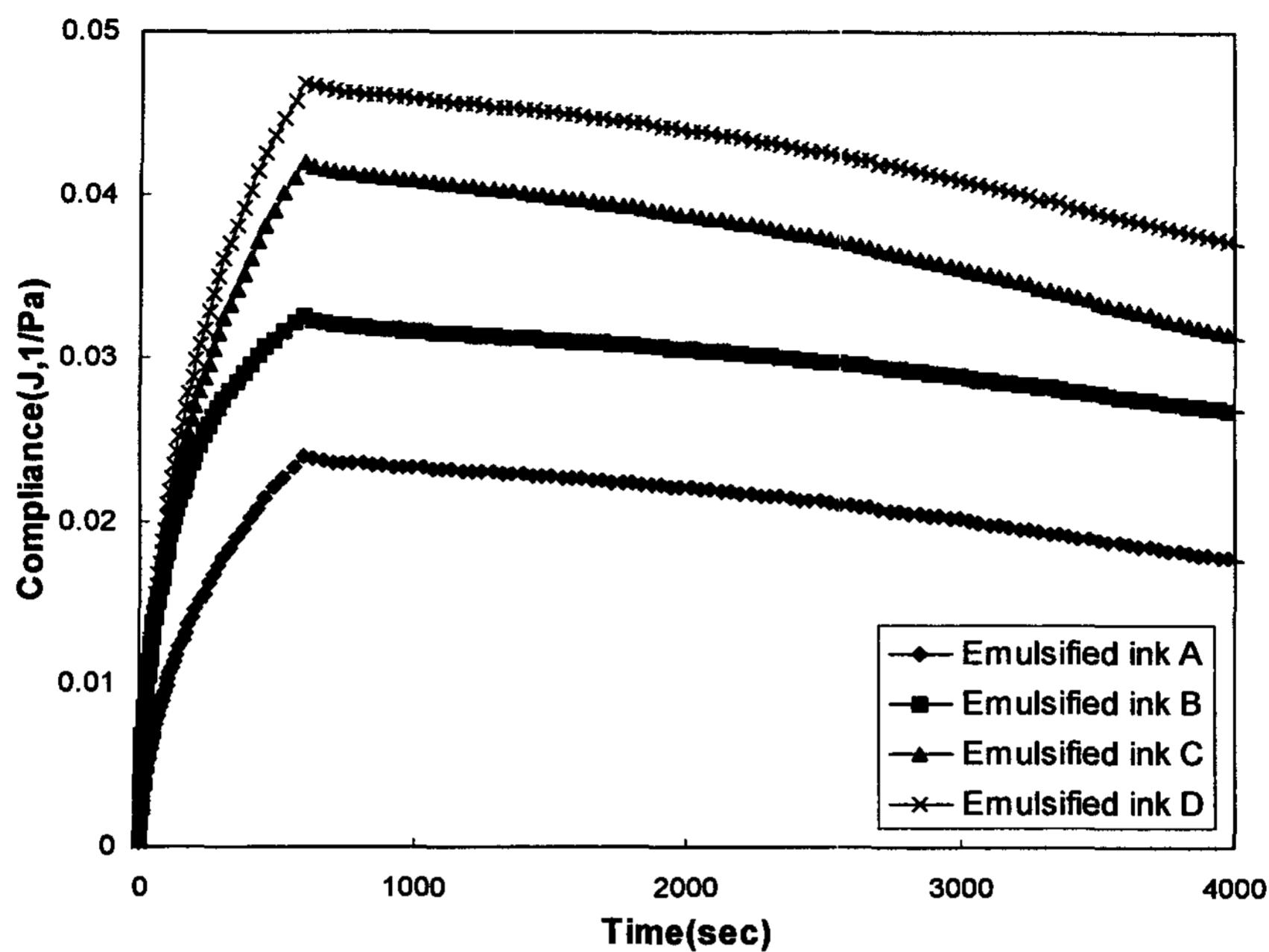


Fig. 2. Creep and recovery curves of emulsified inks.

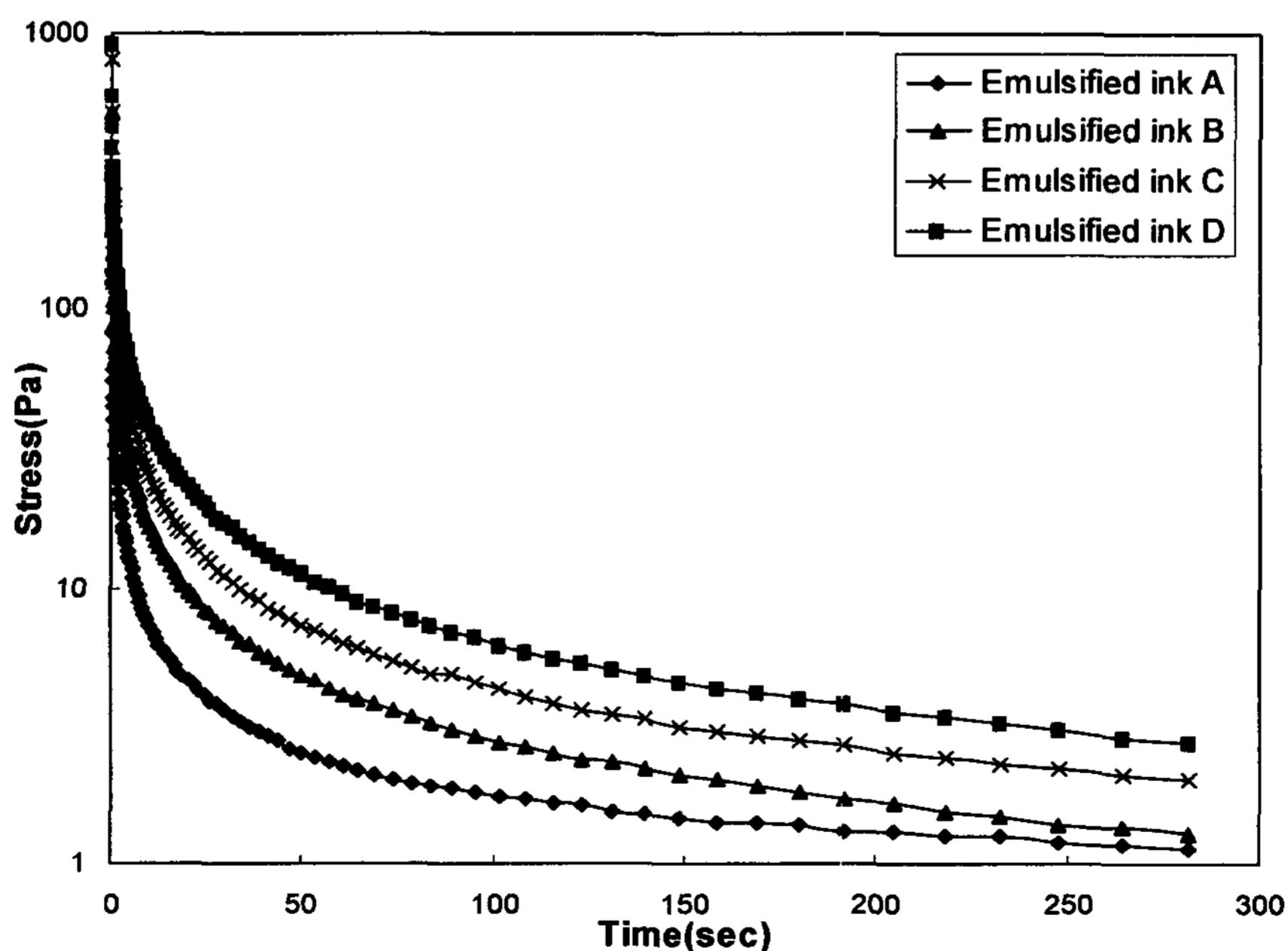


Fig. 3. Relaxation curves of emulsified inks.

### 3-1-4. Oscillation curve

Fig. 4를 통해 수지의 분자량이 증가함에 따라 gel point가 높은 진동수 영역으로 이동되어짐을 확인할 수 있으며, 이는 잉크중 수지의 분자량이 증가하게 되면 수지간 상호인력을 끊어내는 데 필요로 하는 외력이 증가하게 되고, 따라서 이것에 의하여 안료와 비이클 사이의 브라운 운동이 높은 진동수 영역에서 되는 것으로 생각된다.

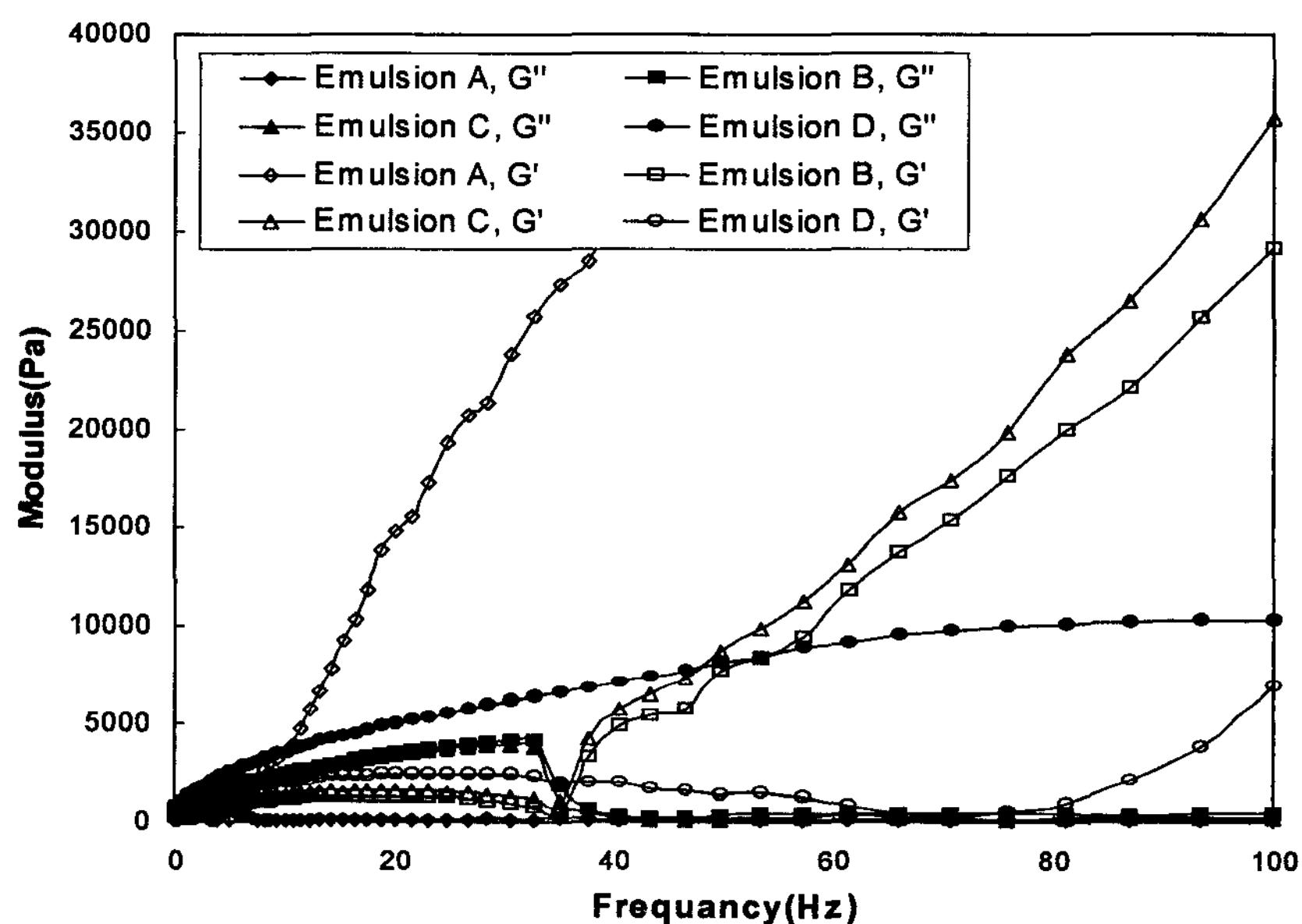


Fig. 4. Storage and loss modulus curves of emulsified inks.

### 3-1-5. 분자량 증가에 따른 택변화

Fig. 5는 잉크속 수지의 분자량 증가에 따른 택변화를 나타낸 것이다. Fig. 5와 같이 수지의 분자량이 증가함에 따라 택이 증가함을 알 수 있었다.

택은 회전하는 두 롤러 사이의 틈새에서 잉크가 받는 응력이므로 잉크가 가지고 있는 점도, 탄성, 밀도, 표면장력, 응집력 등과 같은 복합적인 요인이 작용하여 측정치가 나타난다.

수지의 분자량이 증가하게 되면 수지간의 결합력이 증가하게 되며, 고분자로 써의 성향이 강해져 롤러 회전시 잉크의 loss tangent의 값이 작아지며, 또한 잉크의 응집력이 높아져서 잉크 분열에 필요한 에너지가 많이 소요되어 그 결과 택값이 높게 된 것이라 사료된다.

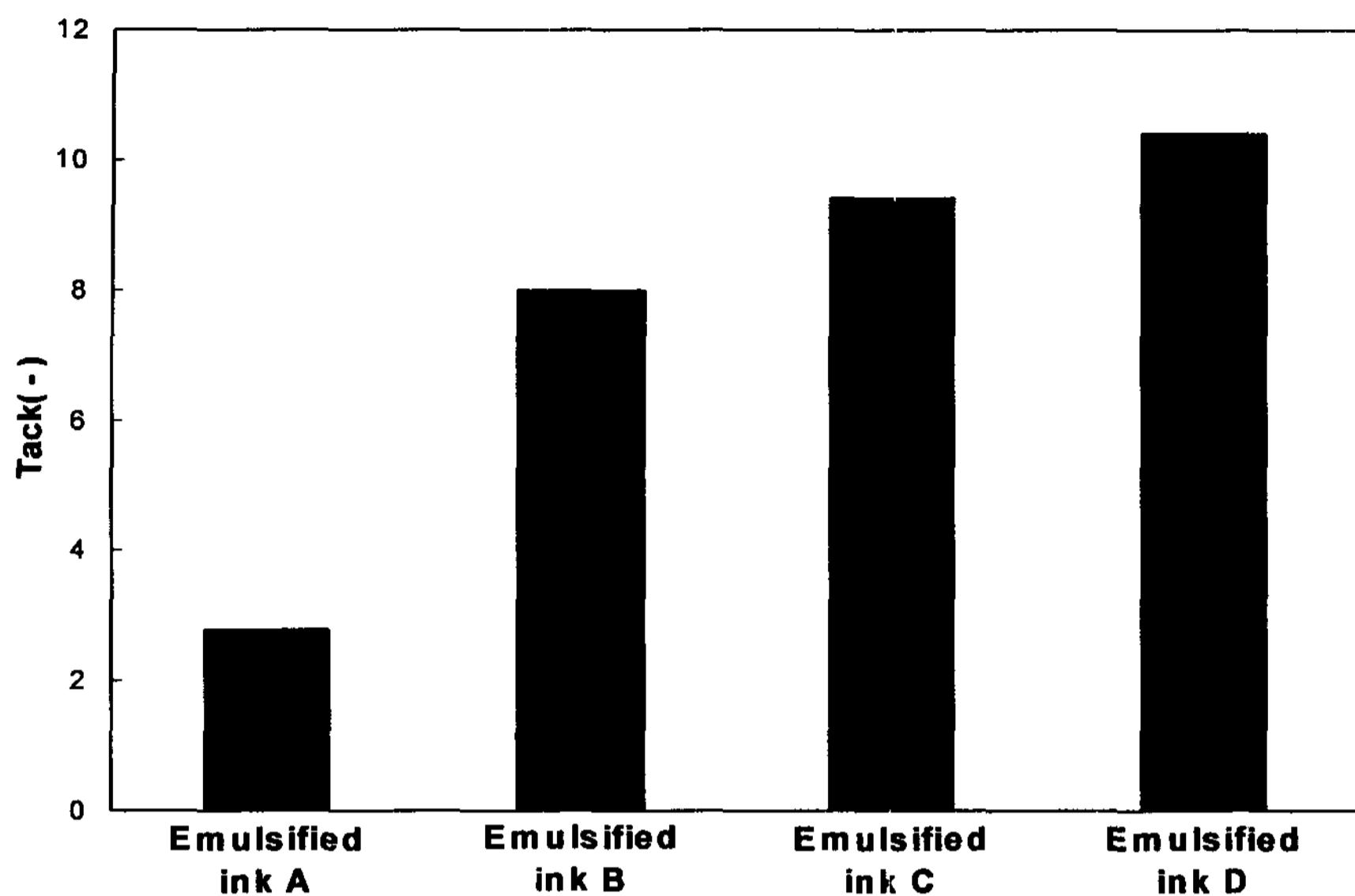


Fig. 5. Tack value of emulsified inks.

### 3-1-6. 문자량 증가에 따른 laray 점도 변화

Fig. 6을 통해 수지의 문자량이 증가함에 따라  $2500 \text{ sec}^{-1}$ 하에서 점도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 잉크속 수지의 문자량이 증가하게 되면 falling bar와 ring사이에 나타나는 잉크의 속도구배가 점점 줄어들게 되고, 그 결과 점도가 증가하게 되는 것이라 사료된다.

Rheometer를 사용하여 구한 점도와 비교하면 오히려 더 높은 점도값을 가지을 알 수 있는데 이는 rheometer의 경우 잉크의 점도를 측정할 때는 동적인 상태에서 나타나는 점도를 의미하나, laray 점도계의 경우 rheometer와 달리 정적인 상태에서 나타나는 점도이기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 사료된다.

### 3-1-7. 문자량 증가에 따른 shortness factor 변화

Fig. 7은 수지의 문자량 증가에 따른 shortness factor를 나타낸 것이다. Shortness factor는 항복가를 소성점도로 나눈 값으로써 이 값이 크면 잉크의 늘어남이 짧아지고 예사성이 줄어든다. 또 반대로 이 값이 작아지면 예사성이 커지고 길게 늘어난다. 이러한 예사성 즉, shortness factor는 비이클의 중합도, 문자량 분포 상태 등에 많은 영향을 받는다. Fig. 7을 통해 문자량이 증가함에 따라 shortness factor가 증가함을 알 수 있으며 이는 잉크속 수지의 문자량이 증가하게 되면 수지간의 문자간 상호작용에 의해 잉크의 늘어남이 짧아지고 그 결과 shortness factor가 증가하게 되는 것으로 사료된다.

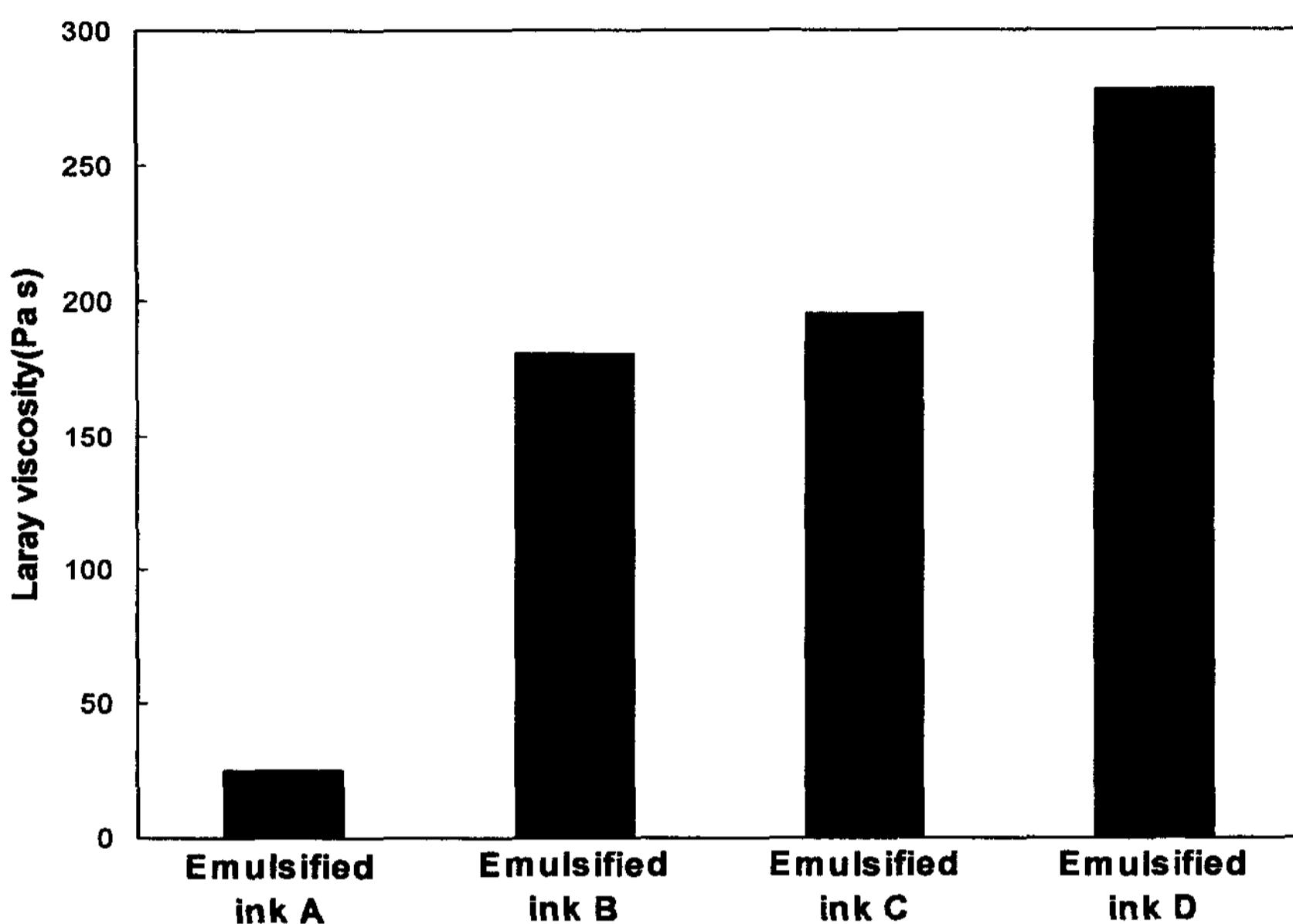


Fig. 6. Laray viscosity of emulsified inks (shear rate = 2500 1/sec).

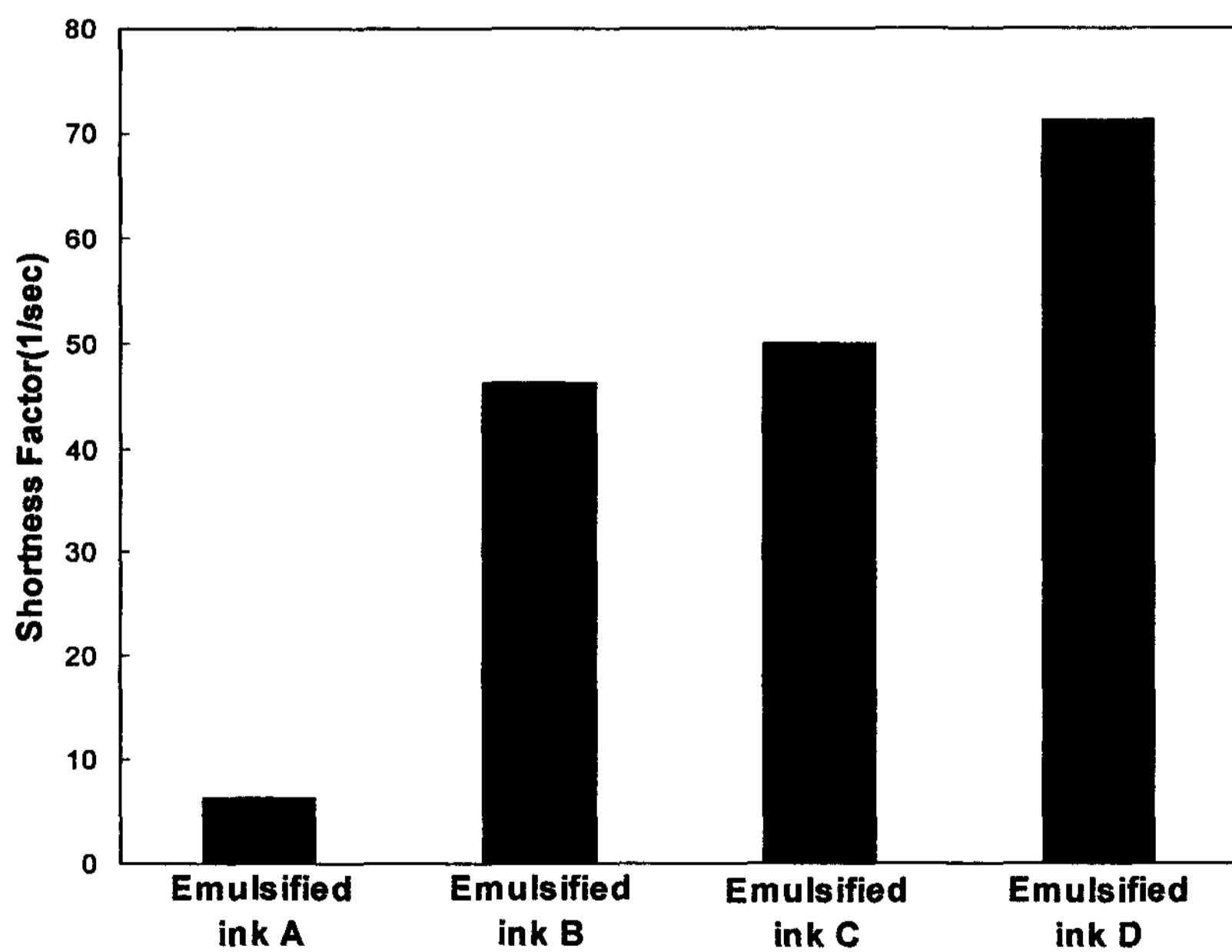


Fig. 7. Shortness factor of emulsified inks.

### 3-1-8. 문자량 증가에 따른 Newtonian value 변화

Fig. 8은 수지의 문자량 증가에 따른 뉴튼값(Newtonian value)을 나타낸 것이다. 뉴튼값은 유체가 가지는 특성치를 의미하는 것으로 그 값이 1에 가깝게 되면 뉴튼 유체에 가까우며, 0으로 접근하게 되면 비뉴튼 유체에 가까워지게 된다. 잉크 속 수지의 문자량이 증가하게 되면 수지간 결합력이 강해지고 거동을 하는데 있어 제약을 받게 되며 그로 인해 고체적인 경향이 강해져 결국 뉴튼값이 점점 작아지게 되는 것으로 판단된다.

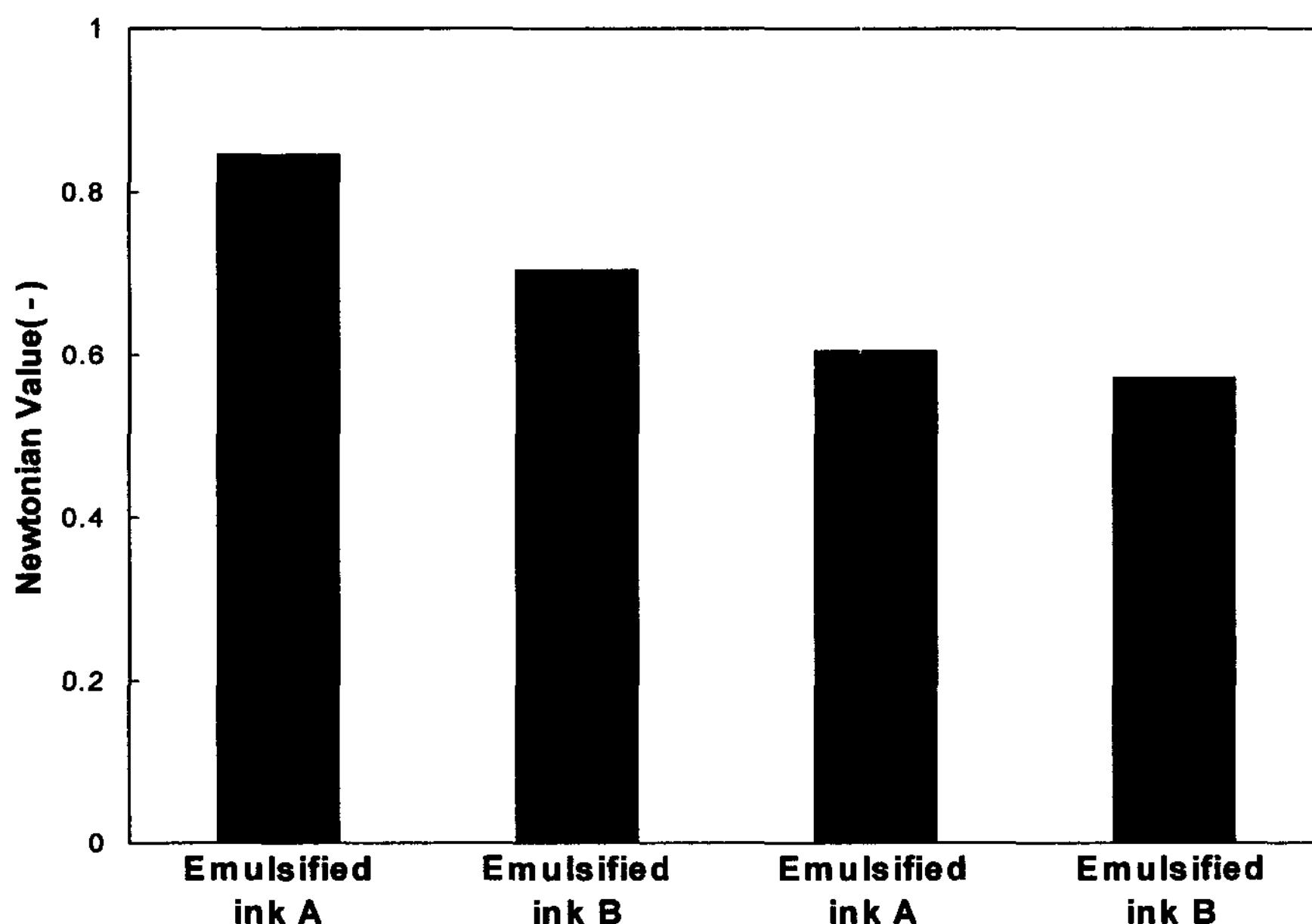


Fig. 8. Newtonian value of emulsified inks.

## 3-2. 인쇄적성

### 3-2-1. 유화 평형상태 잉크의 전이율

Fig. 9는 판상의 잉크량에 대한 전이율을 나타낸 그래프이다. 유화 평형상태의 잉크가 가지는 수지의 문자량이 증가함에 따라 전이율이 감소함을 확인할 수 있으며 이는 수지 문자량 증가에 따른 수지간 상호 인력의 증가와 안료와 비이클간의 인력증가, 물분자의 존재에 따른 잉크 속 극성기와의 수소 결합력의 형성등과 같은 복합적인 원인으로 인해 이러한 결과가 나타나는 것으로 사료된다. 전이율에 영향을 주는 요소중 지배적인 요소는 점도라고 할 수 있다. 유화 평형상태인 잉크의 경우, 문자량이 증가함에 따라 전이율이 감소함을 볼 수 있다.

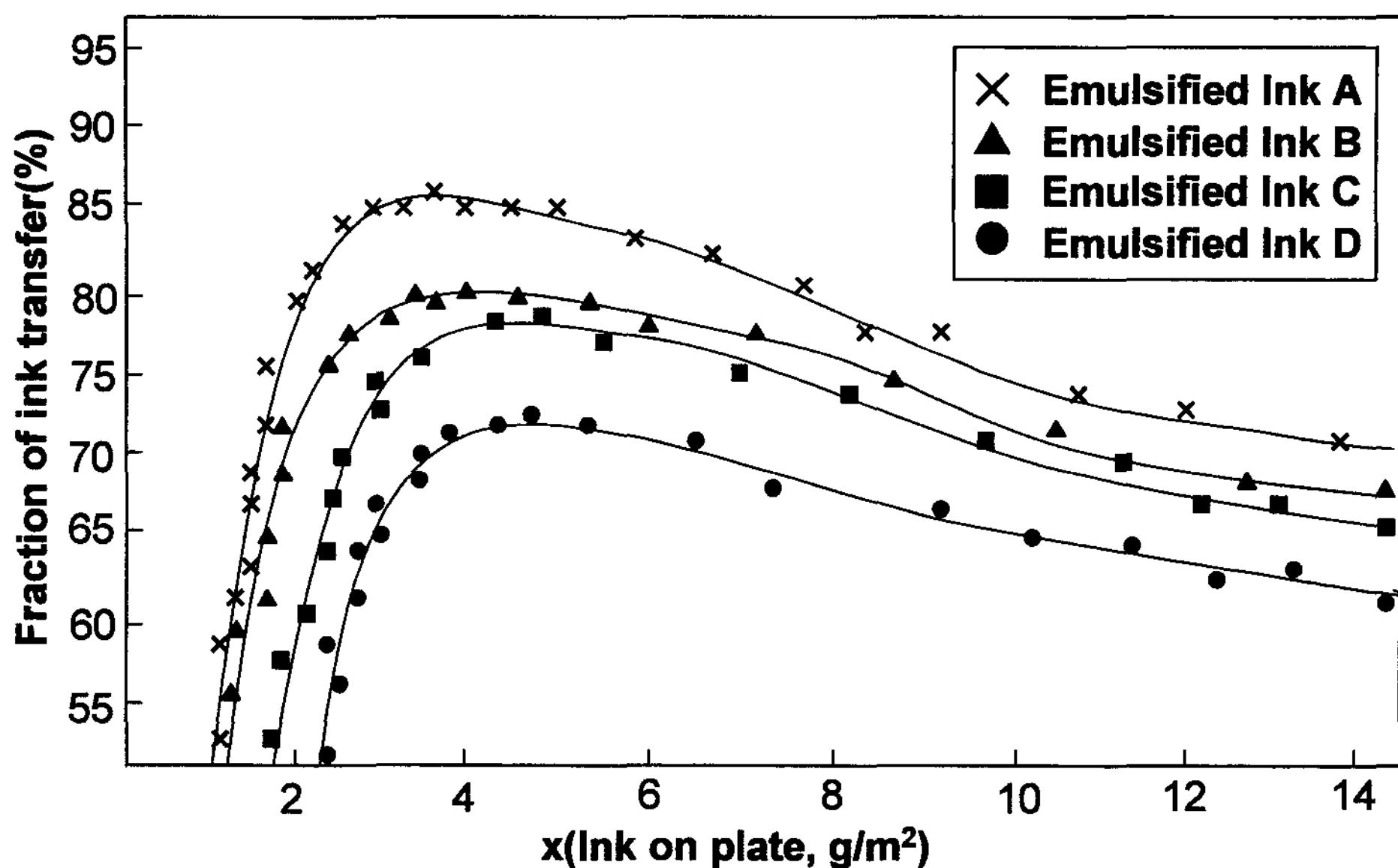


Fig. 9. Variation of transfer rate for emulsified inks at 0.3 m/s and 200 N/m with IGT printability tester.

### 3-2-2. 유화 평형상태 잉크의 전이계수

Table 6은 유화 평형상태 잉크에서 전이계수와 오차를 구하여 비교한 것이다.

Fig. 10은 유화 평형상태의 잉크들에 대한 고정화 잉크량(*b*)를 나타낸 그래프이다. 수지의 분자량이 증가함에 따라 고정화 잉크량(*b*)이 감소됨을 확인할 수 있다. 이는 수지의 분자량이 증가함에 따라 유화 평형상태의 잉크가 가지는 점도가 증가하게 되고 그로 인해 신문용지의 공극속에 침투되기 어려운 현상이 발생하며 그 결과 고정화되는 잉크량이 감소되기 때문으로 사료된다.

Table 6. Comparison of Transfer Parameters and Residuals in Emulsified Inks

Sample	k	f	b	R <sup>2</sup>
Emulsified Ink A	0.485	0.2574	5.0121	0.9897
Emulsified Ink B	0.485	0.4010	4.0321	0.9910
Emulsified Ink C	0.485	0.4536	2.3584	0.9957
Emulsified Ink D	0.485	0.4987	1.9846	0.9981

또한 비이클속 수지의 분자량이 크게 되면 신문 용지 표면의 공극에서 안료와 비이클이 분리되기 어려울 뿐만 아니라 수지의 분자량이 증가하게 되면 공극사이로 침투하기도 어렵게 된다. 또한 잉크속 물분자가 잉크가 침투되는 메커니즘에서 비이클속에서 분산되어진 상태로 있기 때문에 침투과정을 어렵게 하고 고정화되는 잉크량이 줄어들게 되는 것이다. 분자량 증가에 따른 택과 shortness factor의 증가로 고정화되는 잉크량은 점점 감소됨을 확인할 수 있었다.

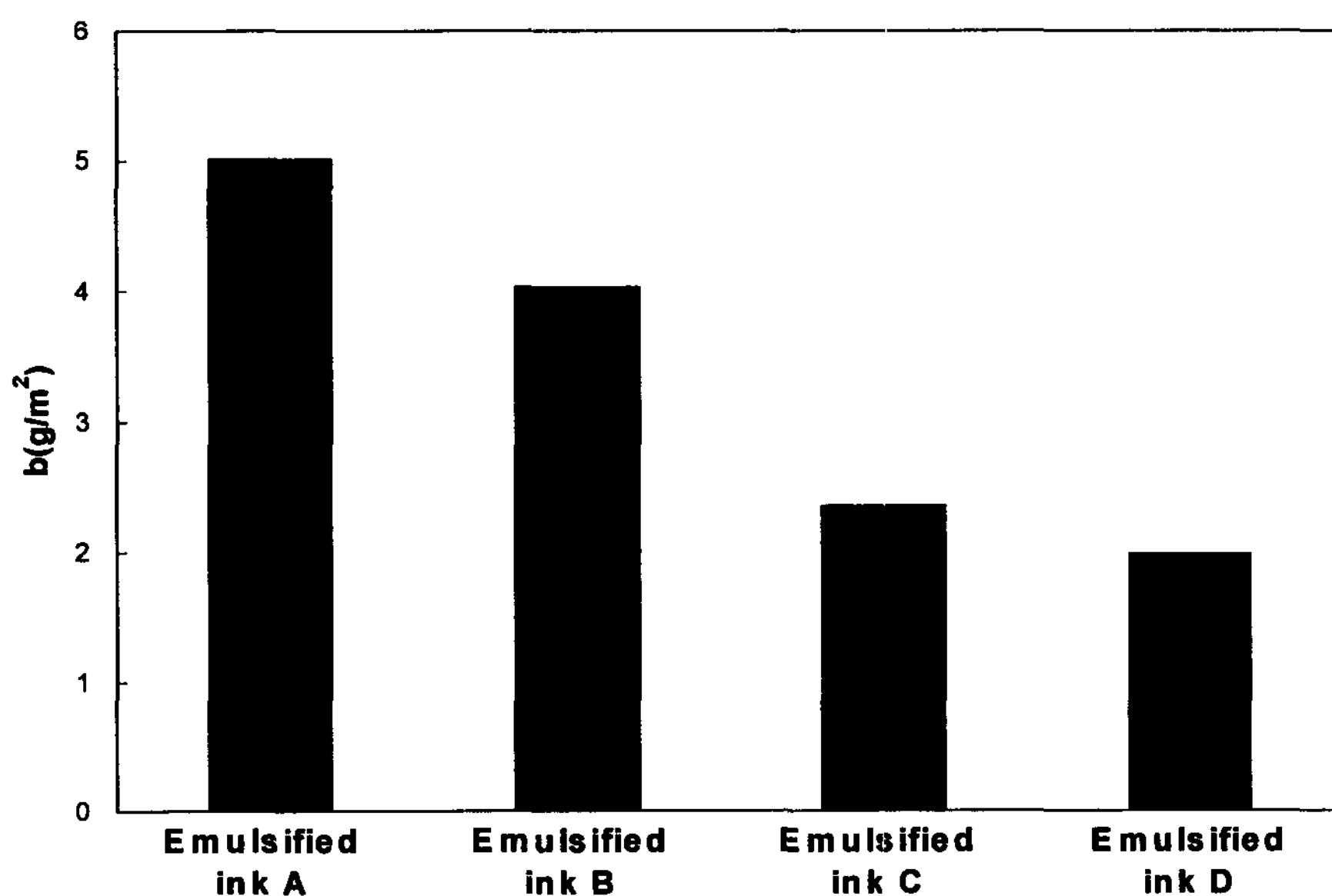


Fig. 10. Comparison of immobilization parameter (b).

Fig. 11은 잉크속 수지의 분자량이 증가함에 따라 자유잉크 분열계수의 값이 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 롤러와 종이사이의 분열시 잉크층의 중간에 공동이 생기게 되면 그 핵이 성장하여 filament를 조성하게 되고, 롤러와 종이간에 공동은 수직방향으로 성장한다. 또한 종이쪽보다 롤러쪽이 자연적으로 비이클이 많아서 점도가 약해지므로 공동의 성장은 롤러쪽으로 성장하게 된다. 이 때 분열시, 잉크속 수지의 분자량이 증가하게 되면 상대적으로 잉크의 탄성치가 높게 되어 잉크의 분열이 쉽게 일어나 동공이 형성되기 쉬운 것이라 사료되며, 그것에 의하여 자유잉크의 분열계수 값이 커지는 것으로 판단된다. 반대로 잉크속 수지의 분자량이 상대적으로 작으면 점도가 낮아서 잉크는 액체로서의 성향이 더 크게 되며, 그 결과 공동이 잘 형성되지 않아 결과적으로 분열계수 값은 작게 되는 것으로 사료된다. 따라서 택의 값과 shortness factor와의 상관관계는 서로 비례관계임을 확인할 수 있었다.

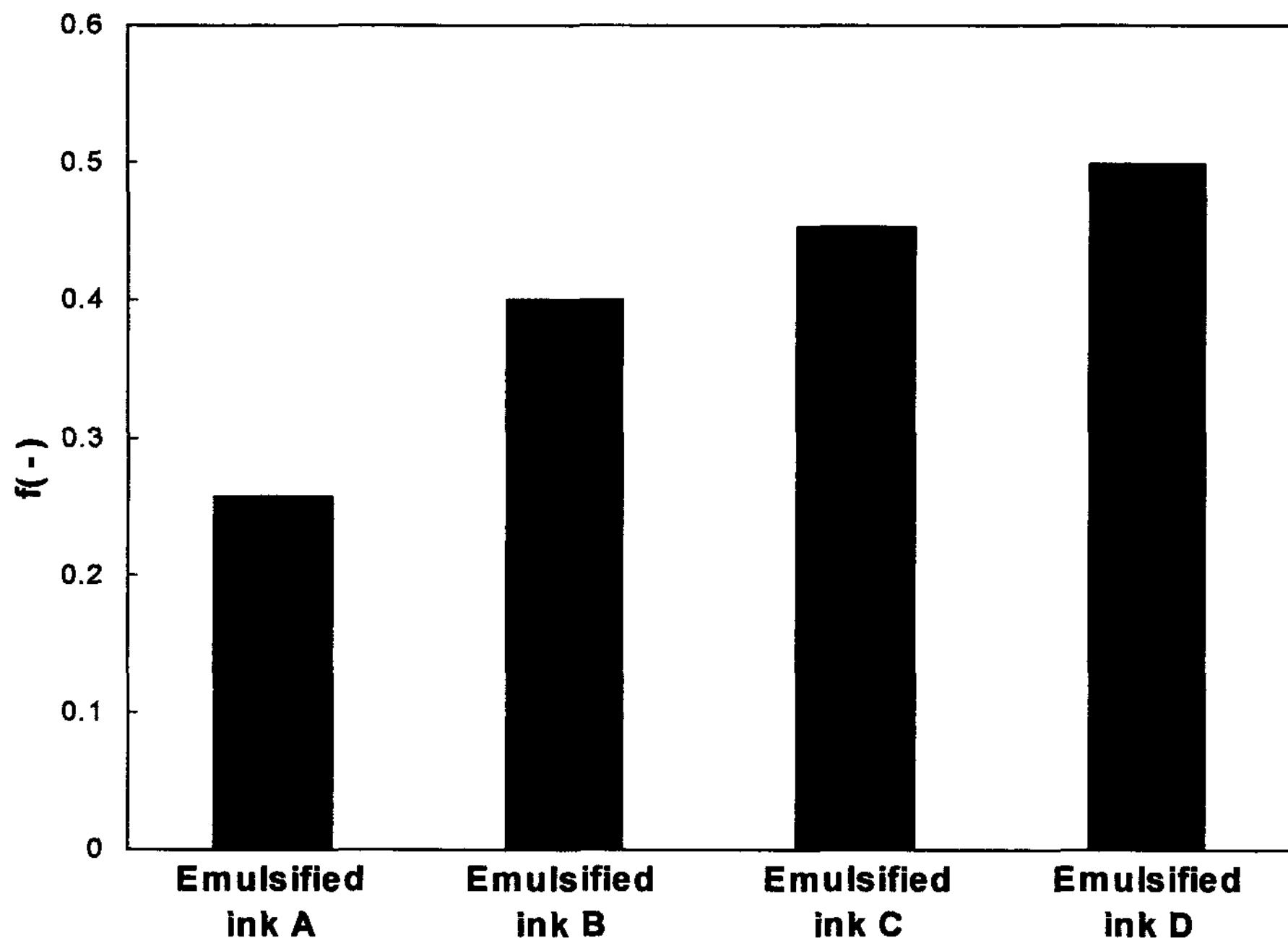


Fig. 11. Comparison of free ink film split parameter (f).

### 3-2-2. 유화 평형상태 잉크의 레올로지 특성과 Density

Fig. 12는 유화 평형상태의 잉크가 가지는 인쇄 농도를 분자량 증가에 따라 나타낸 것이다. Fig. 12의 결과와 같이 수지의 분자량이 증가함에 따라 유화 평형상태의 잉크가 가지는 농도의 값이 작아짐을 확인할 수 있다. 수지의 분자량이 증가하게 되면 종이에 전이되는 잉크 전이량이 줄어들게 되고 그로인해 농도는 감소하게 되는 것이다. 또한 종이에 전이되는 잉크량이 적은 경우는 그러한 차이가 크지만 최대 전이율 시점 이후에는 일정한 값으로 수렴하는 것을 알 수 있다.

### 3-2-3. 유화 평형상태 잉크의 레올로지 특성과 Gloss

Fig. 13은 수지의 분자량 증가에 따른 유화 평형상태의 잉크가 가지는 광택 변화를 나타낸 것으로 수지의 분자량이 증가함에 따라 광택은 감소함을 볼 수 있었다. 이러한 이유는 유화 평형상태의 잉크가 가지는 크리프거동에 의해 나타나는 레벨링현상 때문이다. 즉, 수지의 분자량이 증가하게 되면 캠플라이언스값이 감소하게 되고 종이로 전이되고 난 후 나타나는 레벨링성이 좋지 않게 되며 그 결과 표면의 평활성이 나빠져 광택이 줄어들기 때문이다.

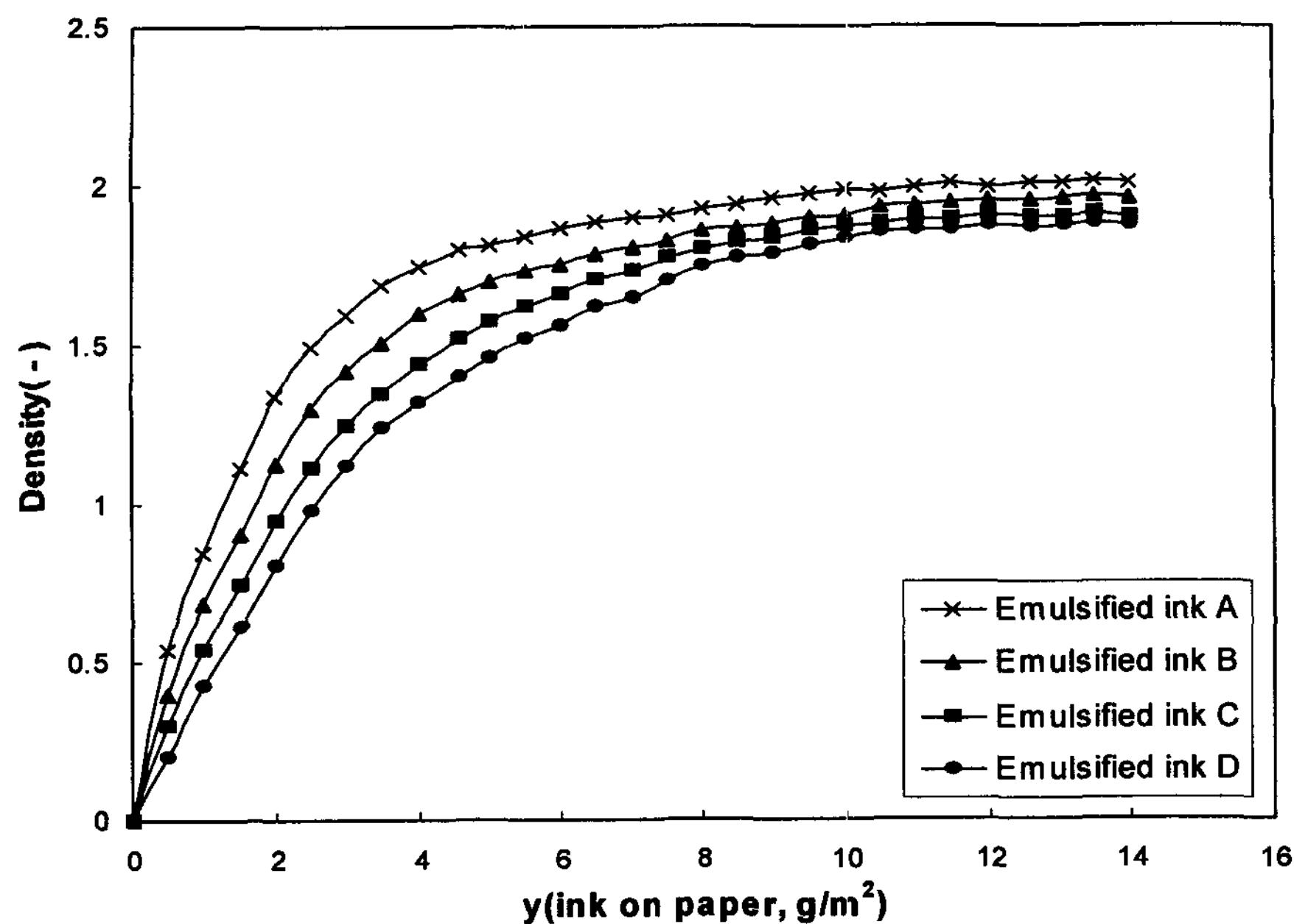


Fig. 12. Comparison of density curves of emulsified inks.

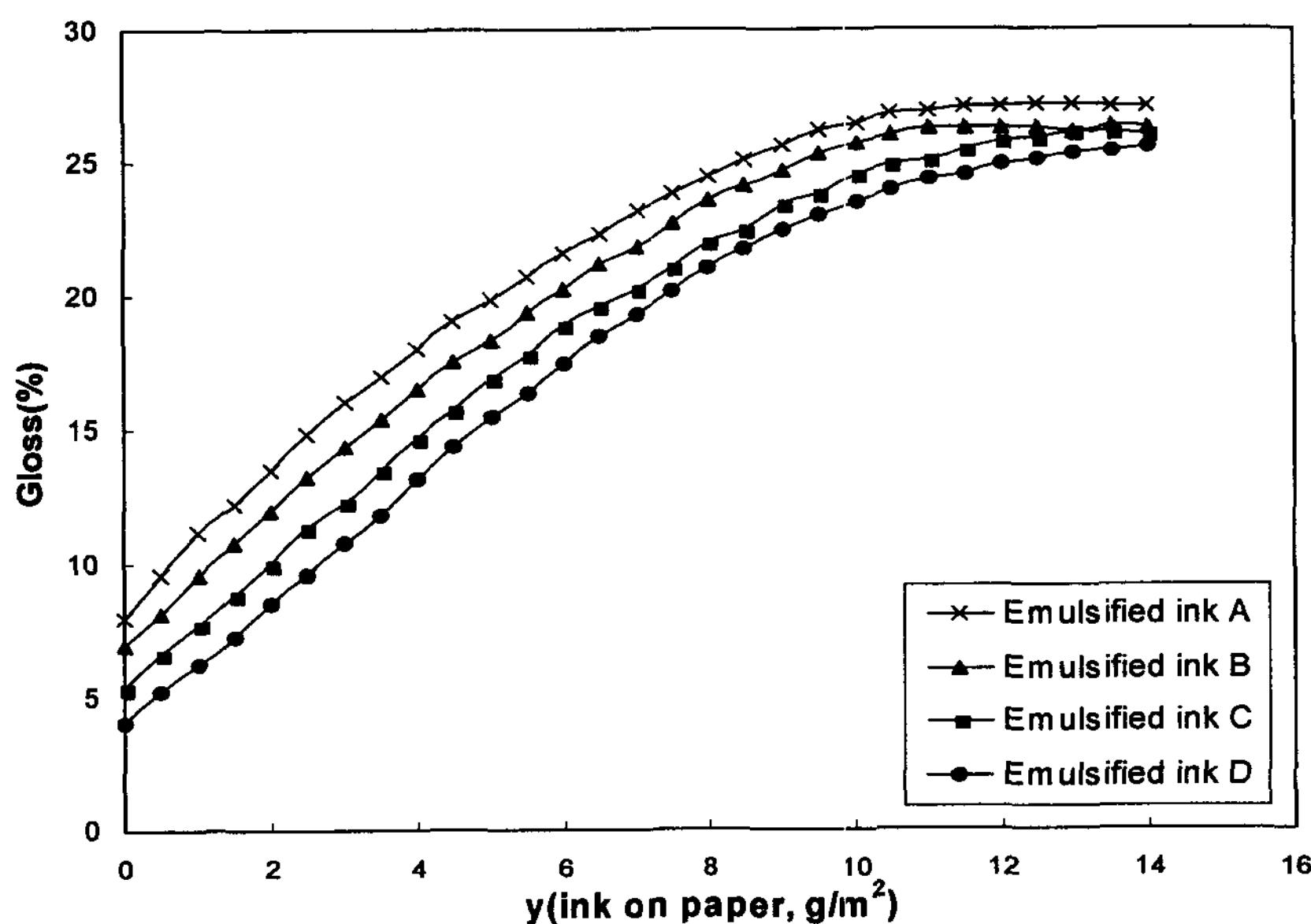


Fig. 13. Comparison of gloss of emulsified inks.

## 4. 결 론

로진 변성 폐놀 수지의 분자량 변화에 따른 유화 평형잉크의 유변학적 특성과 인쇄적성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 분자량이 증가하면 전단 희박현상이 나타났으며, 캠플라이언스값은 감소하였으나 응력 완화현상은 증가하였다. 또한 겔포인트는 고 진동수영역으로 이동함을 확인하였다. 그리고 분자량이 증가함에 따라 요변성 지수, 항복가, 택, laray 점도, shortness factor 및 활성화 에너지는 증가하였으며, Newtonian value는 감소하였다.
- (2) 분자량이 증가함에 따라 유화 평형상태의 잉크가 가지는 전이율과 고정화 잉크량은 감소하고, 자유잉크 분열계수는 증가하였다. 또한 농도 및 광택 측정으로 분자량과의 상관관계를 검토할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- 1) A. Rosenberg, "Influence of Fillers on Rheology Emulsification and Printing Properties of Offset Inks", TAGA Proceedings, pp. 328~345 (1992).
- 2) A. Blayo, A. Gandini, F. Medlege, "Rheological Characterization of Printing Inks: Correlation Between Laboratory Measurements and Press Performance", TAGA Proceedings, pp. 662~679 (2000).
- 3) B. Pineaux, "The Effect of Water Hardness of Dampening Solution on Printing Quality in Offset Lithography", TAGA Proceedings, pp. 844~860 (1997).
- 4) D. R. Iyengar, "The Influence of Emulsion Properties on Lithographic Behavior of Inks", American Ink Maker, 12(12), pp. 31~40 (1990).
- 5) S. M. Chou and T. A. Fadner, "Shear Stability of Fountain Solution Emulsified in Lithographic Inks", TAGA Proceedings, pp. 37~61 (1990).
- 6) R. R. Durand, Jr. and O. Wasilewski, "Characterization and Control of Lithographic Ink Emulsions", TAGA Proceedings, pp. 285~298 (1993).
- 7) P. Aurenty, "Viscoelastic of Water/Ink Emulsions at Low and High Frequency", TAGA Proceeding, pp. 638~659 (1998).
- 8) M. J. Thompson, M. R. Mackley, "Lithographic Emulsion Rheology at Low and High Shear Rates", TAGA Proceedings, pp. 634~649 (2000).

- 9) S. M. Chou, Mark cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability", TAGA Proceeding, pp. 257~280 (1989).
- 10) R. T. Pers, "Effect of Ink Water Pickup on Printability in a High Speed Lithographic Press", TAGA Proceedings, pp. 226~250 (1990).