

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

이규일, 김성빈

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

The Rheological Properties of Printing Ink and its printability with the Molecular Weight of Rosin Modified Phenol Resin

Kyu-Il Lee, Sung-Bin Kim

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

Abstact

The rheological properties of an ink relate to its performance on the press and to the printing quality. So it is necessary to analyze the relationship between printability and the rheological properties of ink.

Transfer rate of ink is one of the important factor deciding print quality. And it is concerned with rheological properties of ink.

Thus, in this study, according to the molecular weight of rosin modified phenolic resin the rheological properties of ink were measured by rotational rheometer and then transfer equation of ink, density and gloss were measured in order to examine the printability of ink.

1. 서 론

인쇄잉크는 최종 피인쇄체위에 전이되기 까지 매우 다양한 shear rate또는 shear stress를 받게 된다. 그러므로 피인쇄체 위에 전이되어지는 잉크 필름의 균일성에 따라 화선부의 재현성이 결정되어지며 이러한 것들은 잉크가 가지고 있는 유변학적 특성과 깊은 상관관계를 가진다고 할 수 있다. 이러한 잉크에 있어 유변학적 연구는 여러 학자들에 의해 이루어져 오고

있다.^{2)~10)}

이에 본 연구는 로진 변성 페놀 수지의 분자량을 달리하여 잉크를 제조한 후, 잉크의 유변학적특성을 측정하고 인쇄적성시험기를 사용하여 전이율곡선과 전이계수를 측정하여 상관관계^{11)~13)}를 살펴본다. 또한 농도와 광택간의 상관관계도 살펴본다.

2. 실험

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. 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. 시 료

2-2-1. Varnish 제조

Table 2와 같은 조건으로 varnish를 제조하였다.

Table 2. The Formation of Varnish

(Unit: %)

Component	Varnish (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 : 증류범위 260 ~ 290℃

◎ Varnish cooking condition : 230℃ / 1Hr

2-2-2. 잉크 제조

Table 3과 같은 조건으로 잉크를 제조하였으며 three roll mill의 condition은 Table 4에 나타나 있다.

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±2 °C
Roll Pressure : 10 Bar
Knife Pressure : 8 Bar
Roll Diameter : 6 Inch
Manufacturing Company : Kyoung Young Machine. Korea

2-2-3. 종이의 특성

신문용지의 특성은 Table 5와 같다.

Table 5. The properties of Newspaper

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

2-3. 잉크의 유변학적 특성 측정

잉크의 유변학적 특성을 살펴보기 위해 Bohlin C-VOR Rheometer를 사용하였으며, geometry는 4°/40mm cone/plate type이고 측정온도는 25 °C로 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.

2-4. 인쇄적성

2-4-1. 전이율과 전이계수

IGT 인쇄적성기를 이용하여 판상 잉크전이량(x), 종이 잉크전이량(y), 전이율(y/x)을 측정하고, Origin 7.0(graphing and data analysis software)을 이용하여 x와 y의 그래프에 non-linear regression을 이용하여 x가 ∞로 갈 때 walker-festko 전이방정식을 fitting시켜 표준오차 0.001이하일때 전이계수 b와 f값을 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°를 이용하여 인쇄물의 광택도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유변학적 특성

3-1-1. Viscosity profile curve

Fig. 1은 shear rate증가에 따른 잉크들의 viscosity profile curve를 나타낸 것이다. 분자량이 증가함에 따라 shear thinning region이 좁아짐을 확인할 수 있으며 zero shear viscosity의 값이 커짐을 확인할 수 있다. 이는 수지의 분자량 증가에 따라 안료와 비히클, 비히클과 비히클간의 인력이 더 증가하기 때문으로 사료된다.

3-1-2. Creep and recovery curve

Fig. 2는 shear stress 10 Pa하에서의 잉크들의 creep and recovery curve를 나타낸 것이다. 수지의 분자량이 증가할수록 compliance는 감소함을 확인할 수 있으며, 이는 수지의 분자량이 증가할 경우 수지간의 인력이 증가하여 고체적인 성향이 증가하여 이로 인해 stress에 대한 변형이 줄어들기 때문으로 사료된다. 또한 수지의 분자량이 증가함

에 따라 recovery 현상 즉 잉크의 구조회복을 하는데 걸리는 시간이 더 빠르게 이루어짐을 확인할 수 있었다.

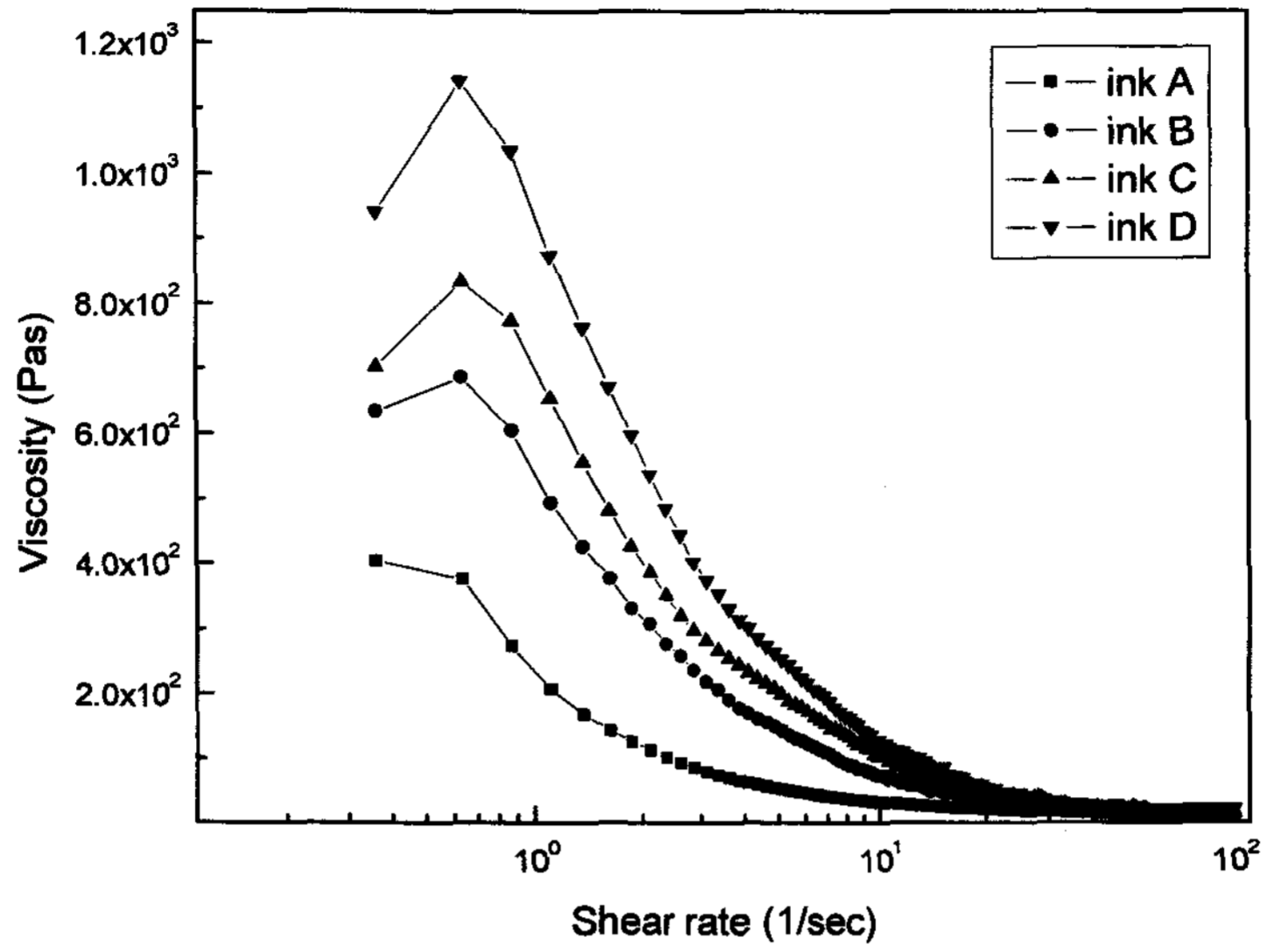


Fig. 1. Viscosity profile curves of inks.

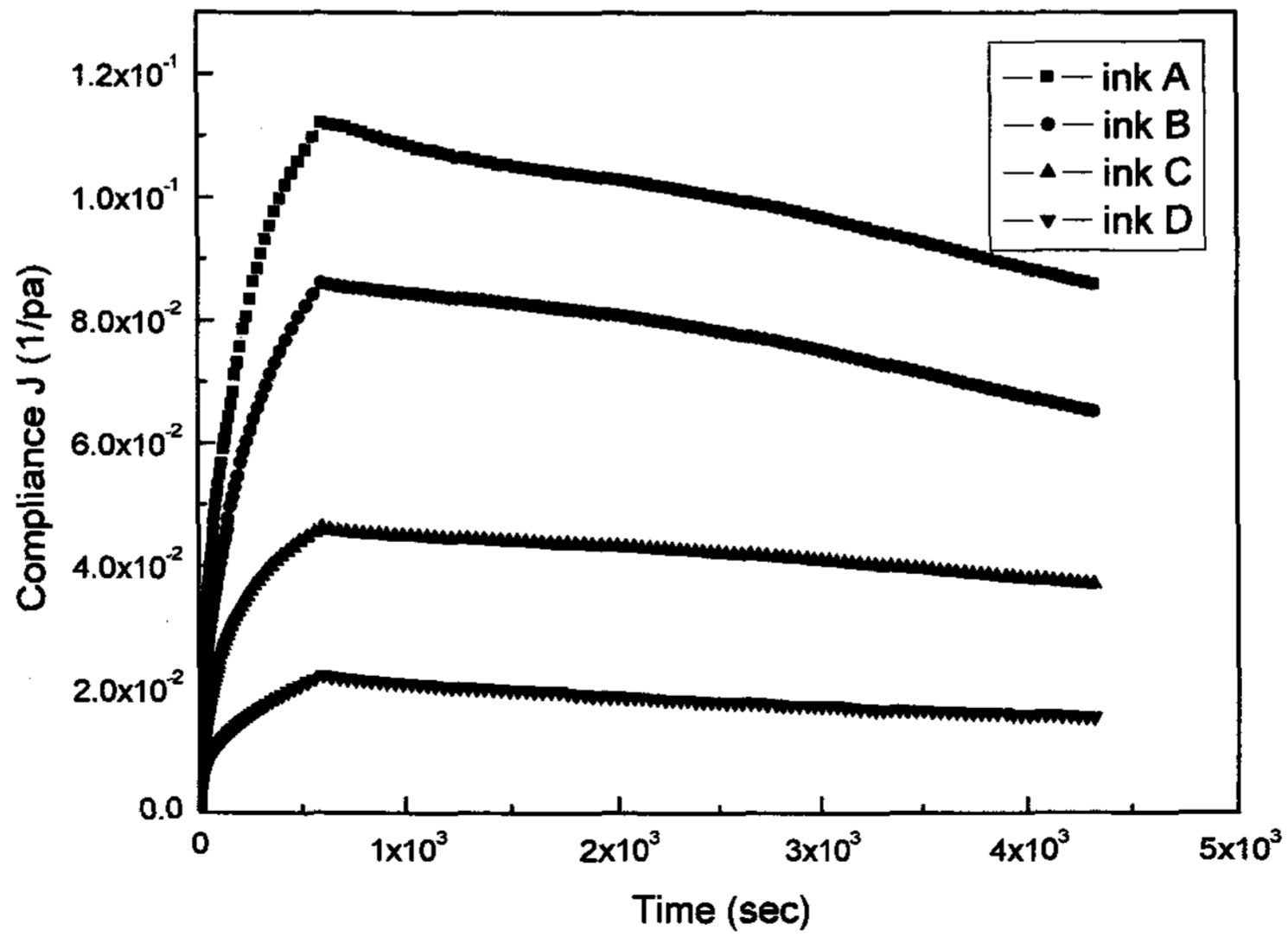


Fig. 2. Creep and recovery curves of inks.

3-1-3. Relaxation curve

Fig. 3은 일정한 strain 0.1하에서의 시간에 따른 stress relaxation현상을 나타낸 것이다. 수지의 분자량이 증가할수록 sample에서 나타나는 stress값이 크게 나타남을 확인할 수 있었으며 수지의 분자량이 증가하게 될 경우 거대 분자 형태로 되어 수지간의 상호 인력이 증가하게 되고 그로인해 고체적인 성향이 커지게 되기 때문으로 생각된다.

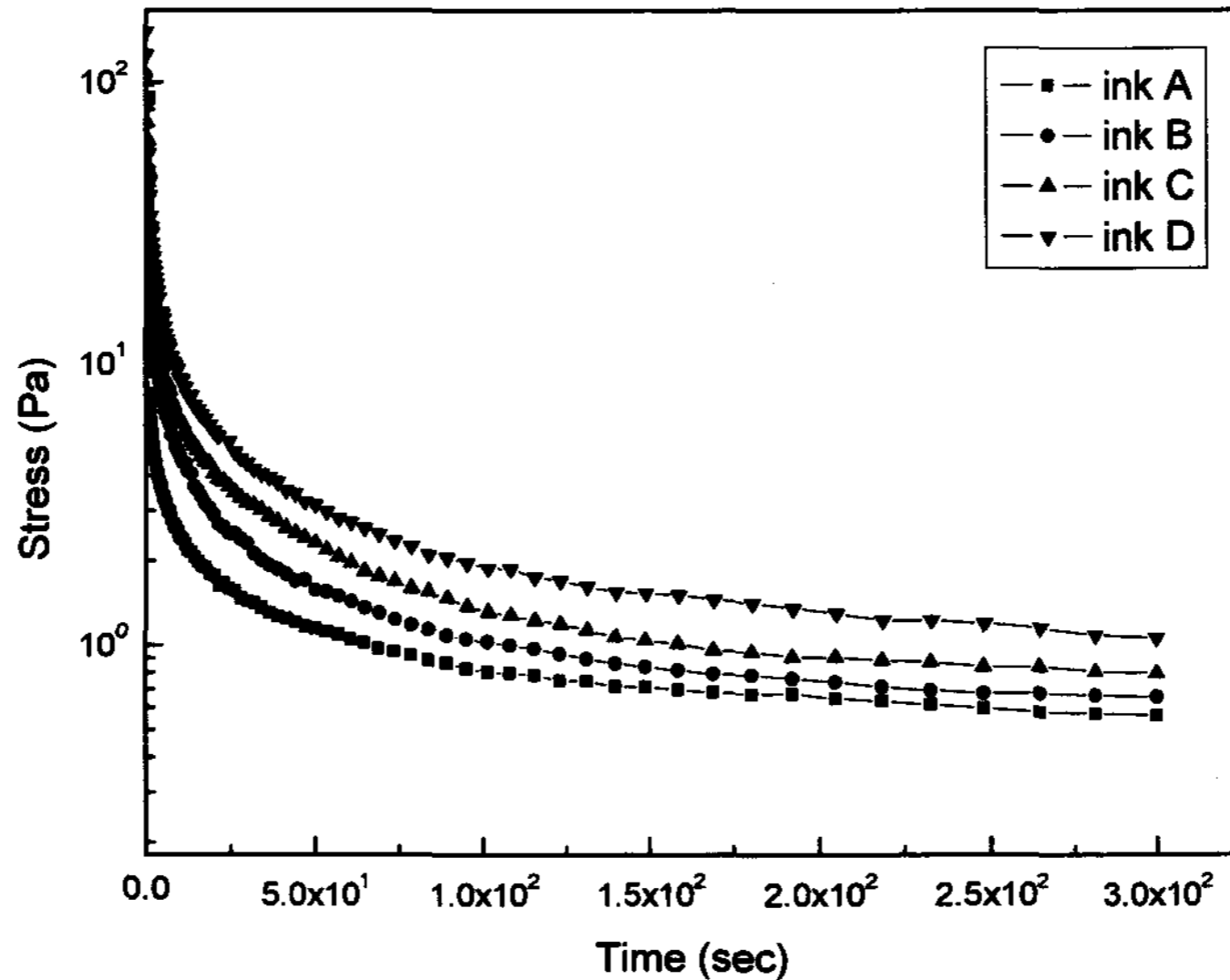


Fig. 3. Relaxation curves of inks.

3-1-4. Oscillation curve

Fig. 4는 수지의 분자량 증가에 따른 잉크의 진동수 증가에 따른 G'과 G''을 나타낸 것이다. Fig. 4에 나타나 있는 바와 같이 수지의 분자량이 증가함에 따라 화살표로 표시해 놓은 gel point가 high frequency 영역으로 이동되어짐을 확인할 수 있으며, 이는 잉크 중 수지의 분자량이 증가하게 되면 수지간 상호인력을 끊어내는 데 필요로 하는 외력이 증가하게 되고 이로인해 안료와 비히클사이의 브라운 운동이 high frequency에서 형성되어지게 되는 것으로 생각된다.

3-2. 인쇄적성

3-2-1. 잉크의 전이율과 전이계수

Fig. 5는 판상의 잉크량에 대한 전이율을 나타낸 그래프이다. 잉크 수지의 분자량이 증가함에 따라 최대전이율의 값이 감소함을 알 수 있으며 최대전이율 지점이 점점 오른쪽

으로 이동되어짐을 확인할 수 있다. 이는 잉크가 가지는 점도와 큰 상관관계를 가진다고 할 수 있으며 점도가 감소하게 되면 피인쇄체인 신문 용지의 공극사이로 침투되어지는 과정에서 동일한 잉크가 공급된다하면 점도가 낮게 되어 쉽게 공극사이로 침투하게 되며 잉크량은 증가하게 되고 그로 인해 전이율 역시 증가하게 되는 것으로 사료된다.

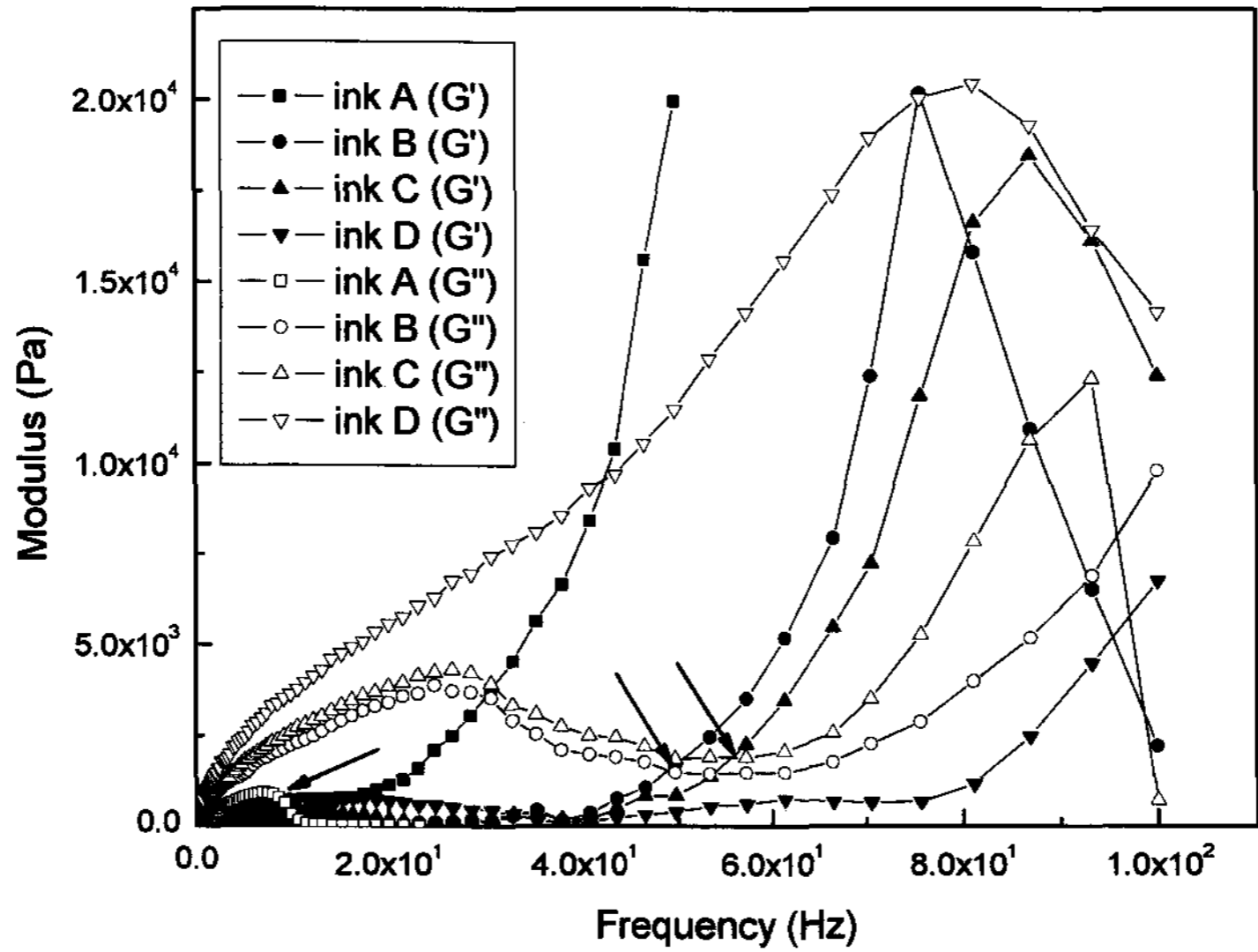


Fig. 4. Storage and loss modulus curves of inks.

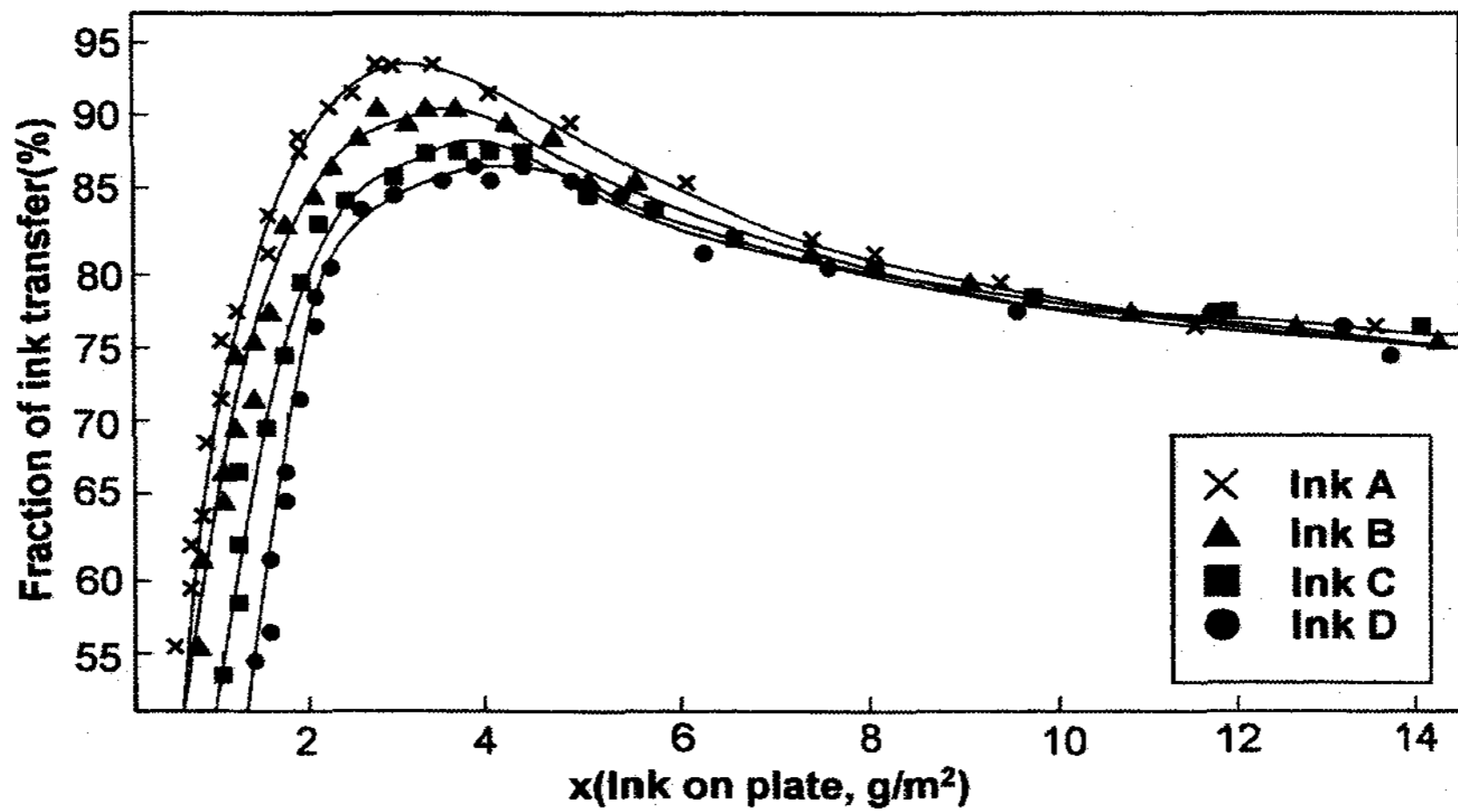


Fig. 5. The variation of transfer rate for sample inks at 0.3 m/s and 200 N/m in IGT printability tester.

Table 6. The Comparison of Transfer Parameters and Residuals

Sample	Maximum of Transfer Rate(%)	f	b	R ²
Ink A	93.7	0.3945	5.9612	0.9951
Ink B	90.2	0.4804	4.6587	0.9968
Ink C	87.6	0.4921	3.0851	0.9981
Ink D	85.8	0.5167	2.9547	0.9979

Table 6은 샘플 잉크에 대한 최대 전이율, 자유잉크 분열 계수, 고정화 잉크량을 origin 7.0을 통해 구한 값을 표로 나타낸 것이다.

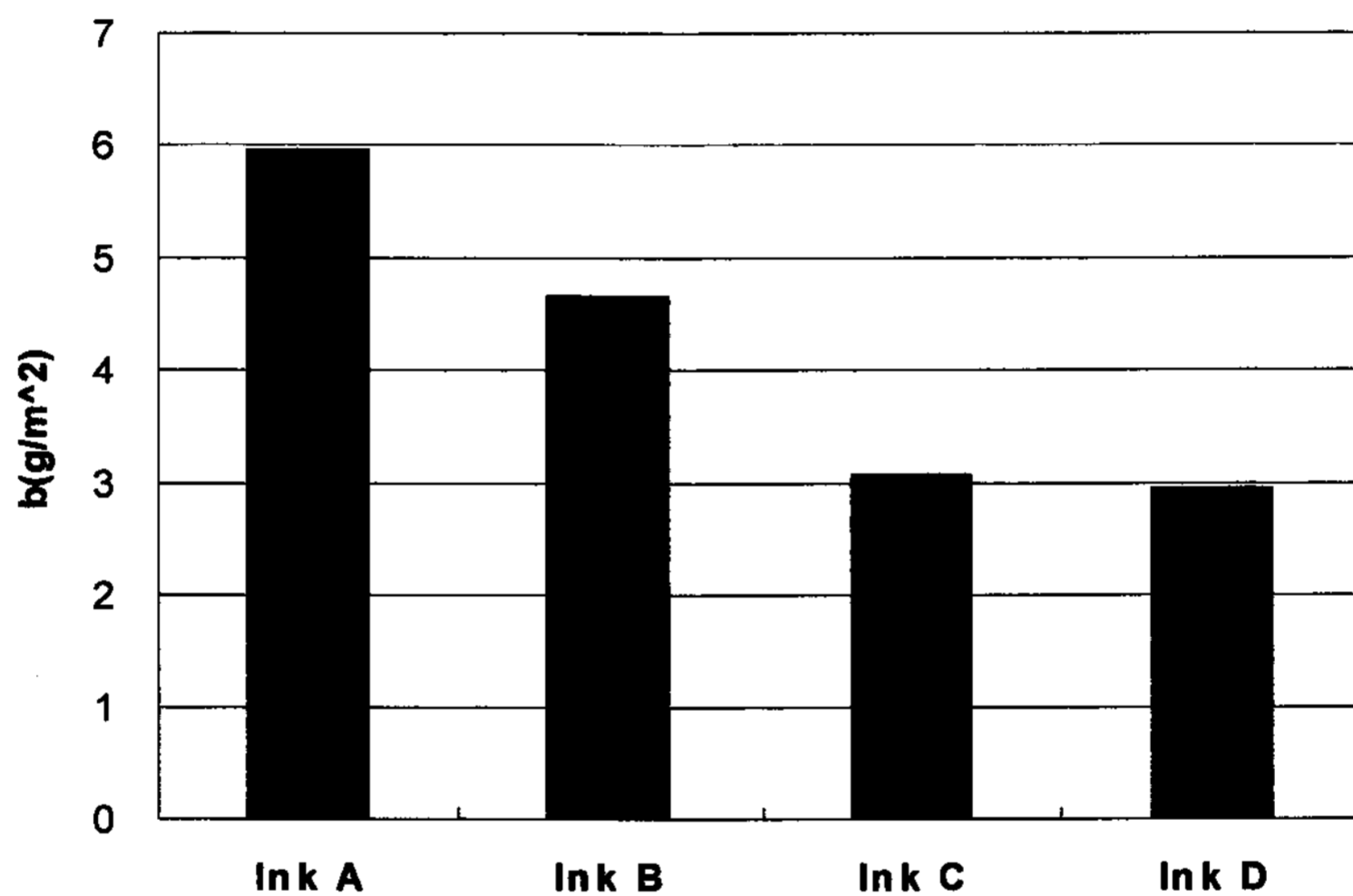


Fig. 6. Comparison of immobilization parameter(b).

Fig. 6은 샘플 잉크들에 대한 고정화 잉크량을 나타낸 그래프이다. 잉크속 수지의 분자량이 증가함에 따라 고정화 잉크량이 감소되어짐을 볼 수 있으며, 이는 신문용지속 공극과 잉크사이의 모세관 현상으로 나타나는 결과로 생각해 볼 수 있다. 즉 잉크속 수지의 분자량이 증가하게 되면 일정한 응력에서 나타나는 변형은 감소하게 되며 신문용지의 공극사이를 지나가기 어려워지며 그 결과 상대적으로 고정화되는 잉크량은 줄어들게 되는 것이다. 이러한 것은 잉크가 가지는 creep거동을 통해 확인할 수 있는 것이다.

Fig. 7은 샘플 잉크들에 대한 자유잉크 분열계수를 그래프로 나타낸 것이다. 잉크속수지의 분자량이 증가함에 따라 자유잉크 분열계수의 값이 점차적으로 증가함을 확인할 수 있다.

잉크속 수지의 분자량이 증가하게 되면 상대적으로 잉크의 탄성치가 높게 되어 잉크의 분열이 쉽게 일어나 동공이 형성되기 쉬운 것으로 사료되며 그로인해 자유잉크의 분열계수 값이 커지는 것으로 생각된다. 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.

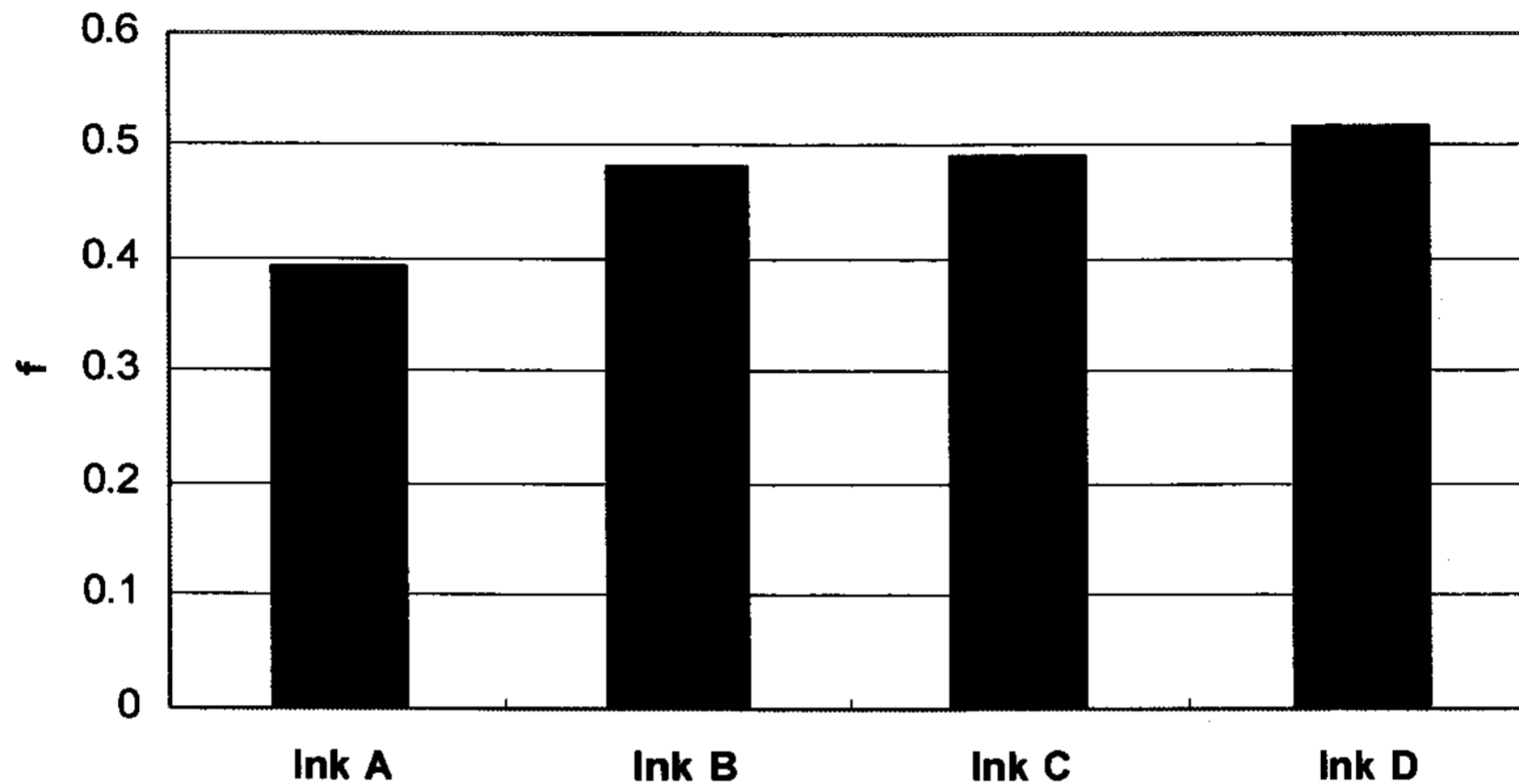


Fig. 7. Comparison of splitting parameter(f).

3-2-2. 잉크의 레올로지 특성과 Density

Fig. 8은 샘플 잉크에 대한 인쇄 농도를 그래프로 나타낸 것이다. 신문용지에 전이되는 잉크량이 적은 경우에 있어 잉크속 수지의 분자량이 증가함에 따라 농도는 작아지나 전이량이 충분히 크게 되면 거의 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 잉크가 가지는 점도와 큰 상관관계가 있다. 즉 신문용지의 공극사이로 잉크가 침투되면서 전이가 이루어지게 되는데 이 때 잉크의 점도가 상대적으로 낮게 되면 종이위에 전이되는 전이량은 증가하게 되고 그 결과 인쇄물의 인쇄농도는 증가하게 되는 것이다. 하지만 신문용지에 전이되는 전이량이 충분히 큰 경우에는 인쇄농도는 큰 차이를 보이지 않으며 인쇄농도는 비슷한 값을 가지게 되는 것이다.

3-2-3. 잉크의 레올로지 특성과 Gloss

Fig. 9는 인쇄후 샘플 잉크가 가지는 광택을 나타낸 그래프이다. 잉크속 수지의 분자량이 감소함에 따라 인쇄후 인쇄물의 광택이 증가함을 살펴볼 수 있으며 종이위에 전이되는 전이량이 적은 경우 광택의 차이는 크게 나타남을 볼 수 있다. 하지만 전이되는 전

이량이 큰 경우 점차적으로 일정한 값으로 접근함을 살펴볼 수 있다. 인쇄물의 광택은 잉크의 creep 특성과 상관관계가 있음을 생각해 볼 수 있다. 즉 인쇄 후 종이위에서의 잉크의 평활성이 좋을려면 잉크의 레벨링성이 좋아야 한다. 잉크속 수지의 분자량이 적게 되면 일정한 응력하에서의 변형이 커지고 시간이 지나가게 되면 최종적으로 잉크표면은 평활하게 나타나게 되고 그 결과 광택이 높게 나타나게 되는 것으로 사료된다.

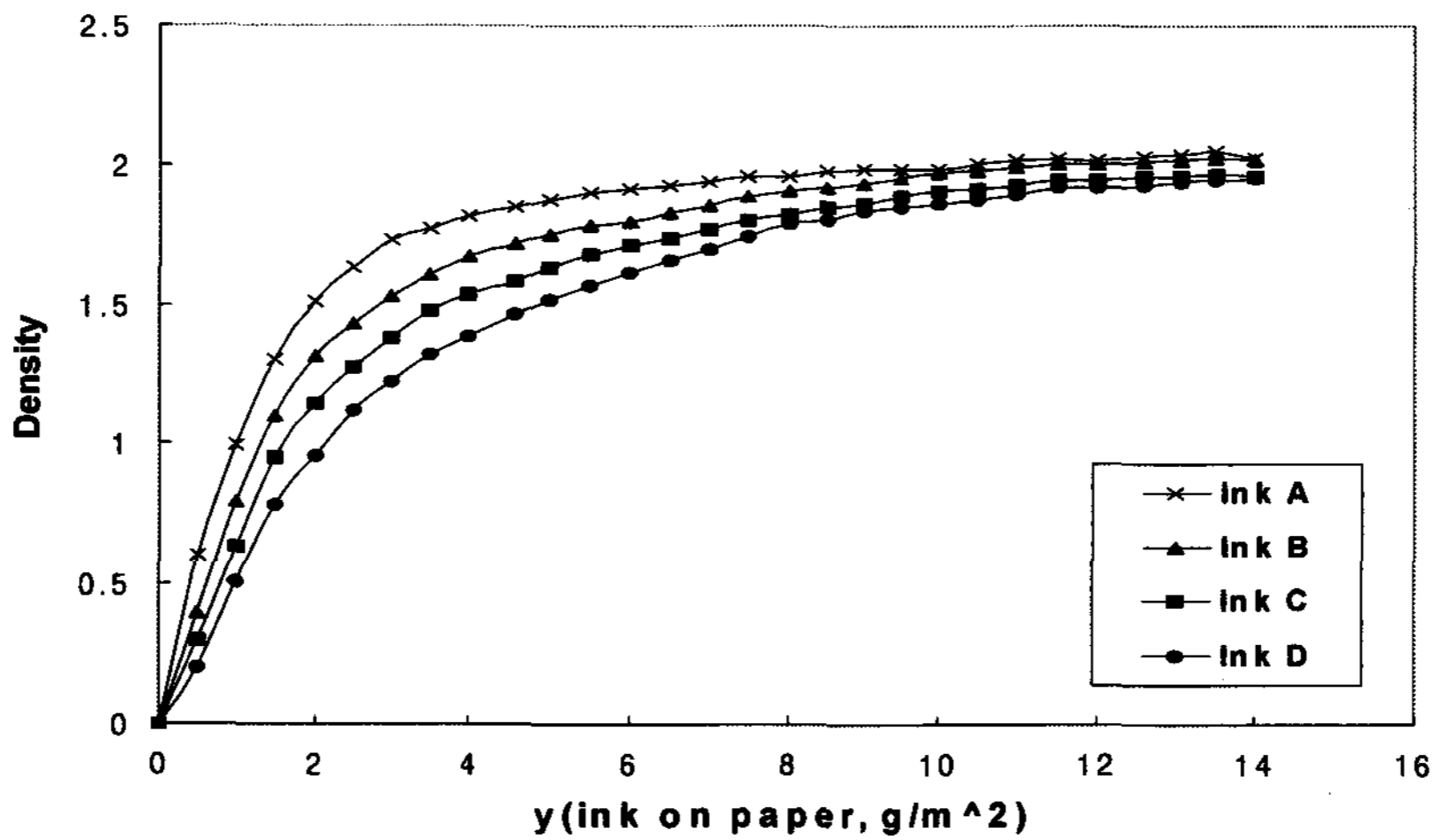


Fig. 8. Comparison of density curves of emulsified inks.

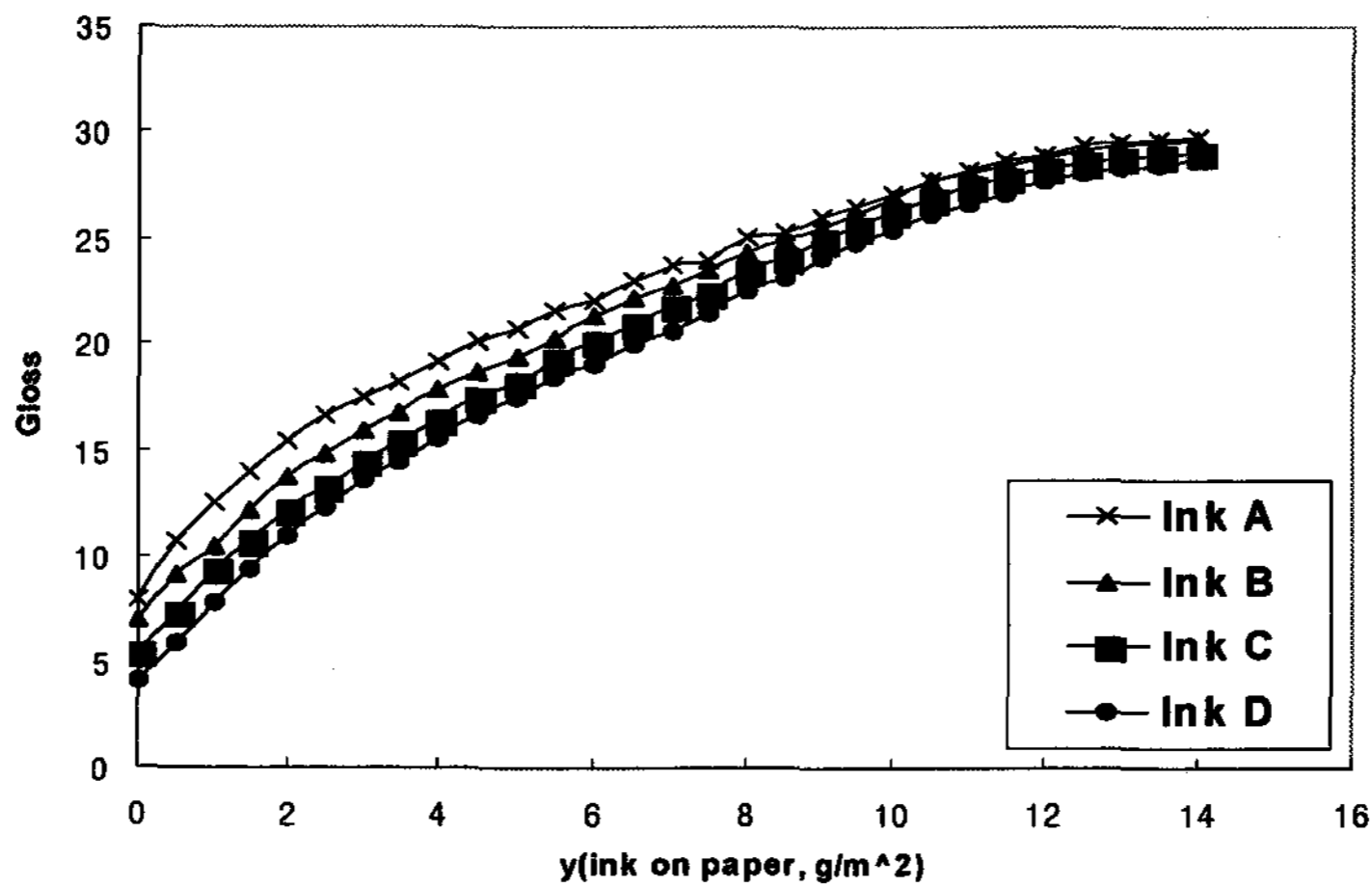


Fig. 9. Comparison of gloss of emulsified inks.

4. 결 론

로진 변성 페놀 수지의 분자량 증가에 잉크의 유변학적 특징과 인쇄적성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. shear rate 증가에 따라 shear thinning 현상이 나타났으며 수지의 분자량이 증가함에 따라 shear thinning region이 좁아짐을 확인할 수 있었다.
2. creep and recovery 실험을 통해 수지의 분자량이 증가함에 따라 잉크의 compliance 값이 감소함을 확인할 수 있었다.
3. relaxation 실험을 통해 수지의 분자량이 증가함에 따라 잉크의 stress relaxation 현상이 증가되어짐을 확인할 수 있었다.
4. oscillation 실험을 통해 수지의 분자량이 증가함에 따라 gel point는 high frequency 영역으로 이동되어졌다.
5. 전이율 곡선에 있어 잉크 수지의 분자량이 증가함에 따라 최대전이율의 값이 감소함을 알 수 있으며 최대전이율 지점이 점점 오른쪽으로 이동되어짐을 확인할 수 있다.
6. 잉크속 수지의 분자량이 증가함에 따라 고정화 잉크량이 감소되어짐을 확인할 수 있었다.
7. 잉크속 수지의 분자량이 증가함에 따라 자유잉크 분열계수의 값이 점차적으로 증가함을 확인할 수 있다.
8. 신문용지에 전이되는 잉크량이 적은 경우에 있어 잉크속 수지의 분자량이 증가함에 따라 농도는 작아지나 전이량이 충분히 크게 되면 거의 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있다.
9. 잉크속 수지의 분자량이 감소함에 따라 인쇄후 인쇄물의 광택이 증가함을 살펴볼 수 있으며 종이위에 전이되는 전이량이 적은 경우 광택의 차이는 크게 나타남을 볼 수 있다. 하지만 전이되는 전이량이 큰 경우 점차적으로 일정한 값으로 접근함을 살펴볼 수 있다.

참고문헌

- 1) R. W. Bassemir and F. S. Schubert, "The Rheology of Lithographic Inks and their Press Performance", TAGA Proceedings, pp. 290~308 (1985).
- 2) C. L. Rohn, "Predicting the Application Behavior of Printing Inks from Dynamic

- Rheological Measurements", TAGA Proceedings, pp. 536~559 (1987).
- 3) S. M. Chou and M. Cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability", TAGA Proceedings, pp. 257~280 (1989).
 - 4) D. R. Iyengar, "The Influence of Emulsion Properties on Lithographic Behavior of Inks", American Ink Maker, vol. 12, No. 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) 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).
 - 8) 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).
 - 9) Y. Bery, "Advances In Printing Science and Technology", vol. 16, Pentech Press, London, pp. 206~234 (1981).
 - 10) Y. Bery, "An Ink Transfer Equation", TAGA Proceedings, pp. 172~191 (1978)
 - 11) Walker, W. C. and Fetsko, J. M., "A Concept of Ink Transfer During Printing", Am. Ink Maker, 33, No. 12, p. 37 (1955).