

아크릴 수지 수용액에서의 Carbon black의 분산에 관한 연구

오지만, 김성빈, 권대환

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

(2002년 1월 26일 접수, 2002년 2월 16일 최종본 접수)

Dispersion of Carbon Black in Acrylic Resin Aqueous Solution

Ji-Man Oh, Sung-Bin Kim, Dea-Hwon Kwan

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

(Received 26 January 2002, in final form 16 February 2002)

Abstract

Recently, the attraction for water-based ink is increasing, Because Solvent ink, based on organic solvent, cause bad effect on environment and rise the cost. Instead of organic solvent that cause environment pollution as well as cost-rise by rise of petroleum price, Binder based on alkali-soluble resin is popular and studied by many other country. However, in domestic, research and development for alkali-soluble resin is not like, because of lack of understanding environmental pollution and safety, therefor alkali-soluble resin development and research for the properties of the water-based ink used by alkali-soluble resin is not study very well. In this paper, we studied dispersion of carbon black in acrylic resin solution and the properties of water-based ink used by carbon black and acrylic binder.

1. 서 론

최초의 수성잉크는 목판인쇄에 7세기 중반에 중국에서 아교를 바인더로 하여 만들어졌

다고 전해지며, 이러한 수성잉크는 먹물 재료로 하여 아교와 그을음을 굳혀서 만들었다. 그 이래로 수성잉크는 특수 인쇄분야에 사용되어 왔다.

1973년경부터의 석유가격의 급등과 용제를 기초로 한 잉크는 용제에 의한 환경오염문제가 대두되고, 이러한 환경에 대한 좋지 않은 영향에 대한 환경규제로 인해 용제형 잉크와 같은 성능을 가지면서 또한 환경 친화적인 수성잉크에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

수성잉크의 장점은 먼저 석유자원을 절약할 수 있고 환경오염이 적고, 안전성이나 위생상으로 바람직하며, 화재 위험이 없고 설비경비를 경감시킬 수 있으며 잔여용제에 의한 인쇄물의 냄새가 없는 것 등을 들 수 있다.

수성잉크에 대한 물성에 대한 연구로는 Rolf Ginman¹⁾, aqueous system에서의 carbon black과 분산제에 대한 연구로써는 John K. Foster & Elizabeth S. Sims²⁾에 의해 보고되어졌다. 하지만 안료의 표면적에 대한 분산, 특히 acrylic resin을 바인더로 하였을 때의 분산에 관한 연구가 없었다. 분산 이후에 만들어진 잉크에 대한 종이에 인쇄하였을 때 잉크의 물성에 대한 변화가 연구되지 못했다. 본 논문에서는 acrylic resin에 대한 carbon black의 분산에 대해 중점적으로 고찰하고자 하였다. 분산에 관련하여 70~300nm의 표면적을 가지는 carbon black과 수지 첨가량과 pH를 달리하는 아크릴 수지 수용액에서의 분산에 관한 특성과 이러한 인자들을 달리하여 분산을 통해 만들어진 잉크를 스크린 인쇄 후 얻어진 출력물에 대한 물성, 특히 반사농도, 침투깊이, 광택도에 대해서 연구하였다.

2. 실 험

3-1. 시료

3-1-1. Carbon black

본 실험에서 carbon black에 대한 표면적에 따른 수지 및 분산에 대한 영향을 알기 위해 아래와 같이 다른 표면적을 가진 카본 블랙³⁾을 선택하였다.

Table 1. Properties of carbon black tested

	Surface area(m ² /g)	Particle Diameter(nm)	DBP (cc/100g)	Volatile content(%)	pH	Physical Form
A1	70	30	97	2.0	8.0	powder
A2	105	24	55	1.5	9.0	"
A3	150	19	130	1.5	8.0	"
A4	198	18	55	1.5	8.0	"
A5	300	15	60	1.5	8.0	"

3-1-2. Resin

여기에서 사용된 수지는 아크릴 수지 공중합체이며 물성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Properties of Acrylic Resin

Type	Acrylic Copolymer
Appearance	Clear Pellets
Non-Volatile	98%
Density(25℃)	1.14g/cc
Tg	73℃
Acid Number	213
Softening Point	150℃
Color	Colorless
Physical Form	Flakes
Solubility in Water	Insoluble (<0.1%)

3-2. 아크릴 수지용액에서의 carbon black 분산

제조된 아크릴 수지 수용액에 암모니아수로 pH를 조정 한 후 이때의 carbon black과 수지 용액의 비율을 1:8로 하여 Yong Ji사의 Direct Driven Digital Stirrer SS-11D로 500rpm으로 5분간 프리믹싱 후 3000rpm으로 10분간 분산하였다.

교반기에 장착한 전류계의 변화를 carbon black이 분산된 유동도의 변화⁴⁾로 생각할 수 있고, 전류계의 변화가 일정하게 나타낼 때 분산이 완료되는 시점으로 하여 이 때의 아크릴 수지 용액중의 수지비율과 pH를 다르게 하여 각각의 carbon black에 대하여 분산을 행했다^{4, 5)}. 그리고 3000rpm에서 분산 할 때 분산시간을 10분을 초과하지 않도록 하였다. 분산시간을 10분 이내로 한 것은 수지의 영향 이외에 온도와 같은 분산에 영향을 줄 수 있는 요인을 배제하기 위해서이다^{6, 7)}.

3-3. 스크린인쇄

광택도, 반사농도, 침투깊이와 같은 인쇄특성을 고려하기 위하여 스크린인쇄를 하였다. 반자동 스크린 인쇄기를 이용하여, 스크린의 화선부의 크기를 10 × 10 cm²로 하고 망사는 325 메쉬, 유제막의 두께 20 μ m로 하였다. 스퀴즈 경도와 스퀴즈 각도를 75 °를 기준으로 인쇄속도를 0.07m/sec로 고정하여 일정한 인압으로 분산을 통해 얻어진 잉크 약 10ml를 취하여 아트지와 상질지에 인쇄한 후 출력된 인쇄물에 대한 광택도, 반사농도, 잉크의 침투 깊이를 구하였다. 광택도의 경우 인쇄 후 인쇄물을 스크린 인쇄기에서부터 꺼내서 광택계에 올리는 시간을 고려하여 인쇄직후 15초에 맞춰 광택계에 올려 동일한 시간내에 광택도를 측정하였다. 그리고 반사농도와 침투깊이는 인쇄물을 2~3일정도 완전 건조시

킨 후에 측정하였다.

3-4. 광택도

3-2와 3-3에 의한 방법으로 만들어진 인쇄물(아트지, 상질지)이 건조 될 때까지의 광택도를 측정하였다. 이때 사용된 기기는 Tokyo Denshoku사의 Medel TC-108D Gloss meter이다.

3-5. 잉크의 반사농도 변화

3-2와 3-3에 의한 방법으로 만들어진 인쇄물(아트지, 상질지)이 건조 후에 잉크의 반사농도를 측정하였다. 이때 사용된 농도계는 X-rite사의 MODEL 408 Color Reflection Densitometer이다.

3-6. 잉크의 침투 깊이^{8, 9)}

3-2와 3-3에 의한 방법으로 만들어진 인쇄물(아트지, 상질지)이 건조한 후 농도계에 의해 구해진 농도와 Thickness Gage를 이용하여 구한 종이의 두께를 이용하여 Kubelka-Mungk식에 의해 침투깊이를 구하였다. 이때 두께를 측정하기 위한 장비는 Koln사의 Byko-test 1500 thickness Gage이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 수지량에 따른 카본 블랙의 분산

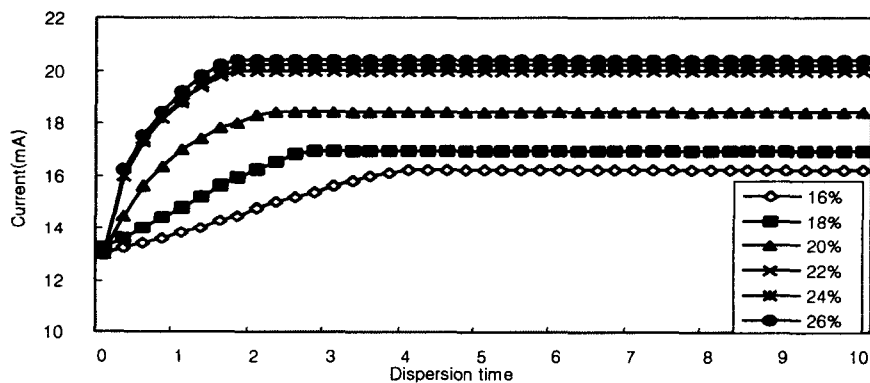


Fig. 1. Correlation between change of current and dispersion time for concentration of acrylic resin solution (A5, pH 10).

Fig. 1에서는 카본 블랙의 분산 시에 소비된 전류(mA)량을 나타내었다. 이때 사용된 carbon black은 Table 1에서 A1이고 carbon black 과 증류수 비를 1 : 8 하였으며 각각 들어간 수지의 첨가량은 16%, 18%, 20%, 22%, 24%, 26% 이다. Carbon black 의 농도가 증가할수록 소비전류가 증가함 하지만 분산시간은 짧아졌다. 이것은 수지가 첨가될수록 분산이 빨라짐을 알 수 있다. 이러한 경향은 일정한 농도 이상에서는 carbon black의 농도가 증가하더라도 분산시간의 차이가 적어짐을 알 수 있는데 이때 수지를 더 첨가하더라도 분산이 일정해 지는 점을 찾을 수 있다. 이때의 점을 수지 요구량이라 정의하였고, 이것은 분산을 최대한 빠르게 하면서 수지의 첨가량을 최소로 하는 지점을 말한다.

Fig. 2는 이때 수지 요구량을 구하기 위한 분산시간과 수지의 첨가량과의 관계를 나타내고 있다.

Fig. 3은 carbon black의 종류에 따른 수지 요구량을 나타내었으며, Fig. 3에서와 같이 carbon black의 표면적이 증가할수록 수지 요구량이 증가함을 알 수 있다.

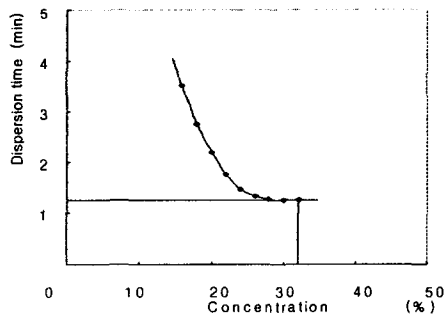


Fig. 2. Correlation between concentration of acrylic resin aqueous solution and dispersion time(A5, pH 10).

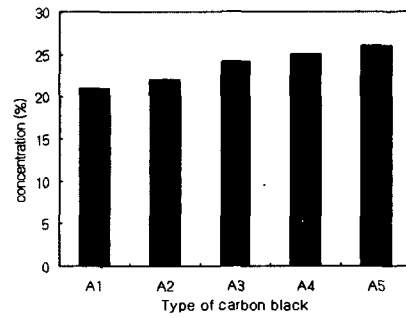


Fig. 3. Comparison of acrylic resin requirement for each type of carbon black(pH 10).

Fig. 4는 수지의 pH변화 와 carbon black에 대한 pH 변화와 평형에 도달한 지점에서의 분산시간과의 관계를 나타내었다. 이때 pH가 올라감에 따라 분산시간이 짧아짐을 알 수 있다.

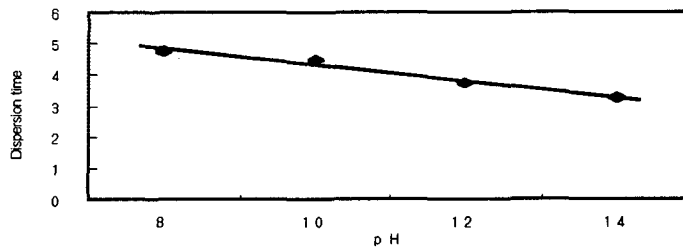


Fig. 4. Correlation between dispersion time and pH value of acrylic resin aqueous solution (A3, acrylic resin 25wt%).

4-2. 광택도

Fig. 5와 6은 각각의 다른 수지수용액의 비율과 혼합된 carbon black를 아트지와 상질지에 인쇄하여 시간에 따른 광택도의 변화를 나타내었다.

용액중의 수지의 비율은 25%, 27.5%, 30%, 32.5%이다. 이것은 수지의 첨가량이 증가할수록 광택이 올라감을 알 수 있었다.

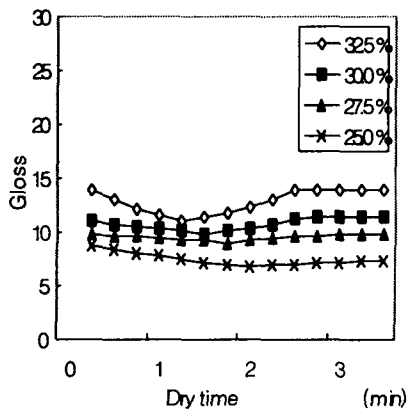


Fig. 5. Correlation between dry time and gloss printed art paper for change of acrylic resin aqueous solution mixed with carbon black (A5, pH 10).

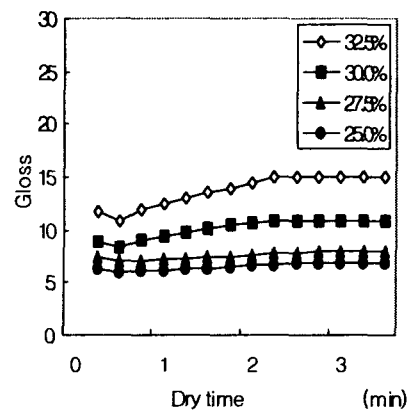


Fig. 6. Correlation between dry time and gloss printed woodless paper for change of acrylic resin aqueous solution mixed with carbon black (A5, pH 10).

Fig. 7과 8에 각각의 다른 표면적을 가진 carbon black과 혼합된 아크릴 수지용액에 대한 시간과 광택과의 관계를 나타내었으며, 표면적이 증가할수록 광택도가 떨어짐을 알 수 있었다.

Carbon black의 표면적은 Clyde Orr Jr. 과 Edwin C. Rothstein, Leslie S. Ettre^{10, 11)}에 의하면 인쇄잉크에 있어서 안료의 표면적이 증가하면 분산성과 점도는 상승하는 반면에 광택도가 떨어진다는 보고가 있으며 본 실험에서도 상기 저자들의 결과와 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9와 10은 아트지와 상질지에 대한 아크릴 수용액의 pH변화에 따른 광택과 시간과의 관계를 나타내고 있다. 대체적으로 큰 변화가 없었다. Fig.5, Fig. 6은 크게 차이가 없지만 전체 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10과 같이 전체적으로 아트지가 상질지보다 광택도값이 높는데 이것은 아트지가 상질지보다 광택이 크고 아트지 자체의 공극이 상질지보다 작아서 표면에 건조하는 잉크가 많아서 잉크중의 수지성분에 의해 광택이 올라간 것으로 생각되어진다.

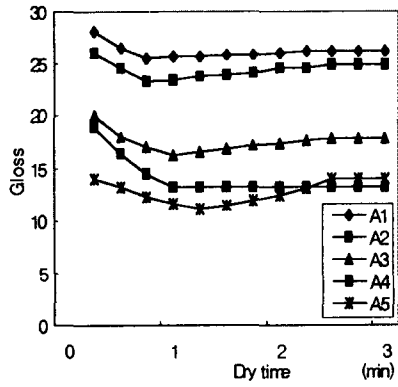


Fig. 7. Correlation between dry time and gloss printed art paper for acrylic resin aqueous solution mixed each type of carbon black (pH 10, acrylic resin 32.5wt%).

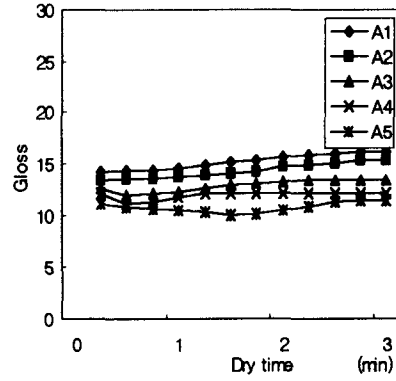


Fig. 8. Correlation between dry time and gloss printed woodless paper for acrylic resin aqueous solution mixed each type of carbon black (pH10, acrylic resin 32.5wt%).

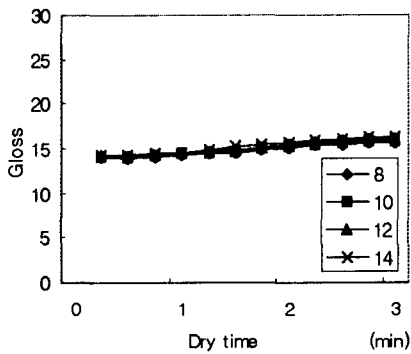


Fig. 10. Correlation between time and gloss printed woodless paper for the change pH value of acrylic resin aqueous solution mixed carbon black (A3, acrylic resin 32.5wt%).

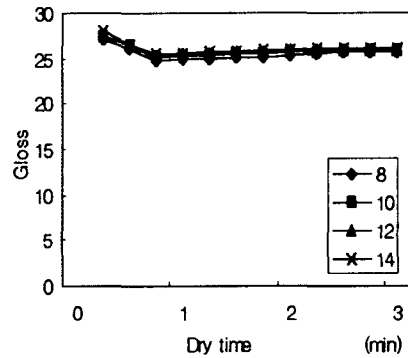


Fig. 9. Correlation between time and gloss printed art paper for the change pH value of acrylic resin solution mixed carbon black A3, acrylic resin aqueous 32.5wt%).

4-3. 잉크의 반사농도변화

Fig. 11은 각각의 다른 수지수용액의 비율과 혼합된 carbon black을 아트지와 상질지에 인쇄하여 수지 첨가량에 따른 반사농도의 변화를 나타내었다. 용액중의 수지의 비율은 25%, 27.5%, 30%, 32.5%이다. 수지가 농도가 증가할수록 농도가 낮아짐을 알 수 있었다. 대체적으로 수지의 첨가량이 증가함으로써 전체잉크중의 carbon black의 양이 낮아져서 carbon black의 농도가 떨어짐으로서 반사농도가 낮아지는 것으로 생각되어진다.

Fig. 12는 각각의 다른 표면적을 가진 carbon black에 따른 혼합된 아크릴 수지용액에 대한 반사농도와 관계를 나타내었다. 반사농도가 표면적이 커질수록 낮아짐을 알 수 있는데, 이것은 앞에서 설명한 표면적이 커질수록 jetness와 광택도가 떨어진다는 연구와 일치함을 알 수 있다.^{10, 11)}

Fig. 13은 아트지와 상질지에 대한 아크릴 수용액의 pH변화에 따른 반사농도와 pH의 관계를 나타내고 있다. pH에 변화에 대하여 광택이 조금 올라가는 것을 알 수 있었지만 그 차이가 크지 않았다.

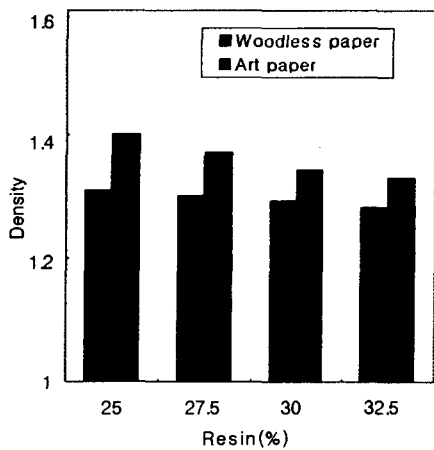


Fig. 11. Correlation between reflection density and concentration (wt%) of acrylic resin aqueous solution mixed with carbon black (A5, pH10).

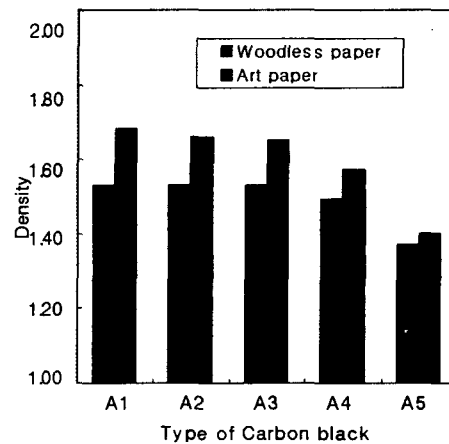


Fig. 12. Correlation between reflection density and each type of carbon black (pH10, acrylic resin 32.5wt%).

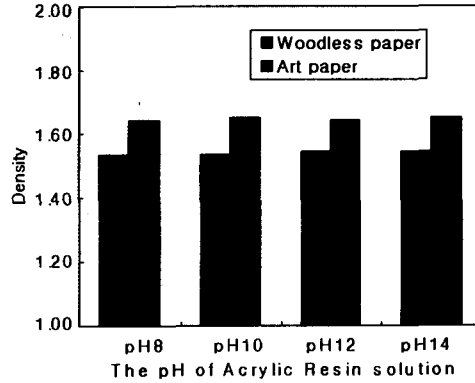


Fig. 13. Correlation between density and change pH value of acrylic resin aqueous solution mixed carbon black (A3, pH 10).

4-4. 침투깊이

Fig. 14는 carbon black과 아크릴 수용액의 수지 첨가량을 다르게 하여 스크린 인쇄 후 완전 건조 시켜 농도를 측정하여 구한 농도값과 Thickness Gage로 구한 종이의 두께를 구해서 얻어진 값을 이용하여 *Kubelka-Mungk*식으로 구한 침투깊이 이다. 용액중의 수지의 비율은 25%, 27.5%, 30%, 32.5%이다.

수지첨가량이 증가할수록 침투깊이가 깊어짐을 알 수 있는데 이것은 수지의 첨가량이 증가하여 carbon black을 더 잘 분산시킴으로써 종이에 잉크가 더 쉽게 침투하는 것으로 생각되어진다.

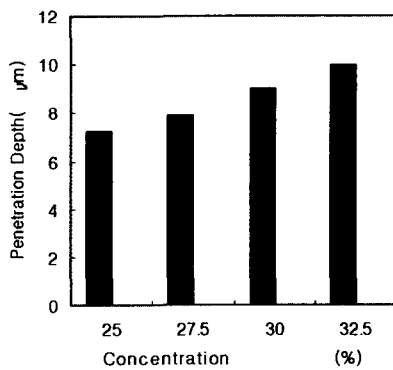


Fig. 14. Correlation between thickness and concentration(wt%) of acrylic resin aqueous solution (A5, pH 10)

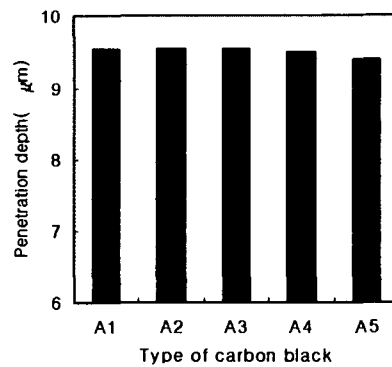


Fig. 15. Correlation between thickness and each type of carbon black (pH 10, acrylic resin 32.5wt%)

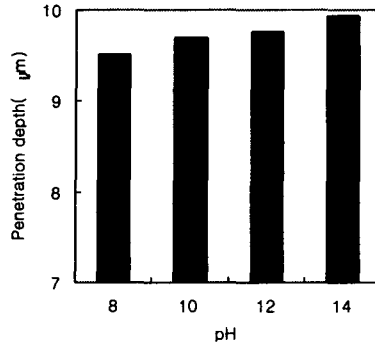


Fig. 16. Correlation between thickness and change pH value of acrylic resin solution mixed carbon black (A3, acrylic resin 32.5wt%)

Fig. 15는 carbon black의 종류에 따른 침투 깊이 이다. Carbon black의 표면적이 클수록 침투깊이가 약간 깊어졌는데 이것은 carbon black의 표면적이 작을수록 분산의 정도가 더 커서 더 쉽게 침투하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 16은 pH 변화에 따른 종이와 침투 깊이를 나타내고 있다. pH가 높을수록 침투깊이가 깊어짐을 알 수 있는데 이것은 pH가 클수록 분산이 더 잘 됨으로 침투가 쉽게 일어난 것으로 생각되어진다.

5. 결 론

Carbon black과 아크릴 수지용액사이의 분산특성과 이것을 이용하여 얻은 잉크의 물성을 검토하기 위해서 표면적이 다른 각각의 5종의 carbon black 과 아크릴 수용액의 각각의 다른 농도와 pH 변화, 그리고 인쇄된 출력물의 광택, 침투깊이에 대한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Carbon black과 같이 분산된 각각의 아크릴 수용액의 농도(weight percentage)가 커질수록 수지 내부의 점도의 영향에 의해 소비전류가 높아짐으로써 유동도가 떨어짐을 알 수 있었다. 하지만 수지의 농도가 늘어날수록 carbon black의 분산 속도가 빨라짐을 알 수 있었다 이것은 아크릴 수지의 R-COOH기가 NH_4OH 와 반응하여 $\text{R-COO}^-\text{NH}_4^+$ 가

로 되어서 친유성을 가진 carbon black이 친수성인 수용액에서 분산이 더 잘 되도록 계면활성제 혹은 분산제 역할을 함으로서 유화의 영향에 의해 분산이 더 빨리 이루어진다고 생각되어진다. 또한 수지의 요구량을 정의 할 수 있었다.

2. 수지의 요구량이 각각의 carbon black sample의 표면적이 클수록 수지 요구량이 크고, pH가 올라감에 따라 분산이 빨라짐을 알 수 있는데 이것은 carbon black의 표면적이 커질수록 분산에 필요한 수지의 요구량이 증가하였고, pH증가는 아크릴 수지와 반응한 $R-COO^-NH_4^+$ 가 증가함에 따라 분산이 더 빨라짐을 알 수 있다.

3. 인쇄물의 광택의 변화는 수지가 첨가량이 증가할수록 그리고 carbon black의 표면적이 작을수록 증가함을 알 수 있었다. 이것은 수지 자체의 광택과 carbon black의 표면적에 의한 것으로 생각되어진다.

4. 인쇄물의 농도는 수지의 첨가량이 적을수록 carbon black의 표면적이 작을수록 pH가 높을수록 커짐을 알 수 있었다. 이것은 carbon black의 영향과 분산에 따른 것으로 생각되어진다.

5. 인쇄물의 침투깊이는 수지량에 클수록 그리고 pH가 클수록 침투깊이가 커진다는 것을 알 수 있었다. 이것 또한 분산에 의한 영향으로 생각되어진다.

참고문헌

- (1) Rolf Ginman, Paper Properties Required in Printing with Water-Based Gravure Ink, *Advances in Printing Science and Technology*, pp. 408~425.
- (2) John K. Foster, Elizabeth S. Sims, Dispersion Aid for Carbon black in Aqueous System, *American ink maker*, April (1994).
- (3) M. D. Garret, Carbon Black, Bone Black, Lamp Black, *Pigment Handbook*, vol. I, John Wiley & Son Inc., pp. 153~154 (1976).
- (4) P. Laden, *Chemistry and Technology of Water Based Ink*, Chapman & Hall, pp. 153~154 (1997).
- (5) 玉英社, 잉크공학, 부산공업대학교 출판부, pp. 29.
- (6) Technical Reports S-131, Carbon Black Dispersion, Cabot Corp., (1989).
- (7) Temple C, Patton, *Paint Flow And Pigment Dispersion*, John Wiley & Sons,

- pp. 297~299 (1979).
- (8) 윤종태, 인쇄적성개론, pp. 67~82.
 - (9) James P. Casey, Pulp and Paper, vol III, John Wiley & Son Inc., pp. 1858~1873 (1998).
 - (10) Jay Whitney Murray, The Transmission Electron Microscope, Pigment Hand Book vol. III, John Wiley & Sons Inc. III-A-d-3-ii, (1976).
 - (11) Clyde Orr Jr., Robert W. Tyree, Characterization of Pigments Pigment Hand Book vol. III, John Wiley & Sons Inc., III-A-d-7, (1976).