

# 안료입자크기에 따른 잉크의 레올로지 성질의 변화

박정민, \*김성빈, \*\*김종원

(주) 광명 잉크, \*부경대학교 공과대학 화상정보공학부,

\*\*시립인천대학 화상인쇄과

## Rheological Properties According to the Pigment Particle size of Ink

*Jeung-Min Park, \*Sung-Bin Kim, \*\*Jong-Won Kim*

Kwang Myung Ink MFG. Co. Ltd

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

\*\*Dept. of Image Printing, Incheon City College

### Abstract

Printing inks are mainly composed of pigment and vehicles. Among these components, the Vehicle affect the rheologic property of the ink the most but pigment content or characteristic also affect to the fluidity property not less than the vehicle.

In the study, It is tested effect to the ink fluidity and structure recovery according to change the pigment particle size. The ink fluidity have been observed by using rheometer at the various conditions and it has been tested to observe what the ink fluidity has different means.

In result We have found that the viscosity value of the low shear rate range has relatively higher value with decreasing the pigment particle size in the ink. Also, it has been found that when the pigment particle size decreases, the yield stress gradually increase.

In the case of ink's structure recovery, when the pigment particle size decreases in the ink, the less changing shear rate, and it takes less time to recover.

## 1. 서 론

일반적으로 인쇄는 피인쇄체상에 화선을 형성하는 일련의 작업이라 할 수 있다. 이때 화선을 형성하는 것 중에서 가장 대표적인 것이 인쇄잉크이다.

잉크는 기본적으로 안료와 염료를 포함하는 색료와 비이클 그리고 보조제 등으로 이루어져 있다<sup>1)</sup>. 이러한 구성요소 중에서 비이클은 일반적으로 잉크의 유동성을 부여하는데 있어 가장 중요한 요소로 인식되어져 왔다. 물론 그 이외의 요소들도 잉크의 유동성에 지대한 영향을 미치지만 그와 관련한 문헌은 그리 많이 알려져 있지 않은 상태이다. 본 연구에서는 CaCO<sub>3</sub>의 입자크기를 변화시켜 안료의 입자크기에 따른 잉크의 유동성과 구조회복에 미치는 영향을 규명하려 하였다.

여기서는 이러한 잉크의 유동성을 레오메터를 이용하여 여러 가지 조건에서 잉크가 가지는 유동성변화<sup>2)3)</sup>를 관찰하였으며, 이러한 유동성의 변화가 어떠한 의미를 가지는지를 밝히고자 한다.

## 2. 실 험

### 2-1. 시료

#### 2-1-1. 안료(체질안료)

아래와 같은 화학적, 물리적 성질을 가진 입자크기가 각각 0.03, 0.04, 0.06, 0.08 $\mu$ m인 탄산칼슘을 사용하였다.

Table 1. Chemical properties of CaCO<sub>3</sub> According to Particle size

Items	0.03 $\mu$ m	0.04 $\mu$ m	0.06 $\mu$ m	0.08 $\mu$ m
Calcium Oxide(%)	54.3	54.2	54.2	54.3
Magnesium Oxide(%)	0.13	0.14	0.13	0.13
Silicon Dioxide(%)	0.14	0.12	0.17	0.10
Aluminium & Ferric Oxide(%)	0.11	0.10	0.10	0.15
ignition loss(%)	45.32	45.44	45.44	45.32

Table 2. Physical properties of CaCO<sub>3</sub> According to Particle size

Primary Particle Size(μm)	0.03	0.04	0.06	0.08
DOP absorption(ml/100g)	29.5	28.0	24.5	20.8
Viscosity (만cP)	3.0	4.8	3.8	3.9
Whiteness(%)	95.0	98.0	98.5	98.8
Moisture(%)	0.4	0.4	0.4	0.4
325# Residue(%)	0.1	0.1	0.1	0.1
Coating Agent	Rosin Aicd	F/A	F/A	F/A

2-1-2. Varnish(Vehicle) 제조

시료에 사용된 varnish는 다음에 나타내어진 조성에 의하여 제조되었다.

Table 3. Varnish Formulation (use the Heatset type offset Ink)

Rosin modified phenolic resin	45 %
Linseed oil	20 %
Hydrocarbon solvent	33 %
Gel agent (AL-CH)	0.7 %
Total	98.7 %

\* Hydrocarbon solvent : 증류범위 260 ~ 290℃

\* Rosin Modified Phenolic Resin : Mw 10만

\* Varnish cooking 조건 : 230℃ / 1Hr

2-1-3. 잉크 제조

본 연구에 사용된 잉크는 각각 입자크기가 다른 탄산칼슘을 이용하여 다음의 조성에 의하여 제조되었다.

Table 4. Ink Formulation According to CaCO<sub>3</sub> Particle size

Component	합 량
Varnish	60
CaCO <sub>3</sub>	30
Hydrocarbon solvent	10
Total	100

2-1-4. 시료(잉크)제조 조건

Table 5. The condition of three roll mill (3pass)

Roll Temperature : 30±2℃		
Roll gap setting : 0		
Roll pressure : 10bar		
Knife Pressure	dispersion Stage	8bar

2-2. 잉크의 유동성 및 구조회복성측정

안료 입자크기에 따른 잉크의 유동성을 평가하기 위하여 각각의 시료에 대하여 viscosity profile curve를 나타내었으며, 각 시료의 yield stress를 측정하였다. 그리고 안료 함량에 따른 잉크의 구조 회복성<sup>4)</sup>을 파악하기 위하여 step change test, oscillation 및 creep 항목 등에 대하여 각각 실험하였다. 본 실험에서는 4°/40 cone plate가 장착된 Bohlin C-VOR rheometer를 이용하여 20℃에서 실험을 하였다.

2-2-1. Viscosity Profile curve

잉크의 shear rate 증가에 따른 점도변화를 나타내기 위하여 각각의 시료에 대하여 다음의 조건으로 viscosity profile curve<sup>5)</sup>를 나타내었다. 실험방법으로는 잉크에 pre-shear를 주지 않은 상태에서 10분 동안 shear rate를 0s에서 45s까지 점차 증가시켰을 때 나타나는 점도 변화를 Fig. 1과 같이 log-log 곡선으로 나타내었다.

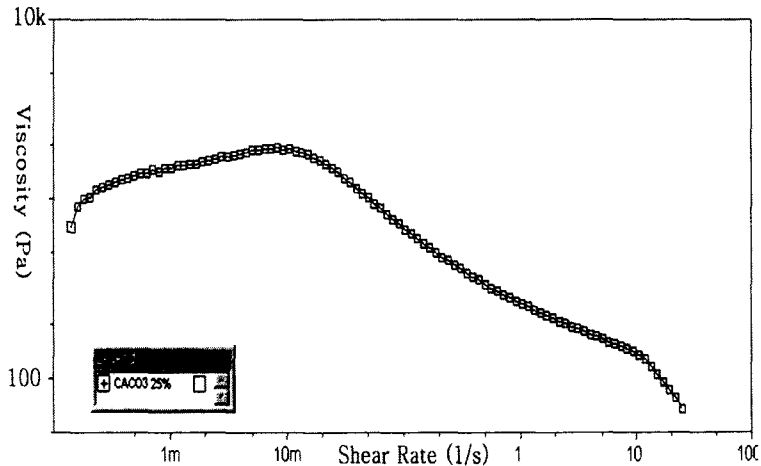


Fig. 1. The viscosity profile curve of process offset ink at 20℃.

### 2-2-2. Yield Value

유체가 거동하기 시작하는 최소의 응력값인 yield stress를 측정하기 위하여 다음의 조건에서 측정하였다.

잉크에 pre-shear를 가하지 않은 상태에서 10분 동안 shear stress를 0 Pa에서 100 Pa 까지 점차 증가시켰다. 이때 shear stress의 증가에 따른 점도 변화를 측정하여 yield stress를 구할 수 있었다.

Yield stress를 가지는 유체의 경우 yield stress이전의 응력까지는 변형이 일어나지 않으므로 점도값은 증가하지만 yield stress이상의 응력이 유체에 가해지면 변형이 증가하면서 점도는 감소하게 된다. 본 실험에서는 이러한 특성을 이용하여 yield stress value를 측정하였다.

### 2-2-3. Step Change test

각 잉크에 대한 회복력을 측정하기 위하여 다음과 같은 방법으로 step change test를 실시하였다. 우선 잉크에 pre-shear를 각각 50, 500, 1000 Pa을 120s 동안 가하여 잉크의 구조를 파괴(break down)시킨 후 2 Pa의 shear stress를 일정하게 주어 잉크의 구조를 다시 회복(recovery)시킨다. 이때 잉크의 시간에 따른 shear rate의 변화를 나타내어 잉크의 구조 회복력을 파악할 수 있다.

Fig. 2는 실험상에서의 shear stress의 변화를 나타내는 것으로 shear stress의 변화가 단계적으로 일어나는 것을 확인할 수 있다.

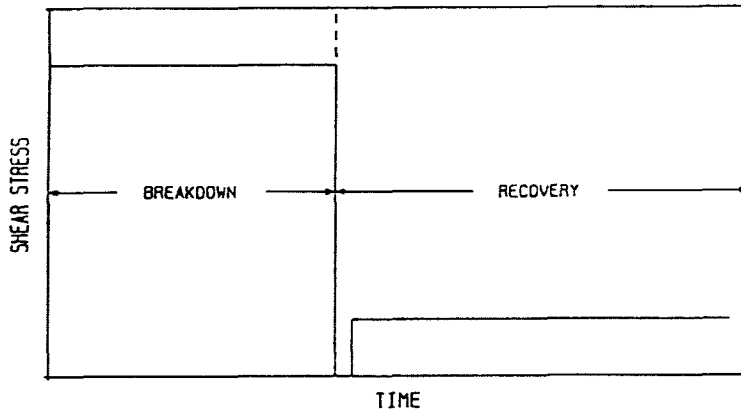


Fig. 2. Schematic illustration of step change technique for studying structure recovery of inks.

### 2-2-4. Oscillation Measurements

일반적으로 잉크는 점탄성의 성질을 가지게 된다. 여기서는 잉크의 탄성 변형율과 점

성 변형율을 파악하여 잉크의 회복성을 평가하기 위하여 잉크에 대하여 다음의 조건으로 oscillation measurement를 측정하였다.

이러한 측정의 방법으로는 잉크에  $5 \text{ s}^{-1}$ 의 pre-shear를 120s 동안 준 후에 5Hz의 frequency를 500s 동안 주어서 시간에 따른 elastic modulus( $G'$ )와 viscous modulus( $G''$ )의 변화를 측정하였다.

### 2-2-5. Creep Measurements

잉크가 피인쇄체에 전이된 후에 일어나는 잉크의 탄성 회복과 leveling을 측정하기 위하여 본 연구에서는 creep measurement를 다음과 같이 측정하였다.

잉크에  $10 \text{ s}^{-1}$ 의 pre-shear를 120s 동안 준 후에 0, 2, 20Pa의 shear-stress를 500s 동안 일정하게 가하여 시간에 대한 변형을 측정하였다. .

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 안료 입자크기에 따른 Viscosity Profile Curve

Fig. 3은 shear rate의 증가에 따른 각 시료의 점도 변화를 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 안료입자크기에 따라 점도의 차이가 나는 것을 알 수 있다. 안료 입자가 커질수록 점도는 낮아지며 이러한 점도의 차이는 높은 shear rate영역에 가더라도 어느 정도 유지된다는 것을 알 수 있다. 이것은 안료 입자크기에 따른 점도와 구조성의 차이는 shear rate가 증가하더라도 비례적으로 유지된다는 것을 알 수 있다.

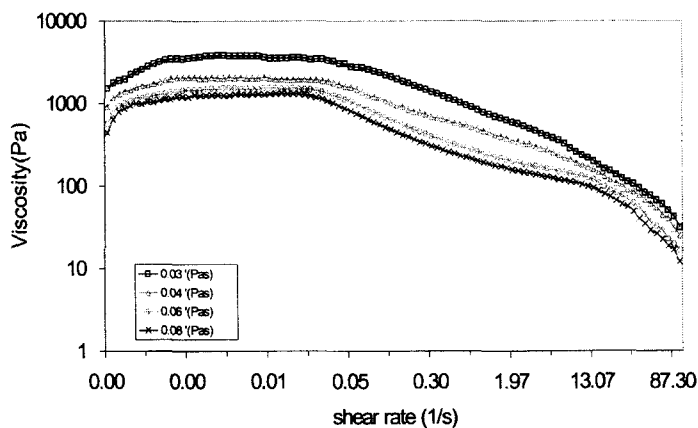


Fig. 3. The viscosity profile curve according to the pigment particle size.

### 3-2. 안료 입자크기에 따른 yield value 측정 결과

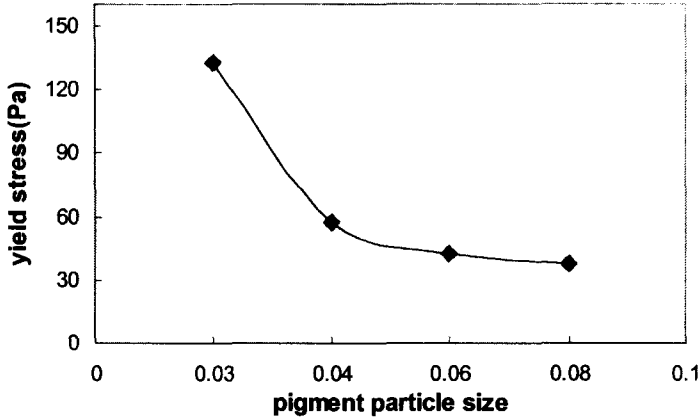


Fig. 4. The yield stress variation according to the pigment particle size.

Fig. 4에서는 CaCO<sub>3</sub> 입자크기에 따른 yield stress의 변화를 나타내고 있다. 그 결과 안료 입자가 커질수록 yield stress의 값이 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 잉크내의 안료 입자가 작아짐에 따라 잉크의 흐름에 대한 저항성이 높아졌기 때문이다. 또한 rosin acid 코팅처리 된 0.03 $\mu$ m 시료는 fatty acid 코팅처리 된 기타 시료에 비해 항복가의 차이가 많이 나는 것을 알 수 있다. 이것은 fatty acid 코팅처리에 비해 rosin acid 코팅처리로 된 안료와 비히클과의 젖음(wetting)성이 양호하여 점도가 상승한 것으로 판단된다.

### 3-3. 안료 입자크기에 따른 Step Change Test

Fig. 5는 Pre-shear를 50Pa을 가한 후 750초 동안 2Pa의 Shear stress를 일정하게 가하였을 때 나타나는 시간에 따른 변화곡선으로 모든 시료에 대하여 일정한 시간의 경과 후에는 Shear Rate가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 50 Pa의 Pre-shear를 주었을 때 탄산칼슘함량이 30%인 모든 시료는 상대적으로 강한 회복력으로 인하여 2Pa의 응력이 가해진 후에도 탄성회복곡선이 나타나는 것을 확인할 수 있었다..

탄산칼슘의 입자가 작아질수록 탄성회복력은 커졌고 평형에 도달하는 시간이 짧다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 500Pa의 Pre-shear를 가한 후에 750초 동안 2Pa의 Shear stress를 가했을 때 나타나는 시간에 따른 Shear Rate의 변화를 나타낸 것이다.

입자크기 0.03 $\mu$ m의 시료만 강한 탄성회복곡선이 나타났고 기타 시료는 시간이 지남에

따라 Shear Rate가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

안료입자크기가 커질수록 대체로 Shear Rate가 일정하게 되는 시간이 더 길게 나타나는 것을 알 수 있지만 입자크기 0.06 $\mu\text{m}$ , 0.08 $\mu\text{m}$ 의 시료의 경우는 거의 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다.

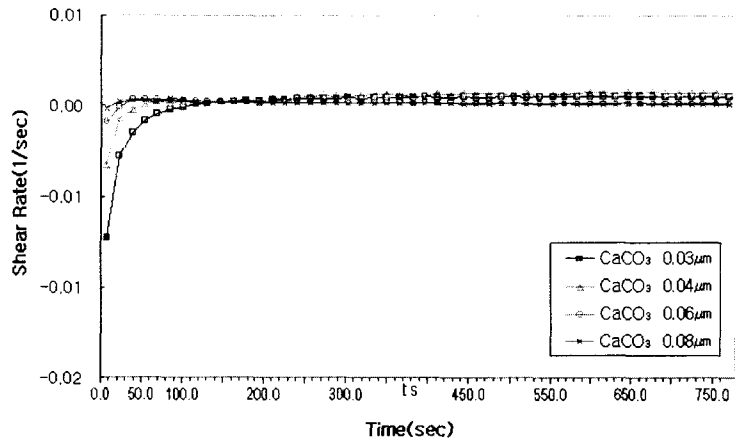


Fig. 5. The structure recovery of inks according to the time at pre-shear applied 50 Pa.

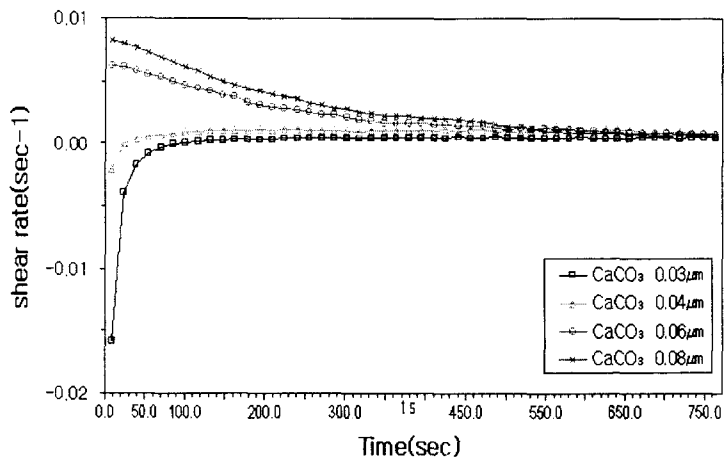


Fig.6. The structure recovery of inks according to the time at pre-shear applied 500 Pa



Fig.7은 Pre-shear를 1000Pa 가한 후에 750초 동안 2Pa의 Shear stress를 일정하게 가했을 때 나타나는 시간에 따른 Shear Rate의 변화를 나타낸 결과로 앞에서 실험한 것과 동일한 결과를 나타내었다.

일반적으로 잉크중의 안료의 입자크기가 작아질수록 전체적인 표면적이 커지고 흡유량이 커져 잉크의 점도와 구조회복력이 증가하게된다. 본 실험의 결과에서도 볼 수 있듯이 안료 입자크기가 적은 잉크의 변형율은 작게 나타났으며, 회복평형상태에 도달하는 시간이 빠르게 나타났다.

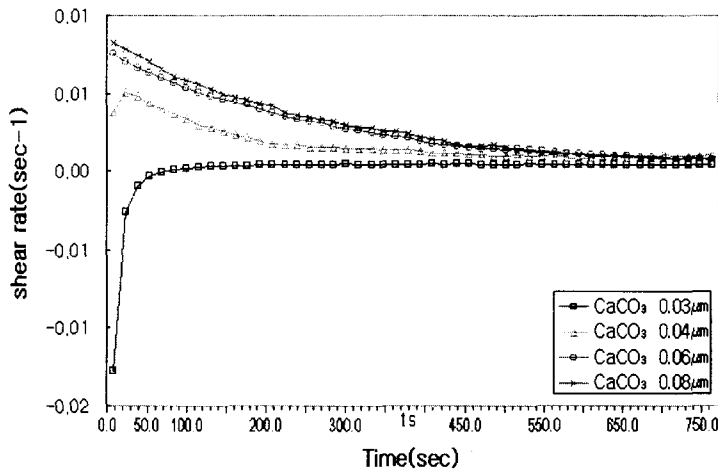


Fig. 7. The structure recovery of inks according to the time at pre-shear applied 1000 Pa.

### 3-4. Oscillation Measurements

Fig.8, 9은 시간에 대한  $G'$ (elastic modulus)과  $G''$ (viscous modulus)를 나타낸 것이다. 결과에서 볼 수 있듯이 측정시간이 경과할수록  $G', G''$ 은 점차 상승하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 시간이 경과할수록 탄성변형율과 점성변형율이 감소하는 것을 의미한다. 그리고 잉크의  $\text{CaCO}_3$  입자크기가 적을수록  $G', G''$ 의 값은 더 높은 값을 가지는데, 이것은  $\text{CaCO}_3$ 의 입자크기가 적을수록 더 낮은 변형율이 나타나게 되므로 유체의 회복속도는 상대적으로 더 빠르다는 것을 알 수 있었다.

### 3-5. Creep Measurements

유체에 일정한 응력을 가한 후 그 응력을 제거하게되면 유체는 원래의 상태로 되돌아가려는 탄성이 나타나게된다. 이와 같이 아무런 외적인 힘이 가해지지 않은 상태에서 유체 자체의 거동을 creep이라고 하며, 이러한 성질을 이용하여 본 연구에서는 creep

measurement를 실시하였다.

Fig. 10, 11, 12에서는 pre-shear 직후에 각각 0, 2, 20 Pa의 shear stress를 가했을 때 잉크의 탄성 회복력을 나타낸 것이다.

Fig.10은 20/s의 pre-shear를 가한 직후 0 Pa의 shear stress를 가해 주었을 때 나타나는 시간에 따른 변형율을 나타낸 것이다. 본 실험에서 유체는 20/s의 pre-shear를 받는 동안 변형을 하게 된다. 그리고 pre-shear를 정지하게 되면 원상태로 복원하려는 회복력으로 인하여 탄성회복을 시작 하게된다. 여기서는 0 Pa의 shear stress 즉, 아무런 응력을 가하지 않았을 때 나타나는 변형율을 나타낸 것이다. 결과에서 보아지듯이 변형율은 시간이 지나도 계속 0이하의 값을 가지고 있으므로 탄성 회복의 거동만 나타난다.

Fig. 11과 Fig. 12는 역시 20/s의 pre-shear를 주고 난 직후에 각각 2 Pa과 20 Pa의 shear stress를 주었을 때 나타나는 시간에 따른 변형율의 변화를 측정 한 것이다. 여기서는 Fig. 10과는 다르게 측정 시간 중에서 극 초반에만 변형율이 0이하의 값을 나타내지만 시간이 더 경과하게 되면 변형율이 0이상의 값을 가지게 된다. 이것은 앞서 0 Pa의 shear stress를 가했을 때와는 다르게 2, 20 Pa의 shear stress의 값이 주어지기 때문에 잉크는 최초로 탄성회복의 변형율을 나타내다가 결국 잉크에 가해진 shear stress에 의하여 다시 변형을 하기 때문에 위와 같은 결과가 나타나는 것이다.

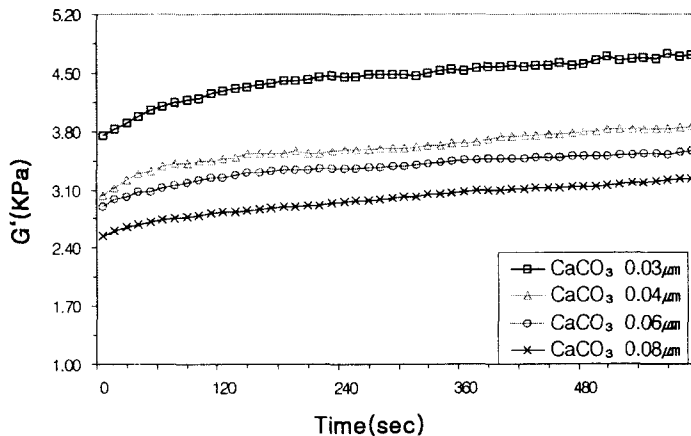


Fig. 8. The  $G'$  variation of sample inks according to the time.

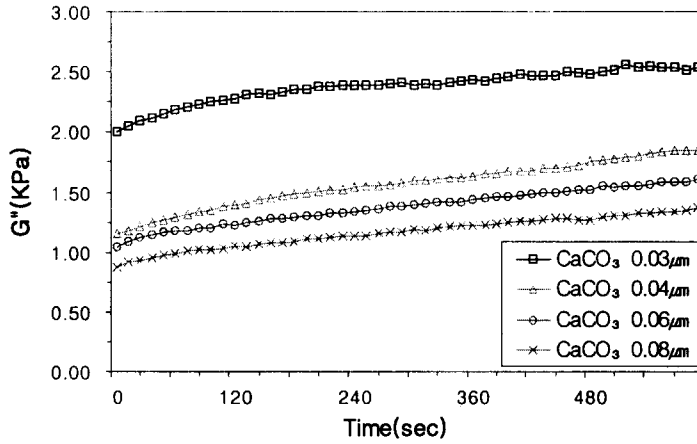


Fig. 9. The  $G''$  variation of sample inks according to the time.

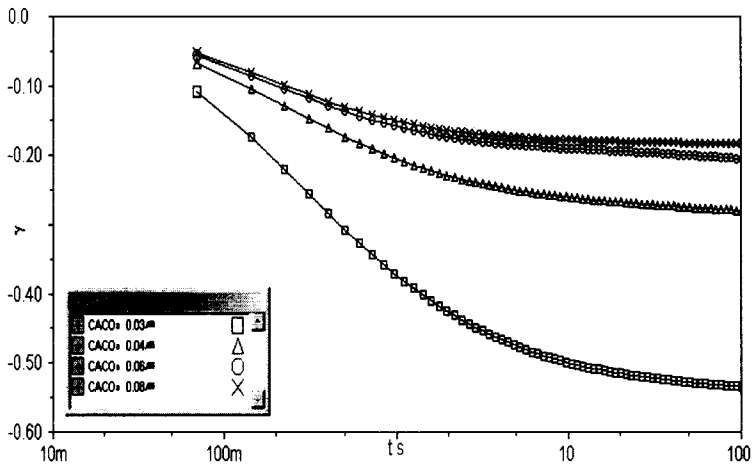


Fig. 10. The elastic return rate of sample ink after pre-shear and applied 0 Pa at 20°C.

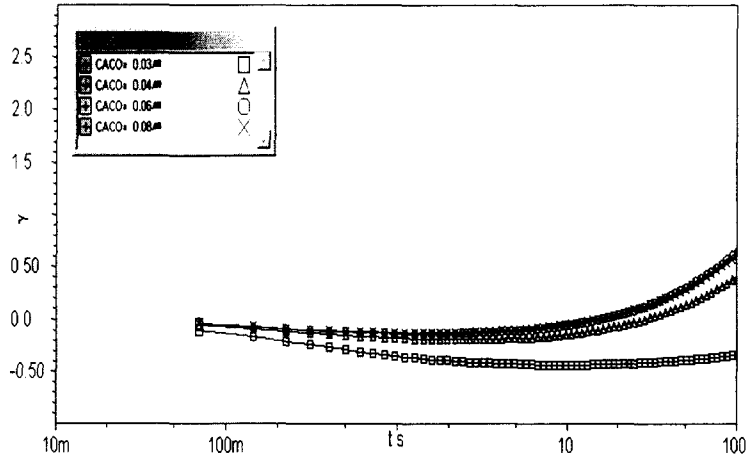


Fig. 11. The elastic return rate of sample ink after pre-shear and applied 2 Pa at 20°C.

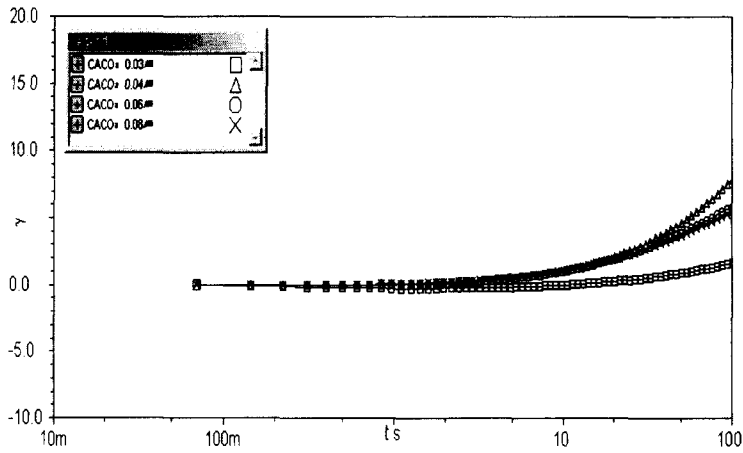


Fig. 12. The elastic return rate of sample ink after pre-shear and applied 20 Pa at 20°C.

## 5. 결 론

본 연구에서는 안료입자크기에 따른 잉크의 유동성 변화 및 구조회복성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 안료의 입자크기가 작아질수록 잉크의 점도는 증가하였고 높은 shear rate 영역에서도 그 차이는 비례적으로 유지되었다.
2. 안료입자가 적을수록 높을수록 yield stress는 증가하였다.
3. 잉크의 구조회복성은 안료 입자크기가 적을수록 변형율이 적었고, 회복하는데 걸리는 시간이 짧았다.
4. 안료 입자크기가 적어질수록 oscillation measurement에서의 modulus  $G'$ 과  $G''$ 의 값은 증가하였다.
5. 일정하게 주어지던 응력을 제거하면 모든 시료에 대하여 탄성 변형이 발생하며, 탄성 변형속도는 안료 입자크기가 적을수록 빠르게 나타난다.

## 참 고 문 헌

- 1) R.H. Leach, R.J. Pierce , "The Printing Ink Manual" , Kluwer Academic Publishers , Fifth Edition (2001).
- 2) Shem M. Chou, Thomas A. Fadner, and Lawrence J. Bain, "Structural Recovery of Printing Inks Studied by Steady Shear Rheometry", TAGA Proceeding, pp. 280~321 (1990).
- 3) D. Satas, "Coatings Technology Handbook" , Marcel Dekker, Inc. , Second Edition, pp. 3~39 (2001).
- 4) Daphne M. Desjumaux, "Dynamic of Ink Gloss: Influence of Ink Rheology on Leveling", TAGA proceeding, pp. 618~637 (1998).
- 5) shem M. Chou and Lawrence J. Bain, "Rheological Characteristics Keyless Versus Conventional Litho Newsinks", TAGA Proceeding, pp. 354~386 (1988).