

변성 페놀 수지의 분자량 변화에 따른 잉크 비히클의 물성 변화에 관한 연구

김태환[†], 김성빈*, 이규일

[†]부경대학교 대학원 인쇄공학과, *부경대학교 공과대학 화상정보공학부
(2005년 10월 20일 접수, 2005년 11월 9일 최종 수정본 접수)

The Rheological Behaviours for Ink Vehicle According to Molecular Weight of Rosin Modified Phenolic Resin

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

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

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

(Received 20 October 2005, in final form 9 November 2005)

Abstact

Generally, printing inks are composed of pigment, vehicle and additive. Among others, the vehicle transfers the pigment to substrate and then binds it on the surface. So, rheological properties of the vehicle are an important factor which has influence on printability. Thus, in this study, rheology of the vehicle was investigated by using rotational rheometer according to molecular weight of resin. Also, emulsion rheology of water in oil type and its microstructure were examined with increasing the shear rate.

Consequently, the following results were obtained:

- (1) By viscometric flow test, zero shear viscosity and shear thinning index of vehicle increased with increasing the molecular weight of resin.
- (2) By relaxation and creep test, relaxation time and retardation time of vehicle increased with increasing the molecular weight of resin.
- (3) By frequency sweep test, crossover point of vehicle increased with increasing the molecular weight of resin.
- (4) G' and G'' of emulsions increased with increasing the molecular weight by amplitude sweep test.
- (5) The shape of water drop in emulsions was changed to the capillary tube.

1. 서 론

인쇄잉크는 매우 다양한 shear rate나 shear stress 범위안에서 유변학적 성질들이 적절하게 유지되어야 한다. 그러므로 인쇄 공정상에 잉크의 인쇄적성을 조절하기 위해 잉크가 가진 유변학적 특징들을 정확히 알아야 한다.^{1~6)}

본 연구에서는 평판 잉크 varnish의 수지 성분중 가장 많이 사용되는 로진 변성 페놀 수지를 사용하여, GPC를 통해 분자량을 측정하고, 분자량 크기순으로 비히클을 만들었다. 그 후 Bohlin C-VOR Rheometer를 사용하여 viscometric flow measurement, creep measurement, relaxation measurement, oscillation measurement를 통해 점도, retardation time, relaxation time, 저장 계수와 손실 계수와 의 상관관계를 살펴보았다.

또한 유화된 상태에서의 shear stress에 따른 emulsion의 점탄성 변화를 측정하였고, 동시에 전자현미경을 통하여 water in oil형태의 emulsion 미세구조를 관찰하였다.

2. 실 험

2-1. 로진 변성 페놀 수지의 분자량 측정

본 연구에서 사용되어지는 광명잉크(주)에서 합성한 로진 변성 페놀 수지를 각각 A, B, C, D라고 하였으며, Perkin-Elmer series 200 HPLC GPC를 사용하여 분자량을 분석하였다.

수지의 분자량을 측정하기에 앞서 분자량을 알고 있는 PL polymer standards물질인 polystyrene을 이용하여 검량선 (calibration curve)을 작성하였다. 그 후 Table 1과 같은 조건으로 수지의 분자량을 측정하였다.

Table 1. Test Condition

Column	PLgel 10 μ m mixed-B Column PLgel 5 μ m 100Å Column
Solvent	Tetrahydrofuran (THF)
Detector	RI (Refractive Index) Detector
Flow Rate	1 ml/min
Injection Volume	100 μ l
Temperature	35 $^{\circ}$ C
Concentration	0.5 wt%
Test Time	20 min.

2-2. Sample 제조

다음과 같은 조건으로 sample을 제조하였다.

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

Component \ Sample Number	Sample 1 (Resin A)	Sample 2 (Resin B)	Sample 3 (Resin C)	Sample 4 (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 °C

◎ Varnish cooking condition : 230 °C / 1Hr

2-3. Sample의 유변학적 특성 측정

각 sample들의 유변학적 특성을 살펴보기 위하여 controlled-stress and controlled-strain type의 Bohlin C-VOR Rheometer를 사용하였다. Geometry는 4°/40 mm cone/plate이며 실험 온도는 25 °C로 하였다. 그리고 sample이 받게 되는 shear history를 일정하게 만들기 위해서, 5 Pa의 pre-shear을 60 sec동안 가하고 equilibrium time을 5 min으로 하였다.

또한 Thermo HAAKE RheoScopel을 사용하여, sample을 유화시켜 shear rate 변화에 따른 emulsion의 미세 구조 변화를 관찰하였다.

2-3-1. Viscometric Flow Measurement

Shear rate 변화에 따르는 sample의 점도 변화를 살펴보기 위하여 10분 동안 shear rate를 0 ~ 10⁴ sec⁻¹만큼 증가시키며 viscometric flow measurement를 실시하였다.

2-3-1. Relaxation Measurement

일정한 strain하에서 sample의 stress변화를 관찰하기 위하여 strain을 0.1 %로 하여 10분 동안 relaxation measurement를 실시하였다.

2-3-1. Creep Measurement

일정한 stress하에서 sample의 strain변화를 살펴보기 위하여 stress 10 Pa하에서의 strain을 10분 동안 측정하였다.

2-3-1. Oscillation Measurement

Sample의 동적 점탄성을 살펴보기 위하여 strain을 0.1로 하고 frequency를 증가시켜, frequency에 따른 G'과 G''을 측정하였다. 그리고 emulsion의 점탄성을 살펴보기 위해 frequency를 1 Hz로 일정히 유지하고 stress를 증가시키며 amplitude sweep실험을 하였다.

2-4. 유화율의 측정

유화 현상을 평가하는 여러 방법중 유화 중량 측정법을 사용하여 유화율 (water pickup ratio, W. P)을 측정하였다.

$$W.P = \frac{B}{A} \times 100 (\%) \quad (1)$$

$$A = \frac{M}{1 - X} \quad (2)$$

$$B = Z - \frac{M}{(1 - X)} \times X \quad (3)$$

M: 건조 후의 잉크의 질량

X: 잉크의 휘발성분의 비율

Z: 유화된 잉크 휘발성분의 질량

A는 유화된 잉크 전체의 질량이고 B는 잉크에 유화된 물의 질량을 나타낸다.

분자량 변화에 따른 유화율을 측정하기 위해 비히클 25 g과 증류수 30 cc를 100 ml에서 10분 동안 고점도용 교반기(Young Hana Tech. Direct Driven Digital Stirrer SS-20DF, Max 1000 RPM, AC 220 V, 50 W)를 사용하여 300 RPM으로 교반하여 유화시켰다. 이 때 매 1분마다 적당량의 시료를 채취하여 질량을 측정하고, 이를 105 °C 건조기에서 2시간 이상 충분히 건조시킨 후 비히클의 질량을 측정하여 식 (3)에 대입하여 유화율을 구한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 로진 변성 페놀 수지의 분자량 측정 결과

아래 Fig. 1과 Table 3은 본 실험에서 사용되는 로진 변성 페놀 수지의 GPC 크로마토그램과 분자량 그리고 산가를 나타낸 것이다.

Fig. 1과 Table 3을 통하여 resin D의 분자량 분포가 가장 넓고 다른 resin들에 비해

고분자들이 많이 분포해 있다는 것을 알 수 있다. 반면 resin A의 분자량은 가장 좁고 저분자 형태들이 함유되어져 있다는 것을 알 수 있다. 이는 수지합성시 페놀수지의 메틸롤기가 송진의 2중결합부분에 많이 반응을 하였거나, 폴리올에서 에스테르화 반응이 resin D가 많이 이루어진 것으로 사료된다.

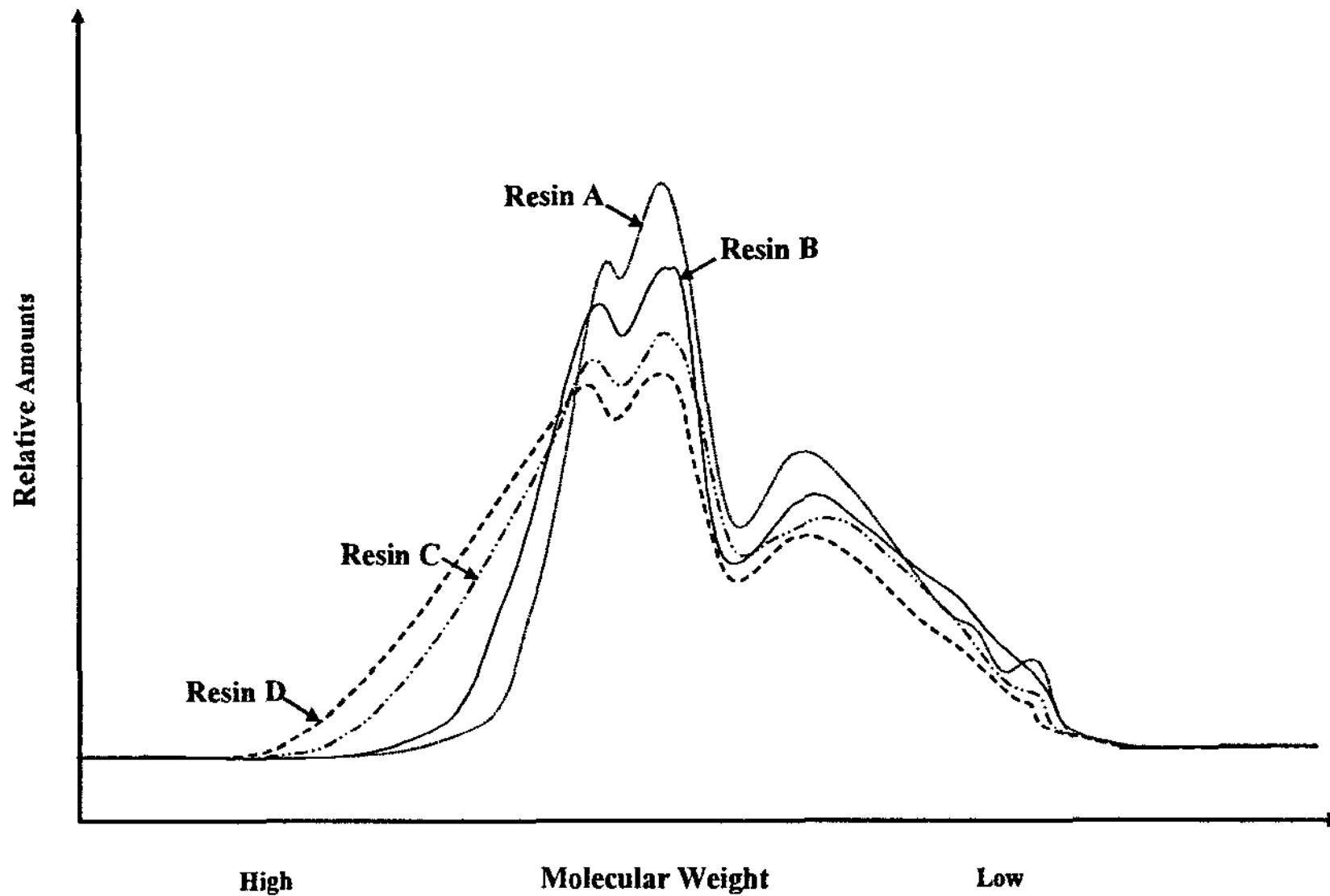


Fig. 1. GPC chromatogram of resins.

Table 3. Molecular Parameters and Acid Value of Resins

Resin	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{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

3-2. Viscometric Flow 측정 결과

Fig. 2는 shear rate증가에 따른 점도 변화를 살펴본 것이다. 전체 sample에 걸쳐 shear rate증가에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 거동이 나타났으며 shear thinning index는 분자량이 증가할수록 더 큰 값을 가짐을 확인할 수 있다. 또한 sample이 가지는 zero shear viscosity의 값은 분자량이 증가할수록 더 큰 값을 나타내었다.

Low shear rate영역에서는 sample의 분자량이 커질수록 Newtonian 영역이 더 넓게 나타남을 볼 수 있다. 한편 high shear rate영역에서는 분자량이 작은 sample일 수록 Newtonian 영역이 더 넓게 나타난다는 것을 확인할 수 있다. 이는 분자량이 증가하게 되면 사슬의 얽힘 구조가 더 강하게 되어 낮은 shear rate에서는 그 구조가 쉽게 풀어지지 않기 때문이고 반면 분자량이 작게 되면 작은 shear rate를 가해도 빨리 얽힘 구조가 풀리게 되고 shear rate가 더 높아지게 되면 완전히 풀려 거의 Newtonian 유체와 같은 거동을 하기 때문에 이러한 현상이 일어나는 것으로 생각된다.

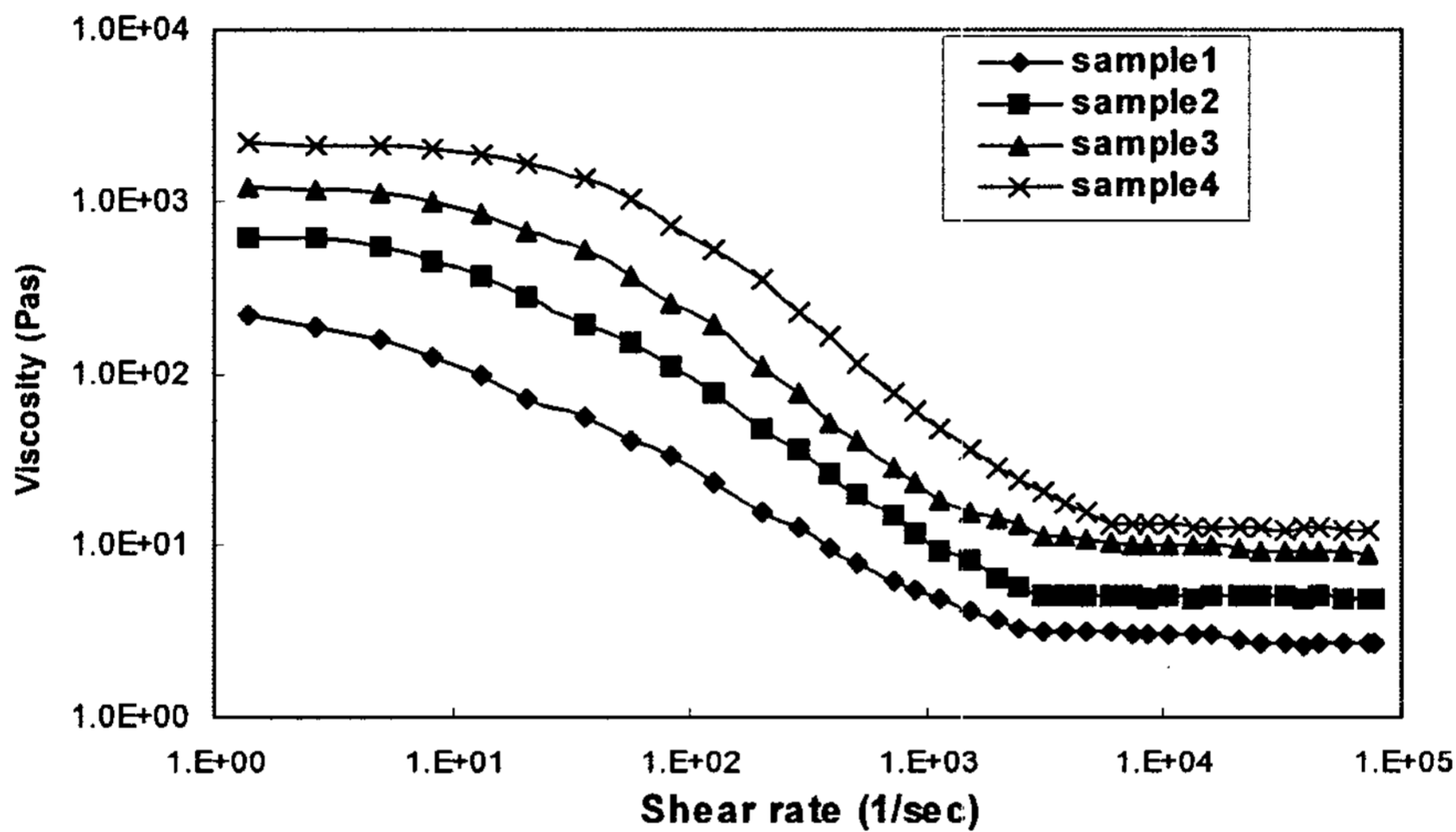


Fig. 2. Viscosity versus shear rate for samples.

3-3. Relaxation 측정 결과

Fig. 2는 strain을 일정하게 가했을 때 나타나는 sample들의 relaxation 결과를 나타낸 것이다. 분자량이 클수록 초기 stress에서 감소하는 기울기가 더 작고, 평형지점에 도달하는 시간이 더 늦어진다는 것을 확인할 수 있다. 이는 분자량이 높은 sample일수록 외부 strain에 대한 탄성치가 강하기 때문에 이러한 현상이 나타나는 것으로 생각된다.

그리고 Maxwell 모델에 적용시켜 relaxation time을 구하면 sample 1, sample 2, sample 3, sample 4는 각각 0.16 sec, 0.23 sec, 0.29 sec, 0.39 sec로 분자량이 클수록 relaxation time이 커짐을 확인할 수 있으며, 이는 분자량이 증가하게 되면 sample이 가지는 고체적인 특성이 더 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

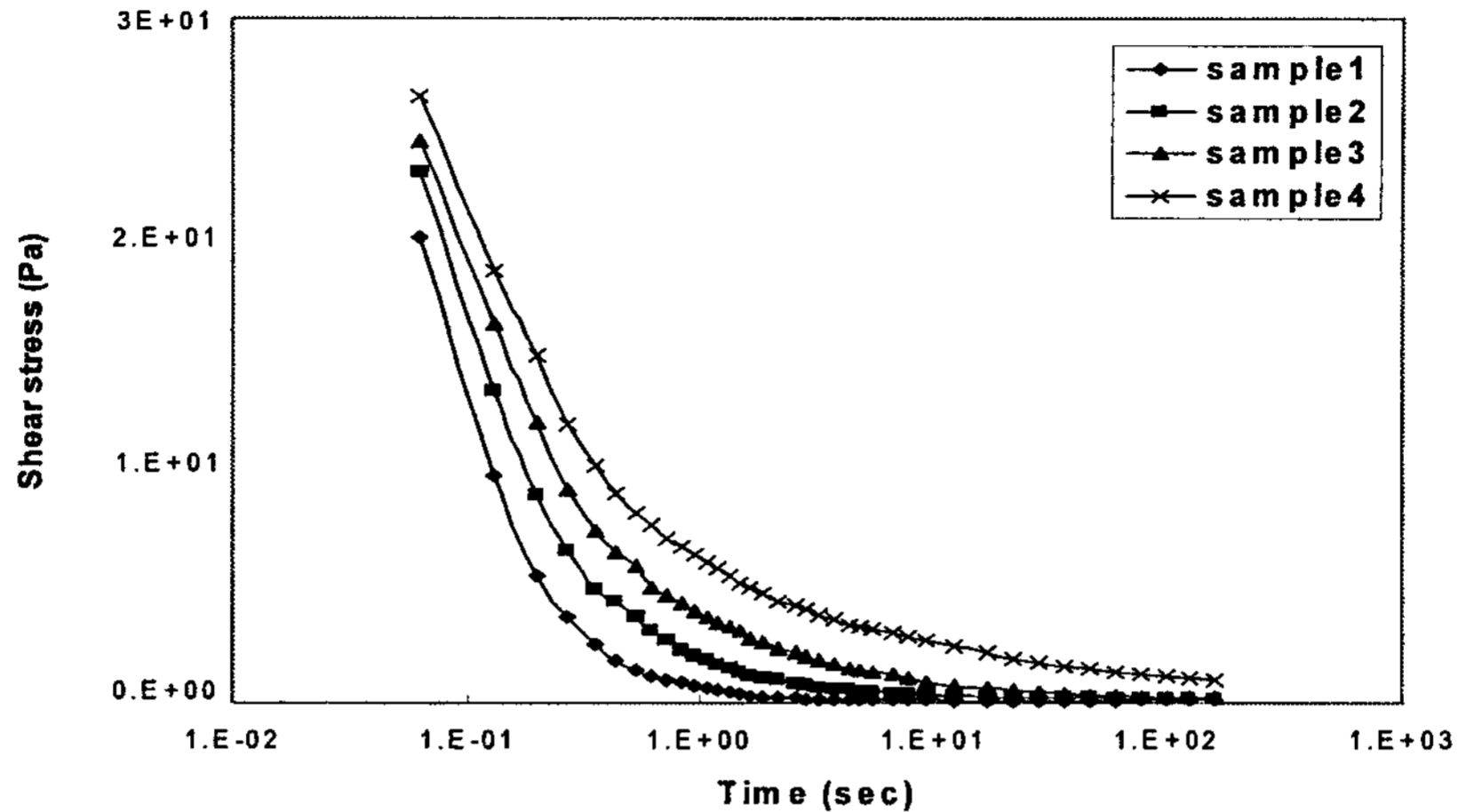


Fig. 3. Stress relaxation curves of samples.

3-4. Creep 측정 결과

Fig. 4는 일정한 stress하에서의 sample들에 대한 creep곡선을 나타낸 것이다. 분자량이 증가함에 따라 변형이 적게 이루어짐을 알 수 있다. 이는 분자량이 클수록 네트워크 구조가 더 강하게 형성되어져 있기 때문에 변형을 일으키기 어렵기 때문이다.

그리고 creep 측정 결과를 Voigt 모델에 적용시켜 sample들이 가진 retardation time을 구하면, sample 1, sample 2, sample 3, sample 4는 각각 352.3 sec, 376.8 sec, 379.8 sec, 381.6 sec을 나타내었다. 즉 sample 4가 가지는 나머지 sample보다 고체적인 경향을 더 많이 가지고 있음을 알 수 있다.

3-5. Oscillation 측정 결과

Fig. 5는 frequency 증가에 따른 sample들의 탄성 계수와 점성 계수를 나타낸 것이다. 모든 sample들이 low frequency 영역에서 점성 계수가 높지만 high frequency 영역으로 갈수록 다시 탄성 계수값이 증가하는 경향이 나타남을 확인할 수 있다. 그리고 sample의 분자량이 증가할수록 G'과 G''이 만나는 지점이 low frequency 영역으로 이동해짐을 볼 수 있다.

3-6. 유화율 측정 결과

Fig. 6은 각 sample들의 유화율 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서도 볼 수 있듯이 분자량이 증가할수록 유화율이 낮게 나타나고 유화 평형에 도달하는 시점이 더 빠르게 이루어짐을 알

수 있다. 이는 비히클과 물의 접촉으로 인해서 나타나는 계면장력 현상이나 sample의 화학구조속에 물분자를 끄는 기와의 상호작용으로 인한 것으로 생각된다.

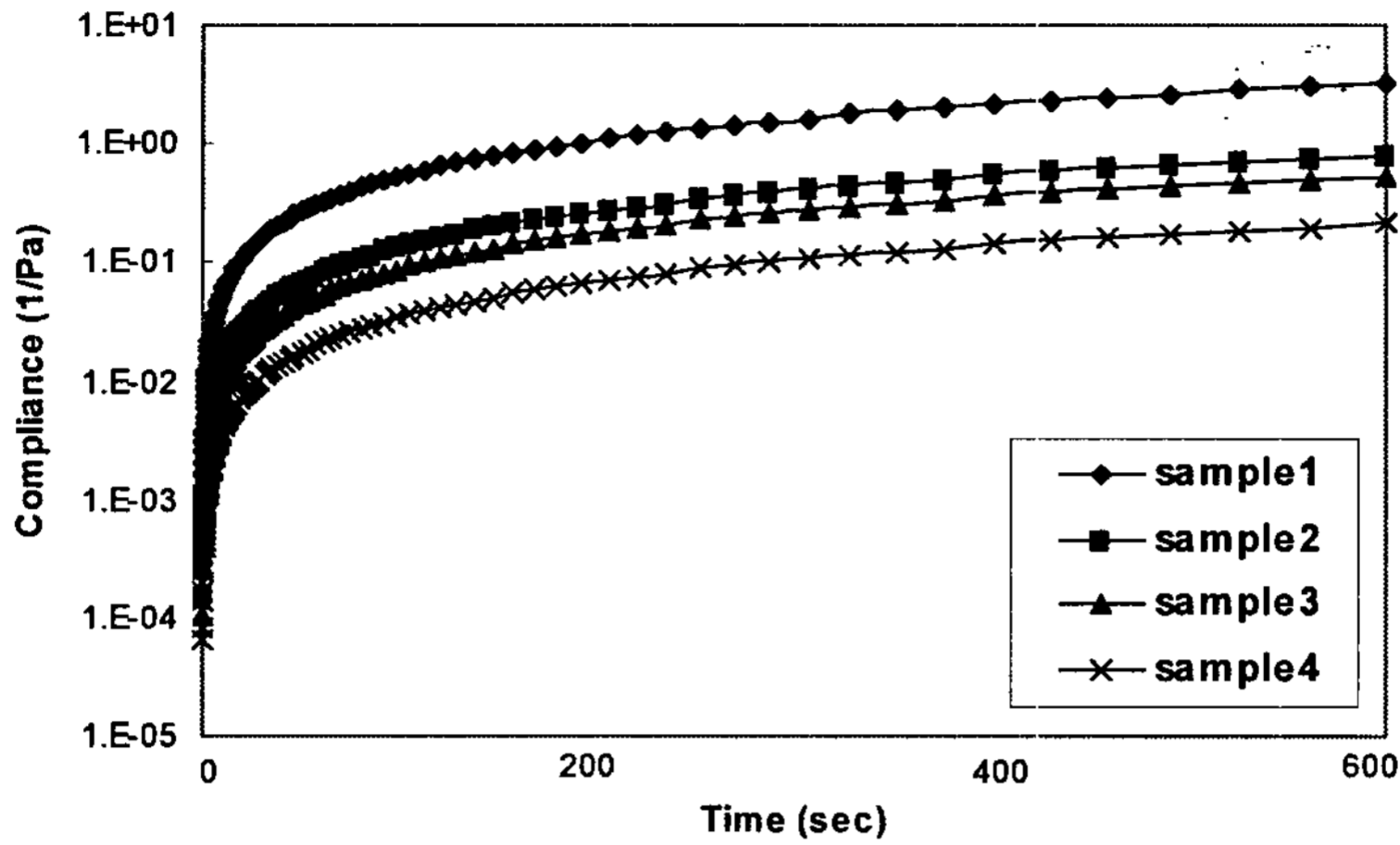


Fig. 4. Creep Curves of samples.

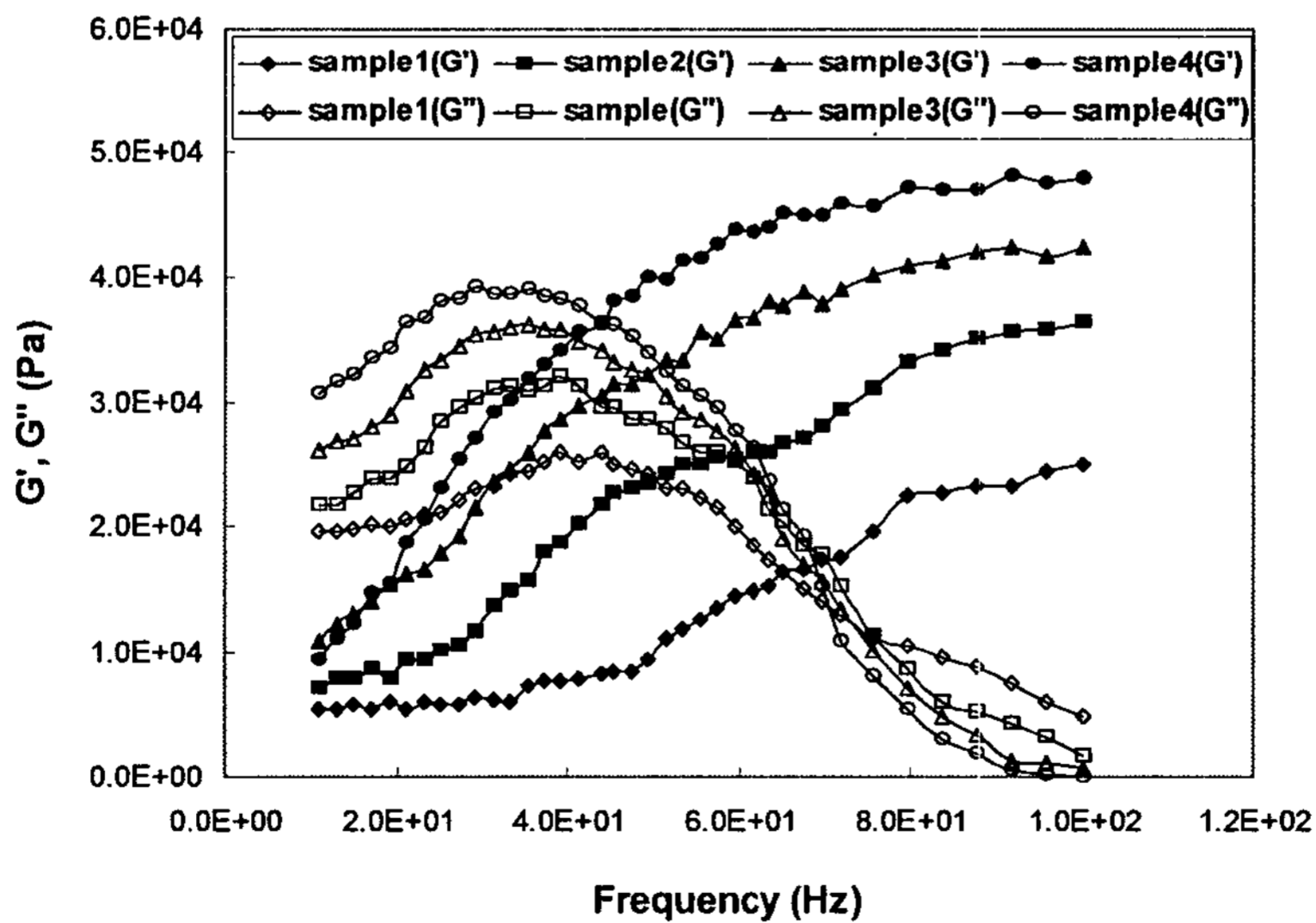


Fig. 5. Curves for G' and G'' of samples.

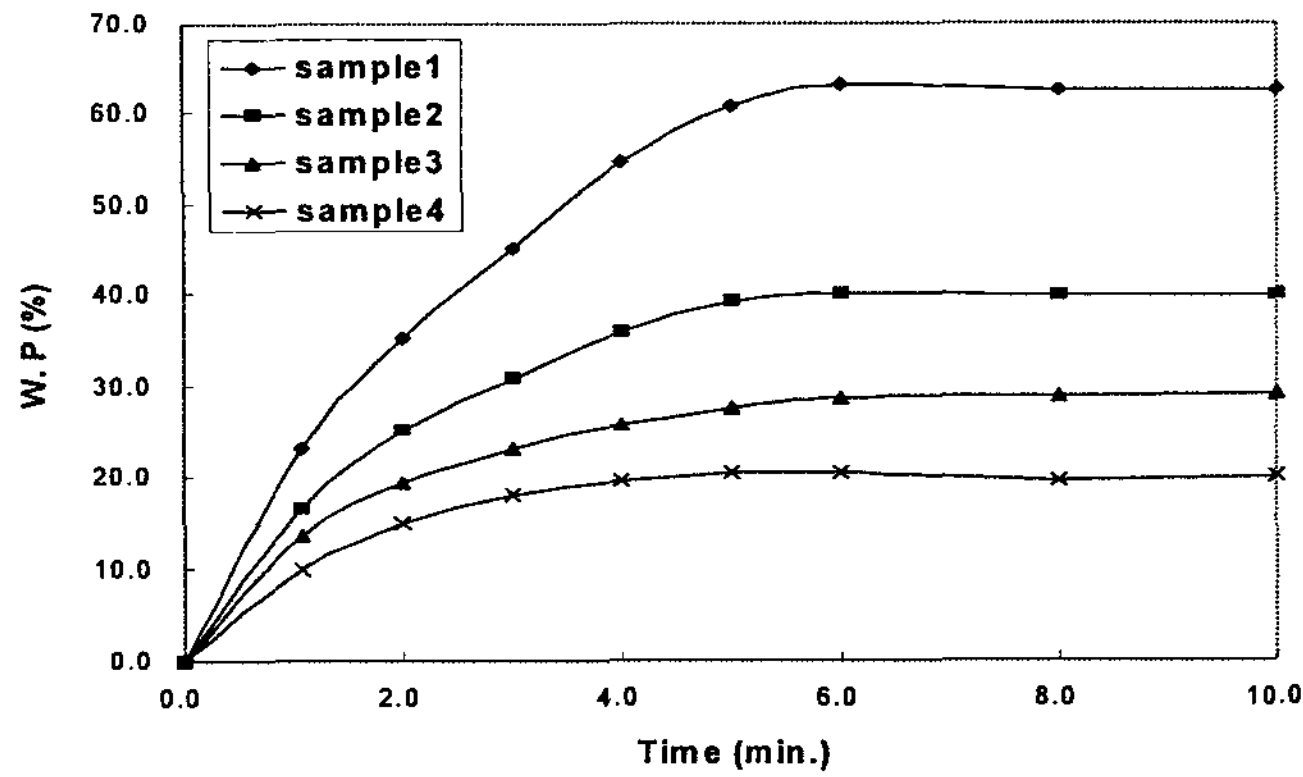


Fig. 6. Water pick up curves of samples.

3-7. Emulsion의 점탄성과 미세 구조

3-7-1. Emulsion의 점탄성

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 유화 평형상태에 있는 sample들을 일정한 진동수 1Hz에서 stress 증가에 따른 저장 계수와 손실 계수의 변화를 나타낸 것이다. 분자량이 가장 낮은 상태의 emulsion은 매우 작은 stress에서 저장 계수와 손실 계수가 일정하게 유지되어지다가 2000 Pa부근부터 감소하는 경향이 나타난다. 반면 분자량이 증가함에 따라 사슬들의 얽힘 구조가 향상되어 보다 조밀한 네트워크를 형성하기 때문에 모든 모듈러스값들이 큰 값을 나타내게 되는 것이다.

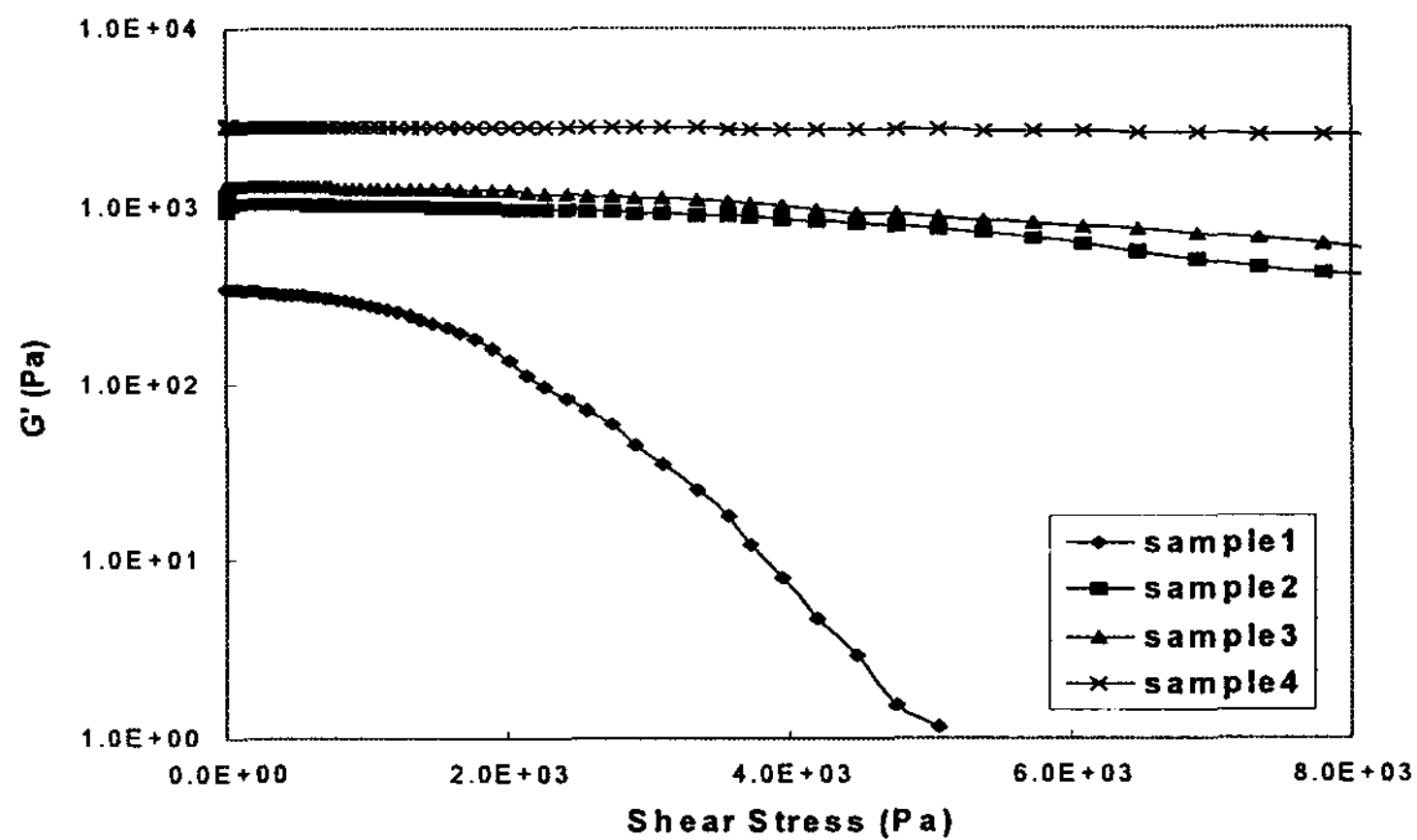


Fig. 7. Storage modulus of emulsified samples.

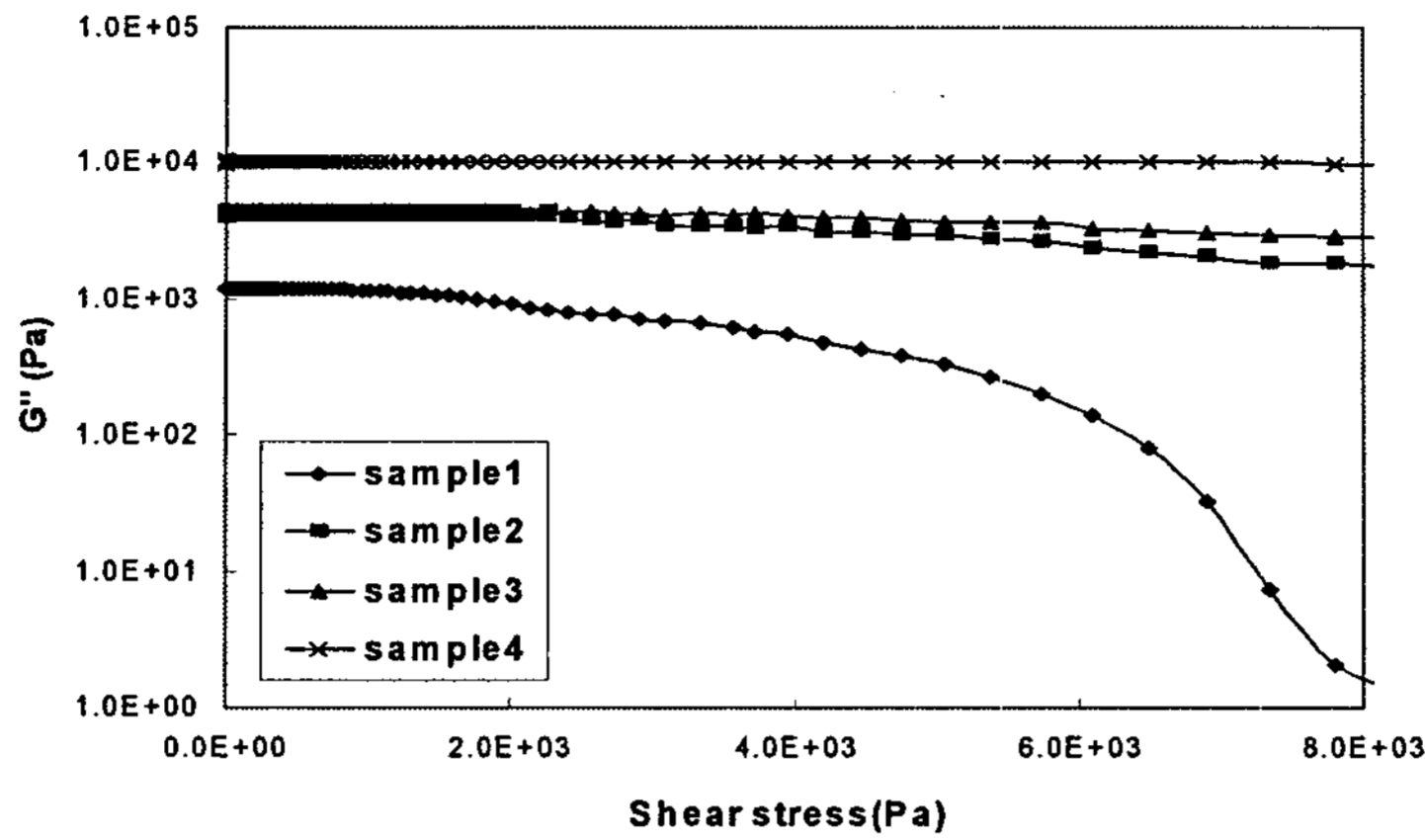


Fig. 8. Loss modulus of emulsified samples.

3-7-2. Emulsion의 미세 구조 변화

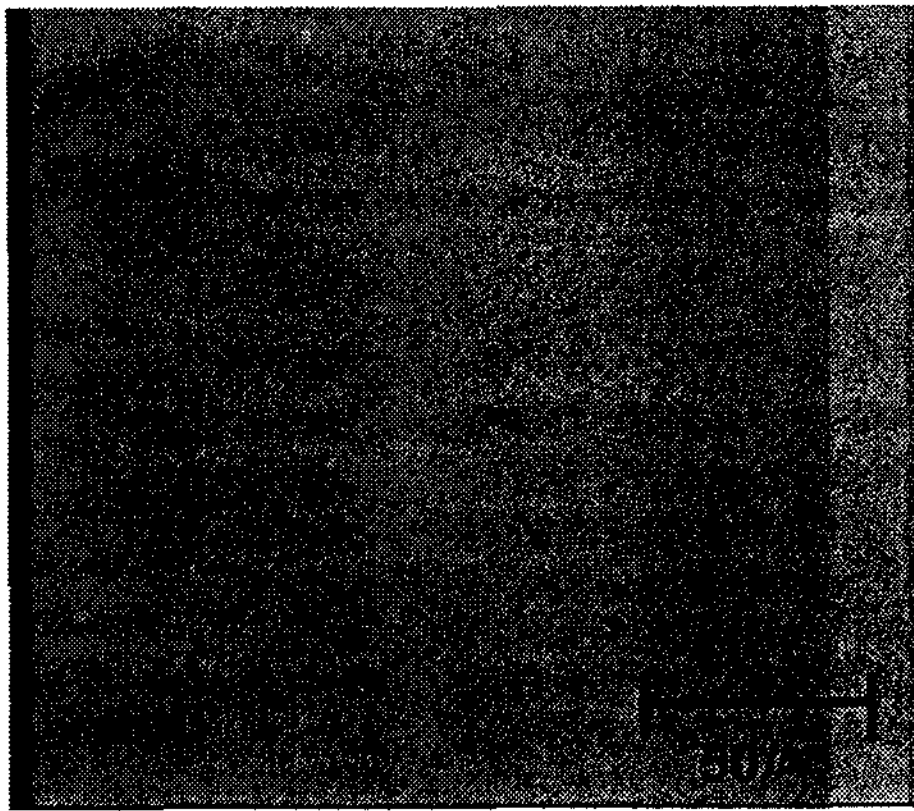
Fig. 9은 shear rate 1 sec^{-1} 에서 촬영한 평형상태에 있는 emulsion들의 미세 구조를 나타낸 것이다. 우선 분자량이 큰 emulsion에 따라 w/o형태의 물방울이 적게 분포되어져 있음을 확인할 수 있다. shear rate가 작은 영역에서는 물방울은 일그러지지 않고 거의 원형의 상태로 유지되어지고 있음을 볼 수 있다. 물방울의 일그러짐의 현상은 가해진 shear rate와 물방울의 평균직경, 물과 비히클간의 계면장력등에 의존을 하게 되는데 이에 대해서 추후 연구과제로 삼고자 한다.

Fig. 10은 shear rate 10 sec^{-1} 에서 촬영한 평형상태에 있는 emulsion들의 미세 구조를 나타낸 것이다. shear rate가 10 sec^{-1} 일 경우, 분자량이 가장 작은 emulsion에서는 물방울의 일그러지는 현상이 나머지 샘플보다 적게 나타남을 볼 수 있다.

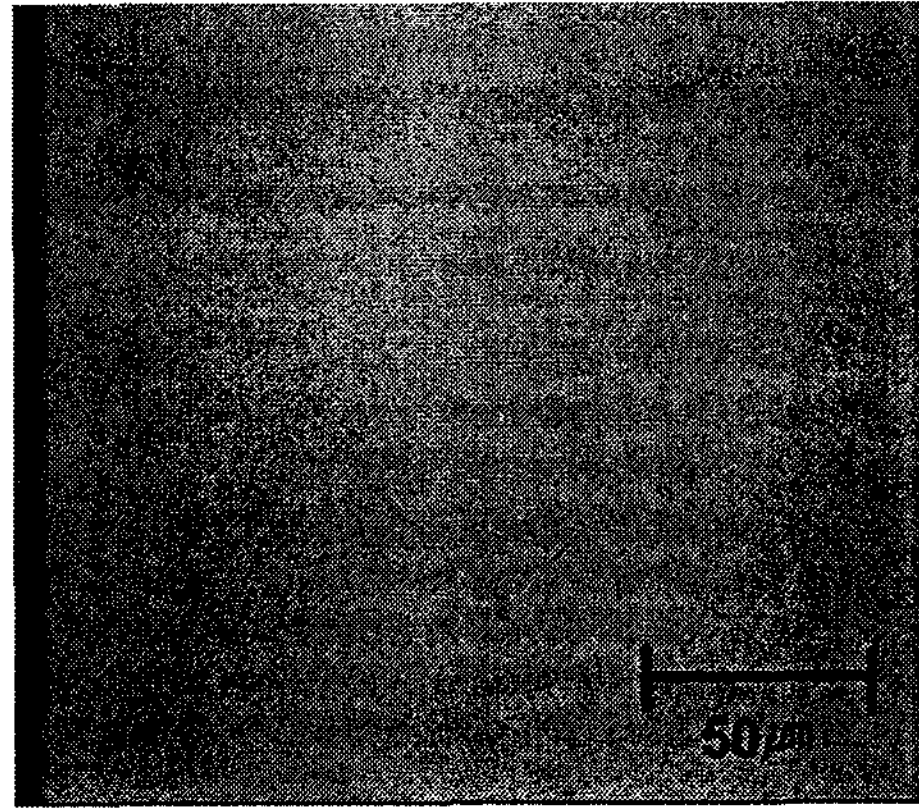
하지만 분자량이 증가함에 따라 모세관 형태의 변형이 발생되어지면 그 폭이 점점 좁아짐을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 비교적 high shear rate 영역의 100 sec^{-1} 에서의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. high shear rate의 경우, 외부의 높은 shear에 의해 모든 sample에서 거의 동일한 변형형태를 가진 모세관 모양이 관찰되어짐을 볼 수 있다.

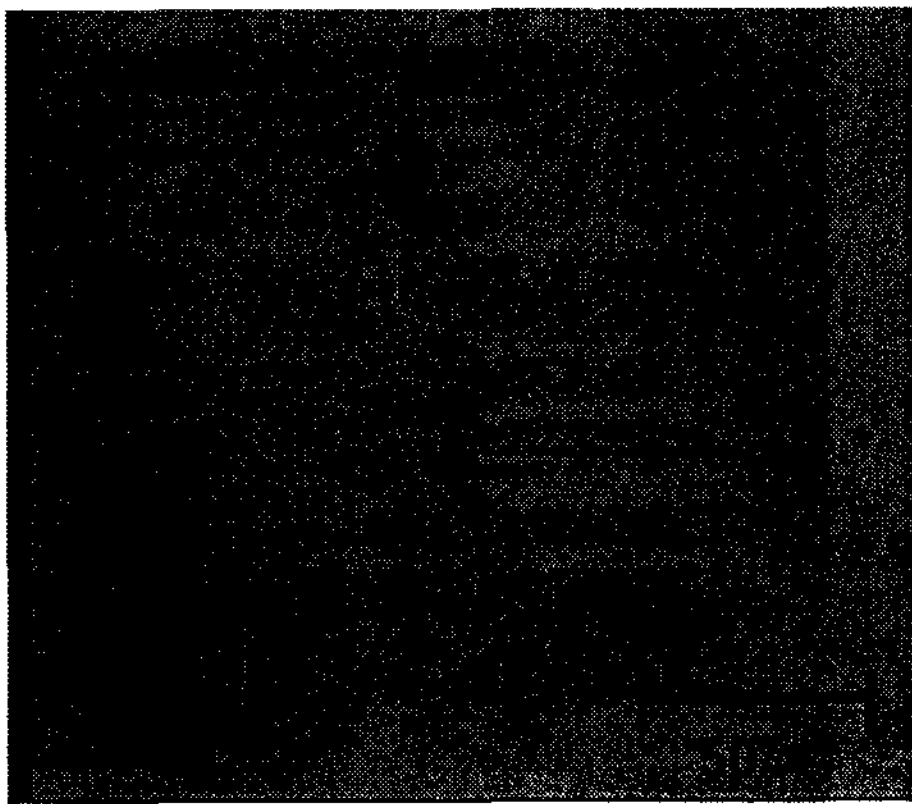
즉 high shear rate영역에서는 방울의 변형 형태는 단지 shear rate에 의해서만 지배를 받게 되는 것으로 생각해 볼 수 있다.



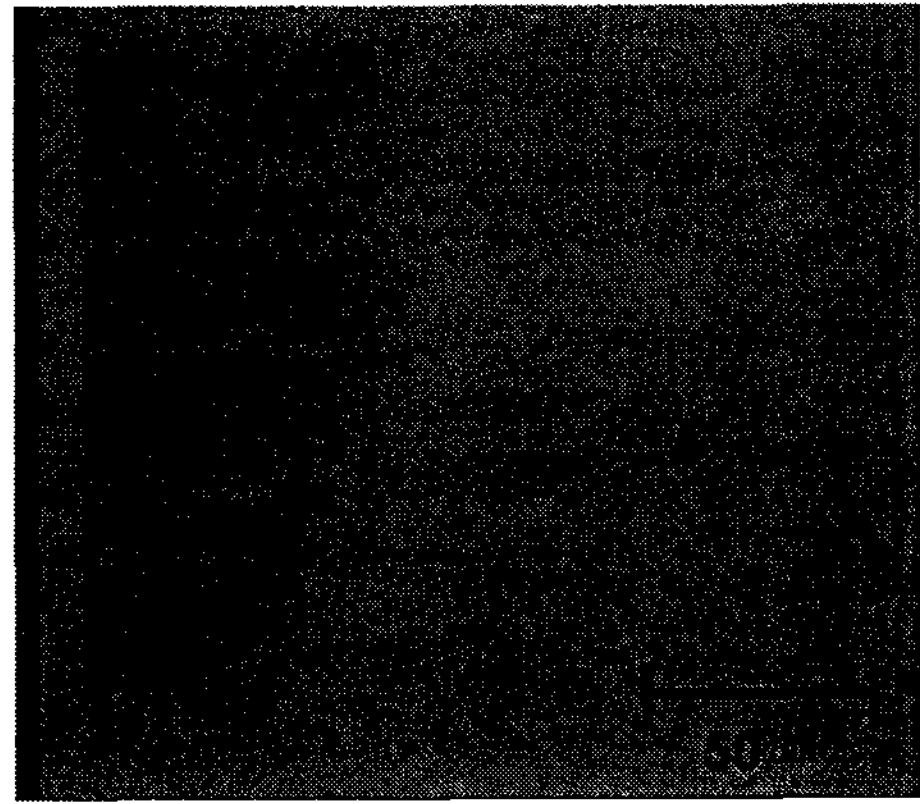
(a) Emulsion with $M_w=12,412$



(b) Emulsion with $M_w=21,126$

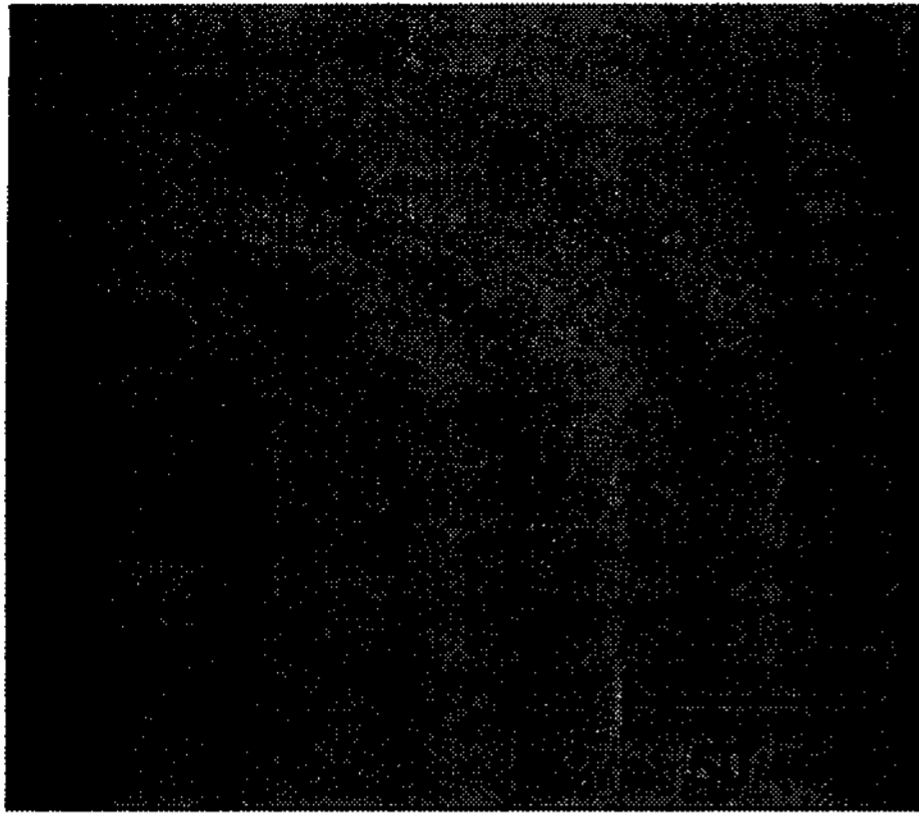


(c) Emulsion with $M_w=41,343$

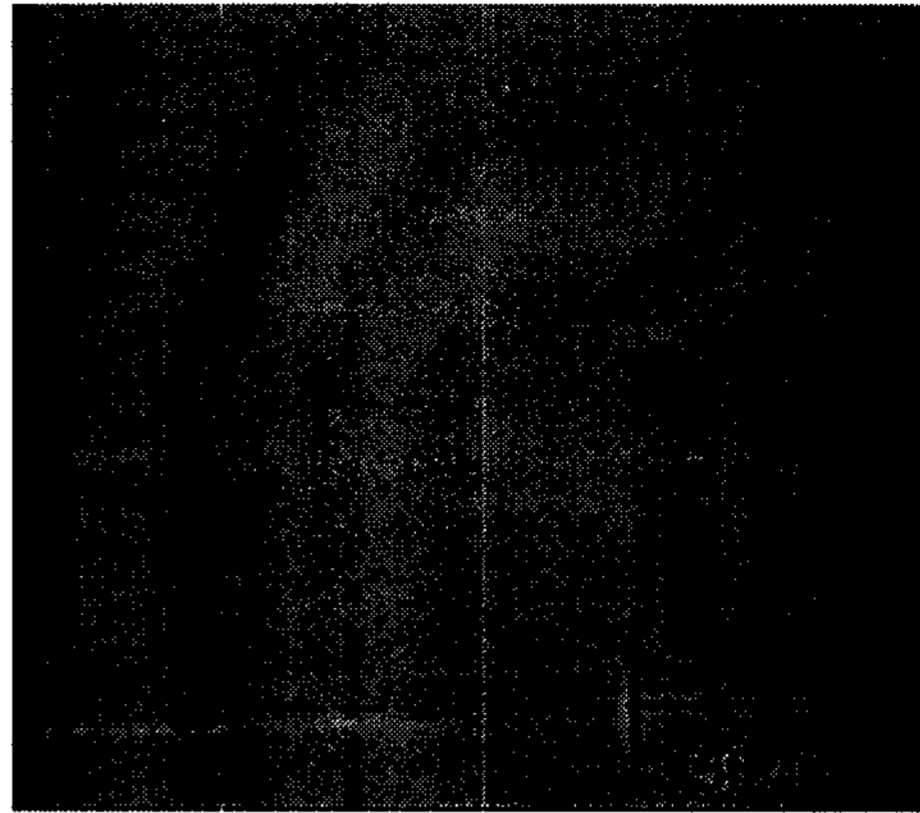


(d) Emulsion with $M_w=86,726$

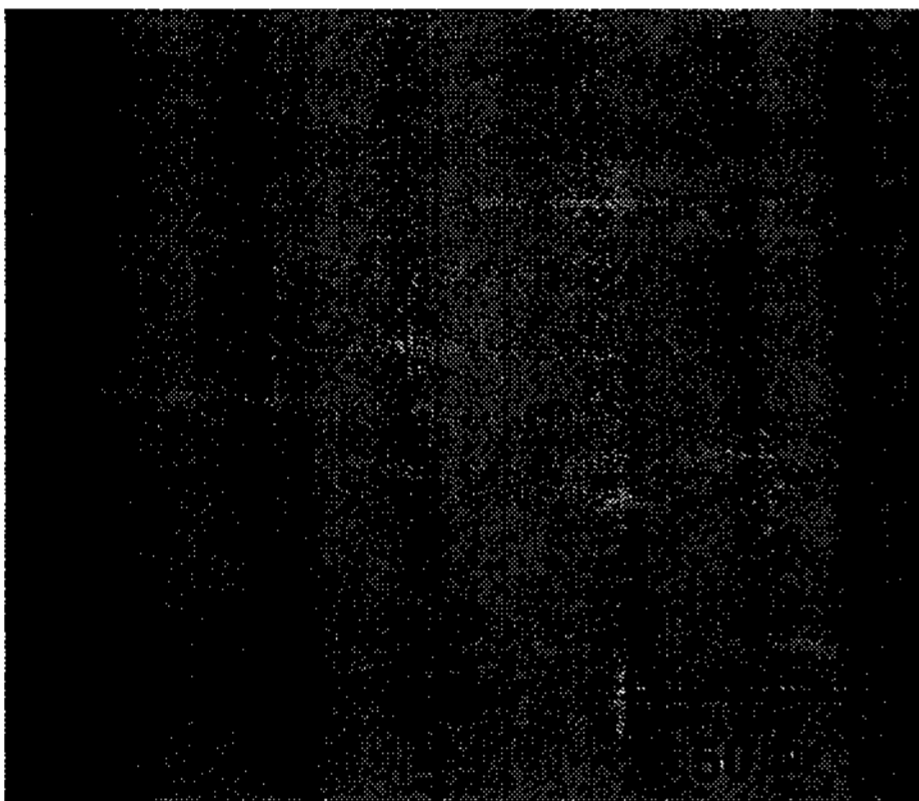
Fig. 9. Microstructure of emulsions at shear rate 1 sec^{-1} .



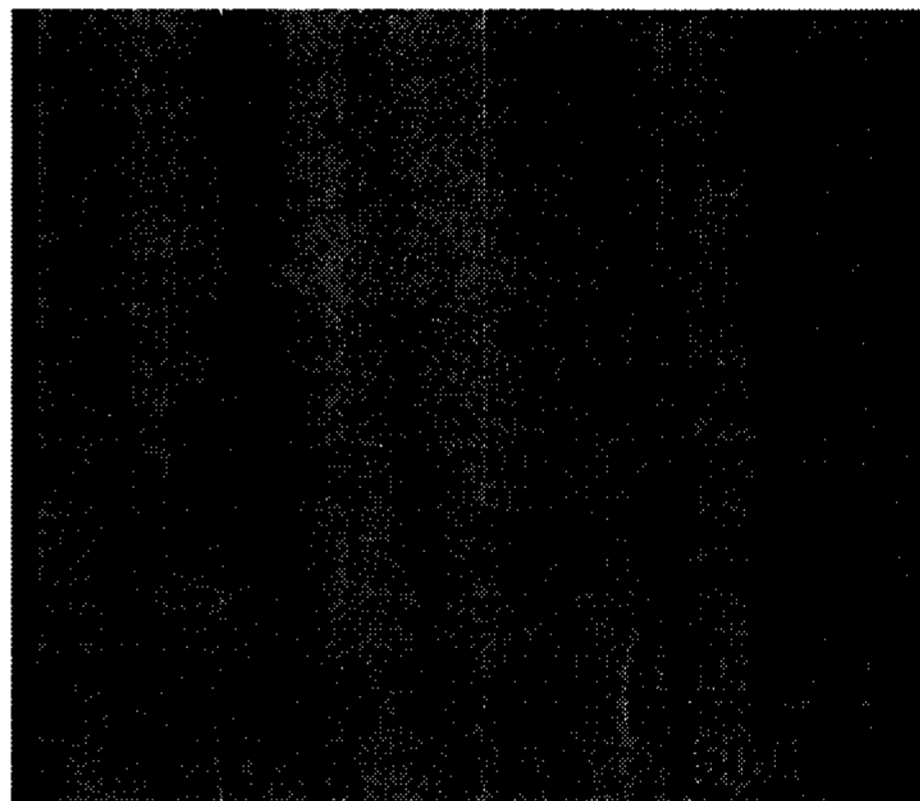
(a) Emulsion with $M_w=12,412$



(b) Emulsion with $M_w=21,126$

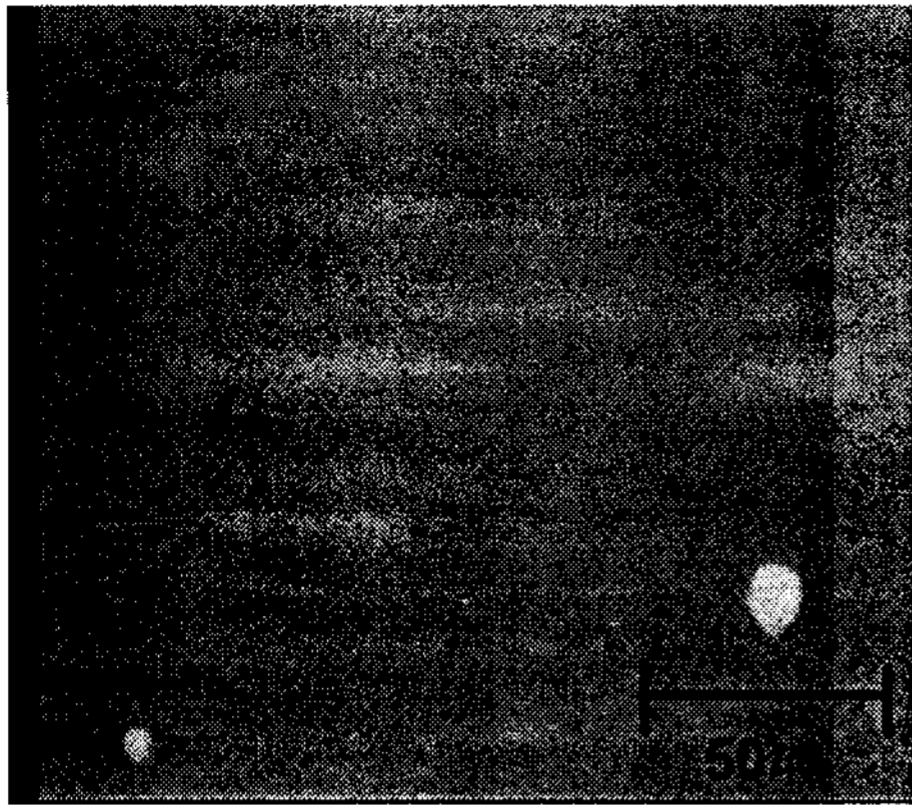


(c) Emulsion with $M_w=41,343$

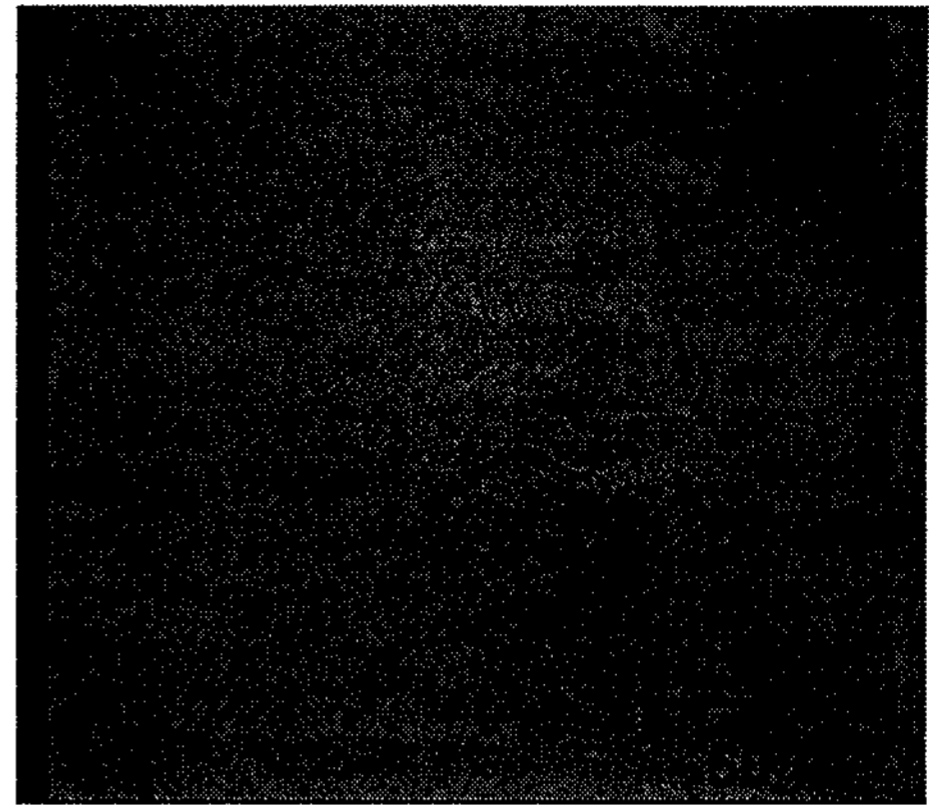


(d) Emulsion with $M_w=86,726$

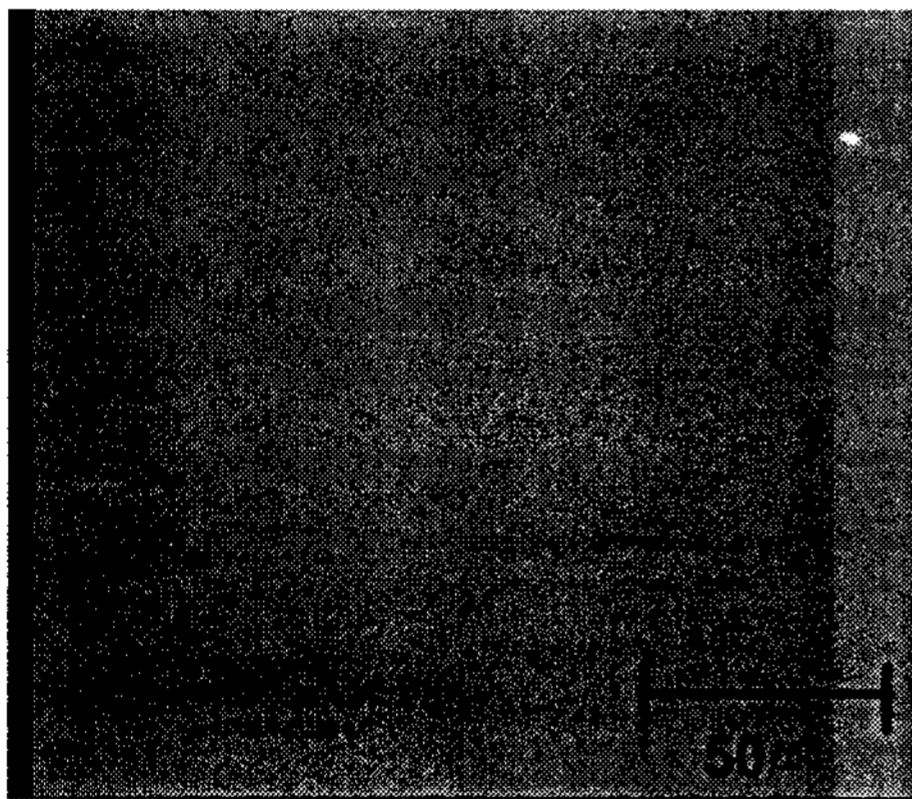
Fig. 10. Microstructure of emulsions at shear rate 10 sec^{-1} .



(a) Emulsion with Mw=12,412



(b) Emulsion with Mw=21,126



(c) Emulsion with Mw=41,343



(d) Emulsion with Mw=86,726

Fig. 11. Microstructure of emulsions at shear rate 100 sec^{-1} .

4. 결 론

수지의 분자량 변화에 따른 비히클의 유변학적 특성에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수지의 분자량이 클수록 비히클의 zero shear viscosity는 높은 값을 나타냈다.
2. 수지의 분자량이 클수록 비히클의 shear thinning 현상은 더 크게 나타났다.
3. 수지의 분자량이 증가할수록 비히클의 relaxation time과 retardation time은 증가하였다.
4. 모든 sample에 걸쳐 low frequency 영역에서 G'' 은 높은 값을 나타내었으며, high

frequency 영역에서 G' 가 더 높게 나타났다. 그리고 분자량이 증가할수록 G' 과 G'' 이 만나는 지점은 low frequency 영역으로 이동하였다.

5. 분자량이 증가함에 따라 평형 상태의 유화율은 감소하였으며, 평형상태에 도달하는 시점이 빨리 나타났다.
6. Amplitude sweep에 의한 emulsion의 점탄성 실험 결과, 분자량이 증가함에 따라 G' 과 G'' 은 높게 나타났다.
7. 다양한 shear rate영역에서의 emulsion의 미세구조를 관찰한 결과, 낮은 shear rate영역에서 원형의 액정이 나타났으나 shear rate가 증가되어짐에 따라 모세관 모양으로 변형되어짐을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) Y. P. Lee, "Electronic, Optical and Rheological Study of Ordered Polymer Colloids and Its Rheological Implications On Printing", Ph. D. Thesis, Leigh University, pp. 125~145 (1991).
- 2) A. Blayo, A. Gandini, and Jean-Francois Le Nest, "Rheological Properties of Heatset Inks", American Ink Maker, Vol. 76, No. 7, pp. 34~43 (1997).
- 3) J. Mewis, P. Moldenaers, "Rheometry of complex fluids", Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 11, No. 4, pp. 313~320 (1999).
- 4) D. Graebing, R. Muller, and J. F. Palieme, "Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids", Macromolecules, Vol. 26, pp. 320~329 (1993).
- 5) V. Ribitsch, J. Pfragner, "The High Shear Rheological Properties of Dispersions", Surface Phenomena and Latexes in Waterborne Coatings and Printing Technologies, Edited by M. K. Sharma, Plenum Press, New York, pp. 175~186 (1995).
- 6) Y. Otsubo, M. Horigome, "Effect of associating polymer on the dispersion stability and rheology of suspensions", Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 15, No. 1, March, pp. 27~33 (2003).