

수지의 함량 변화에 따른 잉크 비히클의 유변학적 특성에 관한 연구

방종관[†], 김성빈*, 김태환, 이규일

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

A Study for The Effect of Variation of Resin Content on The Rheological Characteristics of Ink Vehicle

Jong-Gwan Bang[†], Sung-Bin Kim, Kim Tae Hwan, 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 from 11 November 2005)

Abstact

Printing inks are basically dispersions of solid pigment particles in a vehicle. Pigment flocculation and/or colloidal aggregates created by thixotrope additives form a three-dimensional network in the inks. This structure complicates the flow behaviour of inks. However, if the internal structure is formed under control, the printing process will benefit from it because the ink must satisfy rheological requirements over a very wide range of shear conditions. The presence of internal structure results in the following prominent non-Newtonian rheological properties: viscoelasticity, yield stress, shear thinning and thixotropy. If the components of printing inks were changed, the rheological characteristics such as viscosity, yield stress, viscoelasticity and tack value were considerably varied.

Thus, in this paper, the effects of changing the content of rosin modified phenolic resin on rheological properties of the vehicle will be studied.

For that, the rheological properties were found by flow, yield stress, creep and oscillation measurements using Bohlin C-VOR Rotational Rheometer. And Emulsion rheology and its microstructure will be investigated.

1. 서 론

평판 인쇄 공정에 있어서는 문힘(fountain) 롤러와 미터링 블레이드 (metering blade) 사이에서 잉크가 누출되는 현상이 일어나지 않도록 고점도 잉크를 사용해야 한다.¹⁾ 따라서 잉크 트레인(train)은 판에 잉크를 균일하게 공급하기 위해 수많은 분배 롤러들로 구성되어지게 된다.

이런 과정을 통해 형성된 피인쇄체 표면위의 잉크 필름의 균일성과 하프톤 망점 재현성에 따라 인쇄물의 품질이 결정된다. 이는 인쇄 잉크가 가지는 유변학적 특성과 깊은 관계를 가진다고 할 수 있다.

한편 인쇄 잉크는 주로 안료, 수지, 식물유나 광물유 또는 두 물질의 혼합물, 첨가제들이 분산되어져 있는 형태이다. 이러한 인쇄 잉크를 이루는 구성 성분들이 변하면 점도, 항복가, 점탄성, 텍과 같은 유변학적 성질들이 현저하게 달라진다.^{2~6)}

그리하여 본 연구에서는 평판 잉크의 성분으로 많이 사용되어지는 로진 변성 페놀 수지의 함량을 변화시켜 비히클을 제조하여, Bohlin C-VOR Rotational Rheometer를 이용하여 flow measurement, creep measurement, oscillation measurement를 실시하여 유변학적 특성들을 측정하였다.

2. 실 험

2-1. 수지의 분자량 측정

Perkin-Elmer HPLC series 200을 통해 로진 변성 페놀 수지의 분자량을 Table 1과 같은 조건으로 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	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Rosin Modified Phenolic Resin	30	40	50	60
Soya Bean Oil	10	10	10	10
D-290(Hydrocarbon Solvent)	60	50	40	30
Total	100	100	100	100

◎ Hydrocarbon solvent : 증류범위 270 ~ 290℃

◎ Varnish cooking condition : 230℃ / 1Hr

2-3. Sample의 유변학적 특성 측정

Sample들의 유변학적 특성을 측정하기 위하여 Bohlin C-VOR Rotational Rheometer를 사용하였다. Geometry는 4° / 40 mm의 cone/plate이며, 모든 측정에 있어서 온도는 25℃로 일정하게 유지하였다.

모든 시험에 있어 sample을 균일한 상태로 만들기 위해, 5 sec⁻¹의 pre-shear을 60 sec 동안 가하고 equilibrium time을 5 min으로 하였다.

그리고 광학현미경이 장치되어져 있는 Thermo HAAKE RheoScopel을 사용하여 emulsion의 shear rate 변화에 따른 점도와 그것의 미세 구조 변화를 관찰하였다.

2-3-1. Flow Measurement

Shear rate변화에 따르는 sample의 흐름 특성을 살펴보기 위해 10분 동안 shear rate를 0 ~ 10⁴ sec⁻¹만큼 증가시키며 flow measurement를 실시하였다.

2-3-2. Yield Stress Measurement

Sample들의 yield stress를 측정하기 위해 pre-shear를 가하지 않고 equilibrium time을 10 min으로 하였다.

그 후 stress를 증가시켜 shear rate와 viscosity 변화를 통해 yield stress를 구하였다.

2-3-3. Creep Measurement

일정한 stress하에서 sample의 strain변화를 살펴보기 위하여 stress 50 Pa하에서의 compliance를 10분 동안 측정하였다.

2-3-3. Oscillation Measurement

Sample의 점탄성을 살펴보기 위하여 strain을 0.5%로 하고 frequency를 1 Hz로 일정하게 유지시키는 single frequency 측정을 통해 G' , G'' , 위상차(δ)를 측정하였다.

2-4. 유화율의 측정

유화율은 유화된 잉크 중 잉크만의 질량(A)과 유화된 물(B)의 질량비 (Water Pickup ratio, W. P)로 정의되고 다음 식 (1)으로 나타낼 수 있다.

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

수지의 함량 변화에 따른 sample들의 유화율을 측정하기 위해 sample 25 g과 증류수 30 cc를 100 ml 비커에서 10분 동안 고점도용 교반기(Max 1,000 rpm, AC 220 V, 50 W)를 사용하여 300 rpm으로 교반하여 유화시켰다.

이 때 매 1분마다 적당량 (약 0.2g)의 시료를 채취하여 질량을 측정하고, 이를 105 °C 건조기에서 2시간 이상 충분히 건조시킨 후, 다시 건조된 비히클의 질량을 측정하여 식 (1)에 대입하여 유화율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수지의 분자량 측정 결과

Table 4에는 GPC 측정법을 통해 구한 수평균분자량, 중량평균분자량, 다분산지수, z-평균 분자량, 산가가 나타나있다.

Table 4. Molecular Parameters and Acid Value of Resin

	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z	A.V
Rosin Modified Phenolic Resin	646	41,343	64	217,189	14.4

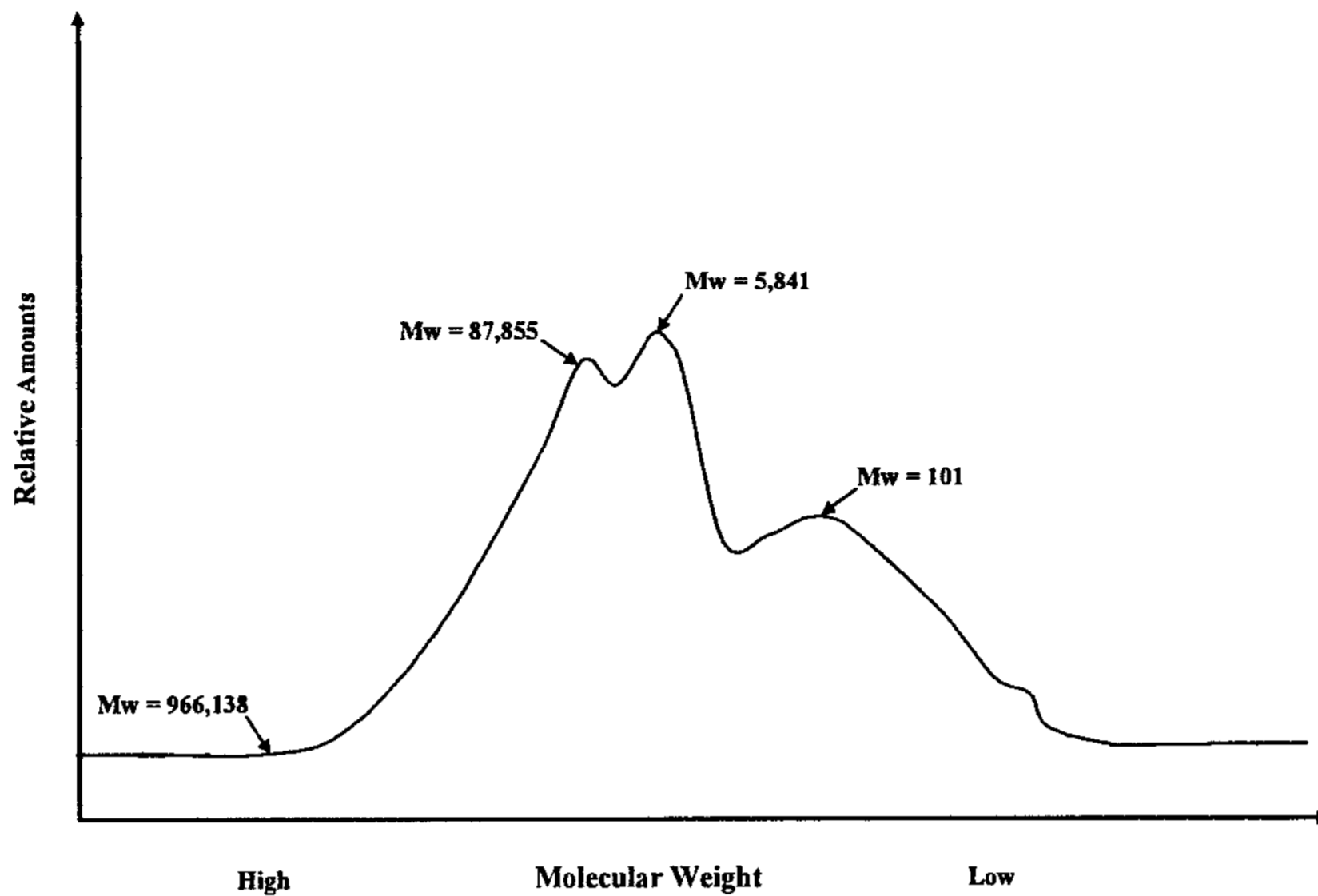


Fig. 1. Molecular weight distribution of rosin modified phenolic resin.

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 로진 변성 페놀 수지의 분자량 분포를 나타낸 것이다. 분자량 분포 형태가 전체적으로 넓게 나타남을 볼 수 있다.

3-2. Flow measurement 결과

Fig. 2는 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 flow곡선을 나타낸 것이다. 수지의 함량이 30%로 가장 적은 경우, shear rate증가에 따라 거의 점도가 일정한 Newtonian 거동을 함을 확인할 수 있다. 하지만 수지의 함량이 증가함에 따라 shear thinning 현상은 더 현저하게 나타남을 볼 수 있다. 또한 함량이 증가함에 따라 low shear rate 영역에서 Newtonian영역이 나타남을 알 수 있다.

이는 함량이 증가함에 따라 사슬들끼리의 뒤얽힘 구조가 만들어져 점차 외부의 shear에 강한 구조를 형성하기 때문에 이러한 현상이 나타나는 것으로 생각된다.

3-3. Yield stress measurement 결과

Fig. 3에는 수지의 함량 변화에 따른 비히클의 yield stress변화를 나타낸 것이다. 수지의 함량이 증가함에 따라 급격하게 yield stress가 커짐을 알 수 있다. 이는 수지의 함량이 증가함에 따라 변형을 일으키는 데 필요로 하는 stress가 증가한다는 것을 뜻한다.

이러한 현상이 나타나는 원인은 함량이 증가함에 따라 비히클의 구조가 조밀하게 형성되어 있기 때문에 최초의 변형을 일으키려면 더 많은 힘을 필요로 하기 때문이다.

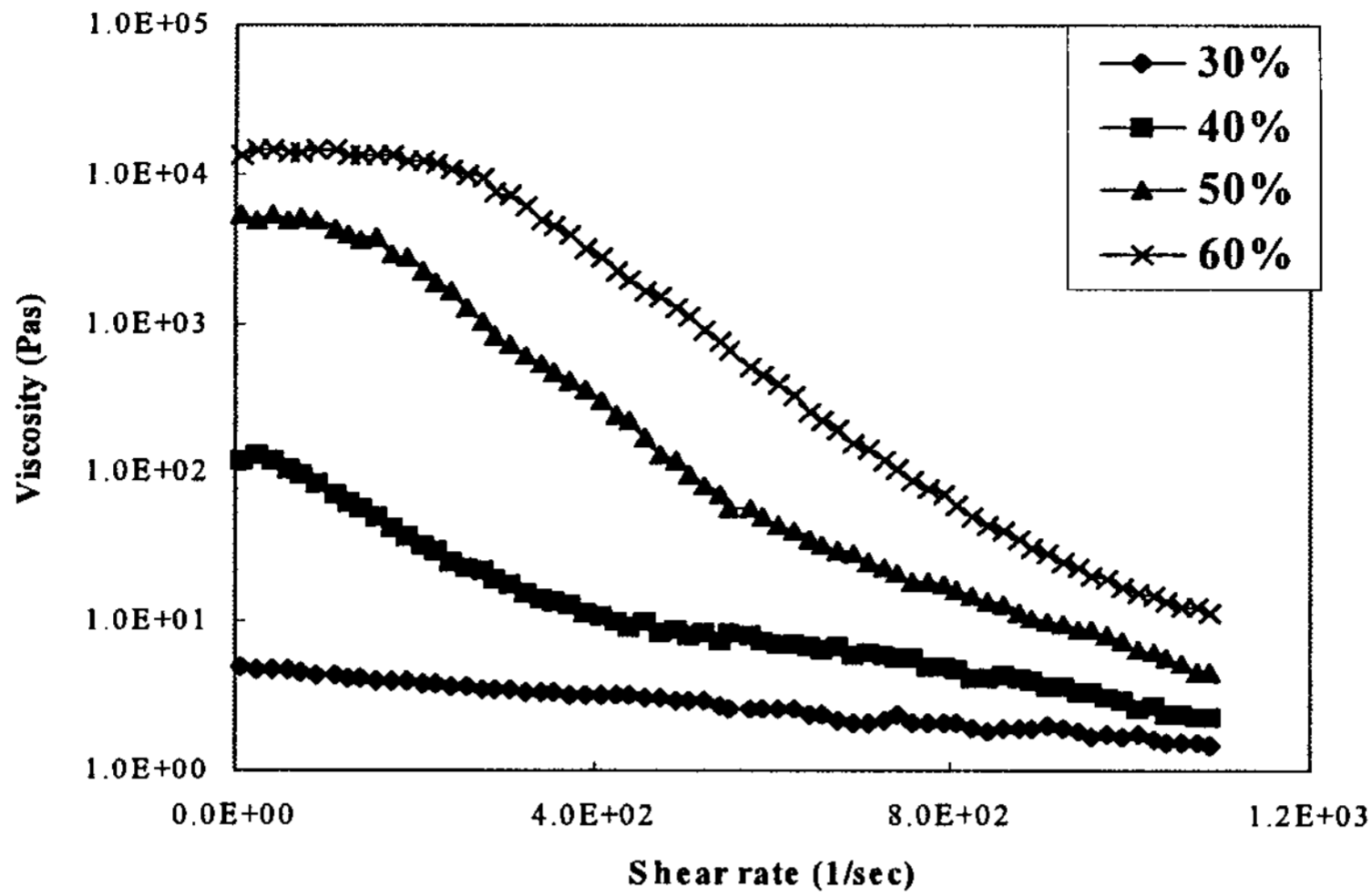


Fig. 2. Flow curves according to the variation of resin content.

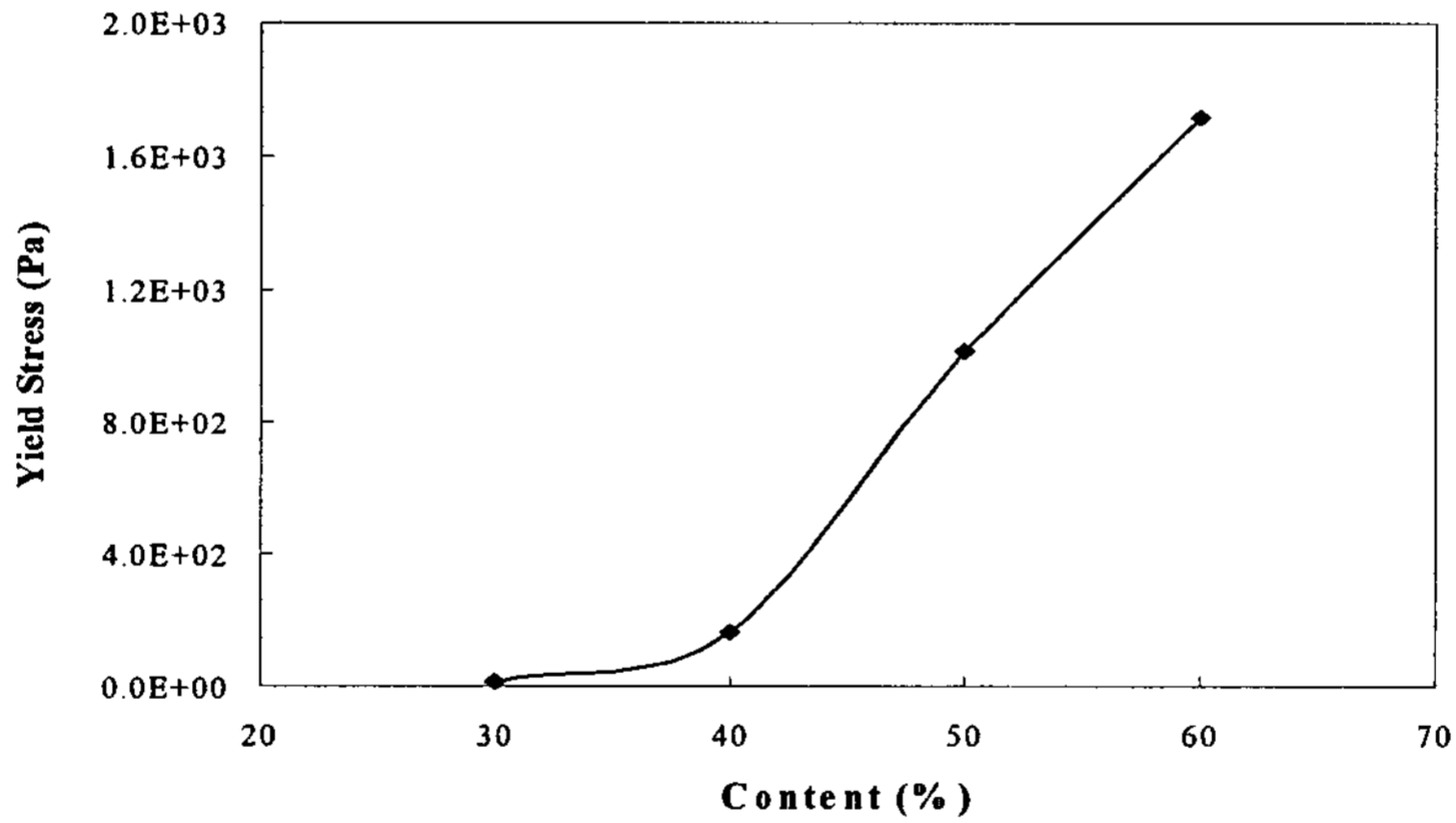


Fig. 3. Yield stress according to the variation of resin content.

3-4. Creep measurement 결과

Fig. 4는 일정한 stress를 50 Pa로 하였을 때 나타나는 sample들의 compliance를 나타낸 것이다. 두 creep측정을 통해 수지의 함량이 증가할수록 compliance값이 작음을 알 수 있다. 그리고 수지의 함량이 작은 sample의 경우는 stress를 증가시켰을 때 나타나는 compliance가 함량이 높은 sample보다 더 작게 증가함을 알 수 있다. 이러한 특성이 나타나는 이유는 수지의 함량이 증가하게 되면 고체적인 특성이 더 강해져 자기가 가진 구조를 그대로 유지하려고 하는 경향이 더 크게 되기 때문이라 생각된다.

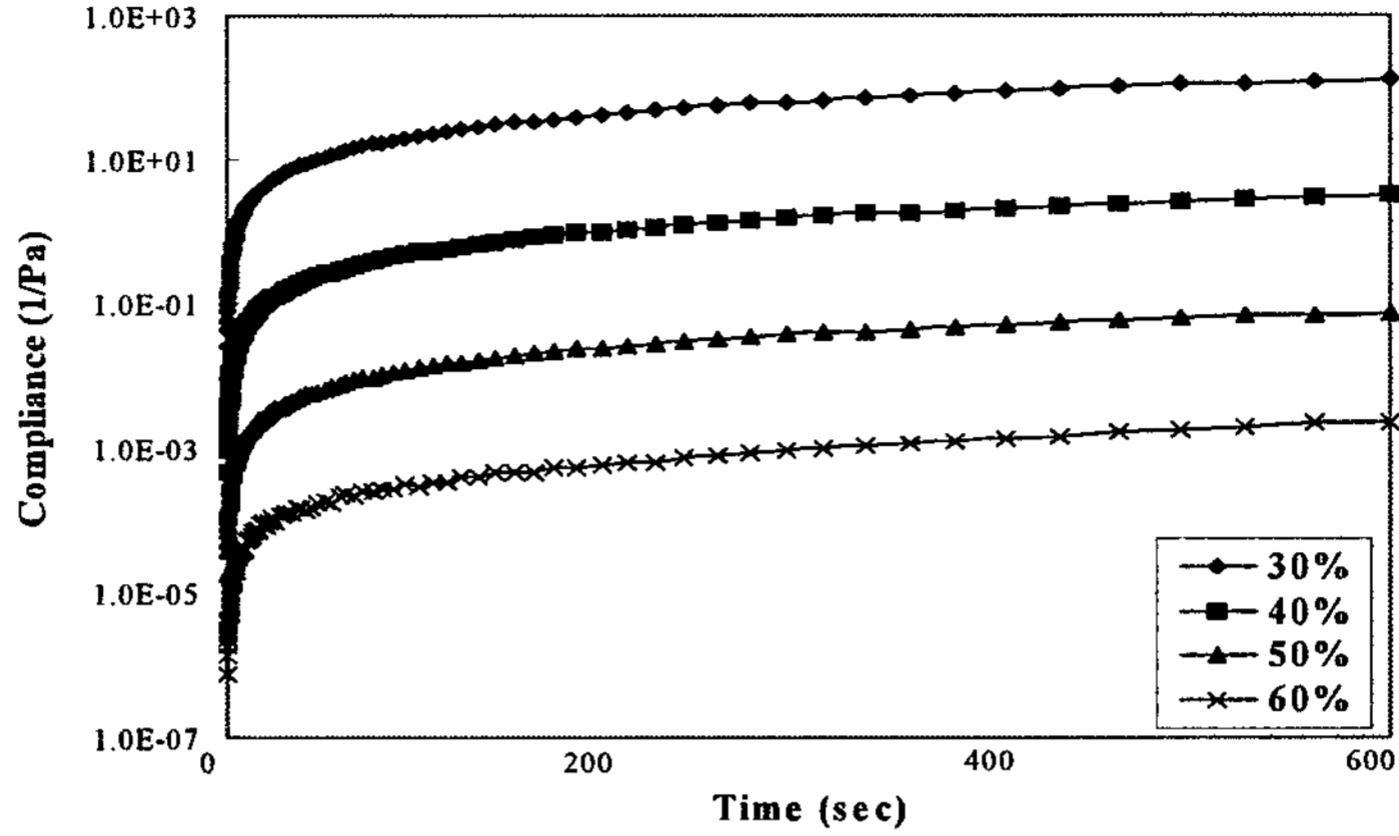


Fig. 4. Creep curves according to the variation of resin content at 50 Pa.

3-5. Oscillation measurement 결과

Fig. 5에서 Fig. 7까지는 single frequency sweep에서 수지의 함량 변화에 따른 저장 계수와 손실 계수 그리고 위상차 (δ)를 나타낸 것이다. Fig. 5와 6으로부터 수지의 함량이 증가함에 따라 에너지를 저장시키는 값과 손실시키는 값이 더 큼을 확인할 수 있다. 이는 함량이 증가하게 되면 비히클의 구조가 더 조밀해지기 때문으로 생각된다.

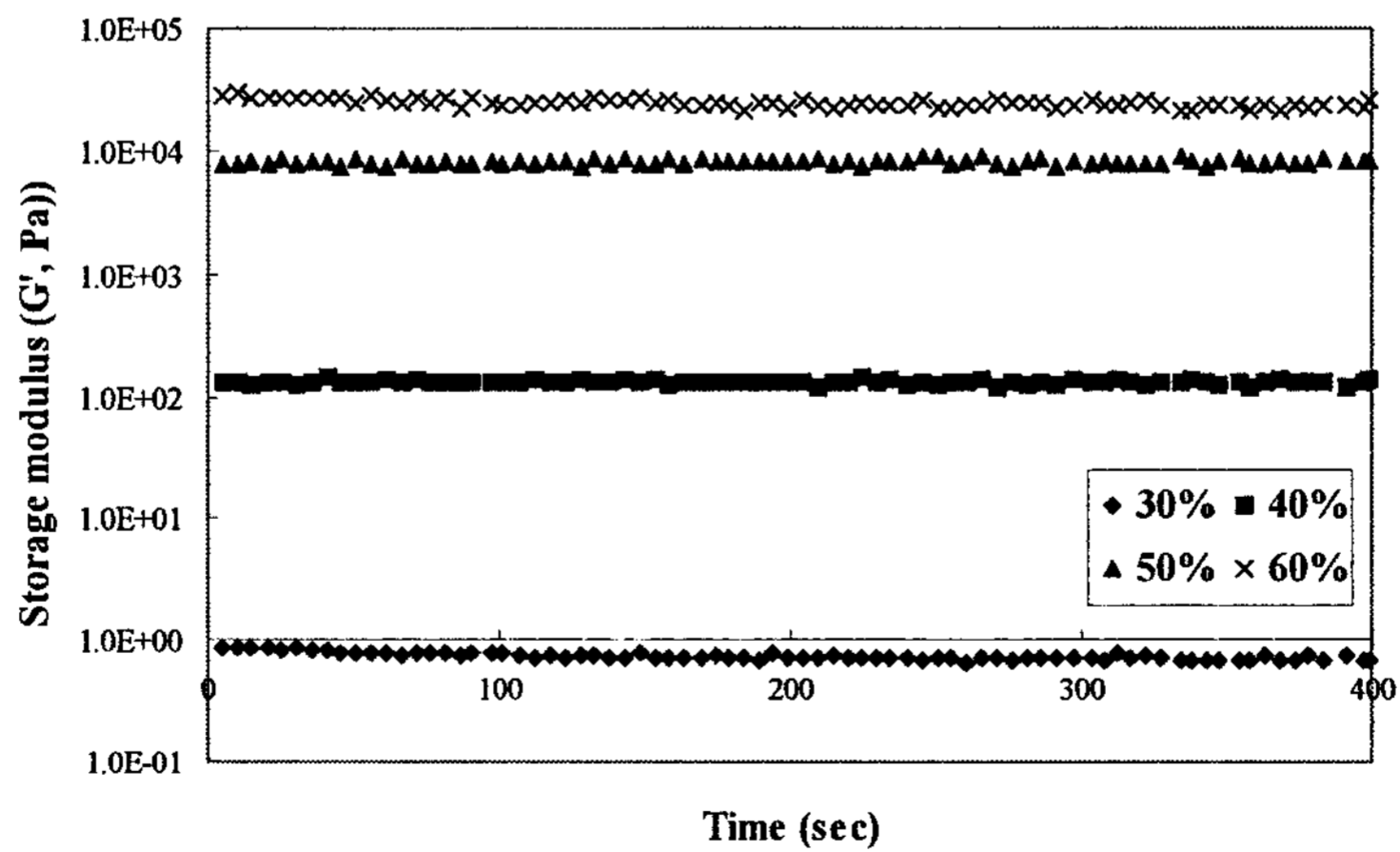


Fig. 5. Storage modulus according to the variation of resin content.

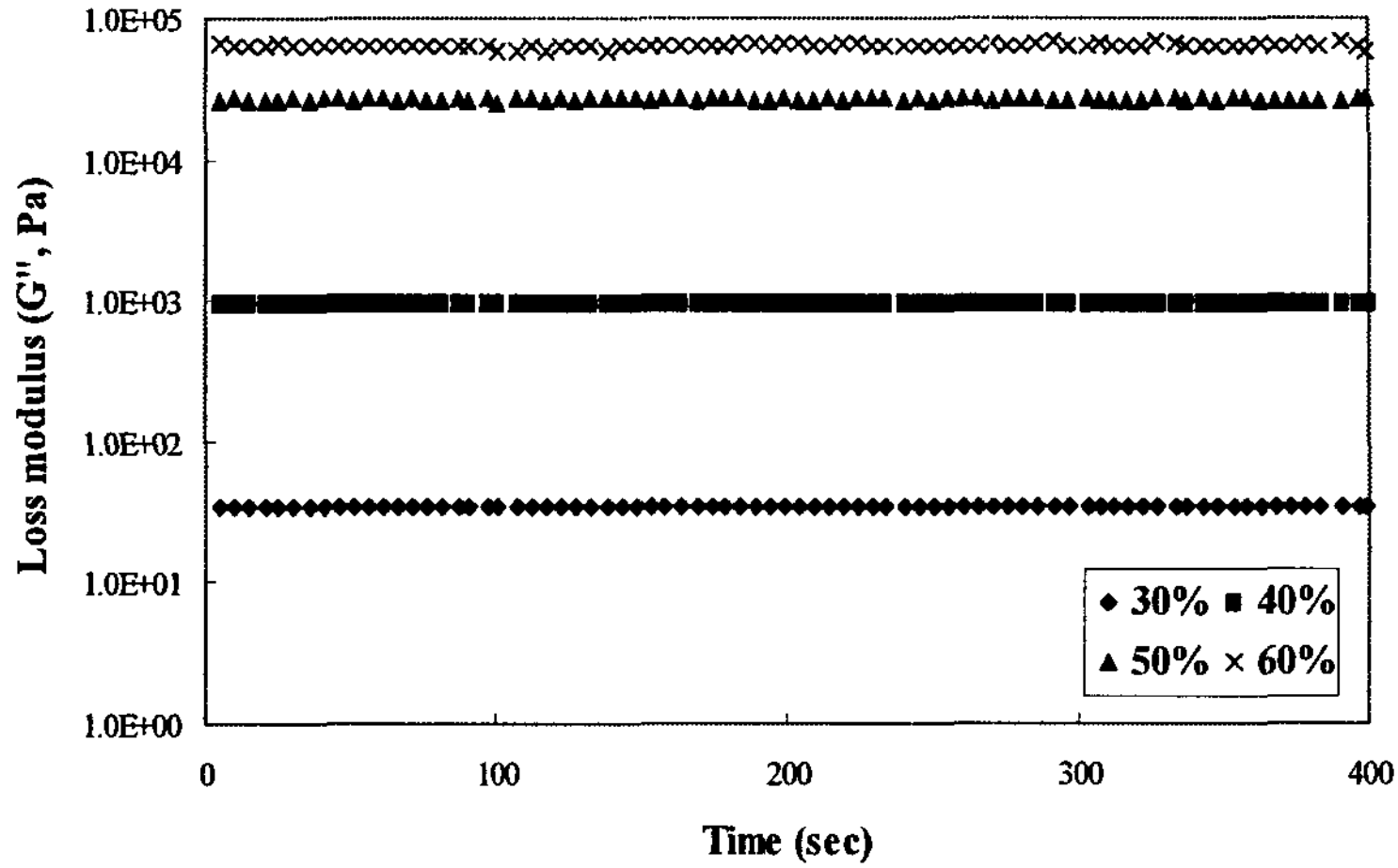


Fig. 6. Loss modulus according to the variation of resin content.

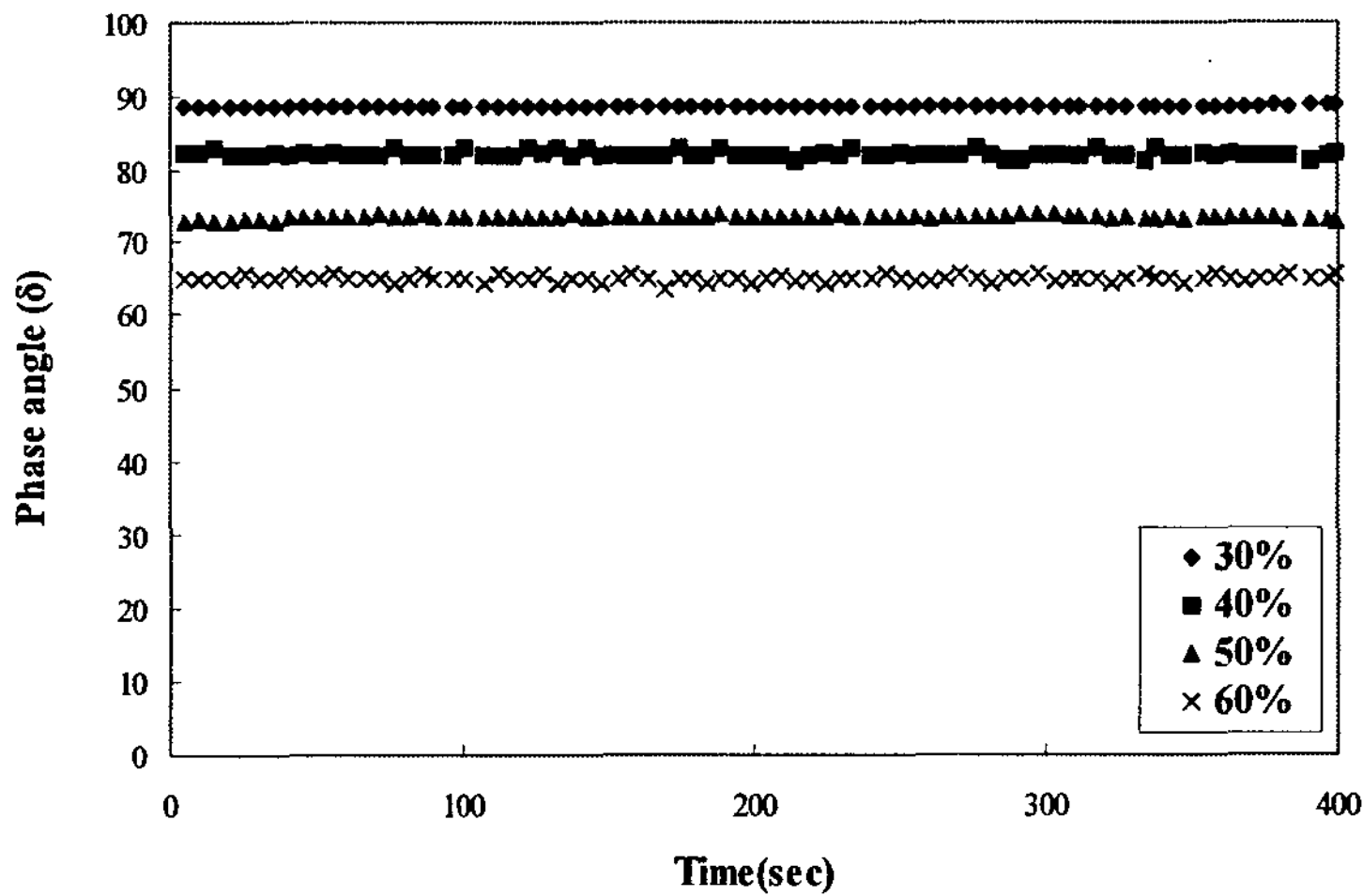


Fig. 7. Phase angle(δ) according to the variation of resin content.

Fig. 7은 수지의 함량 증가에 따른 위상차 변화를 나타낸 것이다. 위상차 δ 가 0° 에 가까울 수록 완전탄성체와 같은 거동을 하며 90° 에 가까우면 완전 점성체와 같은 거동을 하게 된다. 본 실험에서는 수지의 함량이 가장 낮은 30%의 비히클의 경우는 거의 Newtonian 유체와 같은 거동을 함을 알 수 있으며, 수지의 함량이 증가하게 되면 탄성적인 성질이 증가하여 위상

차가 0°로 접근해짐을 확인하였다.

3-6. 유화율 측정 결과

Fig. 8은 수지의 함량 변화에 따른 유화율 곡선을 나타낸 것이다. 수지의 함량이 증가할수록 유화율이 작게 나타났으며, 유화 평형상태에 도달하는데 걸리는 시간이 더 느려졌다. 한편 수지의 함량이 60%일 경우 유화 현상이 발생하지 않았는데 이는 유화 과정시 교반기의 회전으로 인한 비히클의 바이센베르크 현상에 의하여 물이 전혀 비히클 속에 분산되지 못하기 때문이다.

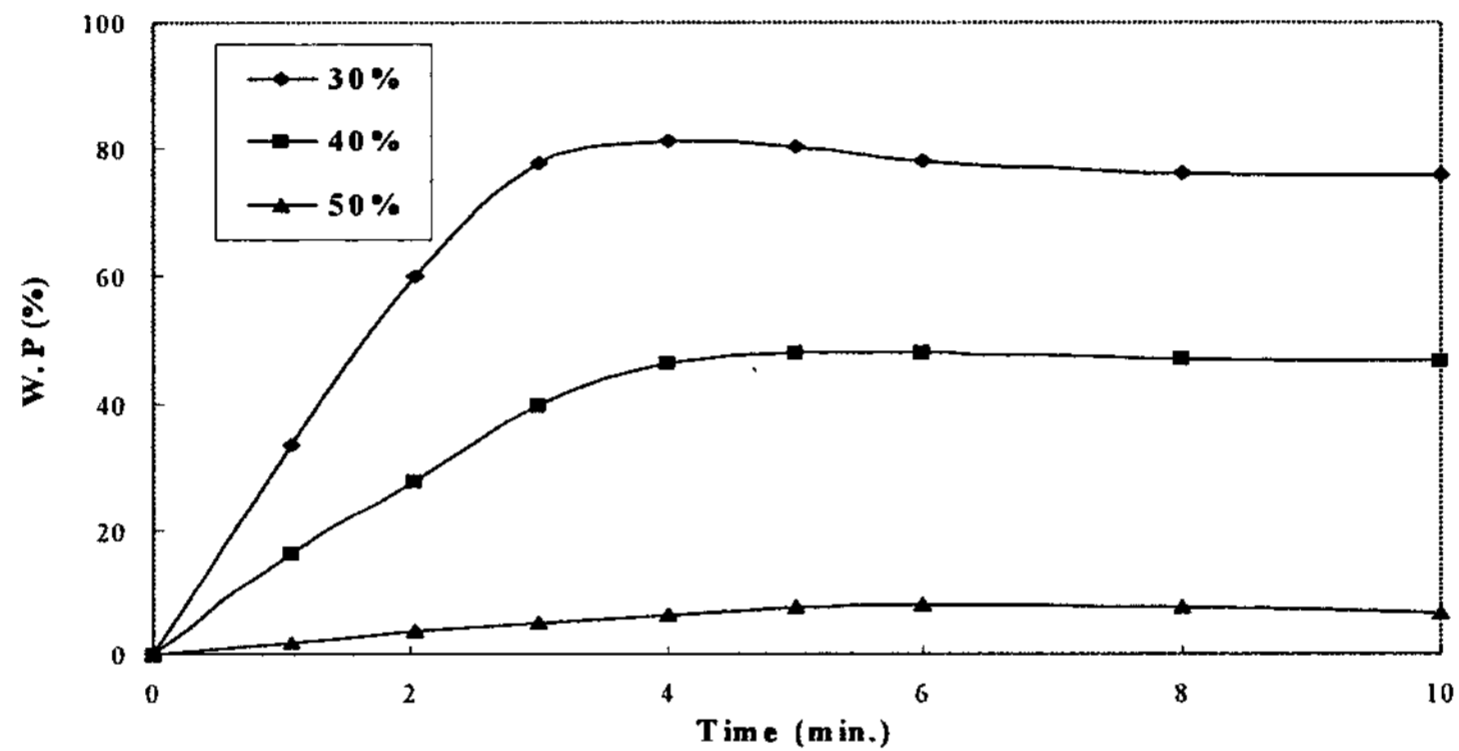


Fig. 8. Water pick-up curves according to the variation of resin content.

3-7. Emulsion의 유변학적 특성

Fig. 9는 유화 평형상태에 있는 emulsion에 대한 shear rate에 따른 점도변화를 나타낸 것이다.

수지의 함량이 30%인 emulsion의 경우 전반적으로 shear rate의 증가에 따라 점도가 거의 일정하게 나타나는 Newtonian 거동을 보였으며, 이는 emulsion의 거동이 분산매인 물에 의해 좌우되기 때문으로 생각된다. 수지의 함량이 40%일 경우, emulsion의 점도는 전체적으로 감소하였고 low shear rate 영역에서 약간의 Newtonian 영역이 나타났으며, shear thinning index가 증가하였다. 그리고 수지의 함량이 50%일 경우, low shear rate 영역에서 점도가 약간 증가하는 현상이 나타났으나 shear rate가 증가함에 따라 neat상태의 비히클의 점도 변화 곡선과 차이가 없었다.

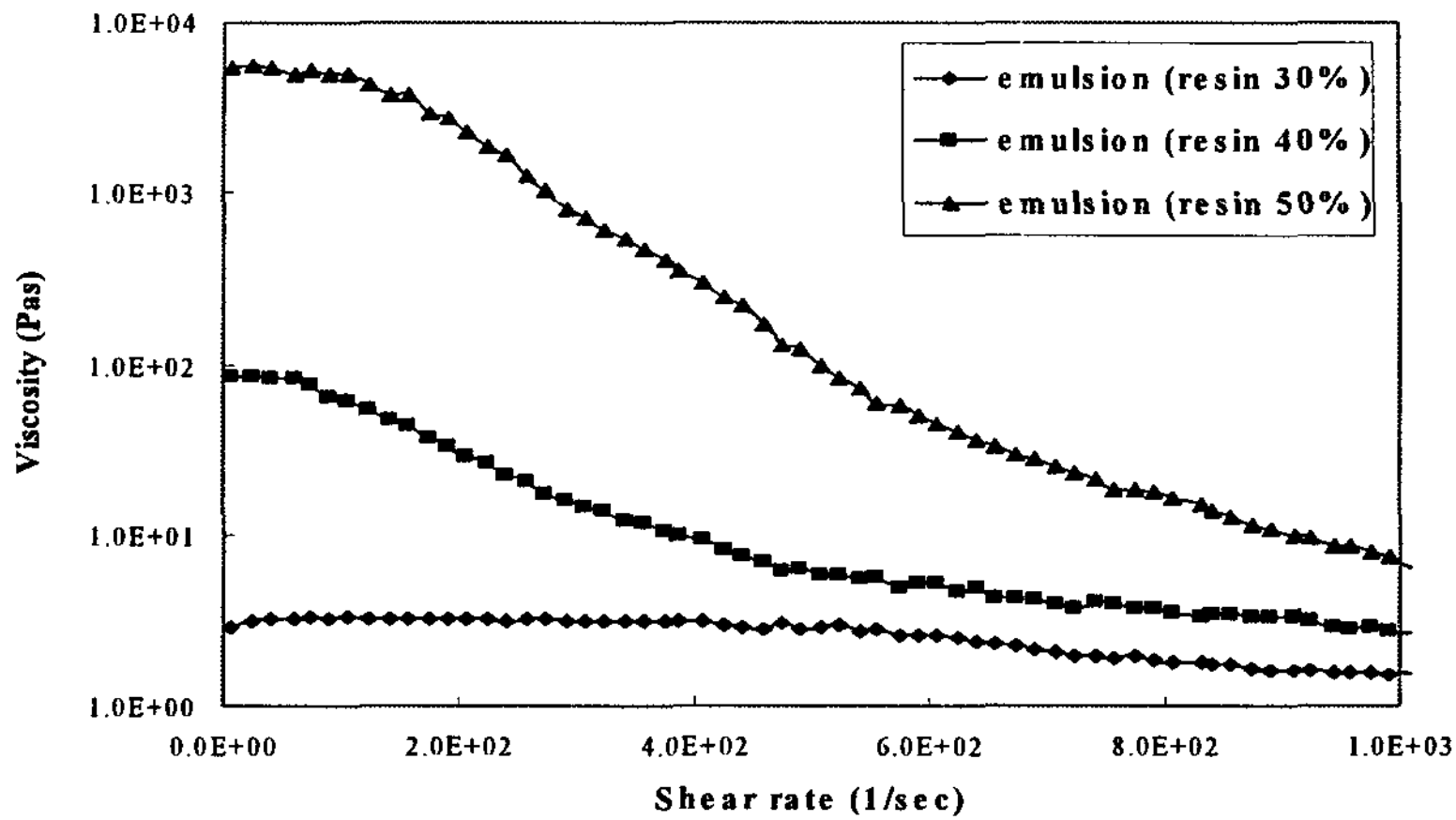


Fig. 9. Flow curves for emulsions according to the variation of resin content.

3-8. Emulsion의 미세구조

Fig. 10은 shear rate 1 sec^{-1} 하에서 수지의 함량변화에 유화 평형상태에 있는 emulsion들에 대한 미세구조를 나타낸 것이며, 1 sec^{-1} 하에서는 방울의 일그러짐 현상이 관찰되지 않음을 알 수 있다.

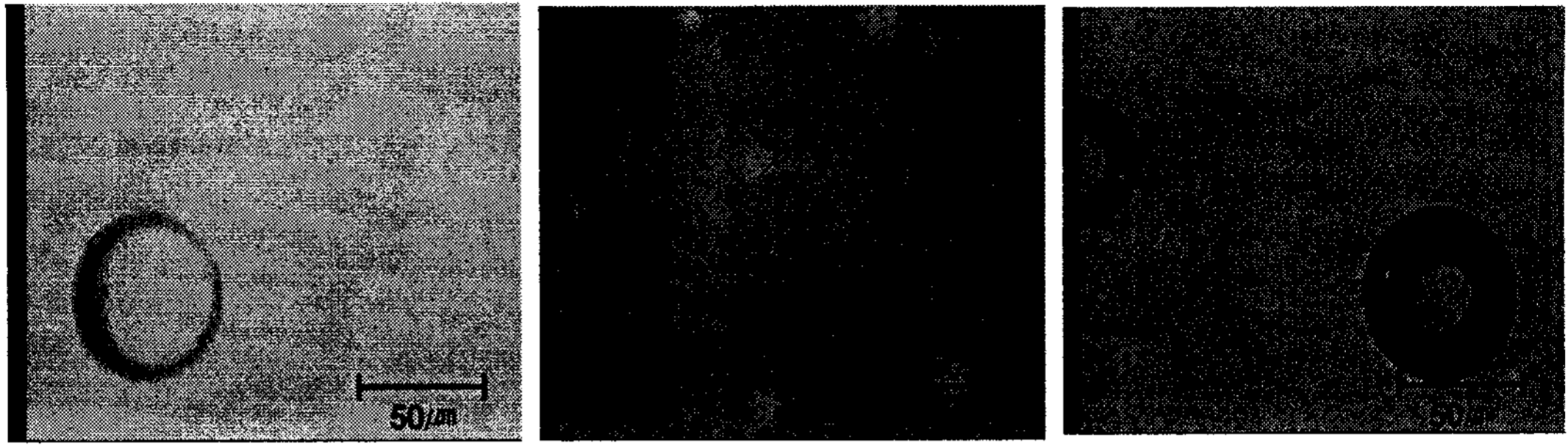
한편 30%의 유화 평형상태는 water in oil 형태가 아닌 oil in water 형태로 Fig. 10(a)에 나타나 있듯이 물속에 비히클이 방울형태로 분산되어져 있음을 알 수 있다. 그리고 수지의 함량이 가장 높은 Fig. 10(c)의 액적이 원형에 가장 가깝게 형성되어져 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 shear rate 10 sec^{-1} 하에서의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. Fig. 11(a)의 경우, 비히클의 방울중 큰 액적은 일그러지지 않은 반면 작은 액적들은 외부 shear에 의해 약간의 일그러짐 현상이 나타남을 확인할 수 있다.

Fig. 11(b)에서는 작은 물방울은 원형에 가깝게 유지되어지고 있지만, 큰 액적은 모세관형태로 변형되어짐을 볼 수 있다. 하지만 수지의 함량이 50%인 emulsion의 방울은 shear의 영향을 거의 받지 않음을 Fig. 11(c)를 통하여 알 수 있다.

Fig. 12는 shear rate 100 sec^{-1} 에서 emulsion들의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. 30% emulsion의 경우, shear rate가 증가하게 되면 비히클의 액적을 찾아볼 수 없었다.

이는 emulsion이 up plate에 의해 균질화(homogenization)현상이 일어났기 때문으로 생각된다. 한편 40% emulsion은 균일한 크기의 모세관들이 매우 적절히 배열되어짐을 알 수 있다. 하지만 50% emulsion의 경우 shear rate 증가시 액적의 위치만 이동되어질 뿐, 일그러짐 현상은 관찰되어지지 않았다.



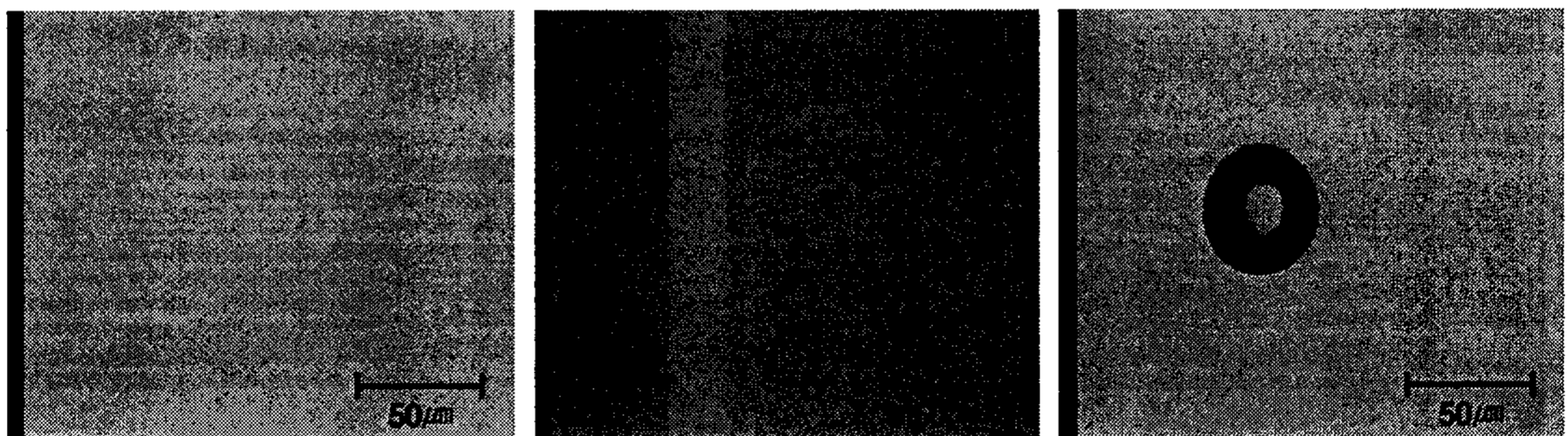
(a) Emulsion with 30% of resin content (b) Emulsion with 40% of resin content (c) Emulsion with 50% of resin content

Fig. 10. Microstructures of emulsions according to the variation of resin content at 1 sec^{-1} .



(a) Emulsion with 30% of resin content (b) Emulsion with 40% of resin content (c) Emulsion with 50% of resin content

Fig. 11. Microstructures of emulsions according to the variation of resin content at 10 sec^{-1} .



(a) Emulsion with 30% of resin content (b) Emulsion with 40% of resin content (c) Emulsion with 50% of resin content

Fig. 12. Microstructures of emulsions according to the variation of resin content at 100 sec^{-1} .

4. 결 론

본 연구에서는 수지 함량에 따른 비히클의 레올로지적 변화를 측정한 결과 다음과 같은

결론을 얻을 수 있었다.

1. 수지의 함량이 30%일 경우 비히클의 점도가 가장 낮았으며, 함량이 증가함에 따라 점도가 크게 상승하였다.
2. 수지의 함량이 증가함에 따라 비히클의 yield stress는 증가하였다.
3. Creep측정을 통해 수지의 함량이 증가할수록 compliance값이 적게 나타났다.
4. Single frequency sweep 측정을 통하여 수지의 함량이 증가함에 따라 G' 과 G'' 은 증가하였고, 위상차 (δ)는 점점 감소하였다.
5. 수지의 함량이 증가함에 따라 유화율은 감소하였으며, 60%일 경우 바이센베르크 효과로 인해 유화 현상은 일어나지 않았다.
6. Shear rater가 증가함에 따라 emulsion속의 액적이 일그러지는 모세관 현상은 현저하게 나타나지 않았다.

참고문헌

- 1) S. M. Chou, T. A. Fadner, and L. J. Bain, "Structral Recovery Of Printing Inks Studied By Steady Shear Rheometry", *TAGA Proceeding*, pp. 280~312 (1990).
- 2) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Third Edtion, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A (1980).
- 3) S. M. Chou, L. J. Bain, "Rheological Characteristics Keyless Versus Conventional Litho Newsinks", *TAGA Proceeding*, pp. 354~386 (1988).
- 4) S. M. Chou, M. Cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability", *TAGA Proceeding*, pp. 257~280 (1989).
- 5) R. R. Durand, Jr. and O. Wasilewski, "Viscoelastic Behavior of Printing Inks", *TAGA Proceeding*, pp. 441~453 (1996).
- 6) J. W. Cho, S. B. Kim, and J. M. Park, "Rheological Properties According to the Hardness of Dampening Solution for Lithographic Ink", *Journal of the Korean Printing Society*, Vol. 20, No. 2, pp. 7~18 (2002).