Journal of the KOREAN PRINTING SOCIETY
Vol.7, No.1989.pp 65~72

인쇄잉크용 로진변성 페놀수지의 분자량 분포에 관한 연구

金 星 彬*

Molecular Weight Distribution of Rosin Modified Phenol Resin Used in Media for Printing Varnishes.

Sung Bin Kim

ABSTRACT

Modified phenolics can have a retarding effect on the gelation of wood oil. Modified phenolic resins can be used in media for paint, varnishes, primers, overprinting varnishes, litho, letterpress and rotogravure inks. Varnishes based on rosin phenolic are faster drying, have better durability, are harder and glosser, and have greater resistance to water than ones based on ester gums. These physical properties is concerned with molecular weight distribution of rosin modified phenol resin. This paper was studied about molecular weight distribution of rosin phenolics which were prepared between 130~250℃.

The results were as follows:

1) Average molecular weights inereased with increasing reaction temperature.
2) M_w/M_n were from 3.43 to 46.44 with increasing reaction temperature and so the molecular weight distributions were changed from random distribution to broad distribution.
3) The relation ship between intrinsic viscosity and weight average molecular weight was follows:

$$[\ \ ] = 1\times10^{-6}M_w,\ M_w = M_v$$

4) Esterification reaction between the acid group of rosin and polyol was started about 230℃

*부산공업대학

1. 서 론

변성페놀수지는 페인트, 바니쉬, 오버프리팅바니쉬, 평판, 활판, 그라비어잉크 제조에 많이 사용하고 있다. 특히 로진 변성 페놀수지는 잉크셋트가 빠르고 광택이 좋고, 물에 대한 내수성이 좋으므로 평판 인쇄 잉크제조에 많이 사용되고 있다. 보통 페놀, 알킬페놀이나 비스페놀에 포름알데히드를 알카리성하에서 페놀수지 초기 축합물을 만들어 로진과 반응시켜 페놀수지의 메칠롤기와 로진의 2중결합 부분과 반응시키고 수지의 칼복실기를 포리올과 반응시켜 에스텔화하여 로진 변성수지를 만든다. 이와 같이 제조된 수지는 비이클 성분의 하나로서 안료와 함께 피인쇄체에 남아서 고착제 역할을 한다.

그러므로 잉크의 성질에 수지가 영향을 많이 준다. 잉크의 인쇄적성에 영향을 주는 인자는 여러가지 많으나 수지의 분자량분포에 따라서 유동성, 잉크셋트, 전이성, 광택성, 내약품성, 피막강인성 등에 영향을 주므로 분자량분포는 대단히 중요하다. 일정한 작업성과 특성을 갖는 잉크를 제조하려면 분자량 분포가 일정한 수지를 제조해야 할 것이다.

그러나 지금까지 로진 변성페놀수지에 관한 분자량 분포에 대해서 발표된 것이 거의 없는것으로 생각되어 본 논문에서 로진 변성 페놀수지의 제조온도에 따르는 분자량 분포의 변화에 대해서 조사하여 잉크제조에 있어서 기본자료를 마련하고자 한다.

2. 실 험 방 법

fig.1과 같은 장치로서 포름알데히드/페놀의 mole비로 2.0이 되게하여 NaOH로 pH 0.8으로 조절하고 70℃로 반응시켜 35℃로 냉각하여 pH 6.5로 조절하여 수용액층을 분리한후 산기가 없을때까지 세척후 수산으로 pH 6.3으로 조절하고 이것을 페놀수지량을 1로하여 이 수지의 7.14배의 로진을 넣어 210℃까지 진공하에서 반응시킨후 페놀수지의 0.786배의 펜타에리스리톨을 넣어 250℃까지 반응시켜 변성페놀수지를 제조하였다. 로진 변성 페놀수지 제조중에 반응온도 130℃, 210℃, 230℃, 250℃에서 3시간의 것을 시료로 하여 Waters HPLC GPC에 500A, 10^3A, 10^4A의 Ultra μ sty Ragel Column을 사용하여 용매 테트라하이드로푸란 0.5%용액으로 1㎖/min, injection volume 200 $\mu\ell$ 온도 20℃에서 분자량 분포를 조사하였다. 로진 변성 페놀수지를 테트라하이드로푸란에 녹인 후 SiS4GCD film KRS-Crysful에 도포건조시켜 JASCO-MDA1 IR로서 적외선 스펙트라를 검토하였다.

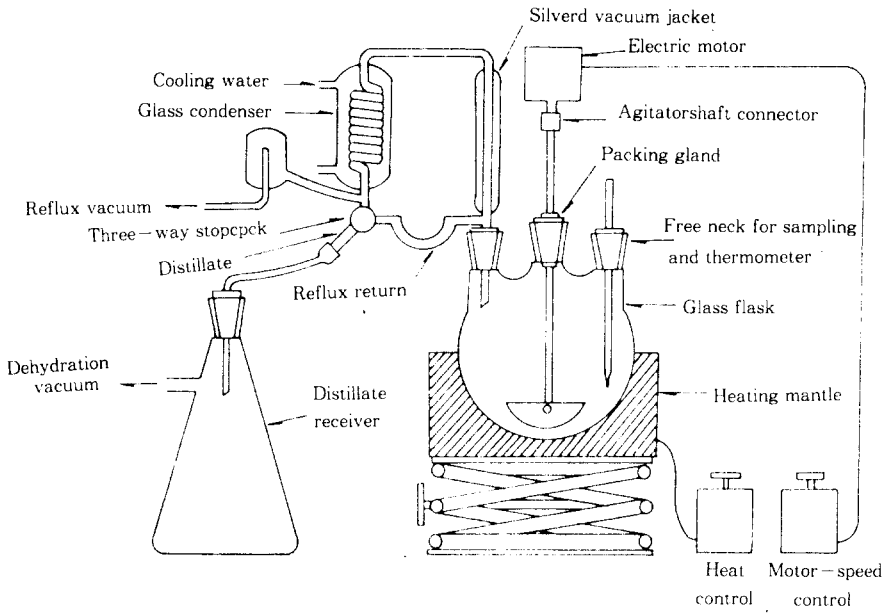

fig.1 Schematic diagram of laboratory apparatus for rosin modified phenolic resin

3. 결과 및 고찰

table1.에 로진 변성 페놀수지의 제조온도에 따르는 각 평균분자량을 나타내었다. 여기에서 알 수 있는 것은 반응온도가 높을수록 각 평균분자량이 증가한것으로 나타났으며 이것은 반응온도가 증가함에 의하여 축합중합이 진행되어 분자량이 증가한것으로 생각되었다. M_w/M_n이 온도가 증가함에 따라서 커진 것으로 나타났는데 이것은 분자량 분포가 온도증가에 따라서 넓어졌음을 암시한다. 즉 Random분포에서 Broad분포로 된 것이다. 반응온도에 대해서 분자량 분포의 변화를 보기위해서 fig.2에 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라서 분자량분포가 넓어졌음을 알 수 있다.

반응온도 130℃에서 점a와 b에서 극대점을 나타내는데 점a는 methylolphenol이 중합하지 않고 많이 남아 있다는 것을 알 수 있고 점b는 미반응상태의 로진이 있다는 것을 나타내고 있다. 반응온도 210℃에서 b점이 없어진 것으로 보아 로진이 반응에 참여하여 분자량이 증가한것으로 나타났으며 아직도 미반응의 methylol phenol이 남아 있음을 알 수 있다. 반응온도 230℃에서 a점의 융기가 뚜렷하게 관측되는데 이는 펜타에리스리톨이 에스테르 반응을 완전히 하지 못하고 남아 있음을 알 수 있다. 250℃에서도 a점이 230℃에 비하여 많이 감소하였는데 이는 에스테르 반응이 많이 진행되었기 때

문이라 생각된다. 최종단계에서 로진산과 펜타에리스리톨의 에스테르 반응이 거의 완결됨을 알 수 있다.

M_w와 intrinsic viscosity의 관계를 알아 보기 위하여 fig.3을 나타내었다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 직선형을 나타내고 있으므로 table1에서도 알 수 있듯이 $M_w = M_v$이다. 그러므로 본 실험에서 M_w와 intrinsic viscosity를 $[\eta] = KM^a$식으로 나타낼 수 있다.

Table1. The effect of reaction temperature on molecular weight of the rosin modified phenolic resins

Roction temperature ℃	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	$\overline{M}_v$	intrinsic viscosity$[\eta]$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
130	0.416×10^3	0.4854×10^3	0.1476×10^4	0.4852×10^3	0.4852×10^{-3}	3.43
210	0.2230×10^4	0.1337×10^4	0.3977×10^4	0.1337×10^4	0.1337×10^{-2}	5.995
230	0.4074×10^4	0.2859×10^4	0.4165×10^4	0.2858×10^4	0.2857×10^{-2}	7.018
250	0.1565×10^4	0.1776×10^5	0.6830×10^5	0.1775×10^5	0.1775×10^{-1}	11.35
final	0.2765×10^4	0.1284×10^6	0.8677×10^6	0.1284×10^6	0.1284	46.44

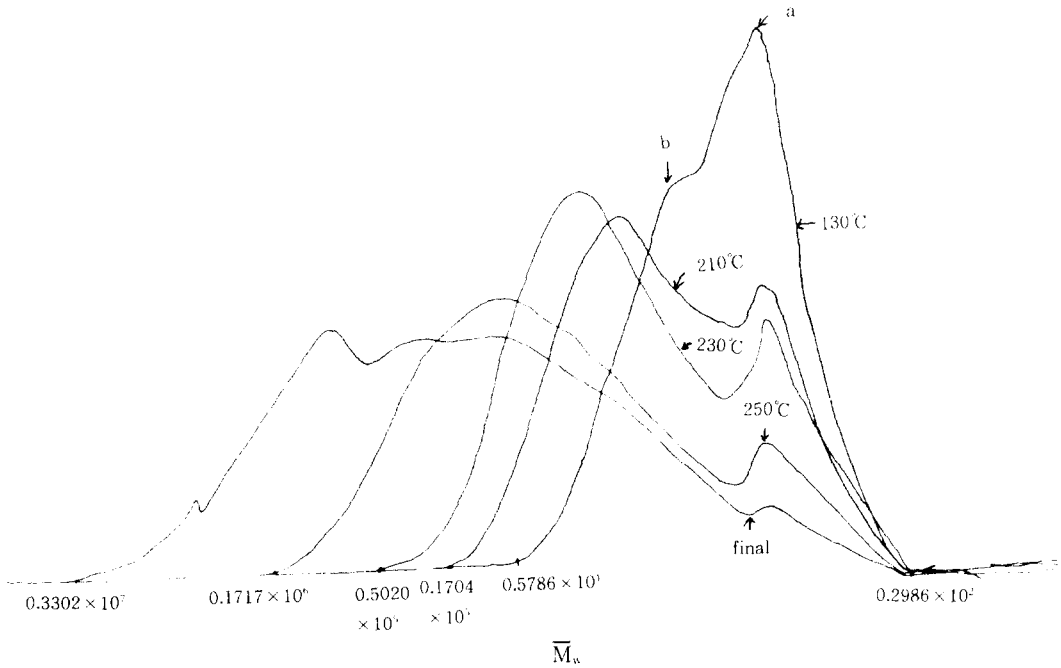

fig.2 Molecular weight distributions in each reaction temperature for the rosin moldified phenolic resin

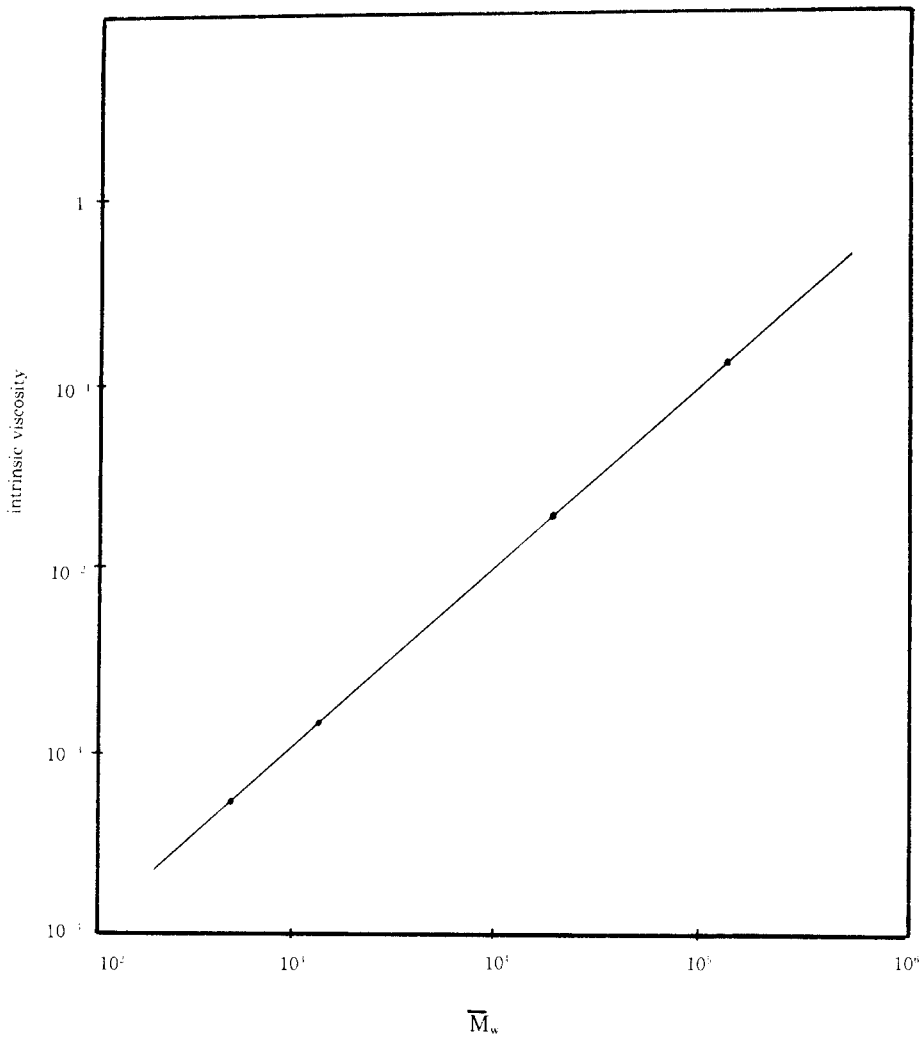

fig.3 Intrinsic viscosity－weight average molecular weight relations for rosin modified phenolic resins

즉, $[\eta]=1\times10^{-6}M_v=1\times10^{-6}M_w$

이 식에서 a=1이므로 로진 변성 페놀수지는 rodlike확장구조를 하고 있다고 할 수 있다.

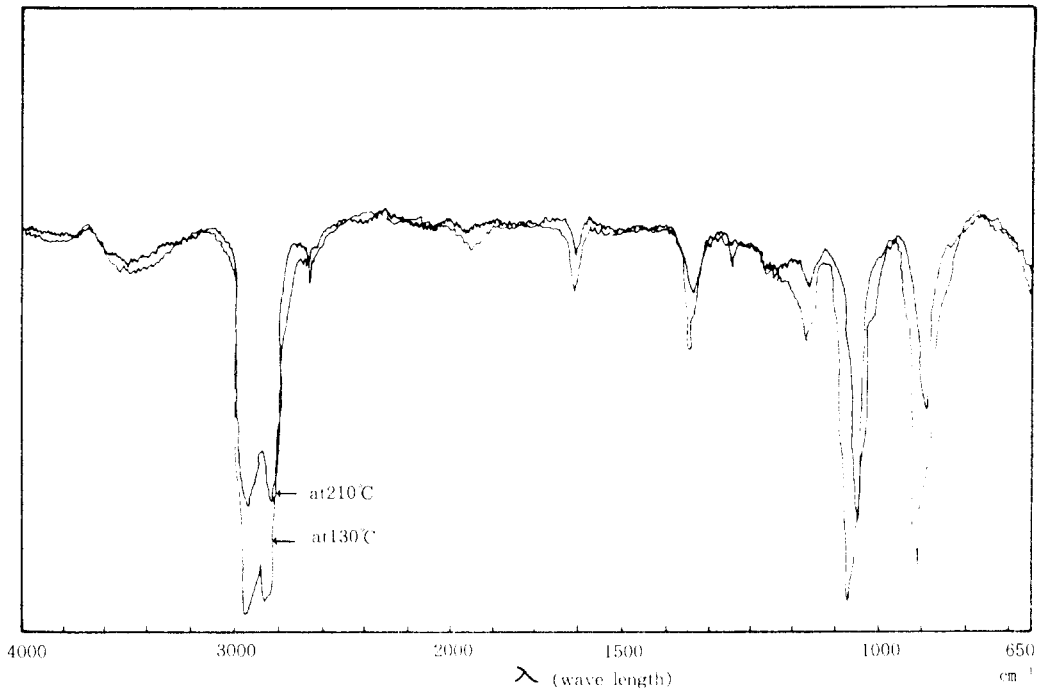

fig.4 IR Spectra of the Rosin modified phenolic resin

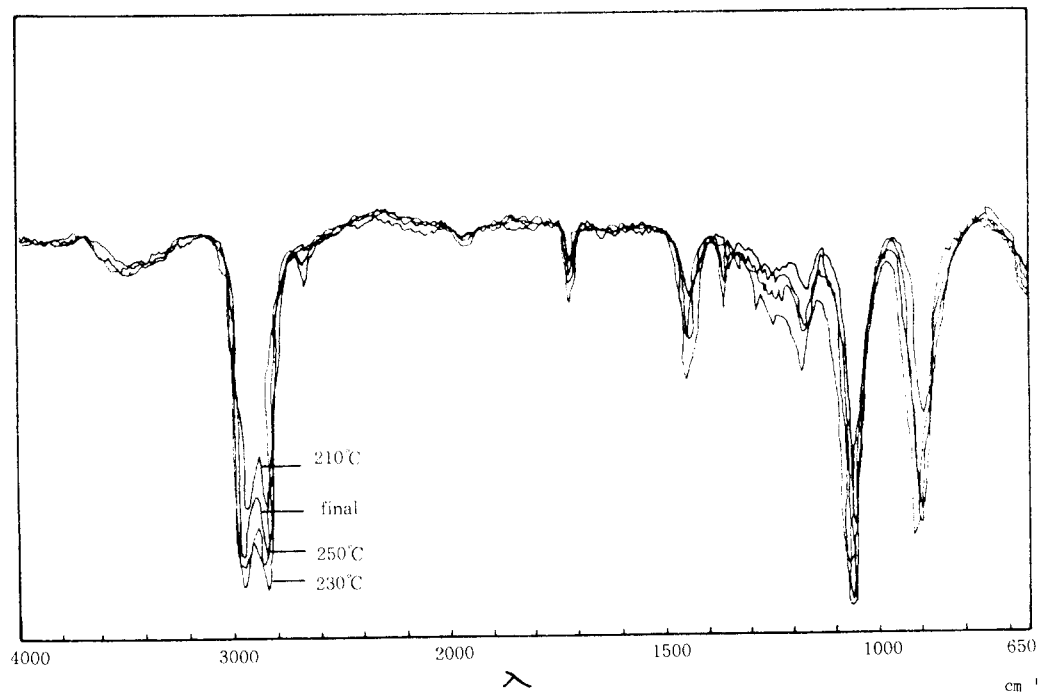

fig.5 IR Spectra of the rosin modified phenolic resin

fig.4는 phenol 수지와 rosin을 130℃와 210℃에서 반응시킨것의 적외선 스펙트라이다. 1050cm^{-1}부근에 흡수대가 있는 것은 메칠올기와 디메칠에테르기 2925cm^{-1}에 강한 흡수를 나타내는 것은 로진 변성 페놀수지임을 나타낸다. 온도가 증가함으로서 축합중합이 일어나서 메칠올기 혹은 디메칠에테르기의 감소로 인하여 흡수대가 약해졌다고 생각할 수 있다.

fig.5는 로진 변성수지에 펜타에리스리톨을 210℃에서 넣어서 230℃, 250℃, 250℃에서 3시간 경과한후의 각 적외선 스펙트라이다. 210℃보다 230℃일때 흡수대가 강하게 나타나는 것을 펜타에리스리톨을첨가함에 따라서 fig.4와 반대로 메칠올기의 증가에 기인된다고 생각되며 250℃, 최후에서 점차 흡수강도가 적어지는 것은 메칠올기의 감소에 의한 것이고 1170cm^{-1}부근과 1430cm^{-1}부근, 1720cm^{-1}부근에서 흡수대가 커지는것은 로진산과 펜타에리스티톨의 에스테르화 반응에 의하여 강한 흡수대를 형성한 것이라 생각한다. 이것은 fig.2이 반응온도에 따르는 분자량분포가 이를 잘 설명해 주고 있다.

4. 결 론

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 반응온도의 상승으로 로진 변성 페놀수지의 평균분자량이 상승하였고 M_w/M_n커졌으므로 반응온도가 높으면 분자량분포가 넓어졌다.
2) 반응온도가 230℃에서 로진산과 펜타에리스리톨이 에스테르반응 하기 시작하는 것을 분자량분포와 적외선스펙라의 관련에 의하여 알 수 있다.
3) intrinsic viscosity와 $\overline{M}_w$와의 관계가 다음식으로 나타났다.

$$[\zeta] = 1\times10^{-6}\overline{M}_w = 1\times10^{-6}\overline{M}_v$$

로진 변성 페놀수지는 rodlike확장구조를 하고 있다고 할 수 있다.

감 사

본 연구는 부산공업대학의 연구조성비로서 일부 이루어졌음을 밝힌다.

REFERENCE

1. Herman F.Mark., Norbert M.Bikales., Charles G.Overberger., Georg Menges.; "Encyclopedia of polymer science and Enginee ring," Vol 3, 297, Johor Wiley and Sons Press, New York(1985)
2. Dr. P. Oldring ph.D.BA., G.Hayward C.Chem. M.R.S.C.; "Resins for surface Coatings" Vol 1, 97, SITA Technolozy, London(1987)
3. E.A.Apps., "Ink Technolgy for printers and students." Vol 1, 75 Chemical Publishing Co, New York(1964)
4. Charles R.Martens., "Technology of paints, Varnishes and jacquers." 67 Rohertz. krieger Publishing. Co, New York(1984)
5. Stephen L.Rosen.; Fundarental principle of polymeric Materials. 47 Jhon Wiley and Sons, New York(1982)
6. Fred W.Billmeyer, JR.; Synthetic polymers, 29 Double day and Comany New York (1972)
7. 相原次郎.; "印刷インキ便覽" 印刷學會出版部32. C.M(1984)
8. 相原次郎, 一見敏男, 根本雄平.; 印刷インキ技術, シーエムシー 88(1982)
9. 日本分析化學會; 高分子 分析 ハシドンブグ 朝倉書店 365(1985)
10. 堀口博 "赤外吸水光闊設總覽" 工共出版(1973)
11. Fred W.Billmeyer, JR.: Synthetic polymers, 29 Double day and Comany New York (1972)