

대두유의 Methyl Ester와 수지 분자량에 따른 평판 잉크의 물성 변화에 관한 연구

박정민[†], 김성빈

[†] (주)광명 잉크, 부경대학교 공과대학 인쇄공학과
(2011년 5월 2일 접수, 2011년 5월 20일 최종 수정본 접수)

The Variation of Offset Ink Properties According to Methyl Ester of Soy Oil and Resin Molecular Weight

Jung-Min Park[†], Sung-Bin Kim

[†] Kwang Myung Ink MFG. Co. Ltd,
Dept. of Graphic Arts Information, College of Engineering, Pukyong National University
(Received 2 May 2011, in final from 20 May 2011)

Abstract

According as gradually increasing the demand for Eco-friendly products it has been progressed fairly development at a field of printing and printing inks. The Inks are used by soy oil beginning of ink industry for preventing environment. Now it is possible to make Eco-friendly inks with vegetable ester. So it is not necessary to use petroleum-based solvents for preventing environment. But There is some problems if using vegetable ester to inks. Vegetable ester has high solubility, it causes misting and low viscosity of the Inks. So resin is required high performance. Thus, in this paper, I studied about the properties variation of the Varnish and inks According to using the phenolic modified rosin ester and Soy oil Methyl esters. The compared in order of average molecular weight by the GPC method, rheological properties were found by rotational rheometer, and emulsion behavior were compared by high speed emulsification tester.

Keyword: eco-friendly inks, Offset Ink Properties, Soy Oil, Methyl Ester, Resin

Molecular Weight, GPC method

1. 서론

전편에서는 iodine value에 따른 6종의 vegetable oils를 이용하여 vegetable methyl esters를 합성한 후^{1~4)} varnish, 잉크화 하여 이에 따른 잉크 물성 변화를 연구하였다. Vegetable oils 종류에 따른 vegetable methyl esters에 대해 물성을 측정하고 varnish 및 잉크의 유화 적성 및 rheology 특성을 파악하였다. 그리고 잉크의 IGT 및 RI-Tester의 인쇄 테스트에 의해 인쇄 적성에 대해 연구하였다. 하지만 vegetable methyl esters의 고 용해성의 특성상 기존 solvent base의 formulation에서는 점탄성 저하에 따른 misting, set-off 등의 문제를 발생할 가능성이 있다.

이에 본 연구에서는 rosin modified phenolic esters의 특성을 변화하여 vegetable methyl esters를 적용시 적합한 offset ink의 formulation을 찾고자 하였다. 분자량과 용해 특성이 각기 다른 5종의 수지에 soy oil methyl ester를 적용하여 varnish, 잉크화 하여 이에 따른 물성 변화를 연구하였다.⁵⁾

Rosin modified phenolic esters의 분자량과 용해성, 기타 물성을 측정하고 varnish 및 잉크의 유화 적성 및 rheology 특성을 파악하였다.^{6~11)} 그리고 IGT 및 R-I Tester를 이용하여 resin의 분자량에 따른 잉크의 인쇄 적성에 대해 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시료

2-1-1. 수지 합성과 분자량 측정

Rosin modified phenolic esters는 분자량이 각각 다른 5종의 합성된 수지를 사용하였다. 이들의 분자량은 Agilent Technologies 1200series HPLC를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Molecular Weight of Rosin Modified Phenolic Esters

Resin	PM 15	PM 28	PM 46	PM 54	PM 88
M.w	15724	28060	46431	54029	88765

2-1-2. Vegetable esters

본 연구에서는 soy oil와 methyl alcohol를 이용하여 각각의 mole 비를 1: 6, 촉매량을 0.2%, 반응 온도 60°C, 반응 시간을 1시간의 조건으로 제조한 soy oil methyl ester를 사용하였다.

2-1-3. Varnish(Vehicle) 제조

시료에 사용된 varnish는 다음에 나타내어진 조성에 의하여 제조되었다. 분자량이 다른 5종의 수지에 각각 methyl ester를 이용하여 5종의 varnish를 제조하였다.

Table 2. Varnish Formulation and Cooking Condition

Component	Content(%)
Resins	50
Soy Oils	15
Methyl Ester	35
Total	100
Varnish Cooking Condition	200°C / 30min

- * Rosin modified phenolic resins : Mw 1만~9만 사이의 5종의 resins
- * Varnish cooker : Novamatic themotronic varnish cooker

2-1-4. 잉크(Inks) 제조

본 연구에 사용된 잉크는 다음의 조성과 조건에 의하여 제조되었다.

Table 3. Inks Formulation

Component	Content(%)
Varnish	50
Pigment	15
CaCO ₃	10
Methyl Esters	15
Total	90
Condition	3 Roll Mill / 3 Pass

- * Pigment : Phthalocyanine beta blue(CI pigment blue 15:3)

Table 4. The Condition of Three Roll Mill (3 Pass)

30±2°C Roll Temperature		
0 Roll Gap Setting		
10 Bar Roll Pressure		
Knife Pressure	Dispersion Stage	8 Bar

2-2. Rosin modified phenolic esters의 물성 측정

Rosin modified phenolic esters의 분자량을 확인하기 위해 Agilent Technologies 1200series HPLC를 사용하여 분자량 분포도를 측정하였다. 그리고 HACH LANGE사의 LICO 150 색수 측정기에 의해 색수를 측정하였고 Novamatics사의 Chemitronic Cloud Point tester를 이용하여 cloud point를 측정하였다. Acid value 경우 Mettler-Toledo DL22 analyzer(적정기)를 이용하여 측정하였다.

2-3. Varnish 물성 측정

2-3-1. Tack, viscosity, yield value

잉크의 tack(점착성)은 Thwing Albert, USA사의 inkometer에 의해 측정되었고 Laray viscometer에 의해 plastic viscosity와 yield value를 측정하였다.

2-3-2. 유화 적성

각 시료의 유화 적성을 파악하기 위해 Novomatic사의 Lithotronic을 사용하여 rosin modified phenolic esters의 분자량에 따른 varnish의 물성 변화를 검토하였다. 시료 25g을 cup에 넣고 spindle를 1,200rpm으로 고속 회전 시키면서 2.0g/min의 물을 연속적으로 가했을 때 시간에 따른 torque를 측정하였다.

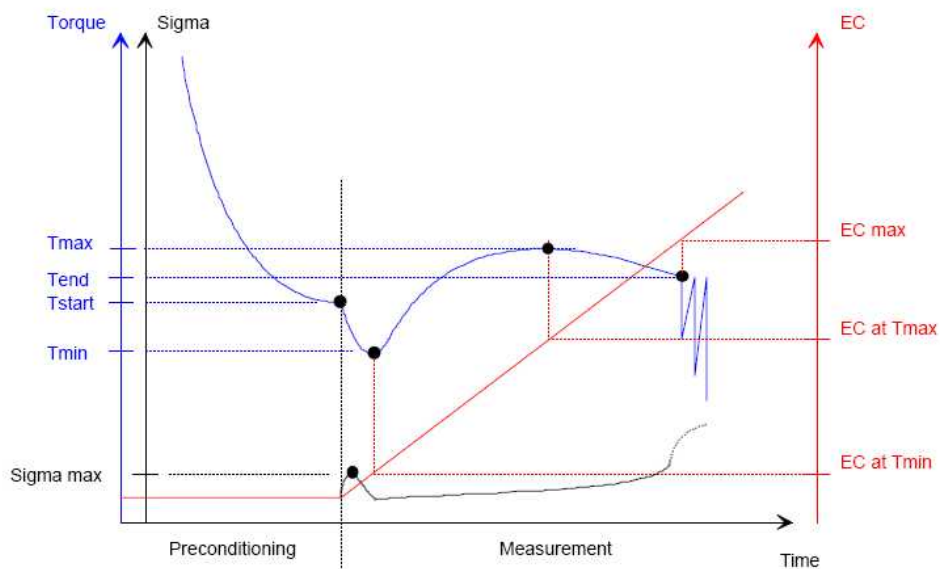


Figure 1. The result graph of emulsification tester.

2-3-3. Rheology 특성

각 시료의 rheology 특성을 파악하기 위해 shear rate에 따른 shear stress와 viscosity 변화를 측정하였고 shear stress와 frequency에 따른 loss modulus(G'') 및 storage modulus(G')의 변화를 측정하였다. Rheology 측정은 Hakke Mars II rheometer를 이용하여 시험을 진행하였다. 사용 geometry는 C60/4°Ti이다.

2-4. Ink의 물성 측정

2-4-1. Tack, flow, viscosity, yield value

2-3-1의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

2-4-2. 유화 적성

2-3-2의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

2-4-3. Rheology 특성

2-3-3의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

2-4-4. 잉크의 인쇄 적성

2-4-4-1. Ink film thickness에 따른 density, gloss 변화

잉크의 film thickness에 따른 density, gloss변화를 측정하기 위해 IGT C-1 model을 이용하여 초기 잉크량을 0.15g으로 하여 10개까지 인쇄한 후 density와 gloss 변화를 측정하였다. Density는 Gretag D-196 densitometer에 의해 측정되었고 gloss는 BYK gardener glossmeter에 의해 측정되었다.

2-4-4-2. Density, gloss, setting times, rub resistance

각 시료를 R-I tester에 초기 잉크량을 0.075cc로 공급하여 전색한 후 동일 조건에서의 density와 gloss를 측정하였다. 각 시료에 따른 setting times을 측정하기 위해 R-I tester로 coated paper상에 전색한 후 동일한 용지를 사용하여 3초(sec)간격으로 set-off를 측정하였다. 각 시료의 rub resistance는 R-I tester로 전색한 시편을 24시간 방치 후 Prufbau rub resistance tester로 20회 조건으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Rosin modified phenolic esters의 물성 측정

본 실험에서 사용된 rosin modified phenolic esters의 GPC 크로마토그램을 Figure 2에 나타내었다. Resin의 분자량 분포는 5가지 모두 유사한 형태지만 high molecular weight 범위에서 차이가 각 resin의 분자량을 결정한다는 것을 알 수 있다.

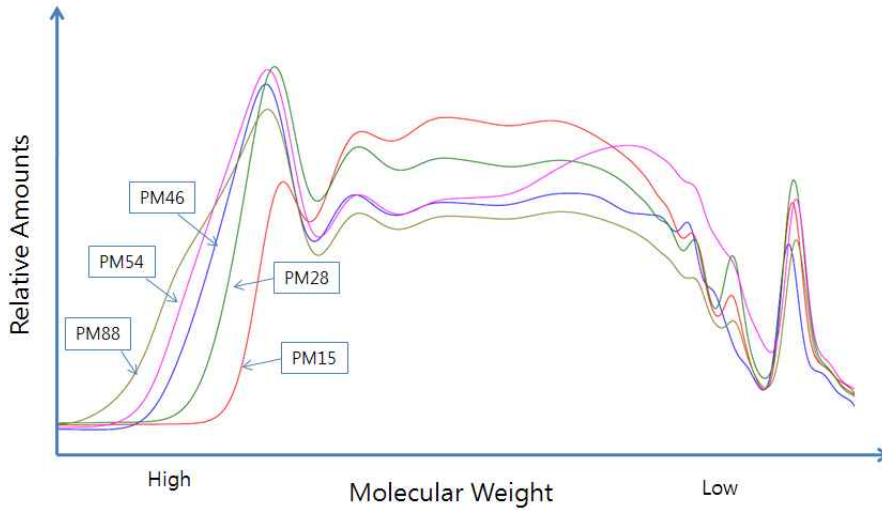


Figure 2. GPC chromatography of rosin modified phenolic esters.

본 실험에서 사용된 rosin modified phenolic esters의 물성을 Table 5에 나타내었다. 분자량은 PM 15에서 PM 88로 갈수록 증가하였고 cloud point와 tolerance의 측정 결과에서 PM 46과 PM 88의 용해성(solubility)이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다.

Table 5. The Properties of Resins

	M.w	A.V	C.P(°C)	Tole(배)	S.P(°C)	Color (G.N)
PM 15	15724	14.5	9	5	154	12
PM 28	28060	20.8	7	∞	164	15
PM 46	46431	15.1	48	2	164	7
PM 54	54029	15.5	7	4.5	160	9
PM 88	88765	15.0	28	4.5	170	11

3-2. Rosin modified phenolic esters에 따른 varnish의 물성 변화

3-2-1. Varnish의 tack, viscosity

각 시료에 soy oil methyl ester를 사용하여 varnish화 했을 때 resin의 분자량이 증가함에 따라 tack 및 viscosity가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 분자량이 증가하게 되면

수지 내부의 chain의 얽힘 구조가 강하게 되어 상대적으로 용해정도가 낮아지는 것으로 판단된다. 또한, 용해성이 낮은 PM 36, PM 88의 경우에도 상대적으로 높은 tack 및 viscosity를 나타내었다.

Table 6. Basic Properties of Varnishes according to Resin Molecular Weight

	PM 15	PM 28	PM 46	PM 54	PM 88
Tack	15.7	20.3	22.5	21.3	28.1
Viscosity	116.4	240.9	238.4	248.8	509.1

3-2-2. Varnish의 유화 적성

각 시료를 varnish화 했을 때 유화적성을 분석해 본 결과 resin의 유화 적성은 분자량 보다는 용해성에 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다. 저용해성의 PM 46, PM 88은 다소 유화율이 높은 반면 고용해성의 수지의 경우 적절한 함수 특성을 가지는데 이는 고용해성으로 갈수록 유화에 관련된 수지 분자의 표면활성이 감소하고 varnish내의 친유성 성질을 증가시킨 결과로 판단된다.

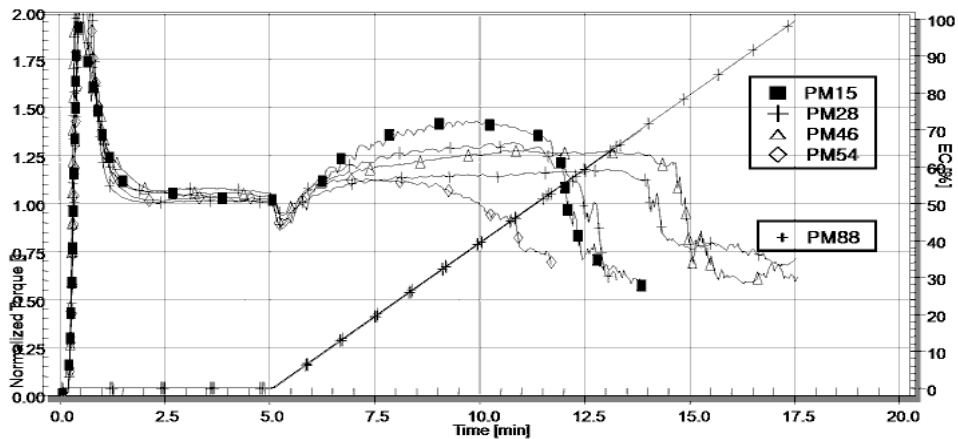


Figure 3. Torque curves of varnishes according to resin molecular weight

3-2-3. Varnish의 rheology 특성

3-2-3-1. Viscosity, shear stress profile curve

각 시료를 varnish화 했을 때 유동학적인 특성을 파악하기 위해 shear rate에 따른 viscosity와 shear stress profile curve를 Figure 4에 나타내었다. Varnish에서의 전반적인 flow거동이 Pseudoplastic flow 보다는 Newtonian flow에 가까운 것을 알 수 있다.

이는 vegetable methyl ester의 경우 고용해성의 특성으로 일반적인 petroleum-based solvents 보다는 resin의 구조 결합력을 약화시켜 낮은 shear rate 범위에서도 Newtonian 유체와 같은 거동을 하는 것으로 판단된다.

Resin의 분자량이 증가함에 따라 shear rate에 따른 viscosity와 shear stress는 비례적으로 증가하는데 다만, PM 46의 경우 낮은 shear rate에서는 높은 viscosity와 shear stress를 나타내다가 높은 shear rate에서는 분자량이 한단계 높은 PM 54와 역전되는 것을 알 수 있다. 이는 낮은 shear rate에서는 수지의 용해력이 영향을 미치지만 높은 shear rate에서는 수지자체의 분자량의 영향을 받는 것으로 판단된다.

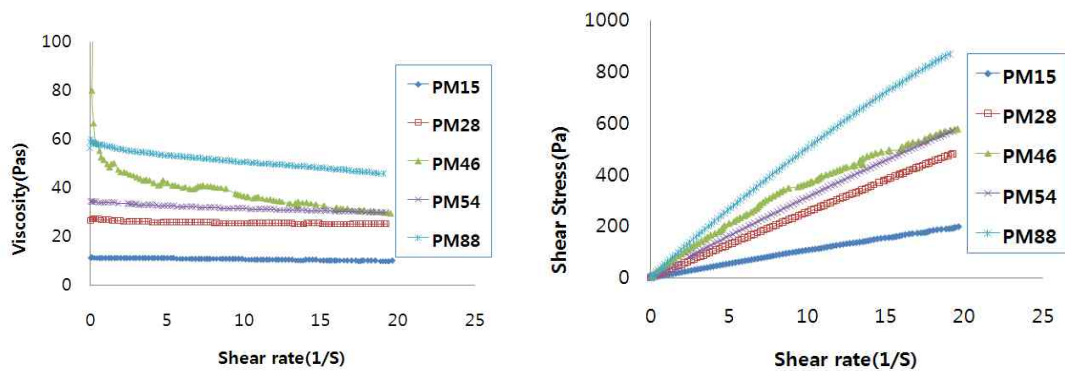


Figure 4. Viscosity, SS curves of varnishes according to shear rate

3-2-3-2. Oscillation measurement

Figure 5와 Figure 6의 경우 각각 shear stress와 frequency에 따른 elastic modulus와 viscous modulus를 나타내었다. 전반적인 viscous modulus의 값이 elastic modulus의 값보다 큰 편인데 이는 viscously fluid에 가까운 물성을 나타낸다고 볼 수 있다.

Shear stress에 따른 elastic modulus는 resin의 분자량에 비례하였으나 viscous modulus는 용해성이 낮은 PM 46이 높게 나타났다. Frequency에 따른 viscous modulus와 elastic modulus도 resin의 용해성과 분자량에 비례하는데 용해성의 영향이 조금 더 큰 것으로 판단된다.

3-3. Rosin modified phenolic esters에 따른 Ink 물성 변화

3-3-1. Inks의 tack, viscosity, yield value

각 시료를 잉크화했을 시 tack, viscosity, yield value의 경우 Table 7과 같이 varnish

의 결과와 거의 유사한 경향성을 나타내었다. 이는 varnishes의 유동 특성이 ink화하더라도 그대로 유지된다는 것을 알 수 있다.

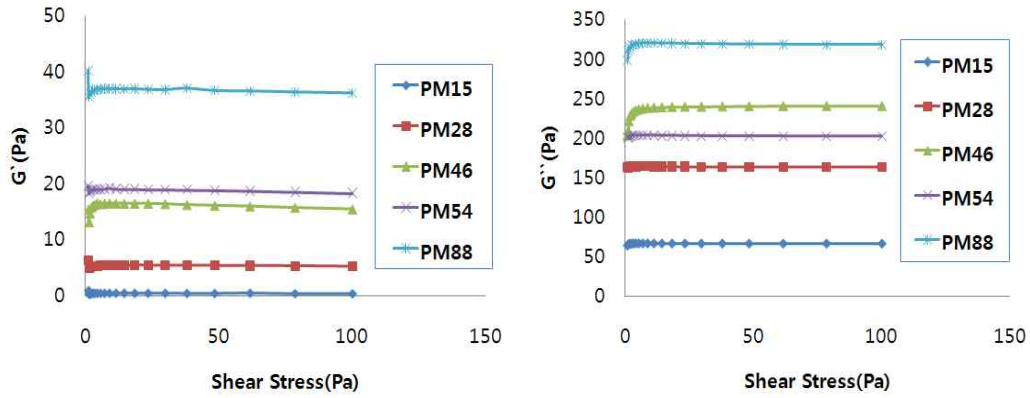


Figure 5. Storage and loss modulus curves of varnishes according to shear stress

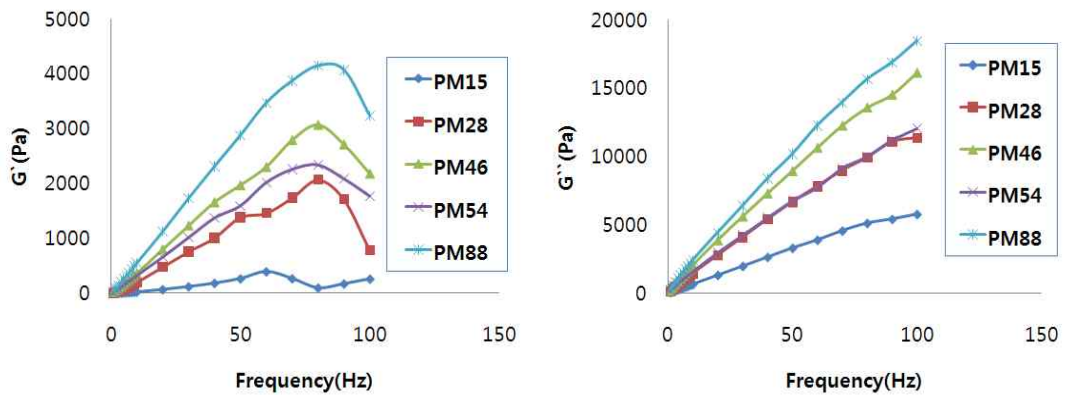


Figure 6. Storage and loss modulus curves of varnishes according to frequency

Table 7. Basic Properties of Inks according to Resin Molecular Weight

	PM 15	PM 28	PM 46	PM 54	PM 88
Tack	3.8	4.5	4.6	4.9	5.6
Flow	37.0	39.0	38.0	37.0	37.0
Viscosity	23.6	37.6	42.8	46.8	63.4
Yield Value(B)	3913	4884	5059	5251	5913

3-3-2. Inks의 유화 적성

각 시료를 잉크화하여 유화 적성을 분석한 결과 이 역시 varnishes와 결과와 유사한 경향성을 가지는 것을 알 수 있다. 전반적인 유화율이 varnishes에 비해서 좀 더 안정적이고 resin 용해성에 따른 차이가 뚜렷하게 나타난다는 것을 알 수 있다.

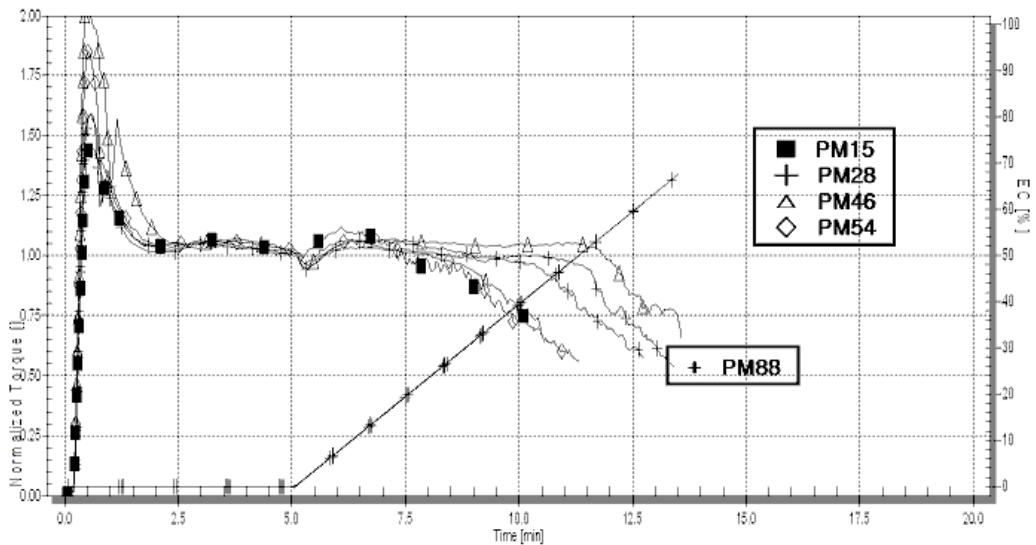


Fig. 7. Torque curves of inks according to resin molecular weight

3-3-3. Inks의 rheology 특성

3-3-3-1. Viscosity, shear stress profile curve

각 시료를 ink화 했을 때 유동학적인 특성을 파악하기 위해 sShear rate에 따른 viscosity와 shear stress profile curve를 Figure 8에 나타내었다. Inks에서의 전반적인 flow거동이 전형적인 Pseudoplastic flow 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 vehicle내에 분산된 pigment간의 정전기적인 인력에 의한 thixotropy 특성이 낮은 shear rate에서 크게 작용하는 것을 알 수 있다.

Shear rate에 따른 viscosity와 shear stress의 변화는 resin의 분자량에 비례한다는 것을 알 수 있다. 이는 ink화 했을 때 resin의 희석 비율이 높아지고 ink의 점도가 낮아져 resin의 용해성보다는 분자량의 영향이 커진 것으로 판단된다.

대두유의 Methyl Ester와 수지 분자량에 따른 평판 잉크의 물성 변화에 관한 연구

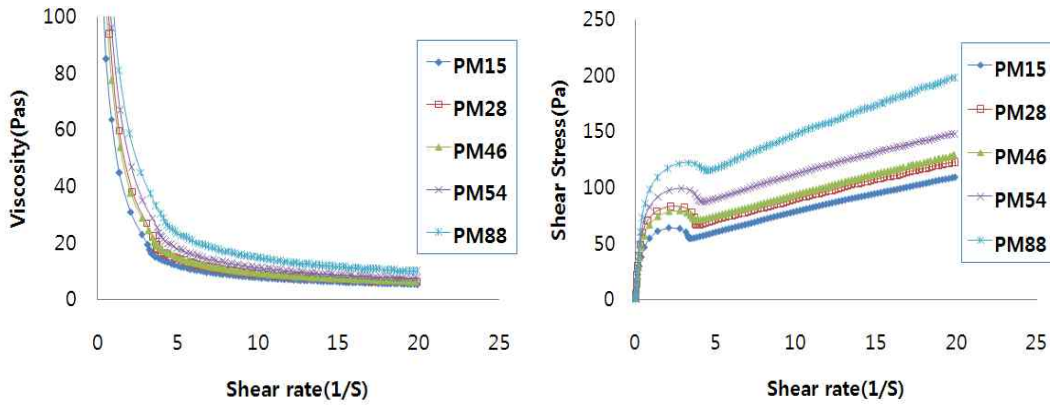


Figure 8. Viscosity, SS curves of inks according to shear rate

3-3-3-2. Oscillation measurement

Figure 9의 경우 각 ink의 shear stress에 따른 elastic modulus와 viscous modulus의 변화를 나타내었다. 그림의 결과와 같이 elastic modulus와 viscous modulus의 경우, 대체로 분자량에 비례하는 결과를 나타내는데 다만, 낮은 shear stress에서 가장 저분자량인 PM15의 modulus가 상당히 증가하는 경향이 나타났다. 이는 resin의 분자량이 낮을수록 pigment와의 결합력이 커져 낮은 shear stress에서의 thixotropy가 크게 작용하는 것으로 판단된다.

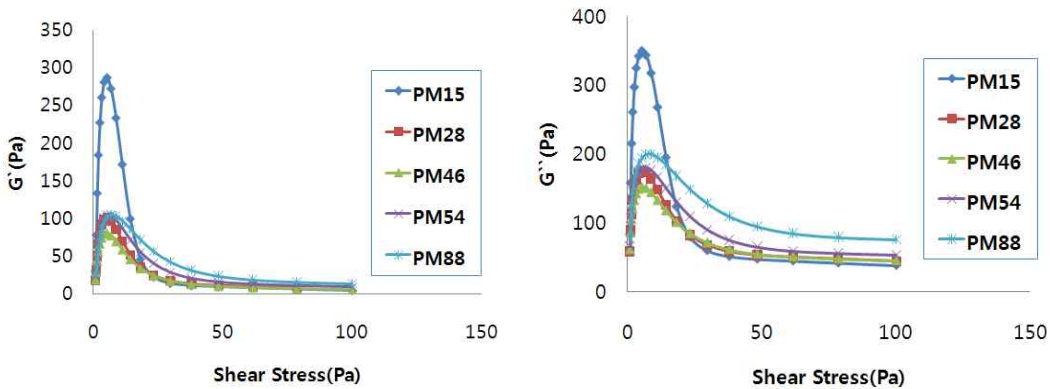


Figure 9. Storage and loss modulus curves of inks according to shear stress

Figure 9의 경우, 각 ink의 frequency에 따른 elastic modulus와 viscous modulus의 변화를 나타내었다. 이 경우도 그림에서 보는 바와 같이 elastic modulus와 viscous

modulus의 경우 대체로 분자량에 비례하는 결과를 나타내는데 다만, 저분자량인 PM15의 frequency에 따른 modulus가 상당히 증가하는 경향이 나타났다.

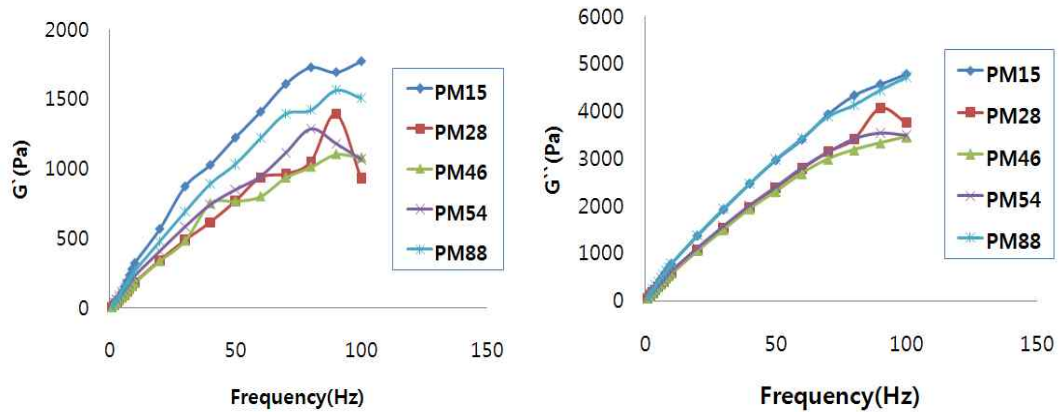


Fig. 10. Storage and loss modulus curves of inks according to frequency

3-4. Rosin modified phenolic esters에 따른 ink의 인쇄 적성 변화

3-4-1. Ink film thickness에 따른 density, gloss 변화

각 인쇄 적성을 분석하기 위해 먼저 ink film thickness에 따른 density 변화를 측정 한 결과 수지의 용해성이 양호할수록 잉크의 density와 gloss가 높다는 것을 알 수 있다. 또한, 유사한 수지 용해성에서는 분자량이 높을수록 density와 gloss가 양호하였다. Ink의 mileage 측면에서 볼 때 인쇄 횟수에 따른 잉크 전이량을 분석한 결과 수지 용해성이 낮을수록 잉크 전이 감소가 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 수지의 용해성이 양호할수록 ink mileage는 증가할 것으로 판단된다.

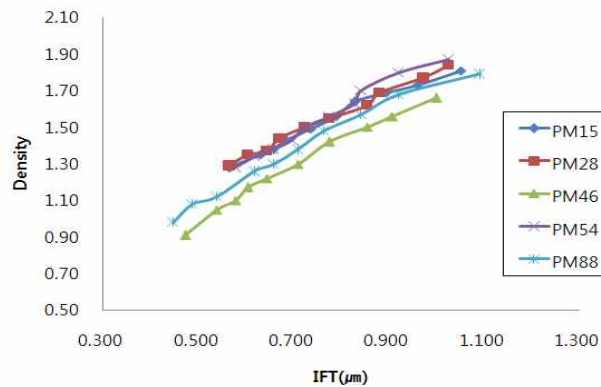


Figure 11. IFT VS density of inks according to resin molecular weight

대두유의 Methyl Ester와 수지 분자량에 따른 평판 잉크의 물성 변화에 관한 연구

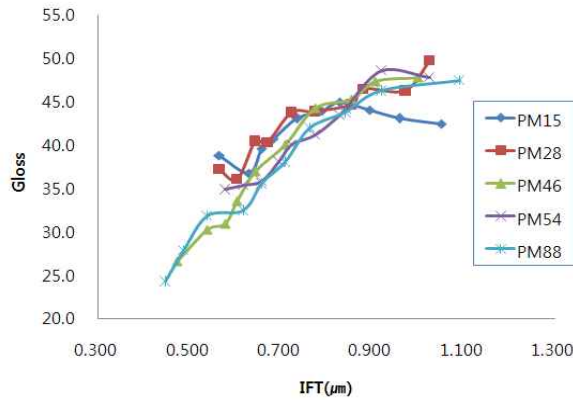


Figure 12. IFT VS gloss of Inks according to resin molecular weight

3-4-2. Density, gloss, setting times, rub resistance

각 시료를 동일 조건으로 R-I tester로 인쇄한 후 density와 gloss를 측정된 결과 용해성이 낮은 수지인 PM 46이 상당히 떨어지는 결과를 나타내었다. 그리고 그 외의 수지의 경우 분자량이 증가할수록 대체로 density와 gloss가 양호해지는 것을 알 수 있다. 각 시료에 따른 setting times 역시 수지의 용해성이 낮고 분자량이 높을수록 빠르다는 것을 알 수 있다. Rub resistance의 측정 결과 수지의 분자량이 높을수록 대체로 양호한 데 이는 수지의 높은 분자량에 의해 건조 후 잉크 피막의 강도가 높아지는 것으로 판단된다.

Table. 8. Printing Properties of Inks according to Resin Molecular Weight

	PM 15	PM 28	PM 46	PM 54	PM 88
Density	2.34	2.30	2.07	2.33	2.36
Gloss	54	57.5	55	57.7	58.5
Setting Times(Sec)	62	51	15	43	22
Rub Resistance	7	8	7	7	6

* Rub resistance (1.0 : Good ↔ 10.0 : Bad)

4. 결론

본 연구에서 soy oil methyl ester의 적용을 위하여 rosin modified phenolic esters의 특성에 따른 varnish와 잉크의 물성과 인쇄적성에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론

을 얻을 수 있었다.

- 1) Rosin modified phenolic esters의 분자량이 증가할수록 varnish/잉크화시 tack, viscosity 및 yield value가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- 2) Rosin modified phenolic esters의 유화 적성은 수지의 분자량보다는 용해성에 크게 좌우되며 용해성이 양호할수록 유화 적성이 양호하다는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) Varnish의 shear rate에 따른 viscosity 및 shear stress 변화는 전반적으로 Newtonian flow에 가까운 유동 특성을 나타내었고 수지의 분자량이 높고 용해성이 낮을수록 증가하였다.
- 4) Varnish의 viscous modulus(G'')와 elastic modulus(G')는 수지의 분자량이 높고 용해성이 낮을수록 증가하였다.
- 5) Ink의 shear rate에 따른 viscosity 및 shear stress변화는 전형적인 Pseudoplastic flow 특성을 나타내었고 수지의 분자량이 높을수록 증가하였다.
- 6) IGT에 의한 인쇄 적성 연구에 의해 수지의 용해성이 양호하고 분자량이 높을수록 density, gloss, ink mileage가 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.
- 7) Setting time은 수지 분자량보다는 용해성에 의해 크게 좌우되며 rub resistance의 경우 수지 분자량이 높을수록 양호하였다.

참고 문헌

1. S. F. Cheng, Y. M. Choo, A. N. Ma and C. H. Chuah, " Kinetics Study on Trans-esterification of Palm oils" , *Journal of oil Palm Research*, Vol. **16** No. 2, pp. 19~29(2004).
2. Choo Yuen May, " Kinetics Study on Transesterification of Palm oils: Effect of Reaction Parameters.
3. S. B. Kim, "The Effect of Changing Molecular Weight of Rosin Modified Phenol Resin on Physical Properties of Litho Printing Inks" , *J. Korean Printing Soc*, Vol. **12**, No. 1, pp. 145~157(1994).
4. C. L. Rohn, "Predicting the Application Behavior of Printing Inks from Dynamic Rheological Measurements" , TAGA Proceedings, pp. 536~559(1987).
5. A. Blayo, A. Gandini and F. Medlege, "Rheological Characterization of Printing Inks: Correlations Between Laboratory Measurements and Press Performance" , TAGA Proceedings, pp. 662~679(2000).

- 6) C. L. Rohn, "Predicting the Application Behavior of Printing Inks from Dynamic Rheological Measurements" , TAGA Proceedings, pp. 536~559(1987).
- 7) S. M. Chou and M. Cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability" , TAGA Proceedings, pp. 257~280(1989).
- 8) D. R. Iyengar, "The Influence of Emulsion Properties on Lithographic Behavior of Inks" , American Ink Maker, Vol. **12**, No. 12, pp. 31~40(1990).
- 9) T. Amari, W. Xianfu, T. Hayashi and K. Morita, "Dynamics and Rheology of Inks Including Various Types of Gelling Agents" , TAGA Proceedings, pp. 354~367 (1994).
- 10) P. Aurenty, "Viscoelastic of Water/Ink Emulsions at Low and High Frequency" , TAGA Proceedings, pp. 638~659(1998).
- 11) A. Blayo, A. Gandini and F. Medlege, "Rheological Characterization of Printing Inks: Correlations Between Laboratory Measurements and Press Performance" , TAGA Proceedings, pp. 662~679(2000).