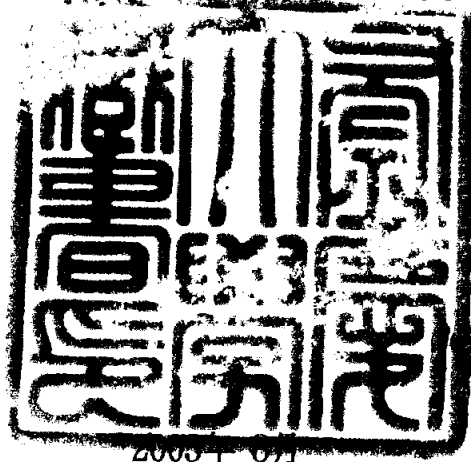


工學碩士學位論文

안료함량 및 입자크기에 따른 잉크의 레올로지 성질의 변화에 관한 연구

指導教授 金星彬

이 論文을 碩士學位論文으로 提出함



釜慶大學校 産業大學院

印刷工學科

朴正敏

朴正敏의 工學碩士 學位論文을認准함

2003年 6月 21日

主 審 工學博士

具 哲 會



委 員 工學博士

尹 鐘 太



委 員 工學博士

金 星 彬



목 차

목 차	i
List of figures	iii
List of tables	v
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이 론	3
2-1. 탄산칼슘(CaCO_3)	3
2-1-1. 석회암	3
2-1-2. 석회석	4
2-1-3. 탄산칼슘의 분류	4
2-2. 잉크의 유동성	7
2-3. Yield stress	8
3. 실 험	10
3-1. 안료함량에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화	10
3-1-1. 시료	10
3-1-2. 잉크의 유동성 측정	12
3-1-2-1. Viscosity profile curve	12
3-1-2-2. Yield value	13
3-1-2-3. Thixotropy index	15
3-1-2-4. Step change test	16

3-2. 안료입자의 크기에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화	17
3-2-1. 시료	17
3-2-2. 잉크의 유동성 및 구조회복성 측정	18
3-2-2-1. Viscosity profile curve	19
3-2-2-2. Yield value	19
3-2-2-3. Step change test	19
3-2-2-4. Oscillation tests	19
3-2-2-5. Creep tests	19
 4. 결과 및 고찰	 20
4-1. 안료함량에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화	20
4-1-1. 안료 함량에 따른 viscosity profile curve	20
4-1-2. 안료 함량에 따른 yield value 측정 결과	21
4-1-3. 안료 함량에 따른 thixotropy index 측정 결과	22
4-1-4. 안료 함량에 따른 step change test 결과	23
4-2. 안료 입자크기에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화	26
4-2-1. 안료 입자크기에 따른 viscosity curve	26
4-2-2. 안료 입자크기에 따른 yield value 측정 결과	27
4-2-3. 안료 입자크기에 따른 step change test	28
4-2-4 Oscillation tests	31
4-2-5 Creep tests	32
 5. 결 론	 36
 참고문헌	 37

List of figures

Fig. 1. Viscosity profile curve showing rheological requirements of printing inks at various stages of the process.	7
Fig. 2. The yield stress measurements of a process offset ink at 20°C	9
Fig. 3. The photo of Bohlin rheometer(model C-VOR)	12
Fig. 4. The viscosity profile curve of process offset ink at 20°C	13
Fig. 5. The yield stress measurements of process offset ink at 20°C	14
Fig. 6. Schematic illustration explaining the definitions of thixotropy index ...	15
Fig. 7. Schematic illustration of step change technique for studying structure recovery of inks.	16
Fig. 8. The viscosity profile curve of ink depend on the pigment concentration	20
Fig. 9. The yield stress variation of ink depend on the pigment concentration	21
Fig. 10. The thixotropy index variation of ink depend on the pigment concentration	22
Fig. 11. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 50 Pa	23
Fig. 12. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 500 Pa	24
Fig. 13. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 1000 Pa	25

Fig. 14. The viscosity profile curve of ink depend on the pigment particle size	26
Fig. 15. The yield stress variation of ink depend on the pigment particle size	27
Fig. 16. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 50 Pa	28
Fig. 17. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 500 Pa	29
Fig. 18. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 1000 Pa	30
Fig. 19. The G' variation of inks depend on the time	31
Fig. 20. The G'' variation of inks depend on the time	31
Fig. 21. The elastic return rate of ink after pre-shear and applied 0 Pa at 20°C.	33
Fig. 22. The elastic return rate of ink after pre-shear and applied 2 Pa at 20°C.	34
Fig. 23. The elastic return rate of ink after pre-shear and applied 20 Pa at 20°C.	34

List of tables

Table 1. The characteristic of CaCO_3	5
Table 2. The physical properties of CaCO_3	6
Table 3. The formulation of varnish	10
Table 4. The ink formulation of the sample ink	11
Table 5. The condition of three roll mill	11
Table 6. Chemical properties of Calcium Carbonates	17
Table 7. Physical properties of Calcium Carbonates	17
Table 8. The ink formulation	18

The Variation of Rheological Properties depend on the Calcium Carbonate Concentration and Particle size of Pigment

Jeong-Min Park

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School of Industry,
Pukyong National University

Abstract

The inks for printing are mainly composed of pigment and vehicle. Among these components, the rheological properties of the ink are more affected by the vehicle than the pigment. However, the contents or characteristics of the pigment might change the fluidity of the ink.

In this study, Samples were made by using different pigment contents. Also the variation of the rheological properties were tested by changing the particle size of the pigment. The fluidity was measured by using rheometer.

As the result of the study about pigment contents, at the low shear rate region, the viscosity was increased with increasing of the pigment contents. The difference in viscosity tends to decrease gradually with increasing shear rates. The yield stress and thixotropy tend to increase with increasing the pigment contents of inks. As the pigment contents increases, the structure of inks has less breakdown and deformation. And it took less time to recover the structure of inks

Also the result of the study about the particle size of the pigment, In the low shear rate region, the viscosity was increased with decreasing of the pigment size. But the difference in the viscosity tends to be maintained with increasing shear rates. The tendencies of yield stress, thixotropy and recovery of ink's structure with decreasing the particle size were similar with the earlier result of pigment content.

1. 서 론

일반적으로 인쇄는 피인쇄체상에 화선을 형성하는 일련의 작업이라 할 수 있다. 이때 화선을 형성하는 것 중에서 가장 대표적인 것이 인쇄잉크이다. 이러한 인쇄잉크는 잉크집에서 존재할 때부터 피인쇄체에 전이되어 고착되기 전까지 전단응력은 계속 변화된다. 즉, 잉크집이나 피인쇄체 상에서와 같이 매우 낮은 전단응력에서 존재할 때도 있고, 반대로 roller nip이나 doctor blade에서와 같이 매우 높은 전단응력에서도 존재하기도 한다¹⁾. 이때의 잉크 점도에 따라 여러 가지 현상이 발생하게 되고 그러한 전단 조건에서 잉크는 그 상황에 적절한 점도를 유지하여야 한다²⁾. 이러한 조건에 따른 인쇄잉크의 점도 변화는 이미 잘 알려진 viscosity profile curve³⁾⁴⁾를 통하여 설명되어 졌다. 또한 Shem M. Chou⁵⁾⁶⁾는 인쇄잉크의 물리적인 특성을 파악하기 위하여 여러 가지 레올로지 실험을 통해서 잉크의 shear thinning 구조와 thixotropy 구조를 설명한 바 있고 Daphne M. Desjumaux⁷⁾는 레올로지 실험을 통한 인쇄품질의 예측을 시도하였다. 그러나 실제 잉크의 경우 인쇄물의 품질을 좌우하게 되는 경우는 잉크가 각각의 인쇄공정에서 어떠한 거동을 하는가에 따라 결정된다. 이와 같이 각 인쇄공정에서 잉크의 거동을 살펴보기 위해서는 레올로지 연구⁸⁾를 통한 여러 조건에서의 잉크의 유동성변화와 구조 회복에 관한 실험이 필요하다. 또한 인쇄잉크의 레올로지 물성에 영향을 미치는 다양한 변수에 대한 연구가 필요하고 특히 잉크설계 시에는 각 구성요소에 대한 레올로지 물성

의 영향을 예측할 수 있어야 한다.

잉크는 기본적으로 안료와 염료를 포함하는 색료와 비이클 그리고 보조제 등으로 이루어져 있다⁹⁾. 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. 특히 안료의 경우 그 중요성에도 불구하고 잉크의 레올로지 물성에 대한 영향은 그다지 밝혀진 바가 없다. 안료함량이나 안료입자크기가 일반적인 잉크물성에 미치는 영향에 대한 연구는 Theodore G. Vernardakis¹⁰⁾, Byron G. Hays¹¹⁾, Walter Kurtz¹²⁾ 등에 의해 연구되었으나 레올로지 물성에 대한 영향에 대한 연구는 그다지 많지 않다.

본 연구에서는 잉크의 CaCO_3 함량을 조절하여 잉크중의 안료 함량이 잉크의 유동성에 미치는 영향을 파악하여 안료 함량에 따른 인쇄공정상의 거동을 예측하려고 하였다. 또한 본 연구에서는 CaCO_3 의 입자크기를 변화시켜 안료의 입자크기에 따른 잉크의 유동성과 구조회복에 미치는 영향을 규명하여 이를 실제 잉크 설계시 참고하고자 하였다.

여기서는 이러한 잉크의 유동성을 레오메터를 이용하여 여러 가지 조건에서 잉크가 가지는 유동성변화¹³⁾¹⁴⁾를 관찰하였으며, 이러한 유동성의 변화가 어떠한 의미를 가지는지를 밝히고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 탄산칼슘

2-1-1. 석회암

석회암(limestone)에는 화학적 침전으로 이루어진 것과 유기적으로 형성된 것이 있으며 생물의 생화학적 작용으로 만들어진 것이 많다. 대륙붕에서 대양저까지의 광범한 퇴적분지에 쌓인다. 석회암은 퇴적되어 있는 바다 생물과 퇴적과정에 따라 초크(chalk), 라임스톤(limestone), 마블(marble)¹⁵⁾로 나뉘어 진다.

초크(chalk)는 선사시대 원생동물, 바다동물, 구균, 유공충(작은 구멍있는 석회껍질을 가진 미세한 동물)등이 퇴적된 화석이며, 침전작용에 의해 다른 광물에 비해 상대적으로 가벼워 지표 위에 퇴적되어 있다.

라임스톤(limestone)은 조개류와 달팽이류의 퇴적으로 형성되어 있어 초크보다 더 단단하며 지각판들의 충돌에 의해 다른 광물에 비해 가벼운 석회암들이 산 정상 부근에 융기되어 있으며 일부는 산 중간에 관입되어 있다. 마지막으로 마블(marble)은 화산활동으로 녹아버린 후 솟아오른 광석들이 비중 차이에 의해 식으면서 가벼운 석회암들이 표면에 퇴적되어 있으며, 초크나 라임스톤에 비해 많은 하중을 받아서 필리(충진제)의 원료로 사용되고 있다.

2-1-2. 석회석

석회석은 탄산칼슘¹⁶⁾(화학식 : CaCO_3)으로 구성된 퇴적암으로 결정형태에 따라 방해석(calcite), 아라고나이트(aragonite), 바테라이트(vaterite)로 구분된다. 칼슘은 지구상에 산소와 규소 다음으로 많은 것으로 알려져 있으며, 대부분의 칼슘은 탄산칼슘 광상으로 출현하고 있다. 석회석은 토건 재료의 기본인 시멘트의 주원료로 매우 중요한 자원이며 철강, 농업, 화공 원료로도 널리 사용된다. 탄산칼슘은 석회석을 분쇄하여 만든 초미립 분말로서 상온에서 안정한 백색의 약알칼리성이며, 석회석의 순도, 입자의 크기, 제조방법에 따라 보통 탄산칼슘, 중질탄산칼슘, 경질탄산칼슘, 교질탄산칼슘으로 구분된다.

2-1-3. 탄산칼슘의 분류¹⁷⁾

보통 탄산칼슘 - CaCO_3 (순도 92-94%)의 석회석을 사용하여 분쇄한 입자 크기가 통상 200mesh(74 μm)인 탄산칼슘이다.

중질 탄산칼슘 - 백색도가 높은 고경도의 결정질 석회석을 분쇄한 후 입자들을 분급하여 제조하며, 통상 CaCO_3 (96-98%)의 고순도 원석을 사용하여 350mesh(43 μm)보다 미세한 분말을 말한다. 백색도와 품질의 균일성이 중요하고 같은 광산에서도 채굴장소에 따라 차이가 있으므로 원료의 관리가 중요하다.

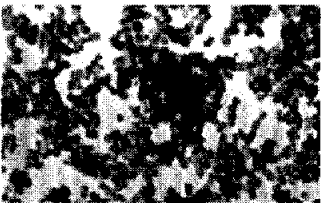
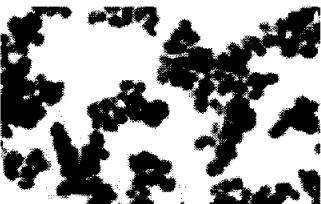
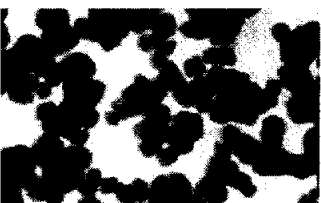
경질탄산칼슘 - 탄산화 반응을 통해 얻어지며, 입자경은 0.8-3 μ m 정도이다. 보강제로는 교질탄산칼슘보다 입자가 크므로 불리하지만, 원료비용의 절감 측면에서는 생산제품의 충전제로서 다양하게 사용되어지고 있다.

교질탄산칼슘 - 석회석을 주원료로 사용하여 제품을 생산한다. 0.03-0.08 마이크론의 미세한 탄산칼슘입자를 지방산 및 수지산의 활성화에 의하여 분산성을 높인다. 교질탄산칼슘의 제품들은 고무나 P.V.C와 같은 기본원료와 쉽게 혼합되며 충전 및 보강제로서 광범위하게 사용되고 마지막 제품의 특성을 증가시키며 비용을 절감케 한다.

Table 1. The characteristic of CaCO₃

Raw materials	Type of Precipitated Calcium Carbonate		Manufacture	Crystal form	Use
Limestone	Precipitated Calcium Carbonate	Calcite (Ultra fine particle)	Milk of lime	Hexagonal	Rubber Plastic
				Hexagonal	Paint PVC-Tile Sealant
				Hexagonal	Sealant
				Hexagonal	Sealant
				Hexagonal	Plastic
				Hexagonal	Ink
		Aragonite (Intermediate particle)	Milk of lime	Orthorhombic	Paper Rubber
				Orthorhombic	Dentifrice Gum
				Orthorhombic	Window-flame

Table 2. The physical properties of CaCO₃

Type of Precipitated Calcium Carbonate		Crystal form	Electron photomicrograph
Precipitated Calcium Carbonate	Calcite (Ultra fine particle)	Hexagonal	
			
			
	Aragonite (Intermediate particle)	Orthorhombic	

2-2. 잉크의 유동성¹⁸⁾

인쇄잉크는 인쇄기상에서 다양한 환경에 처하게 되며, 그러한 환경에 따라서 잉크에 요구되는 물성이나 유동성이 변하게 된다.

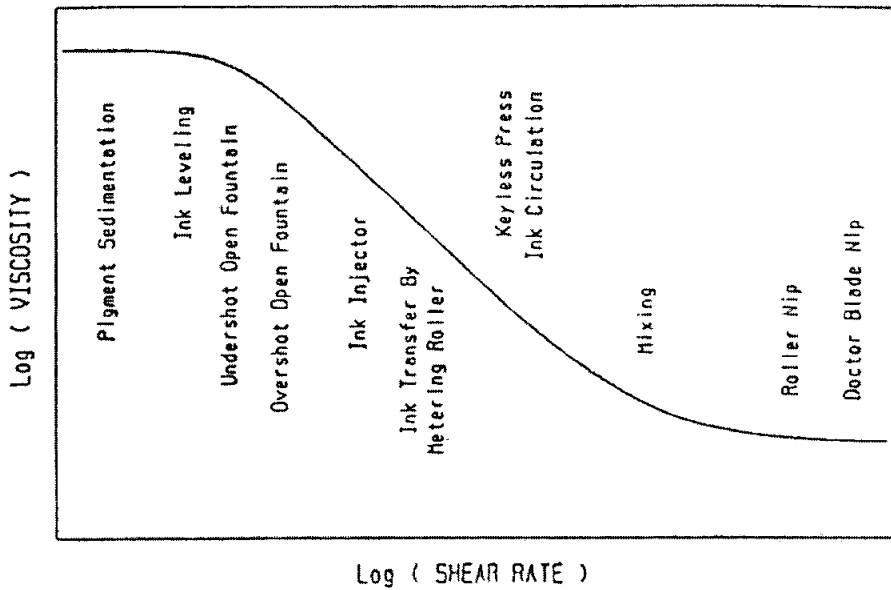


Fig. 1. Viscosity profile curve showing rheological requirements of printing inks at various stages of the process.

우선 잉크가 잉크집에 존재할 경우 잉크에는 매우 낮은 shear rate가 주어지게 된다. 이때의 잉크는 높은 점도를 가지게 된다. 이 때의 잉크 점도에 따라서 몇 가지 현상을 고려할 수 있는데 잉크집에서의 잉크점도가 너무 낮으면 잉크 상에서 안료 침전현상이 발생하여 잉크의 농도가 불균일해질 수 있으며, 반대로 잉크 점도가 너무 높으면 안료 침전 현상은 막을 수 있으나 잉크의 전이에서 문제가 발생할 수 있다.

다음으로 잉크가 잉크집에서 잉크 공급롤러로 이동하는 open fountain 과정에서 잉크집에 있을 때 보다 더 높은 shear rate가 잉크에 가해지게 되며 잉크의 점도는 상대적으로 감소하게 된다.

그 후에 metering roller에 의해 잉크가 전이될 때에는 open fountain 과정보다 더 높은 shear rate가 주어지고 점도는 더 감소한다. 그리고 잉크는 전이과정에서 roller nip과 doctor blade nip을 통과하게 되는데, 이 때는 매우 높은 shear rate가 주어지고, 점도는 매우 낮은 값을 가지며, 일시적으로 Newtonian 유체와 같은 거동을 하게 된다.

이러한 과정에서 잉크의 점도는 잉크 전이량에 영향을 미치게 된다. 그리고 잉크는 최종적으로 피인쇄체에 전이되며 피인쇄체상에서 잉크는 매우 낮은 shear rate가 가해지게 되고, 이 때 잉크의 점도는 leveling 현상에 영향을 주게 되어 인쇄물의 품질을 결정하게 된다.

2-3. Yield stress

일반적으로 점도는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$Viscosity(\eta) = \frac{shear\ stress(\sigma)}{shear\ rate(\dot{\gamma})}$$

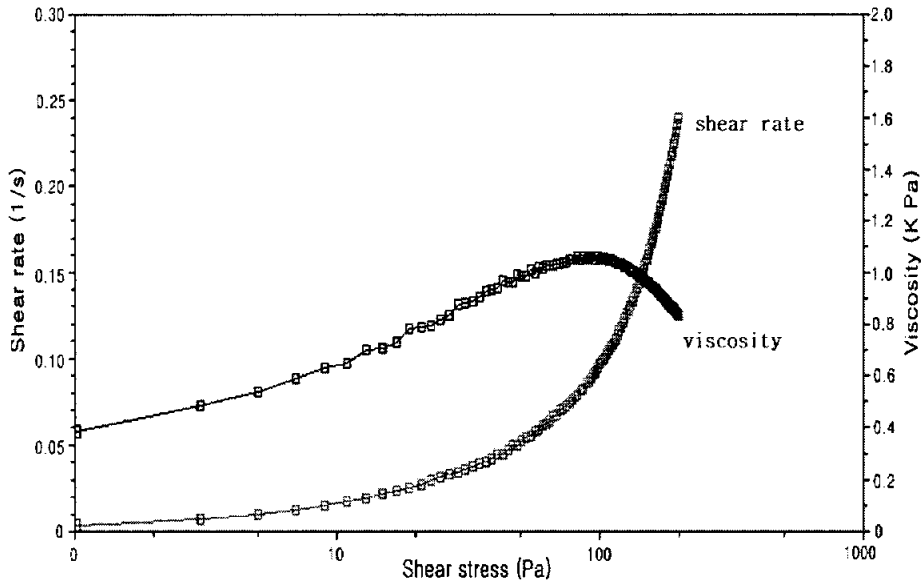


Fig. 2. The yield stress measurements of a process offset ink at 20°C

Fig.2에서 나타나는 점도의 상승은 shear stress는 증가하는데 shear rate는 증가하지 않기 때문이다. 즉, yield stress 이전까지는 shear stress가 증가하여도 shear rate가 증가하지 않기 때문에 점도가 증가하게 된다. 그러나 잉크에 가해지는 shear stress의 값이 yield stress 이상의 값이 주어지게 되면 잉크는 변형을 하기 시작하여 shear rate는 급격히 증가하기 시작한다. 이와 같이 점도가 최대값에서 떨어지기 시작한 그 지점의 shear stress의 값이 바로 본 실험에서의 yield stress가 되는 것이다.

3. 실험

3-1. 안료함량에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화

3-1-1. 시료

(1) 안료(채질안료)

Particle size가 0.06 μ m인 fatty acid coating처리한 탄산칼슘(CaCO_3)을 사용하였다.

(2) Varnish(Vehicle) 제조

시료에 사용된 varnish는 다음과 같이 제조하였다.

이 조성은 heatset type의 offset ink용 varnish 조성에 따랐다.

Table 3. The formation of varnish

(unit : %)

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

* Hydrocarbon solvent : 증류범위 260 ~ 290 $^{\circ}\text{C}$

* Rosin modified phenolic resin : 분자량 : 100,000

* Varnish cooking 조건 : 230 $^{\circ}\text{C}$ / 1Hr

(3) 잉크 제조

본 연구에 사용된 잉크는 다음의 조성에 의하여 제조되었다.

Table 4. The ink formulation of the sample inks. (unit : g)

sample number component	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4	sample 5
Varnish	60	60	60	60	60
CaCO ₃	20	25	30	35	40
Hydrocarbon solvent	10	10	10	10	10
Total	90	95	100	105	110

(4) 시료(잉크)제조 조건

본 연구에 사용된 잉크는 다음의 같은 조건으로 제조되었다.

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

Roll temperature : 30±2℃
Roll pressure : 10bar
Knife pressure : 8bar
Roll diameter : 6 Inch
Manufacturing company : Kyoung Yong machine. Korea

3-1-2. 잉크의 유동성 측정

안료 함량에 따른 잉크의 유동성을 평가하기 위하여 각각의 시료에 대하여 viscosity profile curve를 나타내었으며, 각 시료의 yield stress와 thixotropy index를 측정하였다. 그리고 안료 함량에 따른 잉크의 구조 회복성¹⁹⁾을 파악하기 위하여 step change test를 각각 실험하였다.

본 실험에서는 Bohrin C-VOR rheometer에 4°/40 cone plate를 사용하여 실험을 하였다. 실내온도는 20℃이었다.

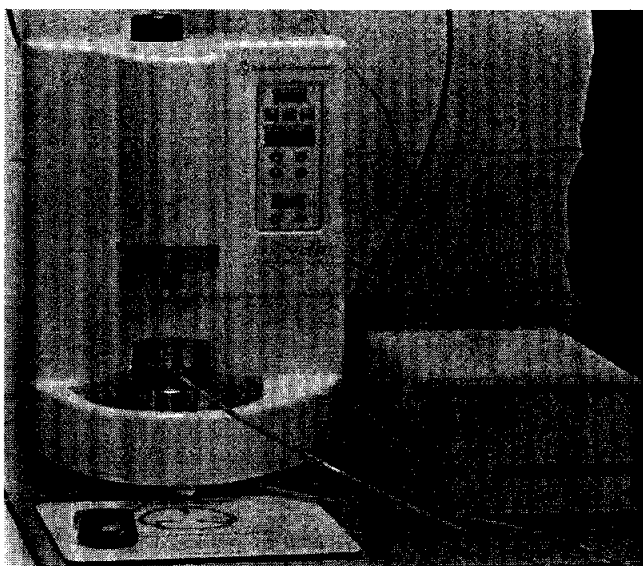


Fig. 3. The photo of Bohlin rheometer(model C-VOR.)

3-1-2-1. Viscosity profile curve

잉크의 shear rate 증가에 따른 점도변화를 나타내기 위하여 시료에 대하여 다음의 조건으로 viscosity profile curve²⁰⁾를 나타내었다.

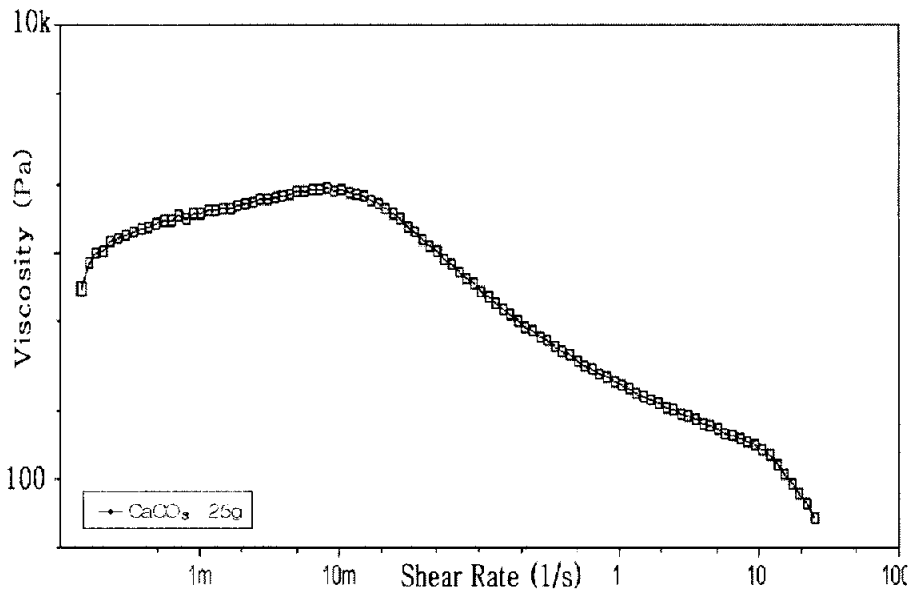


Fig. 4. The viscosity profile curve of a process offset ink at 20°C.

실험 방법으로는 잉크에 pre-shear를 주지 않은 상태에서 10분 동안 shear rate를 0 s^{-1} 에서 45 s^{-1} 까지 점차 증가시켰을 때 나타나는 점도 변화를 log-log 곡선으로 나타내었다.

3-1-2-2. Yield value

유체에 응력을 가하게 되면 유체는 변형하기 시작하며 점도는 낮아지게 된다. 그러나 yield stress를 갖는 유체는 yield stress 이상의 응력에서부터 유체가 거동하기 시작한다. 이러한 유체의 yield stress의 값은 유체의 레올로지 거동에 많은 영향을 미치게 된다.

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.

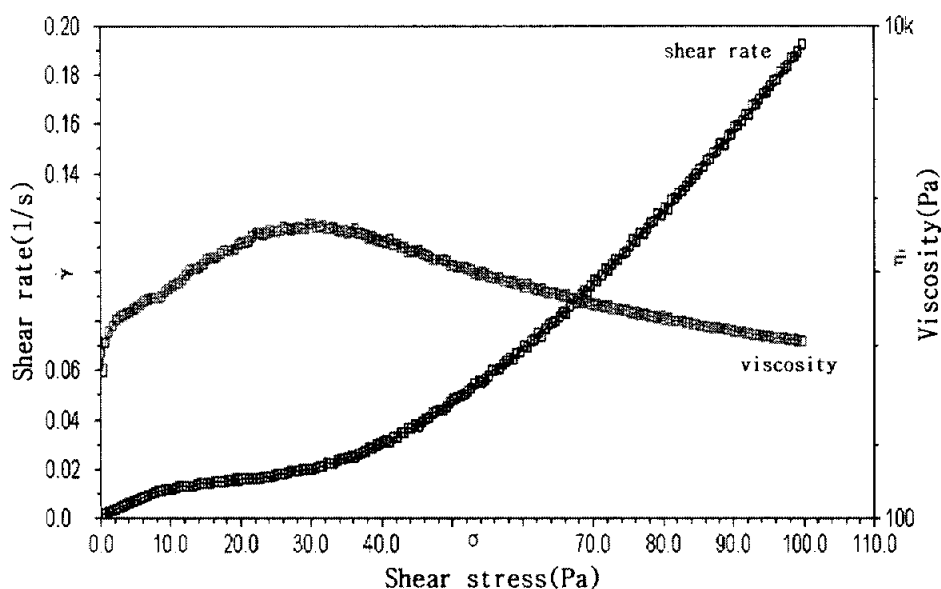


Fig. 5. The yield stress measurements of process offset ink at 20°C

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.

3-1-2-3. Thixotropy index

안료 함량의 증가에 따른 잉크의 thixotropy index²¹⁾를 측정하기 위하여 다음의 방법을 이용하였다. 시료에 pre-shear를 가하지 않은 상태에서 shear stress를 0 Pa에서 800 Pa 까지 5분 동안 증가시켰고, 800 Pa에서 0 Pa 까지 5분 동안 shear stress를 다시 감소시킨다.

이때 shear stress와 shear rate의 관계를 나타내고, 여기에서 나타난 loop curve를 이용하여 thixotropy index를 다음의 그림에서와 같이 구할 수 있다.

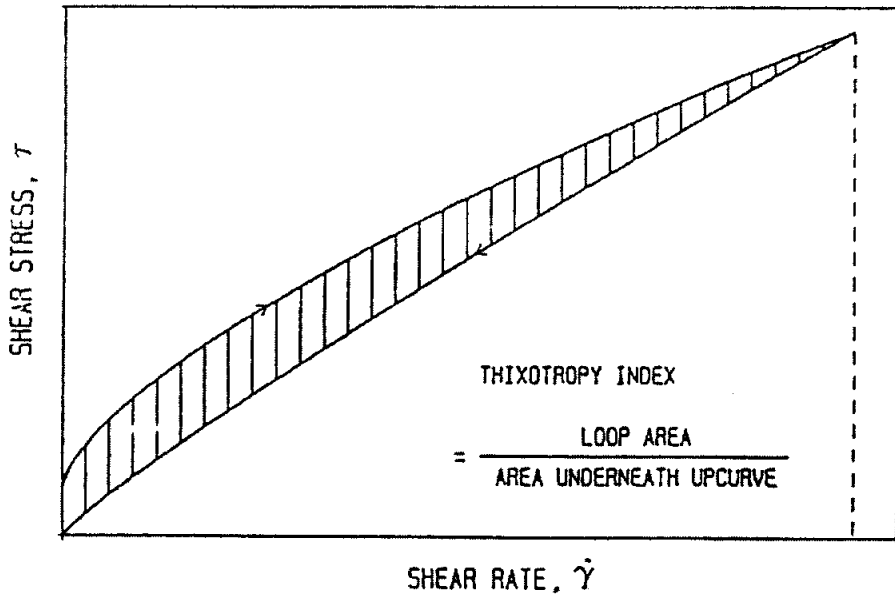


Fig.6. Schematic illustration explaining the definitions of thixotropy index.

3-1-2-4. 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 회복시킨다. 이때 잉크의 시간에 따른 shear rate의 변화를 나타내어 잉크의 구조 회복력을 파악할 수 있다.

Fig.7은 실험상에서의 shear stress의 변화를 나타내는 것으로 shear stress의 변화가 단계적으로 일어나는 것을 알 수 있다.

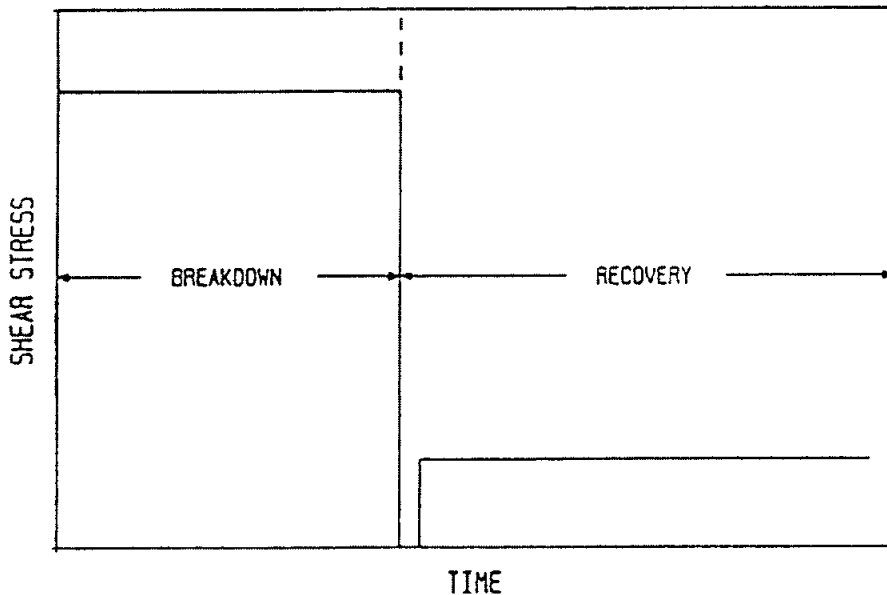


Fig.7. Schematic illustration of step change technique for studying structure recovery of inks.

3-2. 안료입자의 크기에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화

3-2-1. 시료

(1) 안료(체질안료)

아래와 같은 화학적, 물리적 성질을 가진 입자크기가 각각 0.03, 0.04, 0.06, 0.08 μm 인 탄산칼슘을 사용하였다.

Table 6. Chemical properties of Calcium Carbonates

Primary Particle Size(μm)	0.03	0.04	0.06	0.08
DOP absorption(ml/100g)	29.5	28.0	24.5	20.8
Whiteness(%)	95.0	98.0	98.5	98.8
Moisture(%)	0.4	0.4	0.4	0.4
Screen retention 325 mesh(%)	0.1	0.1	0.1	0.1
Coating agent	Rosin Acid	F/A	F/A	F/A

Table 7. Physical properties of Calcium Carbonates

Items	0.03 μm	0.04 μm	0.06 μm	0.08 μm
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

(2) Varnish(Vehicle) 제조

시료에 사용된 Varnish는 3-1-1의 조건과 동일하게 제조되었다.

(3) 잉크 제조

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

Table 8. The ink formulation

Component	Content(%)
Varnish	60
CaCO ₃	30
Hydrocarbon solvent	10
Total	100

(4) 시료(잉크)제조 조건

잉크제조는 3-1-1의 조건과 동일하게 제조되었다.

3-2-2. 잉크의 유동성 및 구조회복성 측정

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 회복성²²⁾을 파악하기 위하여 step test, oscillation 및 creep 항목 등에 대하여 각각 실험하였다. 본 실험에서는 Bohlin C-VOR rheometer에 4°/40 cone plate를 사용하여 실험을 하였다. 실내온도는 20℃이었다.

3-2-2-1. Viscosity profile curve

3-1-2-1의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

3-2-2-2. Yield value

3-1-2-2의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

3-2-2-3. Step change test

3-1-2-4의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

3-2-2-4. Oscillation tests

여기서는 잉크의 탄성 변형율과 점성 변형율을 파악하여 잉크의 회복성을 평가하기 위하여 잉크에 대하여 다음의 조건으로 oscillation tests를 실시하였다.

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

3-2-2-5. Creep tests

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

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

4. 결과 및 고찰

4-1. 안료함량에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화

4-1-1. 안료 함량에 따른 Viscosity curve

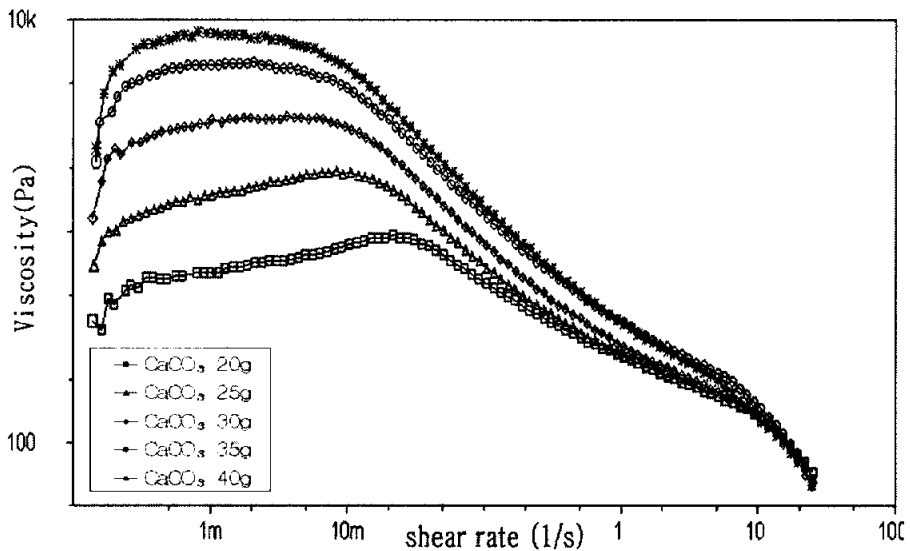


Fig. 8. The viscosity profile curve of ink depend on the pigment concentration

Fig.8은 shear rate의 증가에 따른 각 시료의 점도 변화를 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 shear rate가 증가함에 따라 점도가 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 shear rate가 증가하면 안료와 vehicle 분자 사이에 brown 운동의 무작위한 효과가 증가되기 때문이라고 사료된다. 그리고 낮은 shear rate의 영역에서는 안료 함량이 증가할수록 점도가 높아지며, 높은 shear rate 영역에서는 안료 함량에 따른 점도의 차이가 거의

나지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 안료함량이 증가함에 따라 다량의 고형분에 의하여 튼튼한 내부구조를 가지지만 높은 shear rate 영역으로 갈수록 shear thinning 현상에 의해 그 차이가 적어지는 것으로 사료된다.

4-1-2. 안료 함량에 따른 yield value 측정 결과

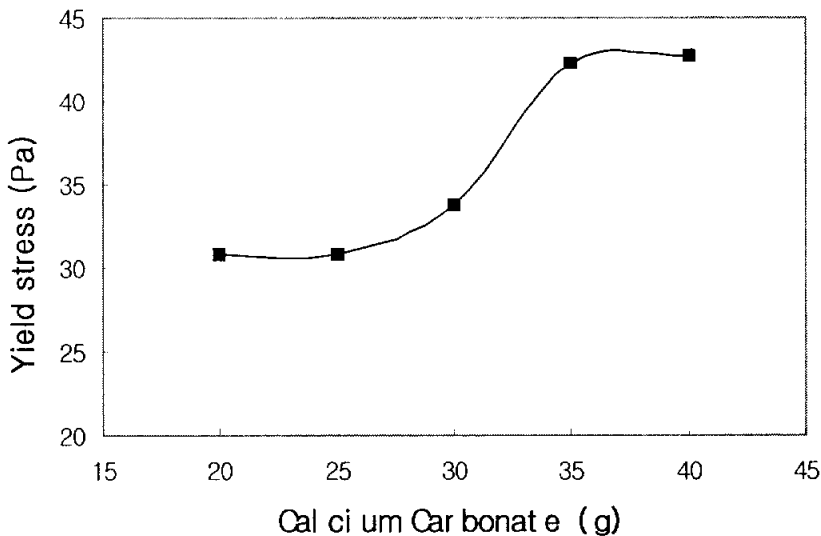


Fig. 9. The yield stress variation of inks depend on the pigment concentration

Fig.9에서는 잉크의 CaCO_3 안료 함량에 따른 yield stress의 변화를 나타내고 있다. 그 결과 CaCO_3 안료의 함량이 증가할수록 yield stress의 값이 증가하는 경향이 나타났다. 이것은 잉크내의 안료 함량이 증가함에 따라 상대적으로 잉크에 유동성을 부여하는 varnish성분이 적어짐과 동시에 잉크의 plastic viscosity가 증가하게 되고 이에 따라 최초유동을 위해서는 더 큰 shear stress가 필요하게 되는 것을 확인할 수 있다.

4-1-3. 안료 함량에 따른 thixotropy index 측정 결과

Fig.10는 CaCO_3 안료 함량에 따른 thixotropy index의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있듯이 안료함량이 증가할수록 thixotropy index값이 증가하는 경향을 볼 수 있는데, 이것은 잉크 중에 안료와 같은 고형분 물질의 함량이 증가함에 따라 잉크의 회복변형을 저지하려는 성질이 증가하기 때문이다. 즉, 최초에 응력이 가해졌을 때의 변형율과 회복시의 변형이 많은 차이를 나타내어 thixotropy loop의 면적이 증가하게 된다. 이러한 현상으로 인하여 안료함량이 증가할수록 thixotropy index는 증가하는 경향이 나타난다.

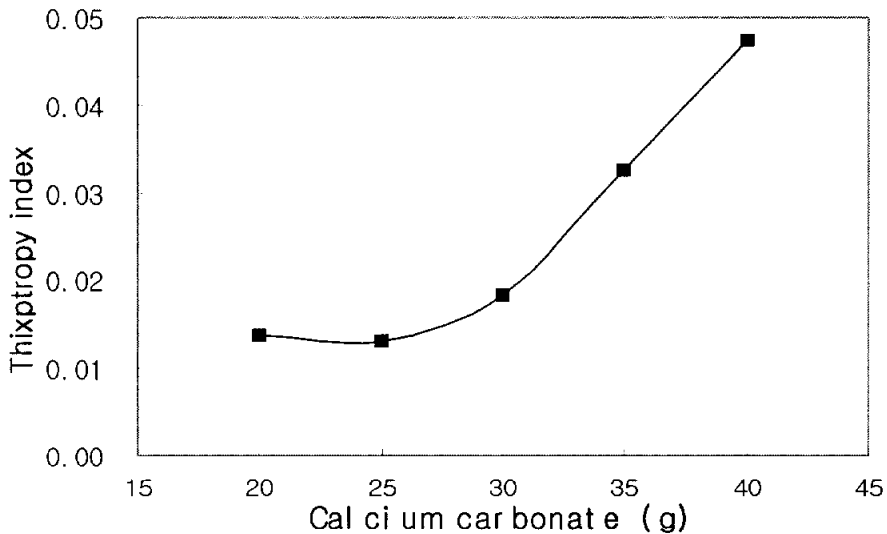


Fig. 10. The thixotropy index variation of inks depend on the pigment concentration

4-1-4. 안료 함량에 따른 Step change test 결과

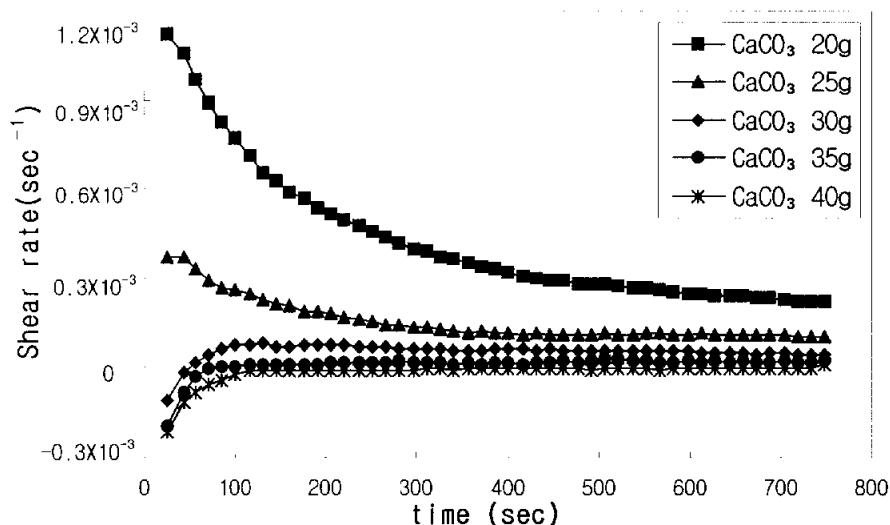


Fig.11. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 50 Pa

Fig.11은 pre-shear를 50Pa을 가한 후 750초동안 2Pa의 shear stress를 일정하게 가하였을 때 나타나는 시간에 따른 변화곡선으로 모든 시료에 대하여 일정한 시간의 경과 후에는 shear rate가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있으며 탄산칼슘의 함량이 낮은 것일수록 변형율의 감소폭은 크게 나타났다. 그리고 탄산칼슘의 함량이 30g 이상의 시료에 대해서는 보는바와 같이 상대적으로 강한 회복력으로 인하여 2Pa의 응력이 가해진 후에도 탄성회복곡선이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

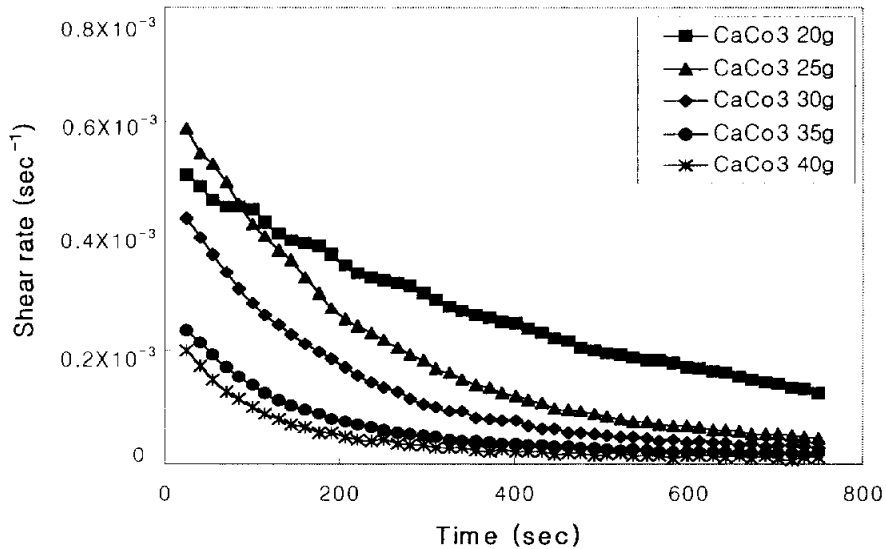


Fig. 12. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 500 Pa

Fig.12는 500Pa의 pre-shear를 가한 후에 750초 동안 2Pa의 shear stress를 가했을 때 나타나는 시간에 따른 shear rate의 변화를 나타낸 것으로 시간이 점차 경과함에 따라 탄산칼슘함량 20g을 제외한 다른 시료에 대해서는 shear rate가 일정하게 유지되는 것이 나타났으며 탄산칼슘의 함량이 높은 잉크일수록 shear rate가 일정하게 되는 시간이 더 짧게 나타나는 것을 알 수 있었다. 탄산칼슘의 함량이 20g인 잉크에 대해서는 낮은 구조회복력에 의하여 shear rate가 정지되지 않고 계속해서 변형이 일어나는 것으로 추측할 수 있었다.

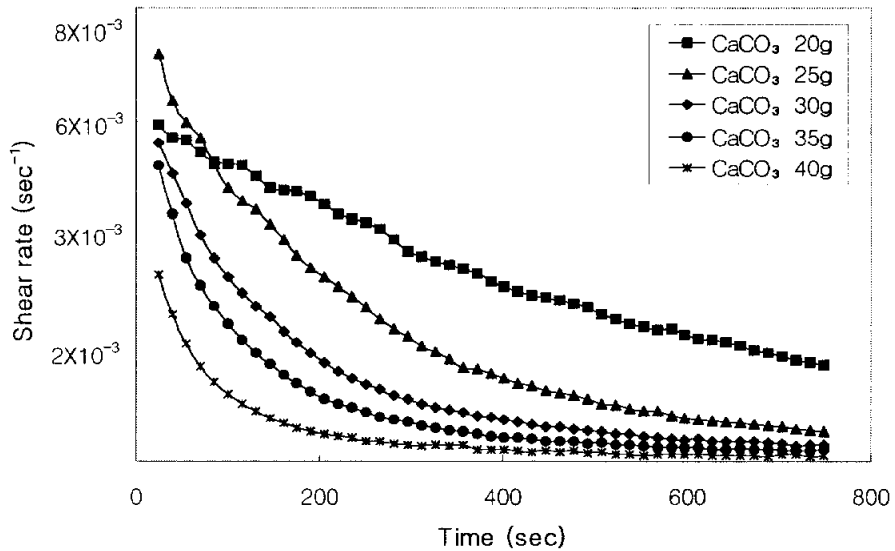


Fig. 13. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear applied 1000 Pa

Fig.13은 pre-shear를 1000Pa 가한 후에 750초 동안 2Pa의 shear stress를 일정하게 가 했을 때 나타나는 시간에 따른 shear rate의 변화를 나타낸 결과로 앞에서 실험한 것과 동일한 결과를 나타내었다.

앞에서도 설명한 바와 같이 일반적으로 잉크중의 안료 함량이 증가하게 되면 다량의 고형분에 의해 잉크의 내부구조성이 높아지고 이에 따라 잉크의 점도와 구조회복력이 증가하게 된다. 본 실험의 결과에서도 볼 수 있듯이 안료 함량이 많은 잉크의 변형율은 작게 나타났으며, 회복평형상태에 도달하는 시간이 빠르게 나타났다.

4-2. 안료 입자크기에 따른 잉크 레올로지 성질의 변화

4-2-1. 안료 입자크기에 따른 Viscosity curve

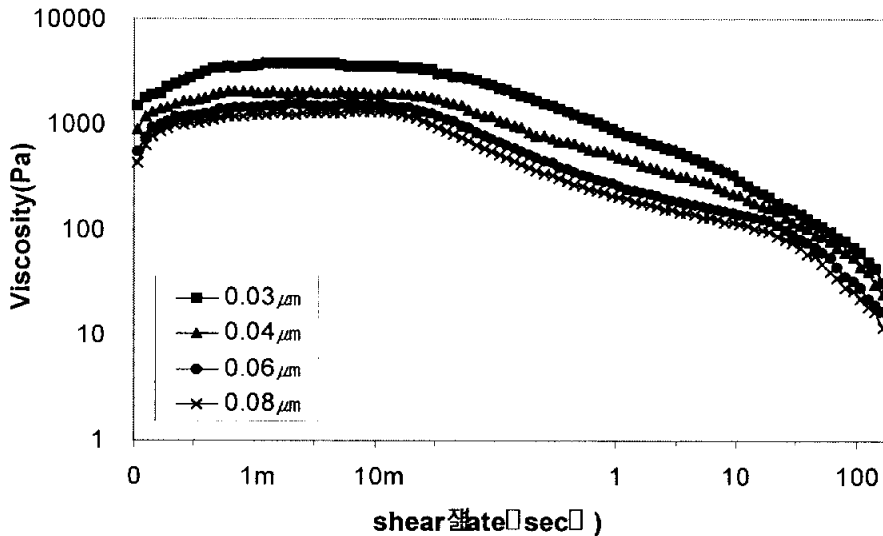


Fig 14. The viscosity profile curve of ink depend on the pigment particle size

Fig.14는 shear rate의 증가에 따른 각 시료의 점도 변화를 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 모든 시료는 shear rate가 증가함에 따라 점도는 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 안료입자의 크기에 따라 점도의 차이가 나는 것을 알 수 있는데 안료 입자가 커질수록 점도는 낮아지며 이러한 점도의 차이는 높은 shear rate영역에 가더라도 어느 정도 유지된다는 것을 알 수 있다. 이것은 안료입자가 적어질수록 상대적인 비표면적인 커져 흡유량이 증가하게 되고 이에 따라 점도 및 구조성이 커지는 것으로 사료된다.

4-2-2. 안료 입자크기에 따른 yield value 측정 결과

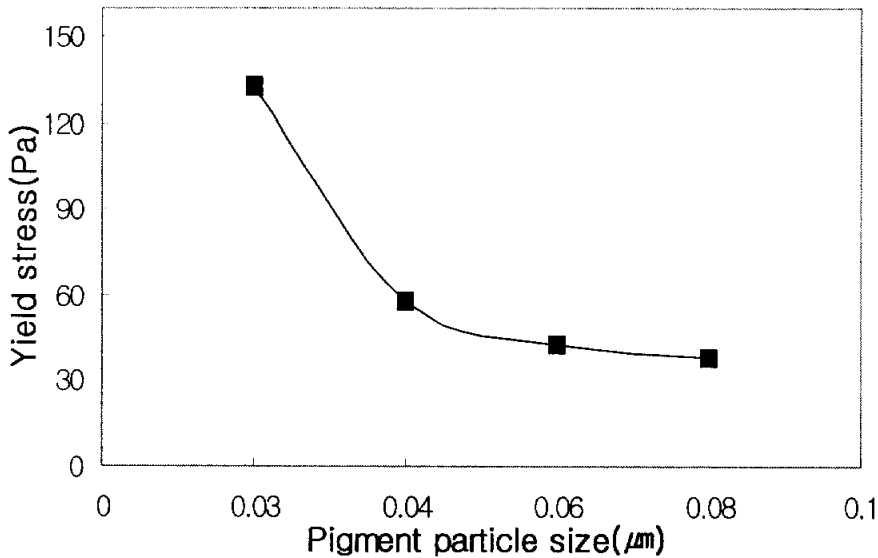


Fig. 15. The yield stress variation of ink depend on the pigment particle size

Fig.15에서는 CaCO_3 입자크기에 따른 yield stress의 변화를 나타내고 있다. 그 결과 안료 입자가 커질수록 yield stress의 값이 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 잉크내의 안료 입자가 작아짐에 따라 비히클과의 젖음성이 양호해지고 흡유량이 높아져 내부구조성이 증가한 것으로 사료된다. 그리고 rosin acid 코팅 처리된 $0.03\mu\text{m}$ 시료는 fatty acid 코팅 처리된 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.

4-2-3. 안료 입자크기에 따른 Step change test

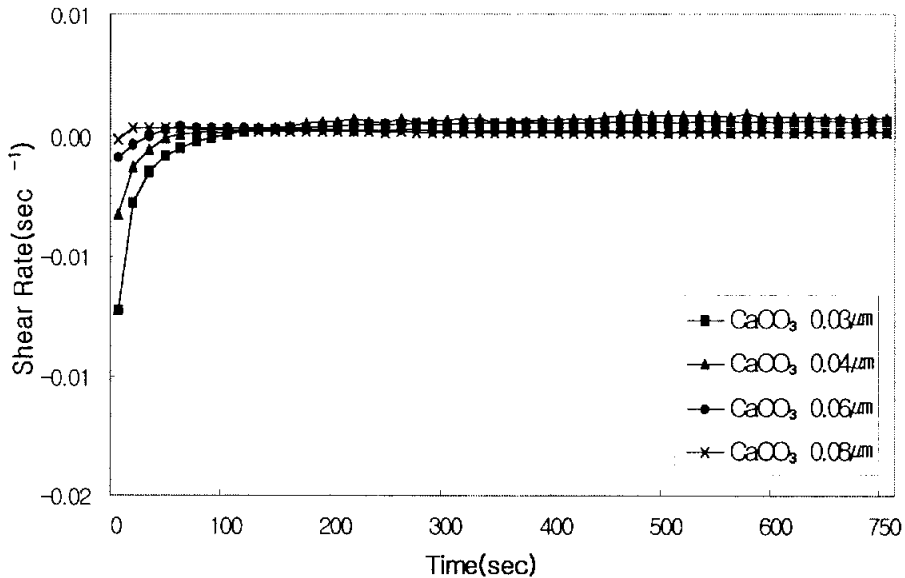


Fig.16. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear 50 Pa

Fig.16은 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 알수 있었다. 50 Pa의 pre-shear를 주었을 때 탄산칼슘의 함량이 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.

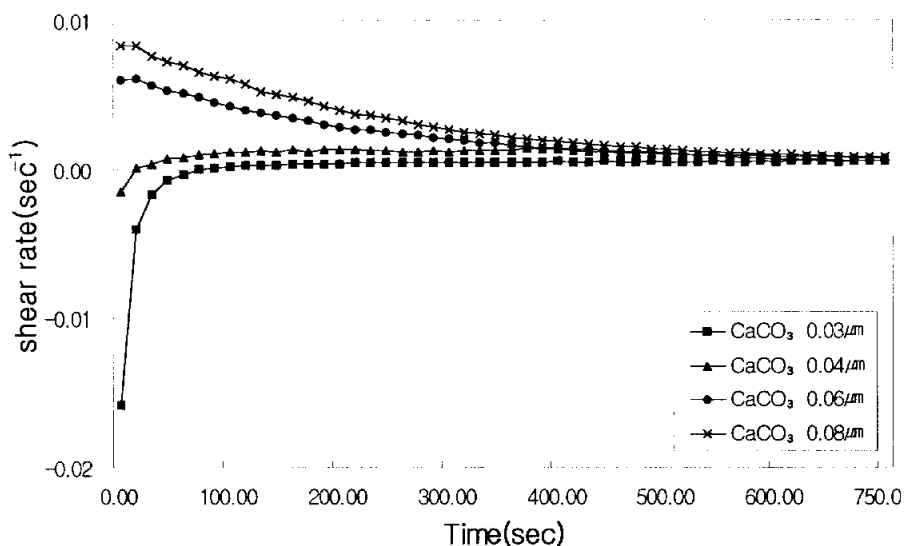


Fig.17. The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear 500 Pa

Fig.17은 500Pa의 pre-shear를 가한 후에 750초 동안 2Pa의 shear stress를 가했을 때 나타나는 시간에 따른 shear rate의 변화를 나타낸 것이다.

입자크기 0.03μm 및 0.04μm의 시료에서는 탄성회복곡선이 나타났고 입자크기 0.06μm 및 0.08μm의 시료는 구조가 파괴된 후 시간이 지남에 따라 shear rate가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

안료 입자크기가 커질수록 대체로 shear rate가 일정하게 되는 시간이 더 길게 나타나는 것을 알 수 있는데 이것은 잉크내의 안료입자가 커질수록 흡유량이 감소하고 비히클과의 젖음성이 떨어져 점도, 내부구조, 구조회복성이 낮아진 결과로 사료된다.

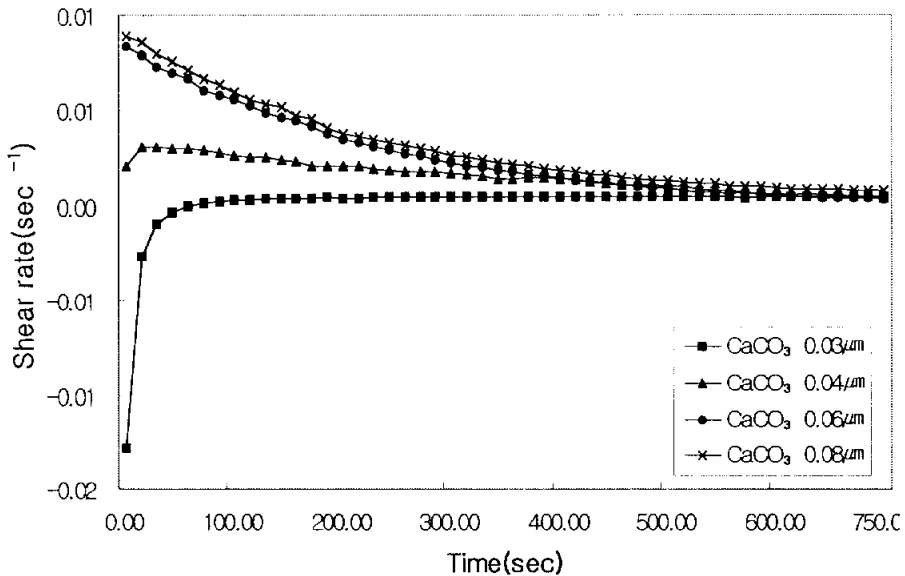


Fig.18 The structure recovery of inks depend on the time at pre-shear 1000Pa

Fig.18은 pre-shear를 1000Pa 가한 후에 750초 동안 2Pa의 shear stress를 일정하게 가 했을 때 나타나는 시간에 따른 shear rate의 변화를 나타낸 결과로 입자크기 0.03μm의 시료만 강한 탄성회복곡선이 나타났고 기타 시료는 시간이 지남에 따라 shear rate가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

안료 입자크기가 커질수록 대체로 shear rate가 일정하게 되는 시간이 더 길게 나타나는 것을 알 수 있지만 입자크기 0.06μm, 0.08μm의 시료의 경우는 거의 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다.

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

4-2-4 Oscillation tests

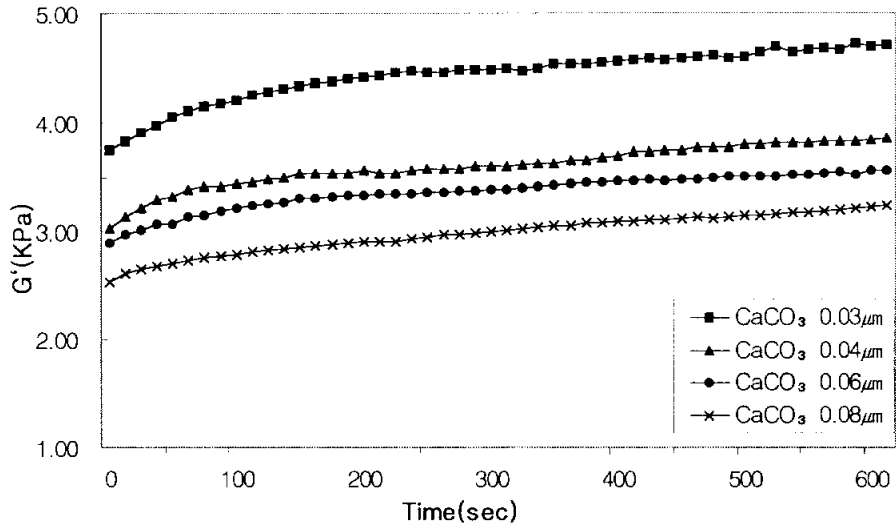


Fig.19 The G' variation of inks depend on the time

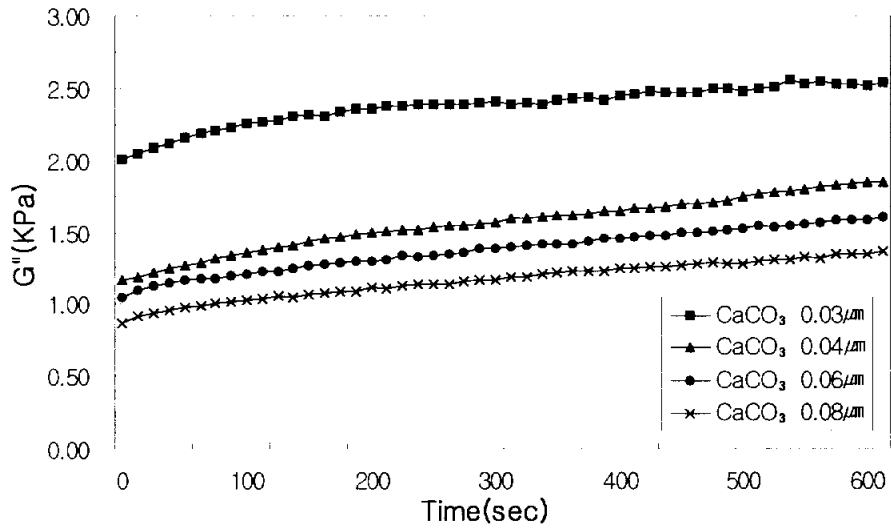


Fig.20 The G'' variation of inks depend on the time

Fig.19, 20은 시간에 대한 dynamic storage shear (elastic) modulus(G')와 dynamic loss shear (viscous) modulus (G'')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 CaCO_3 입자크기가 적을수록 G', G'' 의 값은 더 높은 값을 가지는데, 이것은 CaCO_3 의 입자크기가 적을수록 더 낮은 변형율이 나타나게 되므로 유체의 회복속도는 상대적으로 더 빠르다는 것을 알 수 있었다.

4-2-5 Creep tests

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

Fig. 21, 22, 23에서는 pre-shear 직후에 각각 0, 2, 20 Pa의 shear stress를 가했을 때 잉크의 탄성 회복력을 나타낸 것이다.

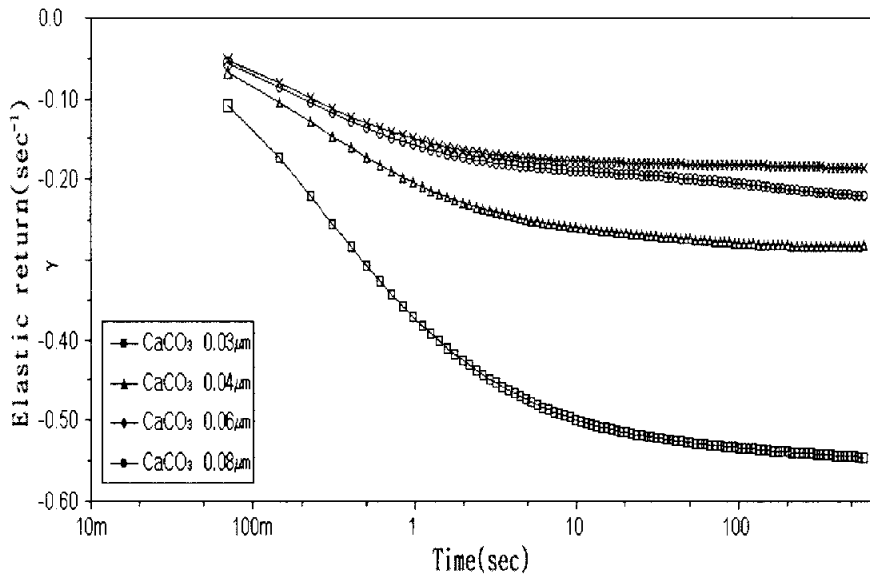


Fig.21. The elastic return rate of ink after pre-shear and applied 0 Pa at 20°C.

Fig. 21은 10s^{-1} 의 pre-shear를 가한 직후 0 Pa의 shear stress를 가해 주었을 때 나타나는 시간에 따른 변형율을 나타낸 것이다. 본 실험에서 유체는 20s^{-1} 의 pre-shear를 받는 동안 변형을 하게 된다. 그리고 pre-shear를 정지하게 되면 원상태로 복원하려는 회복력으로 인하여 탄성회복을 시작하게 된다. 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.

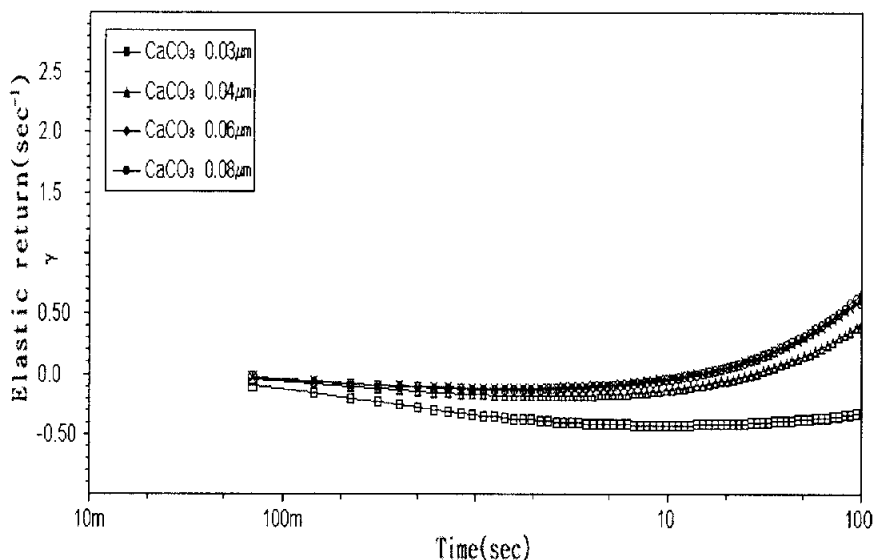


Fig. 22. The elastic return rate of ink after pre-shear and applied 2 Pa at 20°C.

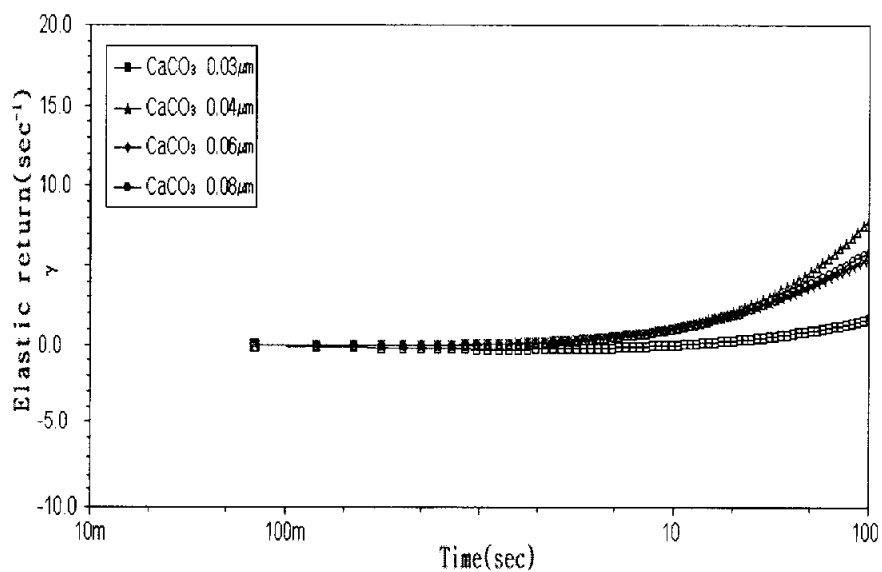


Fig. 23. The elastic return rate of ink after pre-shear and applied 20 Pa at 20°C.

Fig. 22과 Fig. 23는 역시 10s^{-1} 의 pre-shear를 주고 난 직후에 각각 2 Pa와 20 Pa의 shear stress를 주었을 때 나타나는 시간에 따른 변형율의 변화를 측정한 것이다.

여기서는 Fig. 21과는 다르게 측정 시간 중에서 극 초반에만 변형율이 0 이하의 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 최초에 탄성회복의 변형율을 나타내다가 결국 잉크에 가해진 shear stress에 의하여 다시 변형을 하기 때문에 위와 같은 결과가 나타나는 것이다.

5. 결 론

잉크에서의 안료함량과 입자크기에 따른 유동성변화와 구조회복을 측정한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 잉크중의 안료함량이 증가할수록 낮은 shear rate 영역에서의 점도는 상대적으로 높은 값을 나타내었다.
2. 안료의 입자의 크기가 작아질수록 잉크의 점도는 증가하였고 높은 shear rate 영역에서도 그 차이는 비례적으로 유지되었다.
3. 잉크의 구조회복성은 안료 함량이 높은 잉크와 안료 입자크기가 작은 잉크일수록 변형율이 적었고, 회복하는데 걸리는 시간이 짧았다.
4. 안료함량이 증가할수록 yield stress와 thixotropy index는 점차 증가하였다.
5. 안료입자가 작을수록 yield stress는 증가하였고, oscillation measurement에서의 modulus G' 과 G'' 의 값은 증가하였다.
6. 일정하게 주어지던 응력을 제거하면 모든 시료에 대하여 탄성 변형이 발생하며, 탄성변형속도는 안료 입자크기가 작을수록 빠르게 나타난다.

참고문헌

- 1 P. Aurenty, "Viscoelastic of Water/Ink Emulsions at Low and High Frequency", TAGA proceeding, pp. 638~659 (1998)
- 2 D. Satas, "Coating Technology Handbook" , Marcel Dekker, Inc. , Second Edition, pp3~39 (2001)
- 3 shem M. Chou and Lawrence J. Bain, "Rheological Characteristics Keyless Versus Conventional Litho Newsinks", TAGA Proceeding, pp.354~386 (1988)
- 4 shem M. Chou, Thomas A. Fadner, and Lawrence L. Bain, "Structural Recovery Of Printing Inks Studied By Steady Shear Rheometry", TAGA Proceeding, pp.280~312 (1990)
- 5 shem M. Chou and Lawrence J. Bain, "Rheological Characteristics Keyless Versus Conventional Litho Newsinks", TAGA Proceeding, pp. 354~386. (1988)
- 6 Shem M. Chou and Mark cher, "Rheological Studies of Emulsion Ink Stability", TAGA Proceeding, pp. 257~280, (1989)
- 7 Daphne M. Desjumaux, "Dynamic of Ink Gloss: Influence of Ink Rheology on Leveling", TAGA proceeding, pp. 618~637 (1998)
- 8 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)
- 9 R.H. Leach, R.J. Pierce , "The Printing Ink Manual" , Kluwer Academic Publishers , Fifth Edition (2001)

- 10 T. G. Vdrnardakis, "Pigment Particle Size and It's Effect on Printing Ink Performance", American Ink Maker, Feb, 24~42, (1984)
- 11 B. G. Hays, "Surface Treatment of Organic Pigment for Printing Ink Application", American Ink Maker, June, 28~50, (1984)
- 12 W. Kurtz, "Organic Pigment for Printing Ink" American Ink Maker, Dec, 21~42, (1986)
- 13 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)
- 14 D. Satas, "Coatings Technology Handbook" , Marcel Dekker, Inc. , Second Edition, pp3~39 (2001)
- 15 M. D. Garret, "pigment handbook", vol I, John Wiley and Son Inc., pp 109-128 (1976)
- 16 R.H. Leach, R.J. Pierce , "The Printing Ink Manual" , Kluwer Academic Publishers , Fifth Edition pp 158 (2001)
- 17 M. D. Garret, "pigment handbook", vol I, John Wiley and Son Inc., pp 109-128 (1976)
- 18 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)
- 19 Daphne M. Desjumaux, "Dynamic of Ink Gloss: Influence of Ink Rheology on Leveling", TAGA proceeding, pp. 618~637 (1998)

- 20 shem M. Chou and Lawrence J. Bain, "Rheological Characteristics Keyless Versus Conventional Litho Newsinks", TAGA Proceeding, pp.354~386 (1988)
- 21 shem M. Chou, Thomas A. Fadner, and Lawrence L. Bain, "Structural Recovery Of Printing Inks Studied By Steady Shear Rheometry", TAGA Proceeding, pp.280~312 (1990)
- 22 Daphne M. Desjumaux, "Dynamic of Ink Gloss: Influence of Ink Rheology on Leveling", TAGA proceeding, pp. 618~637 (1998)