

식물유의 재에스터화와 수지분자량에 의한 평판잉크의 물성

박정민^{1,*}, 김영한², 김성빈³

(주) 광명 잉크¹

동아대학교 화학공학과²

부경대학교 인쇄공학과³

(justin@kmink.co.kr*)

Properties of Offset Inks for the Reesterification of Various Vegetable Oils and the Different Molecular Weights of Resin

Jung Min Park^{1,*}, Young Han Kim² and Sung Bin Kim^{3,*}

Kwang Myung Ink MFG. Co. Ltd¹

Department of Chemical Engineering, Dong-A University.²

Department of Graphic Arts Engineering, Pukyong National University³

(justin@kmink.co.kr*)

서론

최근 환경에 관한 이슈가 사회적으로 부상함에 따라 환경 친화적 인쇄에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 원재료의 대부분이 석유화학, 유기화학제품으로 구성된 인쇄잉크의 경우 대두유 잉크, Aromatic free잉크, VOC(Volatile Organic Compound) free잉크 등 꾸준한 친환경 기술개발이 진행되고 있다.[1] 잉크의 구성성분 중 석유계 용제를 친환경성의 식물유나 식물유 에스터로 대체할 경우 VOC를 감소시키고 재생 가능한 대체 자원으로서의 장점을 가질 수 있다.[2][3] 다만, 식물유의 경우 고점도, 고용해성의 특성으로 인해 적용하는데 한계가 있고 건조지연으로 인한 뒷묻음(Set-off) 문제가 과제로 남아있다. 반면, 식물성 에스터의 경우 동점도가 석유계용제와 유사한 수준이고 수지 희석능의 조정이 가능해 기존의 친환경 인쇄 잉크의 문제점을 해결할 수 있는 장점이 있다.[4] 다만, FAME(Fatty Acid Methyl Ester)는 인쇄 잉크에 바로 적용할 경우 낮은 점도와 고희석능의 특성에 의해 잉크의 점탄성을 감소시키고 이에 따른 비산(Misting)이나 열화 등의 문제를 야기 시키게 된다.[5] 이러한 문제를 개선하기 위해 로진변성페놀수지의 특성을 변화하여 식물성 에스터를 적용시 적합한 오프셋 잉크의 처방을 찾고자 하였다. 분자량과 용해 특성이 각기 다른 5종의 수지에 대두유 메틸 에스터를 적용하여 바니스, 잉크화 한 후 이에 따른 물성변화를 연구하였다. 또한, 대두유 지방산 에스터에 에탄올, 부탄올을 적용하여 분자량과 점도를 높이고 희석능을 조정해 오프셋 잉크에 좀 더 적합한 친환경성의 Diluent solvent를 개발하고자 하였다. 대두유 지방산 에스터의 분자량과 용해성, 기타 물성을 측정하고 잉크의 물성 및 인쇄적성에 대해 연구하였다.

실험

1. 시료

로진변성페놀수지는 분자량과 용해성이 각각 다른 5종의 합성된 수지를 사용하였고, 대두유 지방산과 메탄올, 에탄올, 부탄올을 이용하여 합성한 FAME(Fatty Acid Methyl Ester), FAEE(Fatty Acid Ethyl Ester), FABE(Fatty Acid Butyl Ester)를 사용하였다.

2. 분석방법

로진변성페놀수지와 대두유 지방산 에스터의 분자량을 확인하기 위해 HPLC(Agilent Technologies Co, Model 1200series, USA)를 사용하여 분자량 분포도를 측정하였고 Cloud point tester(Novocontrol GmbH, Model Chemotronic II, Germany)를 이용하여 수지의 용해성

과 관련된 Cloud point를 측정하였다. 각 시료를 잉크화하여 유화적성을 파악하기 위해 Emulsification Tester(Novocontrol GmbH, Model Lithotronic II, Germany)를 사용하여 측정하였고 레올로지 특성은 Rheometer(Thermo Fisher Scientific Inc, Model Haake Mars II, Germany)에 의해 측정되었다.

결과 및 고찰

1. 대두유의 메틸에스터와 수지분자량에 따른 잉크의 물성변화

실험에서 사용된 로진변성페놀수지의 물성을 Table. 1에 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.

로진변성페놀수지의 산가(A.V)와 색수(Color)는 분자량과는 별개의 값을 나타냈으며 연화점(Softening point)의 경우 수지의 분자량에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 1. The Properties of Resins

Resin		Properties	\overline{M}_n	A.V	C.P(°C)	Tolerance	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

* PM Number - Phenolic resin molecular weight

각 시료를 잉크화하여 유화적성을 분석한 결과를 Fig.1에서 나타난 것처럼 수지의 유화적성은 분자량보다는 용해성에 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다. 저용해성의 PM 46, PM 88은 다소 유화율이 높은 반면 고용해성의 수지의 경우 적절한 함수특성을 가지는데 이는 고용해성으로 갈수록 유화에 관련된 수지 분자의 표면활성이 감소하고 잉크내의 친유성 성질을 증가시킨 결과로 생각된다.

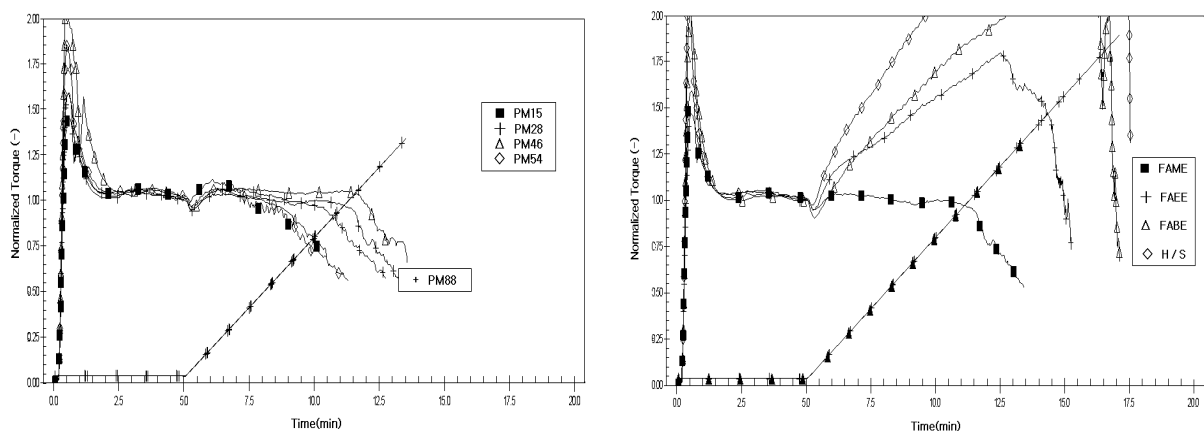


Fig. 1. Torque curves of inks according to resin molecular weight and diluent solvents.

Fig. 2의 경우 각 잉크의 Shear stress에 따른 Elastic modulus(G')와 Viscous modulus(G'')의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 G' 와 G'' 의 경우 대체로 분자량에 비례하는 결과를 나타내는데 다만, 낮은 Shear stress에서 가장 저분자량인 PM15의 Modulus가 상당히 증가하는 경향이 나타났다. 이는 수지의 분자량이 낮을수록 분체인 안료와의 구

조제배치에 따라서 낮은 Shear stress에서는 Dilatant 현상이 일어나는 것으로 생각된다.

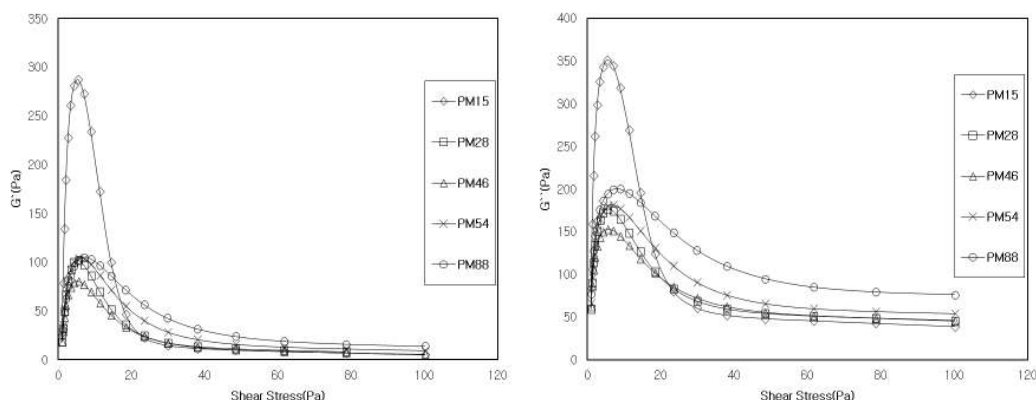


Fig. 2. Storage and loss modulus Curves of Inks according to Shear Stress

2. 대두유 지방산 에스터에 따른 잉크의 물성변화

실험에 사용된 식물성 에스터 및 석유계 용제의 동점도와 비중, Cloud point를 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 동점도의 경우 FAME와 FAEE는 상대적으로 낮은 편이었고 FABE의 경우 석유계 용제와 유사한 수준으로 높은 동점도 값을 나타내었다. 이는 식물성 에스터에서 알코올 부분의 분자구조가 커질수록 전체적인 분자량이 증가하였고 이에 동점도가 증가하는 것으로 생각된다.

비중의 경우 FAME와 FAEE가 FABE에 비해 다소 높는데 이는 Methyl-, Ethyl-기가 Butyl-에 비해 차지하는 공간비중이 상대적으로 적어 비중이 높은 것으로 생각된다.

Cloud point의 경우 석유계 용제에 비해 식물성 에스터가 전반적으로 상당히 낮는데 이는 수지용해성이 상당히 양호하다는 것을 의미한다. 다만 에스터에 따른 수지용해성은 크게 차이가 나지 않는다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Properties of Vegetable Fatty Acid Esters

	FAME	FAEE	FABE	H.S
동점도(KV 40°C cSt)	4.679	4.840	8.300	8.537
비중(15/4°C, g/cm ³)	0.8824	0.8870	0.8660	0.8796
Cloud point(°C)	1	-3	-5	32

* FAME : Fatty Acid Methyl Ester, FAEE : Fatty Acid Ethyl Ester,
FABE : Fatty Acid Butyl Ester, H.S : Hydrocarbon Slovent

각 시료를 잉크화하여 유화적성을 분석한 결과를 Fig.1에 나타내었다. 시료에 따른 결과를 분석해 보면 잉크의 유화적성은 수지에 대한 Diluent solvent의 희석능에 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다. 이는 고용해성, 고희석능으로 갈수록 유화에 관련된 수지 분자의 표면활성 및 점도가 감소하고 잉크내의 친수성 성질이 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 3의 경우 각 잉크의 Shear stress에 따른 G'와 G''의 변화를 나타내었다. FAME와 FAEE의 경우 낮은 Shear stress에서의 G', G''가 상당히 증가하는데 이는 낮은 점도의 잉크내부에서는 안료간의 정전기적 인력이 강하게 작용하여 일시적으로 외력에 대한 저항성이 증가하는 것으로 생각된다. 반면, 석유계 용제의 경우 낮은 Shear stress영역에서 높은 Shear stress영역까지 지속적으로 일정 수준의 G', G''를 유지한다는 것을 알 수 있다. 이는 전 Shear stress영역에서 외력에 의한 구조 파괴의 저항성을 의미하며 석유계 용제의

낮은 수지용해성에 기인하는 것으로 생각된다.

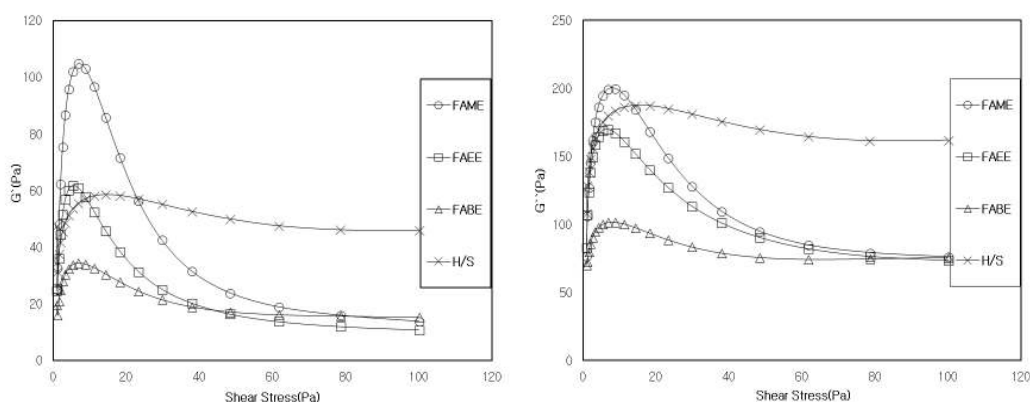


Fig. 3. Storage and loss modulus Curves of Inks according to Shear Stress

결론

본 연구에서는 식물유(Vegetable oil)의 재에스터화(Reesterification)와 수지분자량에 따른 평판잉크의 물성변화에 대해 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FAME에서 FAEE, FABE로 갈수록 분자량 및 동점도는 증가하였으나 수지용해성과 관련된 Cloud Point는 크게 차이가 나지 않았다. 다만, Alcohol부분의 분자구조가 커질수록 수지에 대한 희석능이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.
2. 석유계용제에 비해 식물성 에스터를 사용한 잉크가 Water pick-up이 비교적 안정된 수준을 유지하였는데, 식물성 에스터간에서는 고용해성, 고희석능으로 갈수록 Water pick-up이 안정하였고, 수지의 경우 상용성이 높을수록 안정된 수준을 유지한다는 것을 확인할 수 있었다.
3. 잉크의 Shear stress에 따른 G' 와 G'' 는 수지의 분자량이 높고 상용성이 낮을수록 증가하였으며 Diluent solvent의 용해성, 희석능이 낮을수록 증가하였다.

REFERENCES

1. SICPA, "Green Inks for all Color", *Offset Printing International Symposium in Zagreb/Croatia*, 1-3 (2003).
2. A. S. McCourt, "VOC emission reduction for the printing industry", *Printing Industries Association of Australia* (1999).
3. T. C. Vogel, "Tools to Guide Low VOC Ink Vehicle Selection", *TAGA Proceeding*, 299-313 (1993).
4. T. J. Pennaz, "The Development of a VOC-Free Lithographic Printing System", *TAGA Proceeding*, 324-338 (1994).
5. A. S. Roy and M. Bhattachjee, "Development of Mineral oil Free offset Printing Ink Using Vegetable oil Esters", *Journal of Oleo Science*, 623-628 (2007).