

불길조임에 의한 수지연필심의 파괴에 대한 연구

리귀철, 강성진, 김은철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

현재 수지연필심에서 구부림세기, 필적의 흑도, 마모도, 활도와 함께 불길조임에 의한 비파괴성이 하나의 중요한 질적지표로 되고있다.

우리는 수지연필심의 염화비닐수지가공에서 안정제로 리용되는 스테아린산연(St-Pb)과 스테아린산마그네시움(St-Mg)이 불길조임에 의한 심의 파괴성에 미치는 영향을 연구하였다.

실험결과 및 해석

흑연($10\mu\text{m}$) 4.14kg, 염화비닐—초산비닐공중합수지(초산비닐함량 15%, 중합도 1 000) 2.3kg, 디부틸프탈라트 0.4kg, 톨루올 1kg과 안정제(스테아린산연 또는 스테아린산마그네시움) 6g을 혼합하여 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 에서 45회 로라가공한 다음 100°C , $8\sim 10\text{MPa}$ 의 조건에서 압출심을 성형하였다. 이것을 $1\,000^{\circ}\text{C}$, 밀폐조건에서 소성하여 연필심을 제조하였다.[1]

연필심을 150°C 에서 1h동안 열처리한 후, 24h이상 방치한 후, 포화수증기속에서 40min동안 처리한 후 등 여러가지 조건에서 불길조임시험하였으며 이때 심의 파괴률은 10개의 심가운데서 파괴된 심의 백분률로 평가하였다.

St-Pb와 St-Mg를 첨가하여 제조한 심들을 여러가지 조건에서 불길조임하였을 때 심의 파괴률은 표 1과 같다. 이때 안정제를 첨가하지 않은 심도 함께 처리하였다.

표 1. 여러가지 처리조건에서 불길조임하였을 때 심들의 파괴률(%)

심처리조건	St-Pb첨가심	St-Mg첨가심	무첨가심
150°C 에서 1h동안 열처리한 후	0	0	0
24h이상 방치한 후	100	0	70
포화수증기로 40min동안 처리한 후	100	100	100

표 1에서 보는바와 같이 150°C 에서 1h동안 열처리한 후에는 모든 심들이 파괴되지 않았지만 24h이상 방치하거나 포화수증기로 처리하면 파괴되었다. 이것은 불길에서 심이 파괴되는 원인이 심의 수분흡착특성과 관련된다는것을 보여준다.

150°C 에서 1h동안 열처리한 심들을 포화수증기로 처리할 때 시간에 따르는 수분흡착

량변화는 그림 1과 같다. 이때 수분흡착량은 수분측정장치(《SFY-60》)로 측정하였으며 측정조건은 가열온도 150℃, 유지시간 240s이다.

그림 1에서 보는바와 같이 시간이 길어짐에 따라 수분흡착량은 점차 증가하다가 일정한 시간이 지나면 포화상태에 이른다. St-Mg첨가심은 St-Pb첨가심과 무첨가심에 비하여 수분을 많이 흡착하며 포화흡착에 도달하는 시간도 짧다.

이 심들에 대하여 포화흡착량과 포화흡착에 도달하는 시간, 구부림세기를 측정 한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 심들의 수분흡착특성과 구부림세기

심종류	포화흡착 시간/min	포화흡착량 /%	구부림세기 /MPa
St-Pb첨가심	100	12.8	252.75
St-Mg첨가심	60	14.0	265.48
무첨가심	80	12.8	214.62

기공크기가 작다고 볼수 있다. 그러나 St-Mg첨가심은 기공량이 적고 기공크기가 작지만 기공량이 많고 기공크기가 큰 심들에 비하여 수분을 많이 흡착하며 포화흡착에 빨리 도달한다.

이것은 심의 수분흡착특성이 심의 기공크기나 기공량보다도 기공구조 즉 심표면의 기공관통성과 관련된다는것을 보여준다.

심들의 주사전자현미경(SEM)사진은 그림 2와 같다.

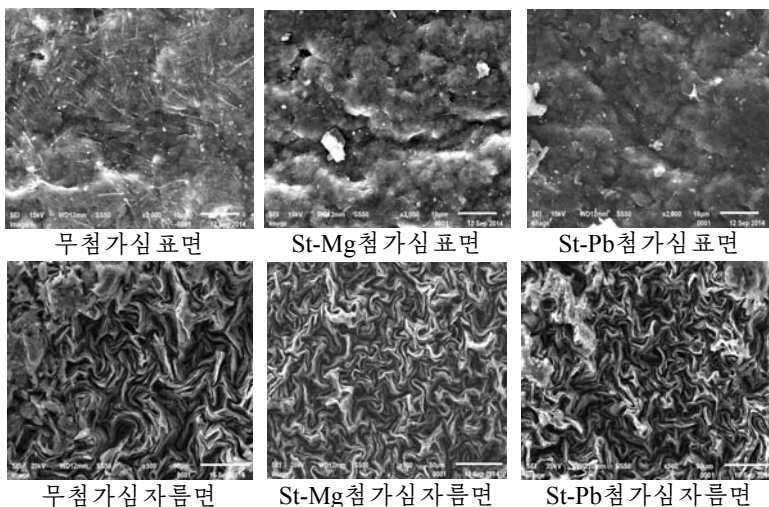


그림 2. 심의 SEM사진

그림 2에서 보는바와 같이 St-Mg첨가심은 표면에 많은 기공들을 가지고있으며 내부에는 흑연들이 조밀하게 배열되어 비교적 작은 크기의 기공들을 가지고있다. 그러나

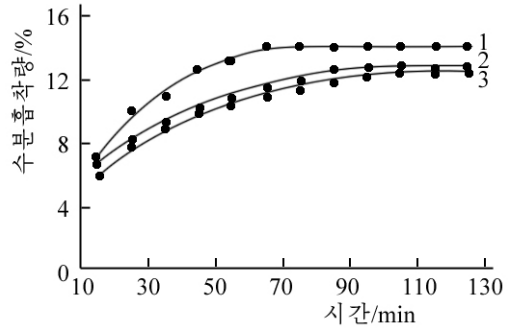


그림 1. 포화수증기속에서 시간에 따르는 심들의 수분흡착량변화

1-St-Mg첨가심, 2-무첨가심, 3-St-Pb첨가심

표 2에서 보는바와 같이 St-Mg첨가심은 St-Pb첨가심과 무첨가심에 비하여 구부림세기가 크다.

일반적으로 심의 기공량이 적고 기공크기가 작을수록 구부림세기가 높다.[5] 따라서 St-Mg첨가심은 St-Pb첨가심과 무첨가심에 비하여 기공량이 적고

St-Pb첨가심과 무첨가심은 표면이 대부분 흑연과 수지상으로 덮여있고 기공은 거의 없다. 반면에 심내부의 흑연립자들의 배열은 St-Mg첨가심보다 치밀하지 못하며 흑연립자들사이의 기공크기도 크다.

불길조임에 의한 심의 파괴가 수분흡착과 관련된다고 볼 때 상대적으로 수분흡착성이 약한 St-Pb첨가심과 무첨가심들에서 오히려 파괴가 쉽게 일어나는것은(표 1) 이 심들에 존재하는 기공들의 표면관통성이 St-Mg첨가심에 비하여 발달하지 못하였기때문이다. 다시말하여 St-Pb첨가심과 무첨가심들에서는 불길조임과정에 기공속에 흡착된 수분이 쉽게 빠지지 못하고 수분의 기화에 의한 파괴압력이 조성된다. 그러나 St-Mg첨가심에서는 기공들의 표면관통성이 상대적으로 발달하였기때문에 수분을 많이 흡착하여도 불길조임과정에 수분이 쉽게 빠지게 되며 파괴압력이 조성되지 않는다.

심들의 열무게분석곡선은 그림 3과 같다. 이때 심은 수지에 St-Mg와 St-Pb를 각각 1 : 1의 질량비로 섞어 만든것이며 열무게분석기(《Shimadzu DTA-50》, 《Shimadzu TG-50》)로 승온속도 20°C/min, 공기분위기에서 분석하였다.

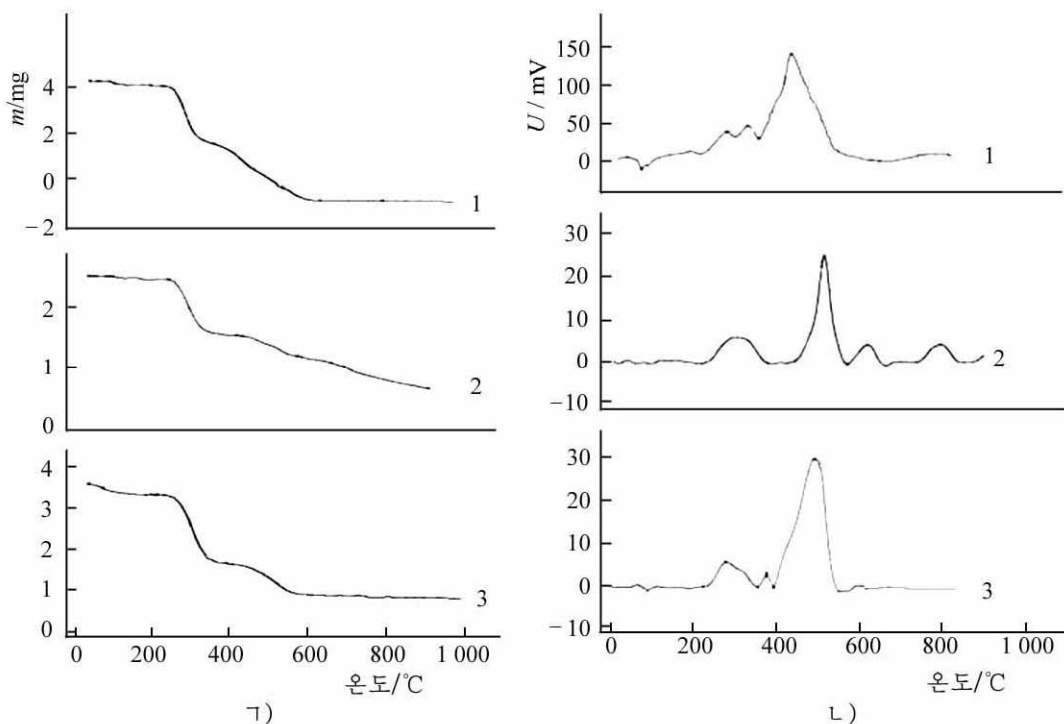


그림 3. 심들의 열무게분석(T) 및 시차열무게분석(L)곡선

1-St-Mg첨가심, 2-St-Pb첨가심, 3-무첨가심

그림 3에서 보는바와 같이 공기분위기에서 열처리할 때 순수한 수지는 200~350°C에서의 탈염화수소화단계와 400°C이상에서의 연소단계를 거쳐 열분해되며 600°C근방에서 모두 제거된다.

그러나 수지에 St-Mg를 첨가하면 탈염화수소화단계와 함께 여러 단계의 연소과정을 거치게 되며 수지는 역시 600°C근방에서 모두 제거된다. 또한 그것의 DTA곡선에서는

650°C근방에서 무게변화가 없는 넓은 흡열봉우리가 나타나는데 이것은 Mg잔사의 용융에 해당한것으로 볼수 있다.

St-Pb를 첨가한 수지에서는 200~950°C의 넓은 온도구간에서 무게변화가 나타나는데 이것은 수지가 모두 연소제거된 후에도 Pb잔사의 증발이 동반된다는것을 보여준다.

DTA곡선에서 세가지 시료들의 연소발열봉우리온도를 비교하면 순수한 수지와 St-Pb를 첨가한 심에서는 500°C정도이지만 St-Mg를 첨가한 심에서는 436°C로 낮아졌다. 이것은 수지의 탄화과정에 탄화물에 상대적으로 많은 기공들이 생겨 공기속의 산소가 쉽게 침투하고 연소를 촉진시키기때문이라고 볼수 있다.

실험결과들은 수지연필심의 탄화과정에 생기는 심표면의 기공이 주로 500°C이하에서 생긴다는것을 보여준다.

불활성분위기에서 염화비닐계수지를 탄화시킬 때 탈염화수소화된 폴리엔은 400~450°C에서 용융액으로 되고 500°C이상에서 탄화된다.[2-4] 따라서 St-Mg를 첨가한 심표면에 많은 기공이 생기는 원인이 바로 수지탄화물용융액의 류동성이 나빠져 그것들의 융합과 밀착이 잘 이루어지지 않기때문이라고 볼수 있다.

St-Mg를 첨가한 심(1 000°C에서 소성한것)표면에서 Mg성분의 분포상태를 측정한 결과는 그림 4와 같다.

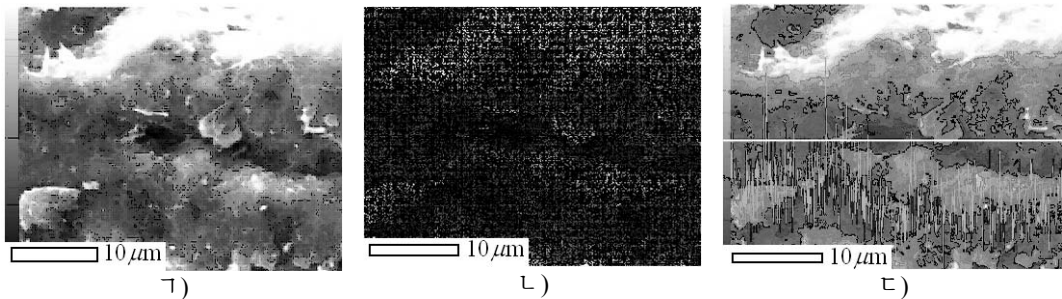


그림 4. St-Mg를 첨가한 심표면에서의 Mg성분의 분포상태
 ㄱ) 심표면, ㄴ) 심표면에서의 Mg성분분포, ㄷ) 심표면에서 Mg성분의 선분석

그림 4의 ㄴ)에서 심표면위의 작은 점들은 Mg성분들에 해당한것이다. 그림 4의 ㄷ)의 예리한 선들은 그림에 표시한 선상에서의 Mg성분의 량적관계를 반영한다.

측정결과로부터 1 000°C에서 소성하여 만든 심에도 Mg성분들이 여전히 존재한다는것을 알수 있다. 그러나 St-Pb를 첨가한 심에서는 Pb성분들이 나타나지 않았다.

St-Mg를 첨가한 심(1 000°C에서 소성한것)을 X선회절분석(《Rigaku-Smart Lab》)한 결과(그림 5) 2θ 36, 43, 62.5°에서 MgO에 해당한 회절봉우리들이 나타났다.

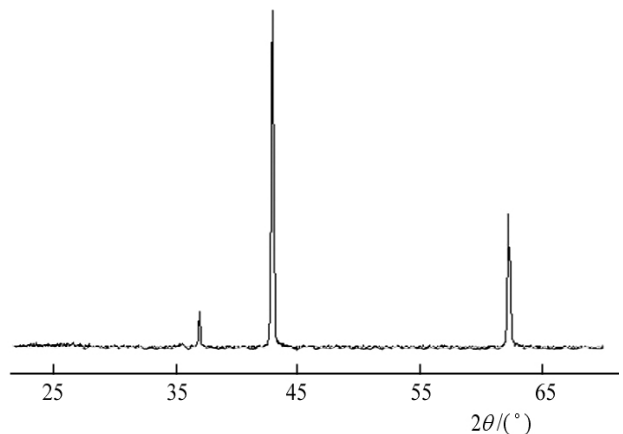


그림 5. Mg잔사물의 X선회절도형

실험결과로부터 수지연필심을 제조할 때 첨가되는 St-Mg는 소성과정에 염화비닐계수지의 열분해에 의하여 생기는 HCl과 반응하여 $MgCl_2$ 로 되는것과 함께 계속 존재하는 산소와 반응하여 MgO 로 전환된다는것을 알수 있다.

맺 는 말

불길조임에 의한 수지연필심의 파괴특성을 스테아린산연과 스테아린산마그네시움을 첨가하여 비교한 결과 불길조임에 의한 수지연필심의 파괴는 심속에 흡착된 수분의 급격한 증발로 인한 파괴압력이 조성되는것과 관련된다.

수지연필심원료에 스테아린산마그네시움을 첨가하면 심의 파괴를 막을수 있지만 심속에 마그네시움잔사를 남긴다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 60, 3, 80, 주체103(2014).
- [2] 김진환; 탄소재료공학, 고등교육도서출판사, 275, 1977.
- [3] D. Dollimore et al.; Carbon, 5, 65, 1967.
- [4] M. Inagaki et al.; Carbon, 37, 329, 1999.
- [5] 清水修; 公開特許公報 平10(1998)—88057, 1998.

주체104(2015)년 3월 5일 원고접수

On the Disruption of Mechanical Pencil Lead by Flame

Ri Kwi Chol, Kang Song Jin and Kim Un Chol

We studied the disruption of mechanical pencil lead by flame.

The disruption of mechanical pencil lead by flame is related with occurrence of excessive pressure by the evaporation of adsorption water in the pencil lead.

Addition of magnesium stearate into raw material can inhibit the disruption of pencil lead.

Key words: mechanical pencil lead, flame, magnesium stearate