

디부틸프탈라트-톨루올혼합가소제를 리용하는 수지연필심원료의 롤가공회수에 대한 연구

리귀철, 강성진

수지연필심원료는 현재 롤가공과정에서 디부틸프탈라트와 톨루올의 혼합가소화효과를 리용하여 혼련가공되고있다.

디부틸프탈라트-톨루올혼합가소제는 원료의 롤가공과정에 가공물에 침투되어 가소화와 혼합, 막형성을 가져오는것과 함께 증발을 동반한다. 이러한 물리적인 변화는 가공물의 물성을 변화시키며 수지연필심의 제조와 특성에 큰 영향을 미친다.

일반적으로 톨온도와 가공회수와 같은 원료의 롤가공조건은 수지연필심의 제조에서 중요기술지표들중의 하나로 되고있으므로 수지연필심의 제조와 관련한 선행연구들[1-5]이 많이 진행되었지만 롤가공과 관련한 구체적인 연구결과들은 없다.

우리는 디부틸프탈라트-톨루올혼합가소제를 리용하는 수지연필심원료의 합리적인 롤가공회수를 결정하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

린상흑연을 기류식분쇄기로 평균립경 6~8 μ m까지 분쇄하였다. 흑연의 순도는 98%, 습도는 0.5%이다.

흑연과 염화비닐-초산비닐공중합수지, 디부틸프탈라트, 톨루올, 스테아린산마그네슘, 스테아린산아연, 산화아연을 표 1의 조성비율로 혼합하고 70~90℃로 가열된 롤기에서 혼련가공하였다.

표 1. 수지연필심제조원료의 조성(kg)

흑연	염화비닐-초산 비닐공중합수지	디부틸프 탈라트	톨루올	스테아린산 마그네슘	스테아린산 아연	산화아연
4.4	2.16	0.47	0.96	0.009	0.004	0.004

얻어지는 가공막의 밀도, 구부림세기, 탄성률을 가공회수의 변화에 따라 평가하였다. 가공막의 밀도는 물속에서 아르키메데스의 원리를 리용하여 측정하였다. 구부림세기와 탄성률의 측정은 5mm의 폭으로 절단한 가공막시편에 대하여 3점구부림시험기(《MARUBISHI-Tokyo》)를 리용하여 진행하였다. 구부림세기와 탄성률은 다음식으로 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3PL}{2Bh^2} \quad (1)$$

$$E = \frac{PL^3}{4Bh^3U} \quad (2)$$

여기서 σ , E 는 구부림세기와 탄성률이며 L 은 시편의 지지길이인데 실험에서는 20mm로 고정하였다. B , h , U 는 각각 막시편의 너비, 두께, 변형이다. P 는 시편에 가해지는 중량이다.

롤가공회수가 각이한 가공물을 봉형태로 예비성형하고 심성형, 정심, 950℃에서의 소성, 절단, 유침공정들을 거쳐 직경이 0.7mm인 심을 제조하였다. 광학현미경과 주사전자현미경을 리용하여 성형심의 결면과 자름면의 미세구조를 관측하였다.

또한 소성심의 구부림세기와 필기선의 농도를 측정하였다. 구부림세기와 필기선의 농도측정은 국규 12409-3 : 2009 《기계식연필-3부 : 검은심(HB)의 구부림세기》와 국규 12409-5 : 2016 《기계식연필-5부 : 검은심의 흡광도재기》에 준하였다.

실험결과 및 분석

가공회수에 따르는 가공물의 물성변화 수지연필심원료의 롤가공에 미치는 주요인자는 롤기의 온도와 간격, 회전속도, 원료량, 가공회수이다. 롤기의 온도와 간격, 회전속도, 원료량은 연필심의 생산에서 일반적으로 고정되며 가공회수가 변수이다. 그러므로 실험에서는 롤통의 작업길이가 70cm이고 직경이 45cm인 롤기에서 10kg의 원료를 가공할 때 가공물의 물성변화를 가공회수에 따라 조사하였다. 롤기의 온도와 회전속도는 각각 90℃와 15r/min으로 고정시켰으며 롤통들사이의 간격은 0.2~0.3mm이다.

가공회수에 따르는 가공물의 밀도, 구부림세기, 구부림탄성률변화는 그림 1과 같다.

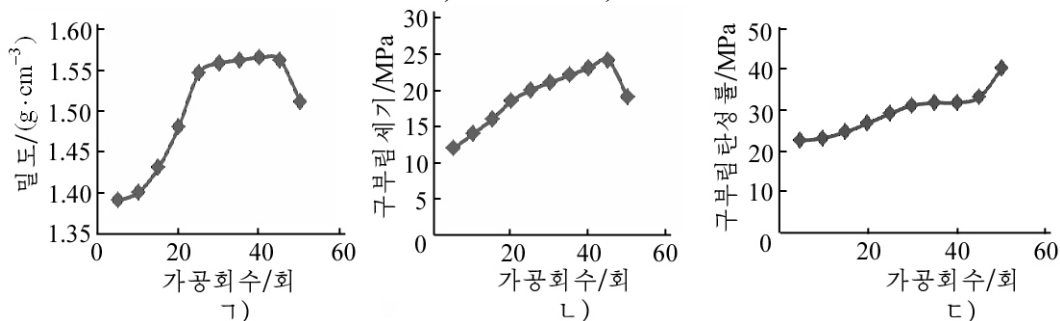


그림 1. 롤가공회수에 따르는 가공물의 밀도(가), 구부림세기(나)와 구부림탄성률(다)의 변화

그림 1에서 보는바와 같이 롤가공물의 밀도, 구부림세기, 구부림탄성률은 가공초기에는 가공회수에 따르는 증가속도가 급격하며 가공회수 20회이상에서는 비교적 완만하다. 또한 가공회수를 더 증가시켜 45회이상에 도달하면 밀도와 구부림세기는 감소되며 구부림탄성률은 급격히 증가한다. 가공물의 이러한 물성변화는 원료속에 포함된 톨루올 및 디부틸프탈라트의 증발과 가공물의 치밀화와 관련된다고 본다. 롤가공에서 염화비닐-초산비닐공중합수지는 톨루올과 디부틸프탈라트에 의하여 유연해져 류동성을 가지게 되며 흑연과 결합하여 막을 형성한다. 이 과정에 톨루올과 디부틸프탈라트는 염화비닐-초산비닐공중합물의 분자사슬속으로의 침투와 증발을 동반하게 된다. 가공회수가 반복될수록 톨루올과 디부틸프탈라트의 증발량은 많아지게 되며 흑연의 분산이 강화되어 형성되는 막은 더욱 치밀해진다. 가공초기 가공물의 밀도와 구부림세기, 구부림탄성률의 급격한 증가는 톨루올과 디부틸프탈라트의 증발과 가공물의 치밀화가 급격히 진행되는 과정을 보여주며 가공회수 20~45회범위에서의 가공물의 완만한 물성변화는 톨루올과 디부틸프탈라트의 급격한 증발이 기본적으로 완료되고 가공막의 치밀화가 진행되는 과정을 보여준다. 또한 가공회수 45회이상에서 가공물의 밀도와 구부림세기가 감소하고 구부림탄성률이 급격히 증가하는것은 지나친 롤가공으로 염화비닐-초산비닐공중합수지속에 침투되어 존재하는 디

부틸프탈라트와 톨루올의 일부가 빠져날아나 가공물의 류동성과 가공성을 떨구고 치밀화를 억제하여 미세한 기공을 가지는 굳은 가공물을 산생시키기때문이라고 본다.

수지연필심의 제조와 특성에 미치는 롤가공물의 영향 가공회수가 각이한 가공물들을 110℃, 15MPa의 조건에서 직경이 43mm인 봉을 성형하고 그것을 다시 100℃의 온도에서 직경이 0.8mm 되게 성형한 심들의 광학현미경사진은 그림 2와 같다.

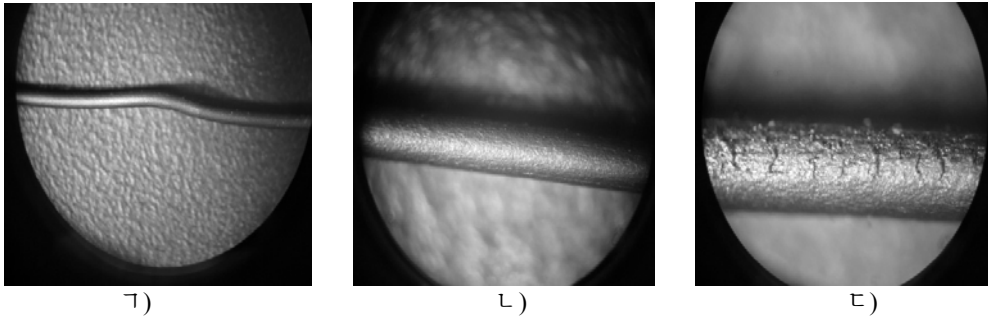


그림 2. 성형심들의 광학현미경사진
㉠) - ㉢)는 가공회수가 각각 20, 45, 50회인 경우

그림 2에서 보느바와 같이 롤가공회수가 45회(물성변화가 완만한 구역)인 가공물은 결면이 평활하고 굳은 형태의 심을 주었지만 롤가공회수가 50회(지나친 롤가공구역)인 가공물은 표면에 균열이 있는 거친 심을 주었다. 또한 롤가공회수가 20회이하(물성변화가 급격한 초기가공구역)인 가공물은 심성형기에서의 노즐을 통한 심방출과정이 고르롭지 못하고 요동하며 성형심의 일부 개소들에 구부러진 변형들을 주었다. 이러한 변형개소들은 롤가공회수를 증가시켜 가공물의 물성변화가 완만한 구역으로 갈수록 감소하였으며 가공회수 40~45회에서는 완전히 없어졌다. 이 관측결과들은 심성형에 적합한 롤가공조건이 가공물의 물성변화가 비교적 완만한 구역에 존재하며 그 구역에서도 높은 밀도와 구부림세기, 구부림탄성률값들을 주는 40~45회의 롤가공조건이 가장 좋다는것을 보여준다.

45 및 50회 가공물로 성형한 심들의 SEM사진(그림 3)에서 보느바와 같이 50회 롤가공한 성형심은 45회의 경우보다 가공물의 밀착성이 나쁘기때문에 심자름면에 상대적으로 큰 기공들이 많이 존재하게 된다.

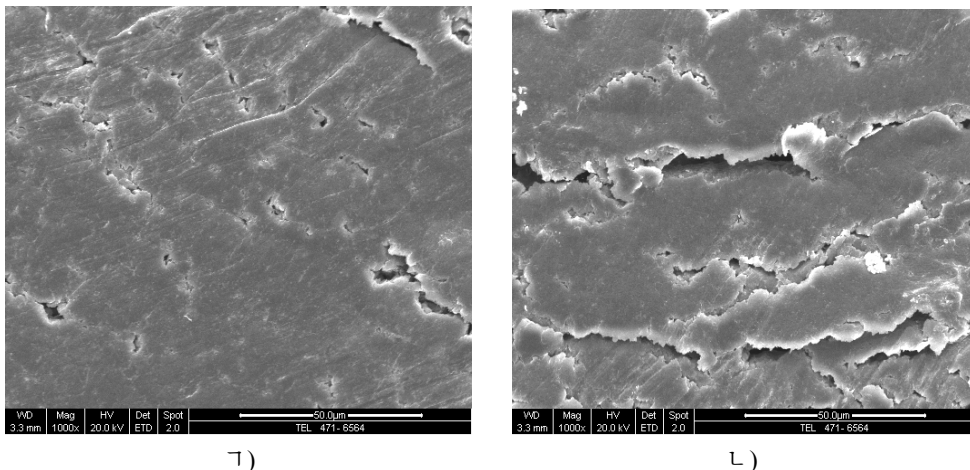


그림 3. 성형심들의 SEM사진
㉠), ㉡)는 가공회수가 각각 45, 50회인 경우

이러한 많은 기공들에 의해 성형심의 밀도가 감소되며 따라서 구부림세기도 작아진다. 성형심을 950℃의 밀폐조건에서 소성한 45와 50회 롤가공심들의 특성은 표 2와 같다.

표 2. 45회와 50회 롤가공한 심들의 특성비교

심종류	성형심밀도 /(g·cm ⁻³)	소성 수축률/%	소성심 직경/mm	소성심구부림 세기/MPa	필기선 농도	소성심마모도 /(mm·m ⁻¹)	소성심 마찰계수
45회가공심	1.51	12.5	0.70	283	0.29	0.087	0.15
50회가공심	1.48	11.25	0.71	243	0.28	0.079	0.15

표 2에서 보는바와 같이 치밀하게 성형된 45회 롤가공심은 치밀성이 나쁜 50회 롤가공심에 비하여 소성수축이 크고 소성심제품의 구부림세기가 훨씬 크다. 그러나 필기선의 농도와 심의 마모도, 마찰계수에서는 45회 롤가공심이나 50회 롤가공심이 모두 유사하며 HB계열의 심특성지표[5]들을 만족시켰다.

이상의 실험결과들은 원료의 롤가공회수가 수지연필심의 제조와 구부림세기특성에 영향을 준다는것을 보여준다.

맺 는 말

론문에서는 롤가공에서 디부틸프탈라트-톨루올혼합가소제를 리용하는 수지연필심원료의 물성변화를 가공물의 밀도와 구부림세기, 구부림탄성률로 평가하고 그것의 변화가 심의 제조와 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

불충분한 롤가공은 가공물속에 남아있는 톨루올의 류동점도저하작용으로 노즐에서의 심의 방출요동이 심하고 구부림변형을 산생시킨다. 또한 지나친 롤가공은 가공물의 탄성률을 급격히 증가시키며 공중합수지의 류동성이 억제되어 성형심내부에 큰 기공들을 많이 산생시키고 소성한 심제품의 구부림세기를 감소시킨다.

90℃로 가열된 물기에서 적합한 롤가공회수는 40~45회이다.

참 고 문 헌

- [1] Banzai Satoru; US 8349063 B2, 2013.
- [2] Thies Andreas; US 8362109 B2, 2013.
- [3] Sakanishi Satoshi; JP 2011213757 A, 2011.
- [4] Inui Taro; JP 2011127055 A, 2011.
- [5] 清水 修; 平10-88057, 1998.

On the Cyclic Number of Rolling Treatment of Raw Material for Mechanical Pencil Lead using Dibutylphthalate-toluen Plasticizer

Ri Kui Chol, Kang Song Jin

We studied influence of the cyclic number of rolling treatment on physical properties of rolling materials in rolling treatment of raw materials for mechanical pencil lead using dibutylphthalate-toluen plasticizer and fabrication and properties of lead.

Density, flexural modulus and flexural strength of rolling materials are variable with the cyclic number of rolling treatment.

Optimum cyclic number of rolling treatment for fabrication of mechanical pencil lead is in the range of 40~45 when using heating roller of temperature of 90°C.

Key words: mechanical pencil lead, plasticizer, rolling treatment