

## 카본 블랙과 천연 고분자를 이용하여 제조한 금속 주조용 이형제의 특성

이 수<sup>†</sup> · 진석환 · 박정현

창원대학교 화공시스템공학과 고분자연구실  
(2011년 12월 18일 접수 ; 2012년 2월 22일 수정 ; 2012년 2월 24일 채택)

### Characterization of Mold Releasing Agent Obtained from Carbon Black Suspension in Natural Polymer Solution

Soo Lee<sup>†</sup> · Seok-Hwan Jin · Jung Hyun Park

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 641-773, Korea  
(Received December 18, 2011 ; Revised February 22, 2012 ; Accepted February 24, 2012)*

**요 약 :** 금속 주조시 사용되는 탄소이형제를 카본블랙과 점증제 겸 알데하이드 화합물의 경화제로 사용될 수 있는 수용성 고분자인 잔탄검(X-gum), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)을 혼합하여 제조하였다. 이 때 카본블랙의 안정한 분산을 위하여 0.25 wt%의 X-gum 또는 1.0 wt%의 CMC가 적당하였다. 1.0 wt% 보다 낮은 농도의 CMC를 사용했을 경우 카본블랙이 매우 쉽게 층분리되었다. 유리판에 대한 부착력은 경화제와, 구르탈알데하이드 및 사슬연장제인 올리고당의 양에 비례하였으며, X-gum으로 제조된 탄소 이형제는 CMC를 이용해 제조된 것보다 유리에 대한 부착력이 우수하였다. 결과적으로 본 실험의 최적 조건에서 제조된 탄소이형제는 친환경적으로 주조시에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

**Abstract :** A die casting mold releasing agent was prepared from aqueous mixture of powdery carbon black and water soluble natural polymeric materials such as xanthan gum(X-gum) and carboxymethyl cellulose(CMC), which were used as thickening agent as well as curing agent with aldehydes.

The suitable concentration of natural polymers for stable dispersion of carbon black in water was 0.25 wt% of X-gum or 1.0 wt% of CMC. When CMC was used less than 1 wt%, the final carbon black dispersion showed a rapid phase separation. The adhesion of carbon black releasing agent on glass plate was improved with the amount of crosslinking agent, glutaraldehyde and chain extender, oligosaccharide. However, the affinity of carbon black releasing agent prepared with X-gum was stronger than that with CMC on glass plate.

The final carbon black mold releasing agents prepared under our mixing conditions can be applied to the production of castings of high quality with good workability and without worsening environmental situations.

**Keywords :** carbon black, mold releasing agent, CMC, xanthan gum.

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

### 1. 서론

오늘날 금속 성형에 있어 이형제는 금속의 탈형을 쉽게 해주고 몰드의 오염이 시작되는 것을 감소시킬 수 있는 경제적인 생산과 각종 가공 문제들을 해결하여 품질을 개선할 수 있기 때문에 매우 중요한 위치를 차지하고 있으나, 다른 첨가제와는 달리 그 구조와 효과 사이의 상관관계가 거의 연구되어 있지 않다.

주조(die-casting)와 같은 금속 성형은 고온에서 작업이 이루어지고 몰드에서 탈형시키기 매우 힘들며 심한 경우 훼손될 수도 있다. 고온 이형제의 사용은 이러한 문제를 해결할 수 있게 해준다. 일반적으로 이형제에 사용되는 물질들은 아주 얇고 낮은 마찰 계수를 가지며 밀착성이 강한 불활성 막을 형성할 수 있어야 하며 화학 물질에 내성을 가져야 하고 열적으로도 안정한 내열재료이어야 한다. 또한 이형제로부터 만들어진 막은 가능하면 여러 번 반복 사용할 수 있어야 한다. 이러한 이형제 막은 설비의 정지시간을 감소시킴과 동시에 비용을 절감하면서 세척 전까지의 몰드 사용 시간을 가능한 길게 만들어 주며 오염으로부터 몰드 표면을 보호한다.

일반적으로 주조용 이형제는 수용성계와 비수용성계로 크게 구별되는데, 비수용성계의 경우는 연기와 용제의 인화성으로 인해 잘 사용되지 않는다. 수용성 이형제는 일반적으로 boron nitride, 마이카, 금속산화물과 물, 광유, 실리콘오일, 천연 및 합성 왁스, 지방 또는 유지, 지방산 에스테르 등과 계면활성제와 극압제 등으로 구성된다[1].

이러한 이형제는 이형성은 우수하나, 300°C 이상의 고온에서는 열적 안정성에 문제가 있을 수 있으며, 그 결과 제품이 손상되어 몰드의 오염을 가속시키거나 부스러기 또는 젤 형태의 축적물이 형성되기도 한다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 고온 이형제 소재로 카본블랙을 선정하였다. 카본블랙은 내열성은 우수하나 물에 분산이 용이하지 않아 적절한 분산을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다 [2-4].

본 연구에서는 기존의 유기화합물의 사용을 줄이면서 수용성 고분자와 반응성 경화제를 이용한 카본블랙 분산액의 제조와 열처리 경화를 통한 금형에서의 이형제의 안정성을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시료

본 연구에 사용된 카본블랙 분말은 신기화학공업(주)의 SGC로 기본 물성은 Table 1과 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

분산 안정성을 위해 사용된 수용성고분자는 Fig. 2에 나타난 바와 같은 xanthane gum(X-gum, 동경화성)과 carboxymethyl cellulose(CMC, Katama Chemical Co., 분자량 500)이었으며, 적절한 양을 물에 녹여 점도가 일정하게 용해하여 사용하였다.

Table 1. Properties of Carbon Black

Surface Area	Particle Diameter	I <sub>2</sub> Adsorption	Density
m <sup>2</sup> /g	μm	mg/g	g/cc
1100	8x10	1000	0.55

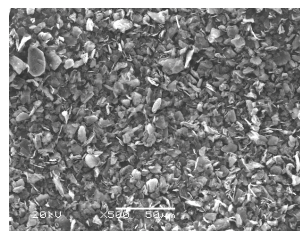


Fig. 1. SEM micrograph of carbon black.

경화제로는 amino 화합물과 Schiff base를 형성[5-6]하거나, hydroxy기를 가지는 탄수화물 고분자와 아세탈 구조를 형성하는 glutaraldehyde(GA, 동경화성)를 물에 녹여 사용하였다[7-10]. 이러한 dialdehyde는 천연 탄수화물의 부패를 방지하는 방부제로서의 역할도 한다[11]. 또한, chain extender로 oligosaccharide(OS, 대정화학)를 사용하였다.

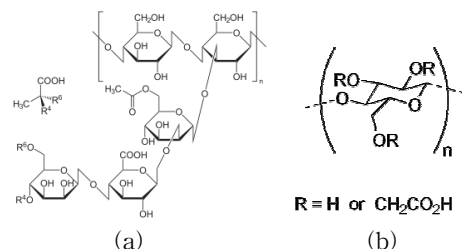


Fig. 2. Structures of xanthan gum(a) and carboxymethyl cellulose(CMC)(b).

## 2.2. 분산 이형제 제조.

상온에서 기계적 교반기에 impellers(40 mm)을 장착한 플라스크에 계산된 물과 천연고분자와 OS, 경화제인 GA, 카본블랙을 600 rpm으로 혼합하여 분산액을 제조하였다. 이 때 사용된 카본블랙 양은 30 wt%로 고정하였다.

## 2.3. 물성 분석

### 1) 분산 안정도

Vials 및 매스실린더에 시료 10 mL를 취한 뒤 상온에서 시간에 지나감에 따른 상분리 현상을 육안으로 관측하였다. 또한, 시편의 분산 상태를 확인하기 위하여 Bigsee사의 현미경(AM412M)으로 측정하였다.

### 2) 부착력 테스트

15 mm×20 mm 길이의 접착테이프(3M사)를 bar coator를 이용하여 각 이형제를 150  $\mu\text{m}$ 의 두께로 도포된 glass 표면에 붙였다가 떼어내어 전사된 탄소의 양으로 접착력을 평가하였다.

### 3) Cross cutting test

가로 세로 동일한 2 mm 간격의 6개의 평행선을 그어 25개의 정방형을 만들고 그 위에 접착테이프를 균일하게 3 kg의 힘으로 눌러 부착한 후 60°각도로 잡아당겨 검사한다[12]. 접착력 평가는 다음과 같이 표시한다.

S/25 (S = 떨어지지 않은 수)

### 4) 점도

각 시료의 점도는 시료 35 mL을 취해 25°C에서 Brookfield 점도계(Brookfield, DV-E, USA)를 이용하여 s63 spindle로 rpm을 증가시키면서 1분간 측정하였다.

### 5) 적외선 분광

열처리한 상태의 천연고분자 수용액의 화학적 작용기의 변화를 확인하기 위해서 Shimadzu사의 적외선 분광기(FT-IR8300)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 천연 고분자 수용액의 점도

0.25% X-gum과 1.0%의 CMC 수용액의 점도를 Fig. 3에 나타내었다. X-gum의 점도는 spindle의 회전속도를 증가함에 따라 점도가 감소함을 볼 수 있다. 즉, shear rate가 증가함에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 고분자용액 특성을 나타내었다.

그러나 어느 정도의 shear rate가 증가하면 이상 점도가 감소하지 않는 뉴튼성 유체의 특성을 보인다. X-gum은 점증제 및 경화 반응물의 역할로 0.25%면 충분하며, CMC의 경우 1.0% 정도가 적절하였다. CMC의 경우 농도가 낮은 경우 상분리가 급격히 일어남으로서 점증제로서의 역할을 하지 못하였다.

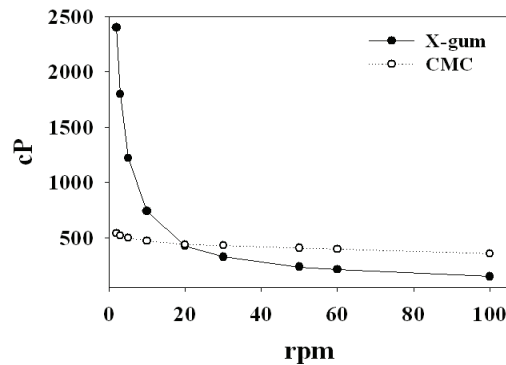


Fig. 3. Viscosities of natural polymer solutions(25°C).

### 3.2. 천연고분자 종류에 따른 이형제

#### 분산안정성 및 부착성

Fig. 4는 Table 2의 조성에 따라 제조한 카본블랙 분산액을 상온에서 시간의 경과에 따라 방치하여 분산 안정도를 관측한 결과이다.

0.25% CMC 용액으로 제조된 분산액의 경우 4일만에 상분리가 발생하였으며, 0.5% CMC로 제조된 경우는 6일 후에 상분리가 발생하였다. 1% 이상의 CMC 용액으로 제조된 경우는 10일이 지나도 상분리 현상이 발생하지 않았다.

Table 2. Compositions of Carbon Black Suspensions with Different Natural Polymers

	water soluble polymer	oligo-saccharide	crosslinking agent
X-1	X-gum 90.0 g	10 g	1.0 g
C-1	CMC(0.25%) 90.0 g	10 g	1.0 g
C-2	CMC(0.5%) 90.0 g	10 g	1.0 g
C-3	CMC(1.0%) 90.0 g	10 g	1.0 g
C-4	CMC(1.5%) 90.0 g	10 g	1.0 g

\* carbon black 30 g.

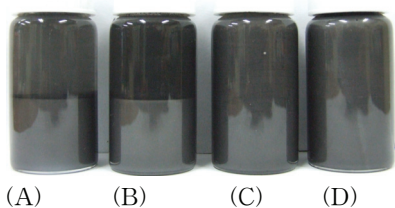


Fig. 4. Phase separation of carbon black releasing agent prepared with different amounts of CMC, (A) 0.25%, (B) 0.5%, (C) 1.0%, (D) 1.5%.

CMC 함량이 증가함에 따라 pH 값도 증가하였으나 1% CMC 이상 일 때는 일정하게 유지하였다. 또한, 0.25% X-gum을 사용한 경우에도 10일 이상이 경과 시 상분리 현상이 일어나지 않고 안정도가 매우 우수하였다.

천연고분자 종류에 따라 제조된 카본블랙 분산 이형제를 유리에 도포하면 Fig. 5에 보인 바와 같이 1.0 wt% 이하의 저농도 CMC의 경우는 도포가 균질하게 부착되지 않았으며, X-gum을 사용한 경우는 유리에 대하여 균일하게 부착되었다.

Fig. 6의 크로스 컷의 결과도 X-gum 또는 10 wt% 이상의 CMC로부터 얻은 분산액이 부착성이 우수하였다.

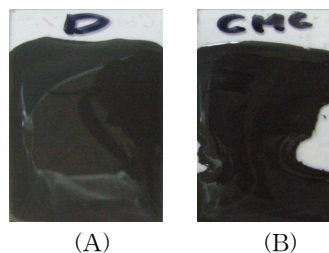


Fig. 5. Surfaces of glasses coated with carbon black suspensions made from (A) X-gum (B) CMC.

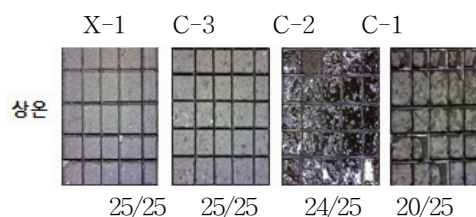


Fig. 6. Cross cut results.

### 3.3. Oligosaccharide 양에 따른 부착 특성

Slide glass에 Table 3의 조건으로 제조된 카본블랙 이형제를 bar coator를 이용하여 150 μm의 두께로 도포한 후 상온 및 100°C에서 1시간 동안 완전 건조 후 3M 테이프를 일정한 힘을 가하여 부착한 후 떼어내서 각 sample의 slide glass에 대한 부착성을 확인하고, Fig. 7에 나타내었다.

Table 3. Compositions of Carbon Black Suspensions with Various Amounts of OS

	X-gum (0.25%)	oligo-saccharide	crosslinking agent
D-0	100.0 g	-	1.0 g
D-5	95.0 g	5 g	1.0 g
D-10	90.0 g	10 g	1.0 g
D-15	85.0 g	15 g	1.0 g
D-20	80.0 g	20 g	1.0 g

\* carbon black 30 g.

어둡게 보일수록 부착성이 떨어짐을 의미한다. 그 결과 OS양이 줄어들수록 부착성이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었으며, 10

wt% 이상일 때 그 양에 관계없이 우수한 부착성을 나타내었다.

그리고 상온에서 건조한 경우에 비해 고온에서 건조한 경우가 오히려 낮은 부착성을 나타내는데 이는 oligosaccharide 및 수용성 고분자의 hydroxy기가 dialdehyde와의 가교가 일어나 친수성이 많이 감소되었기 때문으로 판단된다.

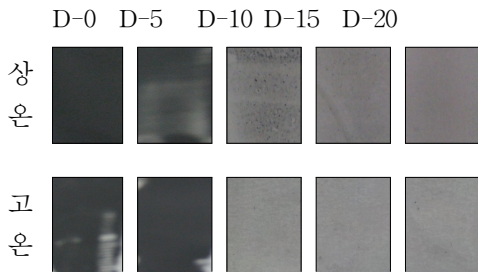


Fig. 7. Tape surfaces after adhesion test from glasses coated with carbon black suspensions.

**3.4. Dialdehyde 양에 따른 부착 특성**

Table 4의 조건으로 제조된 카본블랙 분산액은 어느 경우에도 분산안정성은 우수하였다. 이 분산액을 150 μm의 두께로 유리에도포하여 상온에서 1시간 동안 건조 후 3M 테이프를 일정한 힘을 가하여 부착한 후 떼어내서 각 sample의 유리판에 대한 부착성을 확인하고, Fig. 8에 나타내었다.

Table 4. Compositions of Carbon Black Suspensions with Various Amounts of Crosslinking Agent

	X-gum (0.25%)	oligo-saccharide	Crosslinking agent
G-0	90	10	-
G-0.5	89.5	10	0.5
G-1	89	10	1
G-2	88	10	2

\* carbon black 30 g.

Glutaraldehyde 양이 적을 경우 부착성이 저하되었으며, 1 wt% 이상일 때 그 양에 관계없이 우수한 부착성을 확인할 수 있었다.

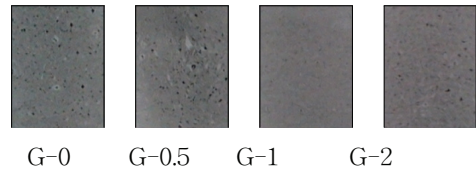


Fig. 8. Tape surfaces after adhesion test from glasses coated with various carbon black suspensions.

**3.5. 카본블랙 분산용 원액의 열경화반응**

D-10의 조건으로 배합된 천연고분자, OS 및 dialdehyde원액을 각 온도에서 1시간 반응 시킨 후의 적외선 분광을 이용하여 경화 반응 여부를 확인하였다. Fig. 9에 나타낸 바와 같이 1685 cm<sup>-1</sup>에서의 aldehyde C=O의 peak가 온도가 높아짐에 따라 현저히 감소하는 것으로 판단하여 acetalization 반응이 일어났음을 알 수 있었다.

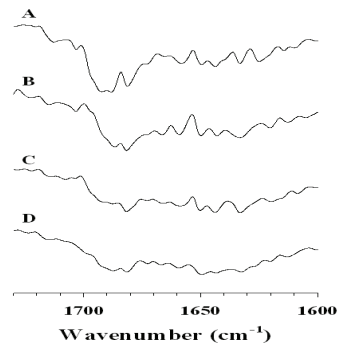


Fig. 9. Partial infrared spectra of dispersants after heat treatment, (A)30°C, (B)50°C, (C)70°C, and (D)100°C.

**4. 결론**

본 연구에서는 카본블랙 분산액 제조와 금형에서의 이형제 안정성을 조사하였다. 점증제 및 경화 반응물의 역할로 X-gum은 0.25%, CMC의 경우 1.0 wt% 정도가 적절하였다. 분산안정성의 경우도 X-gum 0.25 wt%, CMC 양이 1 wt% 이상일 때 우수하였으며, 유리에 대한 부착성의 경우 OS양이 감소함에 따라 부착성이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있으며, 10 wt% 이상일 때 그 양에 관계없이 우수한 부착

성을 나타내었다. 그리고 glutaraldehyde 양이 적을 경우 부착성이 저하되었으며, 1 wt% 이상 일 때 그 양에 관계없이 우수한 부착성을 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

1. T. Hanano, U. S. Pat. 5,039,435 (1991).
2. M. Y. Lee, K. E. Bae, B. H. Kim, S. C. Kim, and S. Y. Nam, Effect of dispersant on the dispersants of conductive carbon-black and properties of screen-printed source-drain electrodes for OTFTs, *Polymer(Korea)*, **33**(5), 397 (2009).
3. J. S. Brower Jr, and R. F. Bernards, U. S. Pat. 6,623,787B2 (2003).
4. W. Handl, U. S. Pat. 2009/0305052 A1 (2009).
5. L. H. H. O. Damink, P. J. Jdijkstra, M. J. A. van Luyn, P. B. van Wachem, and J. Feijen, Glutaraldehyde as a crosslinking agent for collagen-based biomaterials, *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine*, **6**, 460 (1995).
6. K. Mera, M. Nagai, J. W. C. Brock, Y. Fujiwara, T. Murata, T. Maruyama, J. W. Baynes, M. Otagiri, and R. Nagai, Glutaraldehyde is an effective cross-linker for production of antibodies against advanced glycation end-products, *J. Immunol. Methods*, **334** (1-2), 82 (2008).
7. I.-C. Kim and K.-H. Lee, Preparation of poly(vinyl alcohol) coated various membrane composite nanofiltration membranes on various support membranes, *Membrane J.*, **15**(1), 34 (2005).
8. K. J. Kim, S. B. Lee, and N. W. Han, Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde, *Korean J. of Chem. Eng.*, **11**(1), 41 (1994).
9. G. G. Xu, C. Q. Yang, and Y. Den, Mechanism of paper wet strength development by polycarboxylic acids with different molecular weight and glutaraldehyde/poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**(1), 277 (2009).
10. Y.-J. Kim, K.-J. Yoon, and S.-W. Ko, Preparation and properties of alginate superabsorbent filament fibers crosslinked with glutaraldehyde, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**(10), 1797 (2000).
11. E. Emmanue, K. Hanna, C. Bazin, G. Keck, B. Clement, and Y. Perrodin, Fate of glutaraldehyde in hospital wastewater and combined effects of glutaraldehyde and surfactants on aquatic organisms, *Environ. Int.*, **31**(3), 399 (2005).
12. ASTM, 2008 ASTM, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, D 3359-08, Annual book of ASTM, Philadelphia, PA (2008).