

고 무 配 合 油

金 柱 恒*

1. 머리말

最近 國內에 있어서 새로운 合成고무의 使用比率은 매년 增加 일로에 있다. 이는 80年代 \$1,000 소득 目標을 向한 輸出진흥이 활발히 이행되고 또한 우리나라 고무製品의 品質이 海外市場에서 우수성을 인정 받고 있을뿐만이 아니라 國內에서도 基幹産業의 發展과 더불어 自動車타이어를 中心으로 自轉車타이어, Rubber Tube, Rubber Belt, 電線 以外 工業用品, 玩具, 運動用品, 醫療用品, 신발類等 광범위한 生活必需品에 이르기까지 新고무 製品類가 數多한 바 이는 고무업계의 伸張이라 볼 수 있는 것이며 반면에 天然고무의 수입 價格의 上昇, 供給의 不安定等으로 合成고무의 依存度는 또한 增加일로에 있다. 이들 側面에서 실질적으로 많은 도움을 주는 必要不可缺의 可塑劑 및 軟化劑(plasticizer & softener)에 對하여 特히 日선에서 作業하는 現場 技術者들을 中心으로 하여 簡略하게나마 記述코 지한다.

2. 軟化劑의 歷史

고무用 軟化劑에 對한 最初 報告는 Columbus가 南 America 土人이 動物 Grease 같은 物質을 Latex에 섞어서 어린이들을 爲해 Ball을 만들었다는 기록이 있다.

제일 잘 알려진 天然고무의 軟化劑로서 松根油系(pinetar)는 Latex狀으로 Rubber에 配合하는 구성은 Latex 技術上 새로운 것은 아니나, 오래 前부터 전해

내려오고 있는 것이다. 石油系(petroleum) 軟化劑 및 可塑劑의 효과는 1935年 Rostlers가 石油의 黃酸 Sludge에서 不飽和도가 높은 芳香族系 炭化水素를 抽出하여 Rubber 增量劑로 使用하는 오스트리아의 特許를 얻은 以後 고무用 配合油로서 高沸點 石油 留分에 關한 여러가지 研究가 進행되었다. 合成고무로서는 우선 chloroprene Rubber用 軟化劑로 礦油가 쓰이게 되었고 다시 SBR에 대해서도 적당한 軟化劑의 研究가 繼續되었는데 低溫重合法에 依한 良質인 SBR의 出現에 依해서 軟化劑라기 보다는 오히려 Extender oil로서의 石油製品이 크게 注目되었다. 이는 Extender oil을 含有한 油展고무(oil Extender Rubber)는 America에서 合成고무의 有利한 地位를 확보하고 合成고무 製造 能力을 發展시키는데 커다란 공헌은 물론 世界的으로든 技術的 문제를 비롯한 經濟적 利點을 급진적으로 發展시키게 되었던 것이다. 이와같이 石油系 軟化劑가 오늘날과 같은 重要한 地位를 차지하게 된 것은 低溫重合法에 依한 良質의 SBR가 發達됨에 따라 低分子量 成分이 적은 高分子量 Polymer의 製造가 可能하게 되었고 이것에 高沸點 石油 留分을 添加해서 物理特性을 保持하면서 加工性を 좋게한 油展 SBR(oil Extender SBR)가 發見되고서 부터였다. 또한 BR, EPR 이라는 새로운 合成고무가 市販되면서 부터 그 加工法과 관련해 Extender oil에 對한 개발은 더욱더 급진되었으며 이에 따라 우리나라에서도 1968年을 기해 國內 石油類 産業界에서도 Extender oil에 關한 관심사를 나타내기 시작했으며 지금에 이르러 油展고무의 수요증가가 커감에 따라 Extender oil의 製造研究는 美昌石油를 비롯한 天美礦油工業株에서 독자적인 개발을 창안하여 生産品

* 韓一精油工業株式會社

이 市中에 나오게 되었던 것은 우리나라 고무업계에 다행한 일이라 아니할 수 없다.

3. 軟化劑 및 可塑劑의 種類

軟化劑 및 可塑劑는 고무제품 製造工程을 容易하게 하기 爲해 配合하는 것으로서 같은 軟化劑에도 使用法의 相異에 따라 processing oil, Extender oil, plasticizer, Softener 등으로 불려지고 있으며 世界 二次 大戰 이전 天然고무 時代에는 軟化劑로서는 植物油系에 依存했지만 合成고무工業의 發展과 더불어 化學的 軟化劑, 合成可塑劑가 대단히 많이 開發되었다. 따라서 軟化劑는 礦物油系, 植物油系, 合成系, 其他로 分類할 수 있으며 이는 最終製品에 對한 性能上의 影響이 크므로 使用上의 選擇문제는 매우 重要한 것이다. 이에 따라 우선 本章에서 다루고져하는 石油系軟化劑 및 可塑劑의 간단한 分類를 보면.

A. 礦物油系 軟化劑(Mineral oil softners)

1. 石油系(petroleums)

1.1 Aromatic oil.

1.2 Naphthenic oil.

1.3 Paraffinic oil.

④ process oil.

⑤ Extender oil

⑥ Asphalts.

⑦ paraffin.

⑧ petroleum resin.

B. 植物油系軟化劑(Vegetable oil softeners)

1) 脂肪油系(Fatty oils).

1.1 Fatty Acid.

1.2 Fatty oil.

2) 松根油系(pine tars).

2.1 pine oil, pine tar.

2.2 Rosin ester gum, other rosin derivatives.

2.3 tar oil.

2.4 factice.

④ White factice.

⑤ Amber factice.

⑥ Black factice.

C. Coal tar 軟化劑(Coaltar Softeners)

1) tar 類

2) Coumarone indene resin

D. 合成軟化劑 및 可塑劑(Synthetic Softeners and plasticizers)

1) Synthetic plasticizers.

2) Synthetic resin,

2.1 phenol formaldehyde resin.

2.2, styrene resin,

3) 低分子量重合物(low molecular weight polymer)

3.1 polybutene.

3.2 低分子量 polystyrene.

3.3 low molecular weight NBR.

3.4 低分子量 polybutadiene.

4) 其他

4.1 多官能基 Acrylester(polyfunctional Acrylester)

4.2 Atactic polypropylene.

4. 配合油(Process oil)

process oil 이란 액체 또는 반고체의 天然物로서 Mill 混合의 경우 強韌한 Rubber 에 섞어 고무를 可塑化하고 고무破碎에 있어 熱과 時間을 節減하고, 配合劑의 分散을 좋게하여 押出, 成形, 壓延等의 製法 作業을 容易하게 하기爲하여 쓰여지는 潤滑油의 역할을 하는 것이다. 이를 Extender oil 또는 process oil 이라 부르고 있지만 구체적 이것들을 分類하고 보면 油展고무의 製造工程에 添加하는 것을 Extender oil 이라 말하고, 合成고무의 加工性을 改良함과 同時에 合成고무의 副原料로서 使用하여 고무의 원가 절감을 目的으로 하고, 合成고무의 品質改良과 加工性을 改良하기 爲하여 고무 加工工程에서 다른 配合劑와 같이 添加하는 것을 process oil 이라 말하나 편의상 양자를 配合油(process oil) 이라 부르며, 고무工業에 있어서는 아주 重要한 比重을 차지하고 있다. 또한 이들 特性은 配合劑의 分散性 改善과 適當한 軟化效果가 있어야 하고, 혼련고무에 適當한 粘着性을 부여하고, 고무의 耐濕性을 向上 시켜야하며 分子間의 潤滑性을 良好하게 하기 爲한 우수한 可塑性과 加工 中の 發熱抑制性을 부여하고, 고무 製品의 耐老化性을 增大시켜 주어야하며 加工 中の 分散改善에 依한 加黃고무의 物理的 性狀을 良好히 해야 하고, Blooming 이 일어나지 아니하여야 하고, 未加黃고무의 加工性을 改良하고, 光 및 熱에 對한 安定性이 良好하고, 고무配合油로서 原料 cost 의 切下를 最大의 目的으로 하는 등의 性質을 具備해야 한다.

5. 配合油의 組成과 分類

配合油는 種類도 많고 또 그 化學的 조성도 대단히 복잡하지만 石油系 配合油에는 Aromatic, paraffinic, Naphthenic 등으로 大別하는 것이 가장 便利하다. 또 配合油에 對해서 考察해야할 점으로서는 그 化學的 조성 이 比較的 좋은 目標가 되는데 고무와의 相容性, 고무의 加工性, 耐老化性, 耐寒性, 色安定性, 加黃고무

의 物理的 性質에 미치는 영향, Latex 고무와 같이 凝固시킬 수 있는 乳化性 등이 있어야 한다. 그러면 3 가지 石油系配合油의 組合混合物의 區分은 어떻게 하는가에 대하여 S.S.Kurtz 는 Paraffinic Chain Carbon 이 全炭素中 50% 以上을 차지하고 있는 것을 Paraffin 系라 부르고, Naphthenic Ring Carbon 이 30~45%의 것을 Naphthen 系로 하며, Aromatic Ring Carbon 이 35% 以上の 것을 Aromatic 系라 했다. 이것은 配合油가 고무에 부여되는 物質을 炭化水素의 組成에 의해서 決定되는 것으로서 각각의 특징은 다음과 같다.

1) 파라핀系 (Paraffinic oil)

신발製品類 등을 爲始한 NR, SBR, BR, EPDM, IIR 等 白色 及 明色製品에 使用되는 것으로 非汚染性, 反撥彈性, 耐寒性, 非變色性이고, 發熱性이 적은 加黃고무를 만들 수 있으나 引張強度의 低下가 현저하고, 汎用고무와의 相容性이 떨어져서, Blooming 하기 쉽고, Mill 作業性도 Naphthenic 系나 Aromatic 系에 비해 떨어진다. 그러나 IIR, EPDM 등에는 상용성이 좋고 Blooming 性이 적다.

2) 나프텐系 (Naphthenic oil)

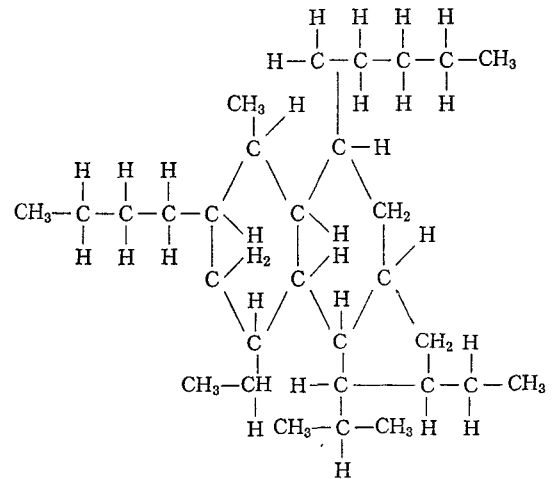
고무와 상용성이 좋고 非汚染性, 耐寒性, 色安定性이 좋아 NR, SBR, IIR 等 모든 目的의 配合物에 使用이 可能하여 연화제로서의 알맞는 性質을具備하였으며 특히 淡色製品의 process oil에 最適이다.

3) 芳香族系 (Aromatic oil)

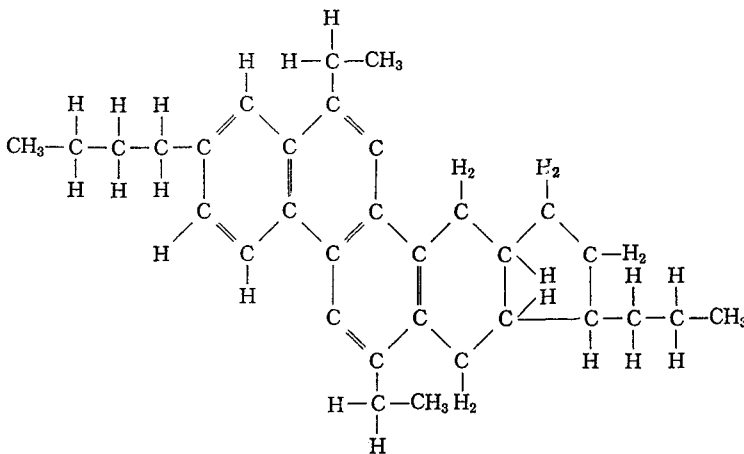
고무와 상용성이 良好하고 Carbon 混練時에는 Naphthen 系나 Paraffin 系 보다는 分散이 잘되고 物理的 性

質이 改善된다. 또한 粘着性은 Paraffin 系 Naphthen 系 보다 좋고 Tire, 벨트, 고무호스, 재생고무, 천연고무, SBR 等에 Extender oil로서 多量 配合할 수 있는 것으로 광범위하게 使用된다. 그러나 變色性, 汚染性이 있기 때문에 染色製品에는 使用하기가 곤란하다.

상술한 바와같이 配合油는 化學的, 物理的 特性은 原料고무, 加黃고무, 配合고무의 모든 性質에 크게 영향이 있고 이런 學問은 300 여 가지가 넘는 문고에 있다. 이에 비추어 配合油의 化學的 組成은 化學構造와 分枝를 가진 炭素鎖 또는 多核環式 構造 및 그들의 結合이라고 생각되는바 다음 구조식의 一例를 볼 수 있으며 油中의 化合物은 너무나 종류가 많고 또 복잡해서 單純한 化合物을 單離確認하기는 어렵다.



Naphthenic 系



芳香族系

6. 軟化劑의 作用機構

一般的으로 軟化劑 및 可塑劑라고 말하는 것은 그것이 polymer에 잘 溶和되고 組織內에 均一하게 分散되어 構成結合機構를 緩和하고 polymer의 緩和現象을 촉진하는데 有效한 것을 말하지만, polymer에 對한 Solvency, 또는 膨潤性이 強大해져서 polymer分子에 까지 均一히 溶媒和하여 이것을 同一하게 可塑性的인 溶媒和分子層으로 쌓이게되어 高分子相互의 미끄러움을 圓滑히하며 塑性流動을 촉진하는 溶劑形의 것과 親和性은 前者정도는 아니지만 조직 內에 잘 分散하여 polymer가 상호 凝集된 構造의 各所에서 微細한 콜로이드狀 球狀粒子로 分子鎖內에 遊離 介存되어 polymer에 一

表 1

配合油의 種類	V.G.C 範圍	配合油와의 相容性							고무에 미치는 物性										
		N R	S B R	C R	I I R	N B R	B R	E P T	加工의 難易	耐汚染性	低溫特性	發熱性	蒸熱損	彈性	抗張力	MODULUS	硬 度	配 合 量	安 定 性
PARAFFINIC 系	0.790 } 0.849	○	○	×	○	×	○	◎	※	◎	◎	◎	⊗	◎	◎	○	○	★	◎
NAPHTHENIC 系	0.850 } 0.899	○	◎	◎	△	△	◎	○	○	○	○	▨	⊗	○	○	○	○	◎	○
AROMATIC 系	0.900 以上	◎	◎	◎	△	○	◎	○	◎	×	△	▨	⊗	△	△	○	○	◎	△

備考 ◎: 우수 ※: 곤란 ▨: 다량 ○: 良好 ★: 알음 ●: 소량 △: 보통 , : 높음 ×: 不良 ⊗: 없음

8. 고무配合油의 分析과 의의

1) 化學的組成

Extender oil의 化學的組成에 依한 效果는 相容性, 共加黃性 및 加工性인 것으로 油展고무 특히 芳香族系의 不飽和炭化水素의 경우 乾燥工程中 또는 製品의 貯藏中 Mooney Viscosity가 감소하는 몇가지 例가 있다. 이것은 系中의 重金屬과 oil과의 反應에 依해 고무의 接觸酸化分解가 일어나는 까닭이라고 한다. 여기에서 가장 넓게 系統的으로 研究된 有用한 方法으로는 F.S. Rostler, S.S Kurtz 등에 依해 제안된 方法이 있다.

Rostler 등은 Extender oil의 溶解度나 化學反應性을 기술해서 分類하고 그 各成分에 對한 고무의 加工性, 物理的 性質과의 관련성을 계통적으로 고찰하여 Extender oil로서 必要한 化學組成의 決定을 分離했고 또한

種의 三次元的 網狀構造를 부여하는 것으로 생각되는 Lubricity을 가진 所謂 非溶劑形의 것도 있다. 非溶劑形으로 可塑化된 고무는 熱彈性的이며 應力緩和가 相當히 瞬間적으로 行해져 反발彈性이 큰 加黃고무가 얻어지지만 適正量을 넘으면 polymer表面으로 Blooming 現象을 일으킨다. 또 溶劑形은 適正添加量을 넣으면 溶劑로서의 역할이 polymer의 流動性을 支配하게 되며 부여된 形態를 維持하기가 어렵다.

7. 配合油가 고무에 미치는 影響

石油系 配合油를 添加할 때 고무의 類와 配合油의 相容性關係는 대단히 重要的 要素이기에 그 特性을 表 1에 예시한다.

고무에 影響을 주는 基本的인 것을 다루었다. 이는 silicagel을 써서 oil을 炭素骨格모양에 의해 paraffinic chain carbons, Naphthenic Ring carbons, Aromatic Ring carbons의 3가지로하고 油의 比重, 粘度, 屈折率, Aniline點, Viscosity Gravity Constant를 써서 3계열의 化學조성과의 관련성과 Extender oil의 好適範圍를 判別하는데 容易하게 했다.

2) Asphaltens

冷時에 n-pentan으로 沈澱分離되는 成分. 다시 말하면 黃에 대하여 影響이 있고 配合고무의 加工性을 좋게하여 加黃고무의 引張강도와 경도를 높게한다.

3) 窒素 Bases(N-bases)

Asphaltens를 分離한 後 85% 冷黃酸으로 抽出分離되는 成分. 이는 芳香族系油에 함유되고 있는 외에 대개의 Extender oil에 다량 함유되어 있고, 配合고무

의 加工性を改善하고, 加黃에 현저한 영향을 준다.

4) 제 1 不飽和炭化水素(st. Acidaffins)

N-Bases 를 分離하는 98% 冷黃酸으로 抽出 分離되는 成分.

이는 黃加黃反應에 있어 共加黃(Covulcanization)으로 網目構造를 만든다. 특히 1st Acidaffins 는 不飽和도가 높은 복잡한 구조를 가지고 고무에 多量配合될 수 있는 相溶性이 큰 oil로서 黃과 가장 反應하기 쉽고, 配合고무에 黃을 더 增加시킬 必要가 있다. 이는 oil과 加黃物 應力이 잘 배합되고 정도를 매우 低下시키는 效果가 있고, 외관은 高粘性 차갈색 液體로서 芳香族系에 해당되는 것으로서 着色製品에 쓰인다.

5) 第二不飽和炭化水素(2nd Acidaffins)

30% 冷發煙黃酸으로 分離되는 成分. 이는 反應성이 약간 적은 복잡한 구조의 化合物이고, 1st Acidaffins 에 비해 黃量은 적어서 좋다. 純品은 淡黃色 점착성 액체로 着色汚染성이 적고, 浸出도적어 淡色고무 製品用으로 쓰이는데 대개 Naphthenic 系에 많다고 하겠다.

6) 飽和炭化水素(Saturates)

發煙黃酸으로서는 反應하지 않는 成分. 이는 paraffinic 系 등의 복잡한 구조이고 淡色이며 고무와의 相溶性이 나빠 IIR 외에는 配合한 oil 이 浸出하는데, 특히 NBR 에 현저하다. 그러나 Extender oil 로서는 가장 淡色이고 또 그의 相溶性이 한정되어 있으며 고무分子內에 潤滑作用이 있고, 加工성은 좋아진다. 물론 Rostler 法, kurtz 法 등 많은 支持者를 가지고 있으나, 양자의 研究는 전혀 다른 기초와 方法으로 oil 을 分類한 것이고 보면 이의 결과는 꼭 일치 하지는 못한다는 것을 참고로 해두며 다음 表 2에 同一 oil에 對한 Roster 方法과 Kurtz 法에 대한 分析法的 比較値를 表示한다.

表 2.

Rostler 法	Asphaltens	0.00%
	N-Base	1.50%
	1st Acidaffins	4.72%
	2nd Acidaffins	19.71%
	Saturates	74.07%
Kurtz 法	Aromatic	2.00%
	Naphthenic	46.00%
	Paraffinic	52.00%

7) 比重(Specific Gravity)

시료의 질량과 15°C 때 同체적인 4°C 물의 질량과의

比를 말하고, 15/4°C 의 기호를 붙이며 이 수치는 15°C 에 대한 시료의 밀도(g/ml)와 같은 것이다. 특히 油展 고무의 配合量은 容量分率로 定해진다. 그러므로 油의 比重은 경제적 및 技術的因子的 兩지식을 주는 것으로 材質의 變數인 것이다. 예를들면 oil의 比重은 paraffenic 系는 0.8500, 芳香族系는 1.0000 의 평균치를 가지고 있으며, Extender oil로서 V.G.C를 求하고자 할 때 또는 R.I를 求하고자 할 때 粘度和 함께 매우 중요한 위치를 차지하게 되는 것이다. 이에 세분 分析法은 K SM 0004 化學제품의 比重 측정방법을 참조하면 된다.

8) 점도(Viscosity)

액체가 層流의 상태로 유동할 때 전단속도 방향의 수직면에 생기는 단위면적당의 전단응력의 크기로 表示하는 액체의 내부저항을 말하며 C.G.S 단위인 포아즈(P)로 表示하는 粘度를 액체의 粘度라 말하고, 그의 차원은 距離/(길이)×(시간)이다. 또한 動粘度라는 것이 있는데 이는 액체의 절대점도를 이와 같은 溫度에 있어서 그 액체의 밀도로 나눈 값을 말하며 동점도의 단위는 동남아지역에서는 st(스토크스)로 표시하고 그의 차원은 (길이)²/시간이다. 일반 석유류에는 動粘度 단위로서 스토크스의 1/100 인 센티스토크스(cst)를 쓴다.

Extender oil의 V.G.C. 算出에 重要な 위치를 차지하고 있으며 同種의 油를 同溫度로 比較하면 점도가 높은 것이 分子量이 크다고 할 수 있는 것이다. 이는 oil의 分子量이라는 말로 바꾸어 표현하기도 하며 paraffinic 系는 37.8°C 때 약 20 cst 이고 芳香族系는 3,000cst 以上으로 乾燥時 蒸發量을 적게 하려면, 分子量은 325 以上の oil 이 좋고 粘度에 依한 油展고무의 重要な 영향은 modulus 이며 점도가 높으면 modulus 는 떨어진다 또한 油展고무의 저온 특성도 使用하는 oil의 V.G.C가 큰 것부터 적은것에 이르기 까지에 따라 良好해지는 同時에 低溫度에서 oil의 粘度에 依해 고무탄성 및 균열 生長에 대한 抵抗성이 작아진다. 分析法은 KSM 2014 석유제품 動粘度試驗方法을 참조하면 되겠다.

9) 引火點(flash point)

oil 表面에서 flashing 이 일어나는 溫度를 말하며 油展고무의 乾燥工程에 있어서 매우 重要的 요소가 되는 것으로 引火點이 낮아 揮發成分이 많으면 配合고무 및 加黃고무의 經時變化가 커서 火災의 原因이 되는 것이다. 이는 또한 粘度와 流動性간에도 關係가 깊은 것으로 다시 말해 分子量이 크면 클수록 引火點은 높아지고, 分子量이 적을수록 낮아진다고 할 수 있겠다. 예를들어 芳香族系는 引火點이 200°C 이상이며 引火點

分析方法是 KSM 2056 석유제품의 引火點 및 연소점 시험방법(클리블랜드개방식)을 참조하면 된다.

10) 아닐린點(Aniline point)

같은 용량의 아닐린과 시료가 균일한 용액으로 존재하는 최저온도를 말하며 化學構造的으로는 같아도 分子량이 크면 Aniline 點은 높아진다. Aniline 點이 높아지면 고무와의 相溶性, 加工性이 나빠서 浸出性이 커지게 된다. 따라서 Aniline 과 oil 과의 相溶性을 測定하여 paraffinic 系인가 혹은 naphthenic 系인가 芳香族系인가를 간단히 구별하기 爲한 것이다. 이 分析法은 KSM 5460 아닐린點 시험방법을 참조하면 된다.

11) 色(Color)

간단히 말해 鑛油類의 精製度를 나타내는 식별법으로 螢光 또는 變色安定性을 判別하는 物理的 方法의 일종이라 하겠다.

다시 말해 不飽和炭化水素가 많은 oil은 紫外線, 酸素 熱等の 作用에 依해 共役二重結合을 만들기 쉽고, 고무變色(discoloration)의 原因이 된다. 그의 接觸하는 他物質을 汚染(staining)케 한다. 例를들어 paraffenic oil은 變色에 對해서 가장 적은 傾向을 보이고 變色에 對한 影響은 oil 中の paraffenic 炭素鑛의 percent에 비례할 수 있다. 그러므로 普通 淡色고무製品에는 paraffenic 系를 많이 함유한 process oil을 使用하게 되는 것이다. 이 시험방법은 肉眼검사 또는 限度전본 鏡사로 測定하는 경우가 많으나 KSM 2011 유제품 유니온색 시험방법을 결드려 참조하면 더욱 有效하다.

2) 平均分子量(Mean Molecular Weight)

石油製品은 많은 炭化水素의 混合物이기 때문에 그의 分子量은 平均分子量이다. 分子量을 正確히 測定하기 爲해서는 沸點上昇法(Ebullioscopic Method) 또는 氷點降下法(Cryoscopic Method)를 使用한다. Raoult의 法則에 依하면 分子量 "M"과 溶劑 "L₂" 中에 시료 "(G)₁"을 溶解했을 때 溶劑의 氷點이 t°C 降下가 됐다고 하면 다음 式에 따른다.

$$M = \frac{K \cdot G}{L \cdot t}$$

단 K는 溶劑의 恒數로써, 많이

表 3.

	氷點 °C	K
벤젠	5.5	5140
樟腦	178.0	49500
나프탈린	80.0	6900

使用되는 溶劑로서는 表 3과 같다.

實用上概數로서 좋은 경우는 輕質油는 平均沸點(°C)에서 다음의 式에 依하여 求한다.

$$\text{平均分子量} = 0.5 \times (\text{平均沸點}) + 54.$$

中粘度油의 粘度和 粘度指數로 부터 다음 式으로 求한다.

$$M = 240 + \frac{32310 \times \log \left(\frac{V100^\circ F}{28} \right)}{305 - V.I.}$$

M: 平均分子量

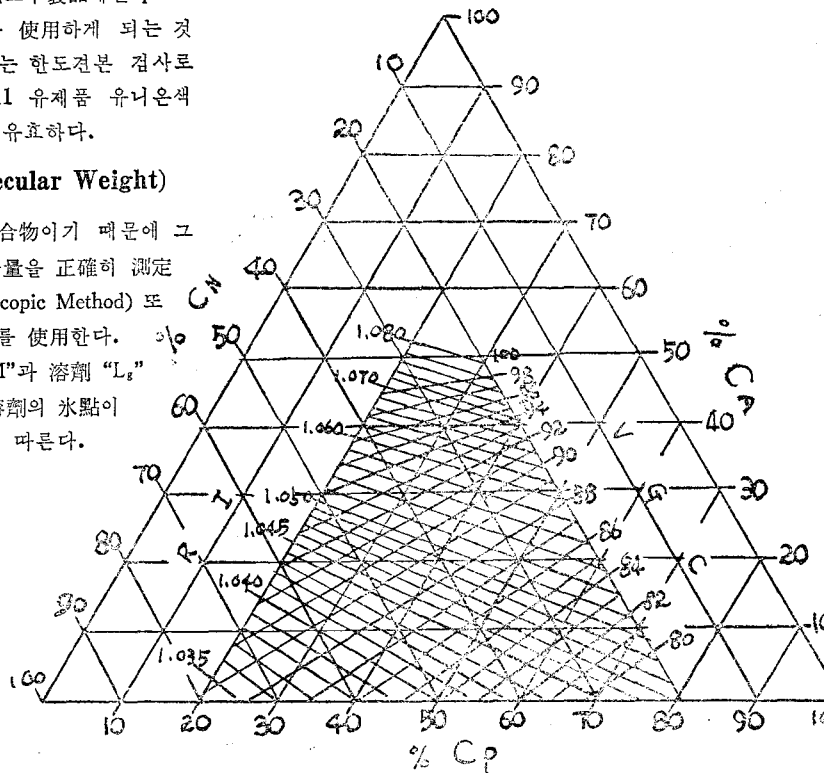
V100°F: 100°F의 Saybolt Viscosity.

V.I: Viscosity Index.

이와 같은 것은 법則적인 式에 比할 수 있다면 완전하지는 못한 것이며 따라서 오차는 많게 되는 것이다.

13) V.G.C. & R.I. (Refractivity intercept)

V.G.C.와 Refractivity intercept는 Kurtz 등에 依해 構成한 paraffenic 系, 芳香族系, naphthenic 系의 比率을 三角座標를 만들어 그의 組成을 읽을 수 있도록 대단히 편리한 그림 1의 Table Test로서 널리 使用되고 있으며 粘度和 比重으로부터 다음 式에 依해 V.G.C.를 求해, V.G.C. 粘度圖를 만들어 oil의 好適條件을 分별하고 굴절율과 밀도 또는 比重으로부터 R.I를 求하는 式을 만들었으며 현재 널리 使用되고 있는 Carb-



One Type 分析方法이다.

$$V.G.C = \frac{G - 0.24 - 0.22 \log(V_1 - 35.50)}{0.755}$$

$$R.I = N_0^{20} - \frac{1}{2} d_4^{20}$$

∴ G : 60/60°F 때 비중

V_1 : 98.9°C 때 굴절율(Sus).

d_4^{20} : 20°C 때 밀도

N_0^{20} : 20°C 때 굴절율

14) 酸價 및 反應

石油製品은 一般의 中性으로 되어 있지만 경우에 따라서 多少의 酸性成分 및 鹽基性成分을 함유하고 있는 것이다. 無機酸(硫酸) 또는 無機酸鹽基(소오다, 石灰)는 대개 불충분한 精製로 일어나는 殘存인 것이다. 有機酸은 原油에 따라 Naphthen Acid가 주이며, 특히 Naphthenic에서는 有機酸이 존재하게 되면 고무

表 4

試驗項目		系列	Aromatic	Naphthenic	Paraffinic
比重	15/4°C		0.9500~1.0400	0.9037~0.9300	0.8810~0.9300
	60/60°F		0.9500~1.0500	0.9050~0.9350	0.8820~0.9400
反應			neutral	neutral	neutral
引火點 °C, coc.			200~280	140~210	140~220
流動點 °C			+7.5~0.0	-20~-45	-7.5~-15.0
動 粘 度 cst	37.8°C		370~980	20~70	26~50
	98.9°C		16.0~22.0	2.6~7.5	2.8~7.5
	30.0°C		880~1300	20~165	15~165
	50.0°C		170~300	10~50	7.5~42.0
全酸價 KOH mg/g			1.00~0.30	0.09~0.02	0.08~0.02
色(union)			7~8+	0~2+	0~2+
외 관			暗靑綠色	황록색 및 차갈색	황록색 및 차갈색
蒸發減量 163°C×3hr			0.54~0.01	0.6~0.02	0.5~0.02
Aniline 點 °C			28~58	65~100	70~110
屈折率 N_D^{20}			1.5300~1.5800	1.4900~1.5100	1.4800~1.4900
屈折交點			1.0640~1.0800	1.0300~1.0500	1.0440~1.0530
V.G.C			0.9841~1.0000	0.8600~0.8900	0.8400~0.8800
밀 도 d_4^{20}			0.9480~1.0340	0.8900~0.9250	0.8750~0.9380
Carbon Type	C/A, %		41~49	5~15	5~11
	C/N, %		20~33	38~50	25~40
	C/P, %		20~25	20~50	50~70

配合時 藥品과 化學反應이 일어나 副作用을 일으켜 加工性, 潤滑性, 分散性, 可塑性等 고무配合油로서 作業능률을 저하시키는 경우가 많으므로 因해 酸價 및 反應의 分析目的은 매우 重要한 것이라 하겠다.

이에 따른 試驗方法은 KSM 2012 石油製品반응시험방법 및 KSM 2004 석유제품중화가 시험방법(전위차적정법)을 참조하면 된다.

15) 굴절율(Refractive Index)

간략하게 말해 光學的測定值로 分子中의 原子의 種類構造를 나타내는 것으로 炭化水素의 分子構造에 依해 特定의 數值를 表示하나, 混合油에 있어서는 加成的인도 알려져 있다. 구태여 정의를 말하자면 光의 屈折이란 空間에서 物質中에 入射된 光線이 적어지는 것을 말하며 굴절율은 光의 空間속도와 物理中의 속도의 比로 항상 1보다 큰 것이다. 또한 굴절율은 파장物質

의 밀도, 化學構造에 따라 다르다. 配合油에 있어 比重, V.G.C.의 경우와 같이 복잡한 混合物의 組成을 決定하기 까지의 信賴度는 缺하니 飽和炭化水素에 대해서는 充分한 信賴度를 가져 Paraffinic 系인가 혹은 Naphthenic 系인가의 精量, 精量시험에 역할을하는 것이다. 이의 시험방법은 KSM 0005 化學제품의 粘結을 측정방법을 참조하면 된다.

8. 配合油의 分析

전술한 바와 같이 軟化劑 및 可塑劑는 그 種類가 많이 있지만 1974년 10월 현재도 國內에서 널리 使用되고 있는 配合油의 대체적 범위를 分析해 보았다.

“Reference”

- 1) JISK 6200—1972, ゴム用語.
- 2) KSM 5460—71. 아닐린點 시험방법.
- 3) KS M 2024—72, 석유제품 중화가 시험방법.
- 4) KSM 2016—73, 석유제품 유동점 시험방법.
- 5) KSM 2015—72, 석유제품 점도저수 제산방법.
- 6) KSM 2014—73, 석유제품 동점도 시험방법.
- 7) KSM 2012—73, 석유제품 반응시험방법.
- 8) KSM 2011—72, 석유제품 유니온색 시험방법.
- 9) KSM 2004—71. 석유제품 중화가 시험방법(전위차

적정법).

- 10) KSM 2002—72, 원유 및 석유제품 비중시험방법
- 11) KSM 0005—72, 化學제품 粘結을 측정방법.
- 12) S.S. Kurtz, R.W. King, J.S. Sweetg; *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 2232(1956)
- 13) F.S. Rostler: Austrian patent No, 15, 8, 486, (1953).
- 14) N.R. Legge, T.W. Boyer, R.D. Gilbert, *Rubber Age*, **74**, 713(1954).
- 15) “Guide to the Selection of Sun Rubber process Aids” Sun oil Co.
- 16) F.S. Rostler; *Rubber Age*(N.Y), **63**, 322, (1948).
- 17) 飯牟禮渚; 石油製品事典, p. 83, 109, 130 産業圖書(株)(1962).
- 18) 三菱石油(株)(編); 三菱プロセス油, p. 2, (1965); 安永秀敏, 合成ゴム(日本合成ゴム(株)編)1, (4) 12(1959); 若林順治; 合成ゴム(日本合成ゴム(株)編) 2, (2) 8(1960).
- 19) 木曾章; 石油學會誌, **8**, 184(1965).
- 20) 古谷正之ら; 鹽化ビニルベスト 加工(上), p. 331 ラバダイジェスト社(1968); 前田秀, ; 可塑劑の特性と應用, p. 2, 大日本インキ(株)(編)(1968).
- 21) 小西新次郎, 池田竹彦; 合成ゴム(日本合成ゴム(株)編) **10**, (4), 28(1968).