

고무용 石油系 軟化劑의 問題點

張 大 烈*

1. 서 론

합성고무는 제 1차 大戰中 독일에서 최초로 合成된 이후 지금은 많은 종류의 合成고무가 生産되고 있다. 1926年 Kuhn씨는 天然고무의 構造가 cis-isoprene의 重合物임을 규명한 후로 1930年代 이후에 急速한 發展을 해왔다. 오늘날 合成고무의 主原料인 石油은 B.C 3,000년경 부터 使用되었다고 하나 世界의 近代石油産業史의 開幕은 1859年에 美國의 Edwin, L. Drake가 最初로 油井의 探査에서 시작되었고 石油가 고무용 軟化劑로 利用되기에는 1935年 F.S. Rostler가 石油의 黃酸處理스라찌에서 얻은 不飽和도가 높은 芳香族 炭化水素를 고무의 增量劑로서 利用한 것이 最初였다. 그후 1940年代에 SBR, 1950年代에 EPR, EPT와 合成고무의 발전에 수반된 고무용 oil이 美國을 中心으로 急速한 發展을 해왔으나 요구되는 품종이 많음에 비해 評價方法은 確立되지 않았다. 그러나 現在에도 널리 使用되는 基本原理는 Rostler나 Kurtz의 分析方法을 基礎로 두고 있다.

2. 役 割

石油系 軟化劑의 平均分子量은 250~500程度가 많고 그 種類는 파라핀系, 나프텐系, 芳香族系로 나누어져 각각 相溶되는 고무에 널리 쓰여지고 있다. 그 작용은 고무重合體 사이에 oil이 들어가 潤滑劑 役割을 하고 分子間에 流動性을 돕는다. 다시 말하면 分子間 內部摩擦을 減少시키므로써 可塑性을 주고 素練, 配合, 押出

등 여러가지 成型加工時에 發熱을 減少시킨다. 더우기 다른 配合劑의 分散을 돕고 加工性의 向上과 同時에 加黃고무의 彈性, 屈曲性을 改善하고 引張性, 摩耗의 改善을 도모한다. 다만, oil이 많으면 고무 polymer의 流動性을 지배하게 되고 또 相溶性이 나쁜 고무 polymer 중에 多量의 軟化劑가 粒子狀으로 分散, 存在할 때는 一種의 블루움 현상을 나타낸다.

3. 分 類

process油와 extend油

加工油인 process油는 고무의 製品化 工程中에 있어 혼련하기 어려운 原料고무에 oil을 混入시킴으로 말미암아 素練, 配合, 押出 等을 容易하게 한다. Banbury Mixer 작업에서는 oil 또는 添加量이 15部 미만이다.

extend油(伸展油)는 오일익스텐더드고무 製造時, 라텍스화 工程段階에서 乳化油로 添加하고 라텍스와 함께 응고시켜 體積增量과 可塑性을 目的으로 하는 oil인바 이의 添加量은 15部 이상이다. 이 增量은 고무의 副原料의 性質을 더고있어 oil과 고무와의 cost면에서 重要하다. 그런 意味에서 低 cost oil인 芳香族系를 稱칭하는 때가 있다. 이 process와 extend oil의 定義는 絕對的인 것이 아니다. 때문에 兩者를 稱칭하여 配合油(Compounding oil) 또는 고무용 潤滑油로 表現한다. 때로는 色相에 의한 分類 다시 말하면 白物(nontaining oil, 非汚染性油)과 黑物(Staining oil, 汚染性油)로도 分類한다. 白物은 보통 파라핀系 나프텐系를, 黑物은 芳香族系를 가리키는 바 이들의 특징은 표 1과 같다.

* 國立工業試驗院 高分子化學科

表 1. extend油和 process油의 분류

extend油		process油	
나프텐系	高 級	C _A 0~7%	高 級 C _A 0~7% 非汚染性
	中 級	C _A 10~15%	中 級 C _A 10~15%
	低 級	C _A 20~25%	低 級 C _A 20~25%
芳香族系	高芳香族	C _A 40~60%	高芳香族 C _A 40~60% 汚染性
	一 般	C _A 35~45%	一 般 C _A 35~45%
	特 殊	C _A 20~30%	特 殊 C _A 20~35% 非汚染性
파라핀系	高 級	C _A 0~7%	高 級 C _A 0~7% 非汚染性
			一 般 C _A 20~25%
配合量	15~50部		5~15部
用 途	可塑化, 增量 SBR, BR, IR, EPT		可塑化, 加工性 SBR, BR, IR, NBR, CR, EPT, NR
使用場所	合成고무 제조		고무加工 제조업체 타이어, 벨트, 電線, 신발類 等등

ASTM에 의한 分類¹⁾

Clay-Gel 조성분석에 의한 分類를 행하면 표 2와 같다.

表 2. 고무용潤滑油의 ASTM分類

Type	Asphaltens	Polar Compounds	Saturates	V.G.C
101 (高芳香族系)	0.75% 以下	25% 以下	20% 以下	
102 (芳香族系)	0.5% "	12% "	20.1~35	
103 (나프텐系)	0.3% "	6% "	35.1~65	
104A	0.1% "	1% "	65% 以上	0.820以上
104B (파라핀系)	0.1% "	1% "	65% 以上	0.820以下

4. 製造方法

그림 1은 各 會社에서 행해지고 있는 軟化劑의 製造 工程圖를 나타낸 것으로 會社에 따라 製品은 다소 差異가 있으나 共通的인 溶劑抽出工程은 色相, 安定性이 없는 芳香族系 化合物을 제거하는 工程으로 풀플라르法으로 행해지고 있고 일부 페놀법이 있다. 그밖에 듀오스트르법이 있으나 어떠한 溶媒도 라피네이트에 별차가 없고 다만 抽出溫度, 溶劑量, 原油의 種類에 따라 큰 差異가 생긴다. 여기에서 抽出된 抽出物은 방향족系고무 潤滑油로 된다. 脫蠟은 低溫時의 流動性을 얻기 위한 工程으로 使用되는 溶劑는 MEK 등의 溶劑가 使用되는 박소르법이 있고 溶劑混合後 冷却하여 왁스분을 여과, 除去한다. 이 工程은 溶劑比와 冷却溫度가 主要因子이다. 水素添加工程은 주로 Co-Mo계 觸媒에 의해 石油中の 不純物인 S,N,O,분의 除去 水素添加에 의한 二重結合의 除去를 主目的으로 하는 hydrotreating이며 壓力, 觸媒의 條件에 따라 芳香族化合物들도 hy-

drotreating이 된다. 후자는 Gulf, IFP, VOP법이 代表的인 方法이며 溶劑抽出工程이 省略될 수 있다. 水素添加에 의하여 色相과 組成이 좋아지고 빛·熱安定성이 改良된다. 최후에는 필요에 따라 白土처리 工程이 加해진다. 이 工程에서는 微量의 水分, 狹雜物, 一部の 極性化合物이 除去되어 oil의 安定性이 보다 向上된다 高級 고무윤활유는 이 工程全體를 거쳐 製造되나 一般用으로는 1~2工程만이 사용된다. 이들 工程直留分이 바로 고무윤활유로 되는 것은 아니지만 고무 polymer와의 配合에 있어서서는 고무製品의 強度나 고무性狀에 一致되어야 하므로 各 社別 規格을 가지고 이에 適合하도록 配合하여야 한다. 나프텐계 고무윤활유는 脫蠟工程이 없음에도 불구하고 paraffine系 보다 Cost가 높음에 이같은 理由는 原油의 Cost가 높고 產地와 採油量의 制限을 받아 輸送 및 大型化 精製가 되지 않으며 수익율이 나쁘기 때문이다.

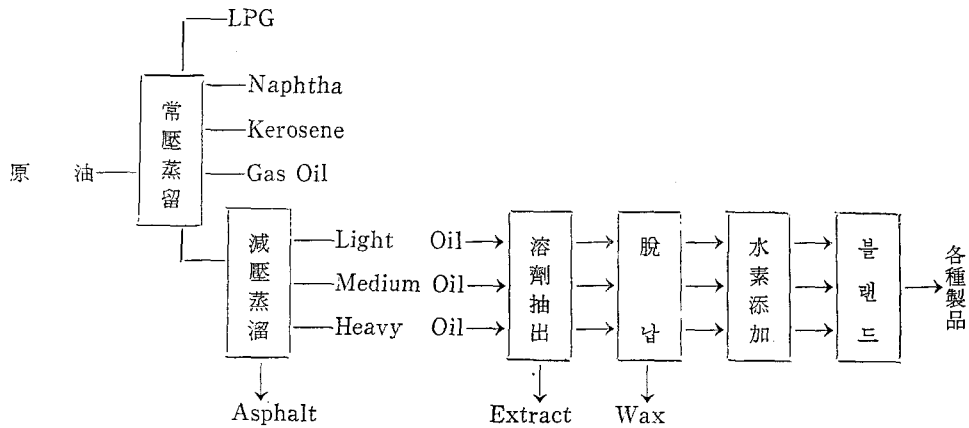


그림 1. 石油系 軟化劑의 精製工程略圖

5. 性狀과 組成

原油와 處理工程의 차이에 따라 性狀 방 組成은 달라지는 바 그 一例를 들면 表 3과 같다.

5-1 고무用 潤滑油의 必要條件

- ① 고무와의 相溶性이 좋고 Blooming이 없을 것
- ② 油添加後 적당한 可塑性이 있어야 하며 加工性이 좋을 것
- ③ 고무, 충전제에 잘 親和되고 충전제의 分散性을 도와 均質한 油添加고무로 되는 것
- ④ 加黃後의 物性に 나쁜 영향이 없을 것
- ⑤ 酸素, 오존, 빛, 열에 대하여 安定한 것
- ⑥ 品質이 安定하고 값이 싼 것

5-2 性 狀

比重: 파라핀系, 나프렌系, 芳香族系 oil은 比重이 서로 다르며 이의 組成分析은 Kurtz의 基準値를 根據로 하고 있다. 또 商來 및 고무의 配合容量 決定에 絶대적이다.

引火點: 고무配合 加工 貯藏上의 溫度條件 危險防止 및 品質管理上 必要하다.

粘度: 고무 polymer의 配合에서 polymer와 oil의 粘度를 適合시키는 기준이 되고 더우기 加黃고무의 신장을 彈性에 큰 영향을 주며, 粘度가 높으면 이들은 減少한다. 또 VGC算出의 基本數値가 된다.

流動點: 低溫時의 流動性을 나타내며 pump-up이나 分散 조건에 重要한 項目으로 高分子 高芳香族系 oil일 수록 높은 값을 나타낸다. 보통 나프렌系, 파라핀系, 芳香族系 oil의 順으로 높아진다.

屈折率: Kurtz分析의 r₁算出의 基準數値로 되며 屈折率은 파라핀系 나프렌系 芳香族系의 順으로 높아지

며 그 구별과 각 계(各系)의 精製程度의 基準이 된다.

蒸發量: 加熱蒸發性을 測定하는 것으로 oil의 分子量이 높고 낮음에 따라 蒸發量 測定溫度條件이 變한다. 이것은 고무加工時나 polymer 乾燥時의 作業溫度 基準으로 必要하다.

色相: 油添加고무의 色相은 oil의 色相에 큰 영향을 받는다. 非汚染性系 oil에는 無色이 가까운것 부터 黃色까지 있으며 汚染性系에서는 완성품이 黑色일지라도 그 色相이 問題視 된다. 靑은色 고무에 있어서는 Union saybolt 比色器 뿐 아니라 波長이 260m μ 에서의 紫外線吸光係數에 의해 規定할 때도 있다. 이는 oil속의 發色化合物自體가 酸素, 熱 紫外線에 따라 變色되기 쉬운 要因이 되며 加黃時 劣 영향을 주는것인바 이의 購入納品時의 管理基準이 된다.

全酸價: oil과 아닐린과의 溶解溫度를 나타내고 aromatic系, naphthen系, paraffine系 oil의 順으로 높아지며 組成의 基準이 된다. extend油用으로는 아닐린點이 낮은 것이 선택되는데 고무와의 親和性 加工性이 좋기 때문이다.

5-3 組成 分析方法과 그 意義

위의 一般性狀 外에 重要項目으로는 組成分析이 있다 oil의 組成은 고무와의 相溶性에 重要한 判定資料로 되는 것은 물론 油添加後의 고무에 미치는 여러특성, 즉 汚染性, 耐候性, 酸化安定性 등에 많은 영향을 미친다. 그러나 고무油는 카본수가 18~40인 高分子量 化合物의 집합체로서 構造, 組成은 複雜하며 오늘날의 새로운 分析機器로도 개개의 成分을 定量하기가 困難하다 때문에 物理的 혹은 化學的性質을 利用하며 系統的 分析을 行하는 方法이 利用된다. 그 대표적인 것이 Rostler-Sternberg법⁴⁾⁵⁾ Kurtz법^{6)~8)} Clay-Gel법⁹⁾ Gel-Chrom법¹⁰⁾ n-d-M법¹¹⁾ 이다. 그중 앞의 3가지 方法이 潤滑油에 가장 많이 利用되는 方法이다.

表 3. 各種 고무용潤滑油의 性狀과 組成分析의 例

	파 라 켄			나 프 켄			芳 香 族		
	Light Oil	Medium Oil	Heavy Oil	L. Oil	M. Oil	H. Oil	L. Oil	M. Oil	H. Oil
Sp.Gr. (60/60F)	0.8469	0.8851	0.8978	0.8893	0.8992	0.9042	1.0224	1.0190	1.0295
F.P.	169	242	265	142	188	216	210	240	262
vis 100°F (cSt)	9.918	80.15	196.8	10.55	56.80	165.0	188.3	1178	6165
210°F (cSt)	2.566	9.149	16.16	2.422	6.367	11.84	9.189	23.70	59.23
P.P.	-17.5	-15.0	-15.0	-52.5	-32.5	-25.0	-5.0	+5.0	+17.5
n ²⁰ _D	1.4670	1.4858	1.4929	1.4863	1.4907	1.4942	1.5807	1.5783	1.5855
clour	1-	1 ¹ / ₂ -	2-	1-	1-	1 ¹ / ₂ -	8+	8+	8+
A.P.	98.5	112.0	110.0	71.2	90.0	99.9	-2.5	28.1	37.2
V.G.C.	0.811	0.816	0.823	0.860	0.842	0.837	0.998	0.977	0.976
x _i	1.0459	1.0451	1.0459	1.0435	1.0430	1.0440	1.0714	1.071	1.0726
Rostler							As 0.53	0.42	0.32
N-base	0.11	0.28	0.65	0.32	0.76	1.47	6.89	9.21	13.55
Ist-aci.	3.22	5.75	9.53	9.01	7.50	8.55	33.64	27.55	28.49
2nd-aci.	15.92	21.13	19.92	24.15	19.62	23.26	52.24	52.26	50.01
Paraffins	80.75	72.84	69.90	66.52	72.12	67.69	6.70	10.56	7.63
Kurtz									
C _A	4.5	4.5	6.5	9.0	5.0	6.0	49.0	44.5	45.0
C _N	28.0	30.5	30.5	44.5	42.0	38.0	41.0	31.0	27.0
C _P	67.5	65.5	63.0	46.5	53.0	56.0	10.0	24.5	28.0
Clay-Gel.									
S.	84.3	73.9	72.0	71.1	74.1	70.0	6.1	9.2	5.5
Ar.	15.6	25.9	27.6	28.8	25.6	29.5	88.1	82.3	83.7
P.C.	0.1	0.2	0.4	0.1	0.3	0.5	5.8	8.5	11.3
Gel-Chro.									
S.	83.5	73.6	72.9	69.9	73.8	69.5	6.3	9.6	5.8
Ar.	16.5	26.3	26.8	30.0	25.9	29.8	88.2	82.1	83.3
R.	0.0	0.1	0.3	0.1	0.3	0.7	5.5	8.3	10.9

1) Rostler-Sternbeg法¹²⁾

Golden Bear oil Co.,의 Rostler씨에 의하면 黃酸을 사용하여 asphaltens, 窒素 base, 第一 Acidaffins 은 可塑性이며 加黃速度에 영향을 준다고 報告하고 있다.

① Asphaltens

n-pentane으로 沈澱分離되는 成分으로서 縮合環中 S₂O₂를 포함하는 Resin상의 것이다. 元素分析值¹³⁾는 C가 86.5% H가 8.3% N가 2.3% S가 1.5% O가 1.4%이다. 이 成分은 硬化를 촉진하여 補強作用이 있고 加黃에 대해 引張強度와 硬度에 큰 영향을 준다. 分散性이 나쁘고 汚染의 原因도 된다. 그러나 白物 oil 精製 工程에서는 이 成分이 거의 除去되기 때문에 加黃에 큰 영향을 미치지 않는다.

② 窒素 base(polar Compounds)

85% 黃酸으로 反應分離되는 成分으로서 Indol類나 Sulfide등 N.S.O 不飽和物로 熱의 영향을 받으면 아스파르텐化 된다. 주로 芳香族系 oil에 포함된 고무에 可塑性和 粘着性을 주고 加工性을 좋게 한다. 加黃時 黃의 反應에 큰 영향을 갖고 있다. 또 汚染, 着色의 原因도 된다. 元素分析值의 例로는 C가 86.6%, H가 8.6% S가 0.14% N가 4.13% O가 0.26%이다.

③ 第一 Acidaffins

97~98%의 濃한 黃酸과 反應하여 分離되는 成分으로서 이의 主成分은 芳香族이며 不飽和도가 높은(요오드價 65~100) 複雜한 構造를 갖는 炭化水素이다. 黃과는 가장 잘 反應하기 쉽고 加黃反應時에 共加黃되어 網狀構造를 만든다. 相溶性이 容易하여 多量의 配

습이 가능하며 加工性, 粘着性, 應力, 비틀림에 대해 좋은 결과를 준다. 硬度, 引張強度, 引張應力은 低下되나 Carbon black의 分散性을 向上시키며 耐摩耗性이 좋아진다. 다만 汚染性이므로 非汚染性을 원할 때는 使用量을 10% 程度로 할 必要가 있다.

④ 第2 Acidaffins

Rostler의 初期 分析에서는 發煙黃酸으로 處理하였으나 現在는 簡便法으로 Columnchromatography 處理를 행해 충전제인 Silica gel에 吸着되는 物質이다. 第一아시다핀에 비해 淡黃色으로서 非汚染性이다. 不飽和度가 낮고 黃과의 反應性이 적으며 加黃에 영향을 주지 않는다. 大部分의 고무와 相溶性이 좋은 理想의 粘稠한 流體成分으로 나프렌系 oil에 이 成分이 많다. 組成은 C가 88.8% H가 9.6% S가 0.94% N가 0.01% O가 0.65%이다.

⑤ paraffine (Saturates)

不飽和가 없는 파라핀系, 나프렌系, 化合物의 集合體로 極性이 거의 없는 無色の 液體이다. 때문에 反應性이 없고 加黃에는 영향을 미치지 않고 耐候性이 좋다. 파라핀系에 속하는 IIR, EPDM등의 고무에는 相溶性이 좋으나 일반고무와는 相溶性이 나쁘고 Blooming을 일으키기 때문에 많이 가할 수 없다. 이 成分은 고무分子 사이에 存在하여 潤滑作用을 하므로써 混合, 押出時의 加工性에 理想의이다. 組成例는 C가 86.5% H가 13.5%이다.

2) Kurtz법

SUN oil Co.,의 Kurtz에 의해 研究된 物理的 組成 分析法으로서 比重, 粘度에 의하여 V.G.C⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾를

比重과 屈折率에 의하여 $r_1^{(16)}$ 의 恒數를 구해 mono-graph에 의해 C_A, C_N, C_P 組成을 구한다.

① V.G.C.(粘度比重恒數)

$$V.G.C = 10G - 1.0752 \log(V-38) / 10 - \log(V-38)$$

여기에서

G: 비중(60/60°F)

V: 100°F에서의 粘度(SUS)

이 粘度比重恒數는 대개 表 4 및 5와 같이 V.G.C別 軟化劑의 組成을 推定할 수 있다.

② r_1 (屈折率)

$$r_1 = n_D^{20} - d/2 = n_D^{20} - 1/2(G - 0.0037)$$

여기에서

n_D^{20} ; 20°C에서의 屈折率

d; 20°C에서의 密度

이 屈折率 inceptor와 V.G.C 값으로서 다음의 mono-graph에서 C_A, C_N, C_P 값을 읽을 수 있다(그림 2)

③ Clay-Gel法

Asphalt을 除去한 後 Clay, Silica-gel을 충전한 二

段 Column을 使用하여 吸着 親和力의 差를 利用하여 極性化合物 芳香族化合物 및 飽和化合物로 分離하는 方法이다. 이 方法은 規定의 Clay가 준비되었다 하여도 Clay의 揮發性物質含有量에 따라 吸着能力이 變하기 때문에 그때마다 含有量을 測定하여 補正하여야만 하는 단점도 있다.

④ Gel-Chromatograph법

이 分析의 代表的인 特徵은 微量으로도 迅速히 分析하는 Chromato法이다. Brook⁽¹⁸⁾의 研究와 試料量이 많은(10g 前後) 藤田⁽¹⁹⁾의 昭石中研法이 있다. 後者는 時間이 걸린다. 이를 개량한 富士興法⁽²⁰⁾의 要點을 보면 그림 3과 같이 A에 溶을 넣고 200°C에서 4시간 燒成한 活性化된 Silica-gel 50g을 Column에 넣고 바이브레타로 다진후 B에 마지를 한다. 사용 Silica-gel은 약간의 高分子로 생각되나 아스팔트나 一部 芳香族系 고무潤滑油를 除外하고는 보통 市販의 28~200 mesh의 活性化 크로마토用 Silica-gel을 使用한다. 이 方法에서는 Silica-gel의 量을 50g로 一定하게 하며 分子量의 大小에 의한 影響은 試料量의 增減에 의해 調整한다. 標準量은 分離後 分析機器測定이 可能하도록 2.5g으로 한다. 아스팔트와 같은 分子량이 큰 것은 吸着分離되지 않고 溶出되므로 Silica-gel의 細孔直徑이 큰 것이거나 活性알루미나를 使用하고 低分子量의 것은 細孔直徑이 적은 것을 使用하여야 한다. 上記 28~200 mesh인 Silica-gel은 약 23Å의 細孔直徑을 갖고 있는 데 보통의 고무潤滑油는 이 細孔直徑으로도 分離가 容易하다. 分析方法은 먼저 Silica-gel을 40ml의 n-pentane으로 濕潤시키고 다음에 7ml의 n-pentane에 녹인 시료를 넣는다. 液面이 B面 가까이 왔을 때에는 Saturates를 分離하는 展開溶劑 例컨대 n-pentane 80ml를 서서히 가한다. 이같은 理由는 Saturates만 吸着되지 않고 溶出하기 때문이다. 이 n-pentane의 液面이 B에 達했을 때 芳香族系의 脫離溶劑인 벤젠 100ml를 흘려넣는다. 같은 方法으로 Resin을 分離하기 위하여서는 메탄올 80ml를 흘려넣는다. 芳香族系 고무潤滑油와 같은 Resin成分의 脫離가 나쁠 때는 CS₂를 使用할 때 도 있다. 溶出液을 回收할 때에는 溶出口에서 미리 무게를 알고있는 200ml 三角플라스크로 받는다. Saturates에서 Aromatics, Aromatics에서 Resin으로의 전환점으로는 展開溶劑가 A보다 5cm 높은 곳에 達할 때 受器삼각플라스크를 교체한다. 이러한 溶出液의 溶媒를 쫓아낸 후 100~120°C에서 1時間 乾燥하고 溶媒를 完全히 제거하고 冷却하여 秤量한다. 回收率은 98~100%程度가 많다. 이 方法은 細分取한 Clomato-gram과 그 詳細分析을 基本으로하여 溶媒量, 試料量이 決定되어지는 것으로서 前述한 크로마토 法과 잘 一致됨이 確認되었다. 또 分析時間도 매우 短縮合理化되

表 4. V.G.C.와 化學組成과의 관계

V.G.C.值	分 類	C _P %	C _N %	C _A %
0.790~0.819	paraffin系	75~60	20~35	0~10
0.820~0.849	比較的 paraffin系	65~50	25~40	0~15
0.850~0.899	naphthen系	55~35	30~45	10~30
0.900~0.949	比較的 naphthen系	45~25	20~45	25~40
0.950~0.999	芳香族系	35~20	20~40	35~50
1.000~1.049	高芳香族系	25~0	25~0	60代上
1.050以上	超芳香族系	25以下	25以下	60以上

表 5. Oil의 種類와 性質

V.G.C.值	아닐린點	比重	粘度	屈折率	分子量	色相	揮發性	相溶性	加工性	耐老化性	耐寒性	貯藏性	配合性	安定性
~0.819	大	小	小	小	小	淡	小	惡	惡	良	良	良	小	良
0.820~0.849	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
0.850~0.899	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
0.900~0.949	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
0.950~0.999	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1.000~1.049	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1.050~	小	大	大	大	大	濃	大	良	良	惡	惡	惡	大	惡

表 6. 各種組成分析表의 對比

Rostler	Kurtz	Clay-Gel	Gel-Chro
Asphaltens		Asphaltens	Asphaltens
N-base		Polar Comp.	Resins
1st. Acidaffins	C _A	}Aromatics }	}Aromatics }
2nd. Acidaffins	C _N		
Paraffins	C _P	Saturates	Saturates

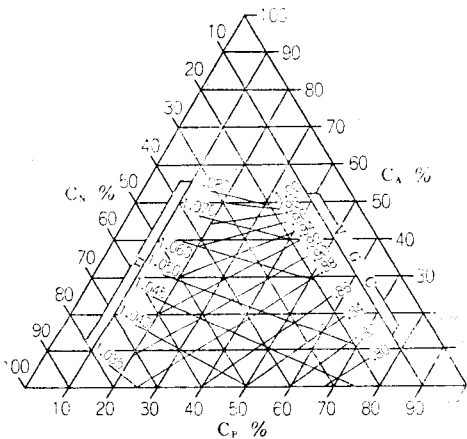


그림 2. C_A, C_N, C_P 算出相關 Chart

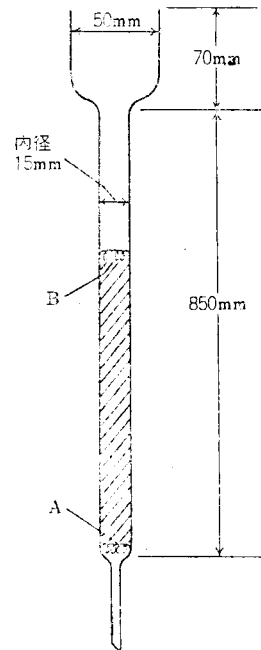


그림 3 Gel-Chro 分析

어 2時間 程度로 끝난다. 以上 이들 4가지 分析法을 比較하면 表 6과 같다. 分析値는 Rostler, Clay-Gel, Gel-Chro.가 比較的 一致하나 Kurtz와는 一致하지 않

表 7. 各種 고무에 Oil의 代表的 適合性과 特性

粘度 210°F (SUS)	Paraffinic Oil 30~750		Naphthenic Oil 30~200		Aromatic Oil 30~800	
	適合性	配合率(部)	適合性	配合率(部)	適合性	配合率(部)
NR	良好	5~10	良好	5~15	非常히良好	5~15
SBR	良好	5~10	—	5~15	—	5~50
PA	良	—	良好	—	非常히良好	
NBR	不良	不適	不良	不適	良好	5~30
Polysulfide	不良	不適	不良	不適	良好	5~25
BR(IIR)	良好	10~25	良好	10~25	良	使用되지 않음
IR	良好	5~10	良好	5~15	良	5~15
EPM	良好	10~50	非常히良好	10~50	良	10~50
EPDM	良好	10~50	—	10~50	良	10~50
CR	不良	不適	—	5~15	非常히良好	10~50

特 性						
Low Temperature	良好~非常히良好		良 好		良~不 良	
Processing Ease	良~良 好		良 好		非常히 良好	
Non Staining	極히 良好		極 良好~良		不 良	
Rate of Cure	늦 음		中 間		빠 림	
Resiliency	良好~非常히良好		良 好		良~良 好	
Elasticity	" ~ "		良 好		良~良 好	
Tensile	良 好		良 好		良 好	
Modulus	良 好		良 好		良 好	
Hardness	良 好		良 好		良 好	
HeatBuild up	低~中 間		中 間		高	

表 8. ASTM type Oil와 고무와의 適合性

Rubber	ASTM Type							
	101		102		103		104	
Natural	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好 ~ 良	
Syrene-Butadiene	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	良 好	
Polybutadien	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	良 好	良 好	良 好 ~ 良	
Polyisoprene	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	良 好	良 好	良 好 ~ 良	
EPT	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	
Butyl	不 良 ~ 良	不 良 ~ 良	良 ~ 良	良 ~ 良	良 好	良 好	良 好	
Neoprene	非 常 히 良 好	非 常 히 良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 ~ 不 良	
Nitrile	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	
Polyvinylchloride	非 常 히 良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	不 良	

는다. Kurtz는 고무潤滑油속에 들어있는 各種 化合物을 平均化하고 그 平均構造中の 파라핀系, 방향족系, 나프렌系와 갖는 각각의 C의 비를 나타내는 數值로서 各成分의 含有量이 보다 正確하다. 化合物의 單位로서 分離하는 方法이다.

6. 各種 고무에 對한 Oil의 適合性

Mobil Oil Co.,의 Weindel²¹⁾ 등에 의한 고무와 軟化劑間的 適合性에 관한 報告는 表 7과 같다. 오늘날

EPDM은 파라핀系 oil이 고무에 대해 100~200部 添加되는 製品이 있다. 이와같이 고무보다 oil이 많으면 당연히 oil自體의 性質이 重要な 影響력을 갖는다. 즉 相容性은 勿論 油添加後의 耐酸化性, 耐候性 등 劣化에 對해 우수한 性質을 가져야 한다. 이 條件에 만족하기 위하여서는 oil의 精度의 向上을 그림 1과 같이 行하여야 한다. 精製度가 나쁠때는 有機過酸化物 加黃時 oil 自體가 有機過酸化物를 消失시키므로 고무의 加黃에 좋지않은 結果를 준다. 파라핀系 고무潤滑油이면 당연히 Clay-Gel Aromatics 5% 이하, Kurtz C₄O%, 요오드價 1% 이하 程度가 必要해질 것이다. 이는 보통 水素處理로는 不可能하고 高壓水素添加와 같은 處理로 S.N.O와 같은 石油 속의 不純物은 勿論 芳香族環에도 完全한 水素添加가 行해지는 方法이 요망된다.

ASTM의 分類油에 따른 고무에의 適合성에 關係서는 表 8과 같이 Gulf-Research의 Nejak²²⁾의 報告가 있다.

7. 汚染性 物質

고무 潤滑油中の 汚染性物質은 asphalten, 및 Rostler 分析의 N-base, 第一 Acidaffin과 Clay-gel, Gel-Chro의 芳香族, 極性化合物, 樹脂分이고 Kurtz分析에 따른 N.S.O 化合物이나 棚窩²³⁾²⁴⁾에 의한 "process油溶出 chromatograph法"을 利用하여 汚染性物質 分析例와 같은 N.S.를 갖는 各種 複素環芳香族化合物²³⁾²⁴⁾이다. 또 $-N=N-$, $\begin{matrix} \diagup C=O \\ \diagdown \end{matrix}$, $\begin{matrix} \diagup C=S \\ \diagdown \end{matrix}$, $-N=O$, $\begin{matrix} \diagup C=C \\ \diagdown \end{matrix}$ 등의 發色團에서도 N.S.O 化合物과 芳香族縮合環이라고 推定된다. 汚染의 主因子인 N는 原油속에 0.1~0.3% 들어 있는 것이 많고²⁵⁾ 그 分布는 重質油에 많이²⁶⁾ 들어있다. 主된 化合物은 피리딘류, 인돌, 類카바졸類²⁷⁾ 등이 있고 고무潤滑油도 예외는 아니다. 水素處理工程에서 황과 더불어 제거되지만 0.00~0.06% 程度 남아 있는 경우가 많다. 이 汚染性化合物은 모두 紫外線, 可視光線에서 吸收가 일어나므로 加工性, 粘着性, 硬度, 引張強度에 좋은 結果를 나타내더라도 빛에 대한 安定性이 나빠 老化的 要因이 된다. 이러한 의미에서 paraffine系 고무潤滑油에 대해 겔-크로마토分析의 Aromatic, Resine 成分에 注目하여 이 成分의 含量을 변화시킨 시료를 實驗의으로 試作하여 weather-o-meter 屋外폭로 시험을 行하고 Union Color, UV-Spectra 490m μ 투과율, IR Spectra, 1,715cm⁻¹ 겔-크로마토그래프, Resine 分增加의 各變化를 調査한 結果 Aromatic, Resine分 0%의 oil은 어느 項目이나 변화幅은 적고 함량이 많아짐에 따라 各 項目

의 變化는 時間과 더불어 거의 直線的으로 增加한다. 이때 紫外線吸收劑를 添加하여도 기대할 수 있을 정도 의 효과는 얻어지지 않는다. 그러나 酸素를 차단한 實驗에서는 전혀 變化를 받지 않는다. 油添加 고무의 경우 是 表面에서 O₂가 浸入할 수 있는 곳까지 빛 老化的 可能性을 갖고 있음이 推定된다. 이에 對處해 가려면 oil 精製度의 向上에 의한 製品의 高品質化가 必要할 뿐만 아니라 오늘날의 公害問題의 合理化 OPEC의 原油價상승問題, 使用面에서 본 oil의 고무膨潤²⁸⁾ 등 解決 하여야 할 많은 課題가 있다.

8. 결 론

一般的으로 天然고무는 合成고무에 比해 산소, 오존 빛, 열등의 老化的 抵抗性 및 有機溶劑 등에 의한 膨潤, 收縮抵抗이 우수한 反面, 加工性, 低溫彈性, 伸張率, 引裂抵抗, 균열發生, hysteresis의 損失, 耐摩耗性등은 떨어진다. 配合劑는 서로의 缺點은 보완함과 동시에 특성을 부여하기 위해 가해지는 것으로 그 역할 크고 개량할 점도 많다. 이러한 重要性에서 볼때 이들에 關한 研究報告의 數는 많으나 그중에서 石油系 氧化劑의 基本的, 定說의 重要項目을 기술해 보았다.

文 獻

- 1) ASTM D-2226
- 2) H.F. Weindel, R.R. Terc; Rubber World Dec. 48 (1971)
- 3) ASTM D-2008 Appendix IV
- 4) Fritz S. Rostler, Heinz W. Sternberg; Ind. Eng. Chem., 41, 598 (1949)
- 5) F.S. Rostler, R.M. White; *ibid.*, 46, 610 (1954)
- 6) S.S. Kurtz, C.E. Headington; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 21 (1937)
- 7) A.L. Ward, S.S. Kurtz; *ibid.*, 10, 559 (1938)
- 8) S.S. Kurtz, R.W. King, W.S. Stout, D.G. Partikian; Anal. Chem., 28, 1928 (1956)
- 9) ASTM D-2007
- 10) 藤田 稔; 潤滑, 12, (1) (1967)
- 11) ASTM D-3238
- 12) ASTM D-2006
- 13) 神原 周 등 合成ゴムハンドブック 559 (1967) 朝倉書店
- 14) J.B. Hill, H.B. Coats; Ind. Eng. Chem., 20, 641 (1928)
- 15) ASTM D-2501

- 16) ASTM D-2140
- 17) 神原 周等; 合成ゴムハンドブック 191, (1967) 朝倉書店
- 18) B.M. Brook et. al.; J. Inst. Petrol., 44, 212 (1958)
- 19) 山口 隆; 富士興産研究報告 2, 49(1968)
- 20) 山口 隆; 同上, 5, 53 (1968)
- 21) H.F. Weindel, R.R. Terc; Rubber World Dec. 43(1976)
- 22) R.P. Nejak; National Petroleum Refiners Association, Sept. 18(1968)
- 23) 棚谷篤志郎; 日ゴム協誌, 43, 97 (1970)
- 24) 同上, 43, 125 (1970)
- 25) J.S. Ball, M.L. Whisman, W.J. wenger; Ind. Eng. Chem., 43, 2577(1951)
- 26) F.P. Richter, P.D. Caear, S.L. Meisel, R.D. Offerhaure; Ind. Eng. Chem., 44, 2601 (1952)
- 27) R.A. Flinn et. al., Hydrocarbon Processing Petrel. Refiner Sept. 49, 129 (1963)
- 28) 杉浦健介; 石油學會誌 13, (1), 49 (1970)

<토막 소식>

Thiokol社, 低 硬度用 可塑劑開發

Thiokol社에 의하면 低 揮發性 可塑劑를 開發하였다 하는 바, 이의 代表的인 特徵은 177°C에서 -51°C까지 廣範圍한 溫度에서 伸縮性を 維持하면서 硬度가 40에서 60 쇼아 A까지 配合可能한 것이라고 함.

이 可塑劑는 商品名이 TP-759이라는 에틸-에스텔 混合物質로서 이의 使用範圍는 燃料用 호오스를 비롯한 wire jacket, 씨일, O-링, 各種 틀製品 및 押出製品 등에 使用할 수 있음.

이의 性狀은 屈折率이 25°C에서 1,142, 粘度가 25°C에서 25 cps, 比重이 25°C에서 1,032, 水分이 0.2%, 揮發減量이 155°C에서 0.72 등이라고 함.

새로운 空氣用 호오스의 開發

Gates Rubber社에 의하면 Red Devil(商品名)이라는 새로운 空氣用호오스를 生産케 되었다고 함.

이 호오스의 使用上의 長點은 鑛山, 建設 또는 道路 作業등 호오스의 摩耗가 甚하고 험하게 다루는 데에도 견딜 수 있는 長點을 가지고 있음.

호오스의 構造를 보면 겹고무가 천연고무로 되어 있으며 高強度의 2-braid로 짜여져 있고 안쪽 고무는 耐熱 및 耐油性이 강한 네오프렌을 使用하였음.

따라서 同호오스는 무게가 가벼웁은 물론 取扱이 容易하며 使用壓力이 175~300 psi, 內徑이 1-1/2"~3," 標準 길이 50피트라고 함.

東洋고무, 高壓호오스 및 自動車用 고무部品生産에 參與

東洋고무産業(株)가 日本 東海고무 및 住友工業의 技術支援으로 高壓用 고무호오스, 自動車用 고무部品 등 特殊고무製品 生産에 나서기로 했음.

財界에 따르면 東洋고무는 신발 以外에 特殊고무製品 開發 3個年 計劃을 세우고 1次年度인 1978년에는 內外資 10억원을 들여 高壓用 고무호오스의 生産施設을 擴張하고 自動車用 고무製品 生産施設을 新設할 計劃인 것으로 알려졌음.

東洋고무는 年內에 施設擴張을 끝내고 來年부터는 內需 및 輸出을 積極化시키는 한편 工業用 特殊고무製品 綜合施設을 '80년까지 完備할 計劃임.

그런데 工業用 特殊고무製品은 年間 2천만 달러 相當이 日本等地에서 輸入되고 있으며 東洋고무가 施設을 完備한 試驗輸出用으로 2백만 달러를 計劃하고 있으며 系列企業인 豊榮化成의 輸出目標 2,500만 달러까지 합치면 年間 5,500만 달러의 輸出을 計劃하고 있음.

서울經濟新聞 2月 1日字

Exxon社, 새로운 이소프렌回收工場 建設計劃

텍사스州, 휴스턴所在 Exxon Chemical社가 밝힌 바에 따르면 Baytown olefins 플란트에서 이소프렌回收工場을 세우기로 確定되었음.

이 計劃의 主要內容은 年間 25,000톤 規模의 이소프렌分離이며 1980년에는 完全 稼動할 것이라고 함.