고무용 石油系 軟化劑에 대하여

*徐 煥 奎

Ⅰ. 序 言

고무가 이 세상에 발견된 것은 1493年 Columbus가 두번째로 航海를 할때에 西인도諸島에서 土人들이 고무공을 가지고 노는 것을 발견한 때를 始初로 하고 있으며, 合成고무가 工業化된 第1步는 第1次 世界大戰中에 독일에서 methyl고무가 생산되었던 것이 最初라고 일컬어 지고 있다. 1926年 Kuhn에 依해서 天然고무의 構造가 cis-isoprene의 重合物이라고 解明되고 1930年代 이후 急速한 발전을 이룩하게 되었다.

오늘날 合成고무의 原料面에서 不可缺의 要素인 石油의 使用은 멀리 紀元前 3000年頃에 시작 되었다고 하지만 世界의 近代 石油産業史의 開幕은 1859年 미국의 Edwin L. Drake에 의한 油井開發의 成功에서 비롯되었다.

이와 같은 石油가 고무의 軟化劑로서 工業的으로 利用되기 始作한 것은 1935年 F.S. Rostler가 石油의 黃酸 Sludge에서 不飽和度가 높은 芳香族 炭化水素를 고무의 增量劑로서 利用한것이 最初이고 그후 1940年代에 SBR, 1950年代에 EPR, EPDM과 合成고무의 발달에 따라 고무용 oil은 美國을 中心으로 하여 急速한 發展을 이룩하게 되었다. 가까운 일본에서도 1957年 12月 合成고무事業促進法에 기인하여 本格的으로 合成고무를 製造하기에 이르렀고, 이와 더불어 石油系 軟化劑도 開發되어 왔으며 우리나라에서도 1973年부터 SBR 合成고무가, 1979年 부터는 BR고무가 生産 供給되고 있으며 美昌, 極東, 天美등 여러 會社에서 石油系 軟化劑를 生産하고 있으나 要求되는 品種도 많고 絶對的 評價方法이 확립되어 있지 못하다. 현재 널리 基本으로서 이용되고 있는 Rostler나 Kurtz등의 分析的 意義에 의하는 일이 많다.

*洪陵機械工業會社

Ⅱ. 石油系 軟化劑의 역할

石油系 軟化劑의 平均分子量은 250~500정도의 것이 많으며, 그 종류는 paraffin系, naphthene系, 芳香族系로 나누어지며 各各 적합한 고무에 使用되고 있다. 이 作用은 고무폴리머 사이에 oil이 들어가 潤滑的인 역할을 하고 分子間의 流動性을 돕는다. 즉, 分子間 內部摩擦을 減少시켜서 可塑性을 주며 내림, 配合, 押出등 여러가지 成形加工時의 發熱을 減少시킨다. 한편 다른 配合劑의 分散을 도우며 加工性의 向上과 同時에 加黃고무의 彈性과 屈曲性을 改善하며 引張强度나 摩耗의 改善을 도모하게 된다. 다만, oil이 많으면 고무폴리머의 流動性을 支配한다. 또 相溶性이 나쁘고 고무폴리머속에 粒子狀으로 分散介在하였을 때에는 添加物이 많으면 일종의 blooming 현상이 일어난다.

Ⅲ. 石油系 軟化劑의 分類

1. Process oil과 Extender oil

Process oil(加工油)은 고무의 製品化工程에서 混練하기 힘든 고무原料에 oil을 混入하여 내림, 配合, 押出, banbury mixer作業의 段階에서 混合되는 oil 또는 添加量이 15部 未滿의 oil이다.

Extender oil(伸展油)은 油添고무를 製造할 때에 latex의 단계에서 乳化油로서 添加하여 共凝固시켜 體積增量과 可塑化를 目的으로 하는 oil 또는 添加量이 15部 以上의 oil이다. 이 增量은 고무의 副原料的 性質을 띠고 있으며, oil과 고무의 cost의 조정이 중요하다. 이러한 의미에서 低價油의 芳香族系를 말하는 경우가 있다. 이 process, extender의 定義는 절대적인 것이 아

表 1. Extender oil과 Process oil의 分類

	Extender oil			Process oil			
Naphthene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 aroma	C_A	20～30%	特殊 aroma	C_A	20～35%	非汚染性
Para ffin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			可塑化, 加工性			
	SBR, BR, IR, EPDM			SBR, BR, IR, NBR, CR, EPDM			
				天然고무			
使用場所	合成고무製造社			고무加工社			
				타이어, 벨트, 電線, 靴類			

니기 때문에 兩者를 총칭하여 配合油(compounding oil) 또는 단순하게 고무용 潤滑油로 표현한다. 때로는 色相에 의한 分類로서 表現되어 白色(nonstaing oil, 非汚染性油)과 黑色(staing oil, 汚染性油)라고도 부른다. 일반적으로 白物은 paraffin系, naphthene系를 黑物은 芳香族系를 말하며 이들을 정리하면 **表 1**과 같다.

2. ASTM에 의한 분류

Clay-gel組成分析에 의한 分類를 하고 있다. (**表 2** 참조)

表 2. 고무用 潤滑油의 ASTM 分類

Type	Asphaltens	Pola 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% 以下	12% 以下	20.1～35	
103 (naphthene系)	0. 3% 以下	6% 以下	35.1～65	
104A (paraffin系)	0. 1% 以下	1% 以下	65% 以上	0.820以上
104B (paraffin系)	0. 1% 以下	1% 以下	65% 以上	0.820以下

Ⅳ. 고무用 潤滑油의 製造方法

여러가지 製油所에서 이루어지고 있는 製造工程圖를 圖化하면 대개 **그림 1**과 같으며 製油所에 따라서는 약간 다를수도 있다. 먼저 溶劑 抽出工程은 色相, 安定性이 떨어지는 芳香族系 化合物을 除去하는 工程으로 거의가 furfural 法으로 이루어지고 있으며, 一部에서 phenol 法에 의하는 실정이다.

其他 Duo-sol法이 있으나, 어느 溶媒도 raffinate에 너무 差가 없고 抽出溫度, 溶劑量, 原油의 종류들이 結果에 큰 差異를 미친다. 여기에서 抽出된 extract가 芳香族系 고무潤滑油가 된다. 다음에 脫蠟은 低溫時의 流動性을 얻기 위한 工程으로 methyl ethyl ketone 溶劑가 사용되는 方法이나 백솔法이 있으며 溶劑混合後 냉각되어 왁스分이 濾過 除去된다. 이 工程은 溶劑比와 冷却溫度가 큰 factor가 된다. Naphthene系 oil은 보다 流動點이 낮으며, 이 工程은 省略된다. 水素添加工程은 主로 Co-Mo系 촉매에 의하여 石油中의 不純物인 黃, 窒素, 酸素分이나 二重結合을 水添除去하는 것을 主目的으로 하는 水素仕上(hydrofinishing)이나 壓力, 觸媒의 條件에 따라서는 芳香族化合物도 水添하는 水素處理(hydrotreating)가 있다. 後者는 Gulf, IFP UOP法으로 代表되는 方法으로 溶劑抽出工程이 생략된

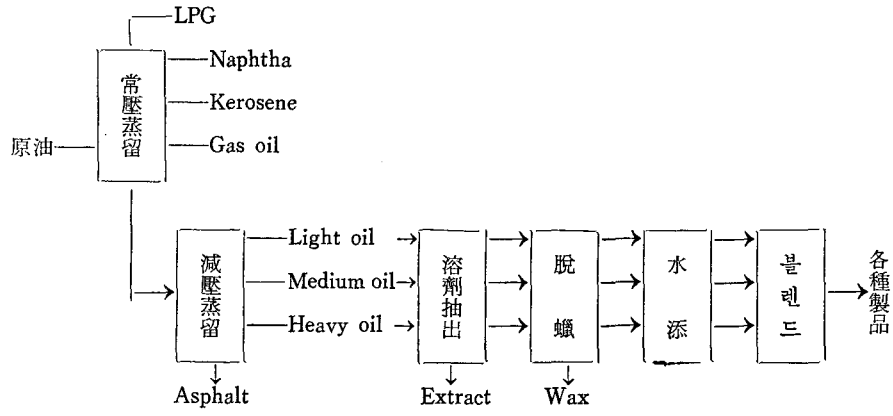

그림 1. 石油系 軟化劑의 精製工程 略圖

다. 水添에 의하여 色相이나 組成이 좋아지며 光이나 熱安定性이 改善된다. 최후로 필요에 따라서 白土處理 工程이 加하여 진다. 이 工程에서는 微量의 水分, 狹雜物, 一部의 極性化合物이 제거되어 oil의 安定性이 보다 向上한다.

高級 고무潤滑油는 이 工程 모두를 거쳐서 製造되지만 一般用으로서는 1~2工程 處理한 것이 사용된다. 이들 工程의 直溜分이 바로 고무潤滑油가 되는것은 아니고 고무폴리머와의 配合에 있어서 多製品고무의 强度나 고무性狀에 match되지 않으면 안되며, 그렇기 때문에 각 제조회사가 規格을 가지고 거기에 적합하도록 配合하지 않으면 안된다.

Naphthene系 고무潤滑油는 脫蠟工程이 없음에도 불구하고 paraffin系 보다도 高價가 되는것은 原油의 高價, 產地와 採油量에 制限을 받고 있어 大形化輸送, 大形化精製가 이루어 지지 못하고 있으며 그 이외에 收率이 좋지 않은 영향을 받고 있기 때문이다.

Ⅴ. 고무用 潤滑油의 性狀과 組成

原油나 處理工程이 다름에 따라 性狀이나 組性이 달라지는데 그 一例를 들면 **表 3**과 같다.

表 3. 各種 고무用潤滑油의 性狀, 組成分析例

	Paraffin系			Naphthene系			芳香族系		
	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_D^{70}	1.4670	1.4858	1.4929	1.4863	1.4907	1.4942	1.5807	1.5783	1.5855
clour	1−	1½−	2−	1−	1−	1½−	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
r_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

Ⅵ. 고무用 潤滑油의 必要條件

1) 고무와의 相溶性이 좋고 blooming이 없을 것.

2) 油添後 적당한 可塑性이 있고 加工性이 좋을 것.

3) 고무와 充塡劑에 잘 스며들고 充塡劑의 分散性을 돕고 均質의 油添고무가 될것.

4) 加黃後의 物性에 나쁜 영향이 없을 것.

5) 酸素, 오존, 光, 熱에 대하여 安定할 것.

6) 品質이 安定하고 값이 저렴할 것. 이들 여러가지 조건은 組成에 영향이 많으므로 조성항을 참고하기 바란다.

Ⅶ. 性狀의 意味

比重(Specific gravity): oil은 比重의 大小에 따라 paraffin系, naphthene系, 芳香族系로 區別되고 Kurtz의 組成分析의 基準値로서 중요하다. 또 商去來나 고무에 配合할 때 容量 決定에 중요하다.

引火點(Flash point) : 고무配合, 加工, 貯藏時의 溫度條件, 危險防止 管理上 필요하다.

粘度(Viscosity) : 고무폴리머 配合에 있어서 polymer와 oil의 粘度를 適合하게 하는 역할을 하며, 또 加黃고무의 伸張率이나 彈性에 큰 영향을 미치며 粘度가 높으면 이들은 減少한다. 또 VCG算出의 基本數値가 된다.

流動點(pour point) : 低溫時의 流動點을 나타내며, pump up이나 delivery조건에 중요한 項目으로 高分子, 高芳香族系油 일수록 높은 값을 나타낸다. 일반적으로 naphthene系, paraffin系, 芳香族系 oil의 順으로 높아진다.

屈折率(Refractive Index) : Kurtz分析의 r_i 算出의 基本數値가 됨과 동시에 paraffin系, naphthene系, 芳香族系 順으로 屈折率이 높아지며, 그 區別과 各系의 精製程度의 목표가 된다.

蒸發量(Evaporating loss) : 加熱蒸發性을 測定하는것으로서 oil의 高, 低分子量에 따라 蒸發量 測定溫度條件이 변화한다. 이는 고무加工時나 polymer乾燥時의 作業溫度 基準으로서 필요하다.

色相(Color) : 油添고무의 色調는 oil의 色相에 커다란 영향을 받는다. 非汚染系 oil에는 無色에 가까운 것으로부터 黃色까지 있으며 汚染系에서는 마무리가 黑色이어도 그 色調가 문제가 된다. 薄色고무에 있어서는 유니온세이볼트 칼러 뿐 아니라 波長 260mμ에서의 紫外吸光係數(UV absorptivity)를 규정하는 경우도 있다. 이는 oil中의 發色化合物 自體가 酸素, 熱, 紫外線에 의하여 變色되기 쉬운 원인이 되어 加黃時에 영향을 미치는 것이 많기 때문이다. 그렇기 때문에 受納基準으로서의 관리가 중요하다.

全酸價(Total acid number) : oil은 中性이지만 pH에 관계없는 微量의 酸性物質이 들어 있어서 이것이 적을수록 고무配合이나 加黃時에 영향을 미치지 않는다.

아닐린點(Aniline point) : oil과 아닐린과의 溶解溫度를 나타내며 芳香族系, 나프텐系, 파라핀系 oil로 높아진다. Extender oil用으로서는 고무와의 親和性이나 加工性이 좋기 때문에 아닐린點이 낮은 것이 선정된다.

Ⅷ. 組成의 분석방법과 그 意義

위의 一般性狀 이외에 또하나 빼 놓을 수 없는 중요한 항목으로서 組成分析이 있다. oil의 組成은 고무와의 相溶性에 중요한 判定資料가 됨과 동시에 油添後의 고무의 諸特性이나 汚染性, 耐候性, 酸化安定性등 많은 정보를 부여하게 된다. 그러나 고무油는 탄소수 약

18~40의 高分子量 化合物로서 構造나 組成이 복잡하고 오늘날의 新銳 分析機器를 가지고도 個個의 成分을 분리 定量하는 것은 곤란하다. 그러므로 물리적 또는 화학적 성질을 이용하여 系統的으로 분석하는 방법이 이용되고 있다. 그 대표적인 것이 Rostler Sternberg法 Kurtz法, Clay-Gel法, Gel-Chro法, n-d-M法 등으로서 앞의 3개 방법이 고무潤滑油에 많이 이용되는 방법이다.

1. Rostler-Sternberg法

Golden Bear Oil Co.의 Rostler등에 의하여 黃酸을 사용하여 asphaltene, 질소 base, 제 1 acidaffins, 제 2 acidaffins, paraffin등으로 분리하고 각 성분의 고무에의 영향을 연구한 化學的 分析評價法이다. 그리하여 고무에 oil을 多量 加하여도 表面粘着性이 없는 物性이 좋은 加黃고무가 얻어지는 것은 oil의 不飽和性에 의한 것이고, 이 不飽和成分의 窒素 base, 第1 acidaffins는 可塑性이나 加黃速度에 영향을 미친다고 보고한바 있다.

1. Asphaltene

n-pentane으로 沈澱分離되는 成分으로 縮合環中에 黃, 酸素가 함유된 resin狀의 것이다. 元素分析値는 C : 86.5%, H : 8.3%, N : 2.3%, S : 1.5%, O : 1.4%이다. 이 成分은 硬化를 촉진보강하는 작용을 하며 加黃을 하는데 있어서 引張强度와 硬度에 커다란 영향력을 갖는다. 分散性은 좋지 않으며 汚染의 원인이 되기도 한다. 白物의 oil 精製工程에서 이 成分은 거의 除去되어 加黃에 영향을 미칠만큼 함유되어 있지 않다.

2. 窒素base (polar compounds)

85%黃酸으로 反應分離되는 成分으로서 indole類나 sulfide등 N,S,O 不飽和物을 함유한 極性化合物로서 熱의 영향을 받으면 asphaltene化 한다.

主로 芳香族系 oil에 함유되어 있으며, 고무에 可塑性과 粘着性을 주며 加工性을 좋게한다. 또 汚染이나 着色의 原因이 된다. 元素分析値의 例는 C : 86.6%, H : 8.6%, S : 0.41%, N : 4.13%, O : 0.26%이다.

3. 第 1 Acidaffins

97%~98%의 濃黃酸과 反應하여 分離되는 成分으로 芳香族이 主體인 不飽和度가 높은(沃炭價 65~100) 복잡한 구조를 가진 炭化水素이다. 黃과는 反應이 가장 잘 되며 加黃反應時에 共加黃하여 網目構造를 만든다. 相溶性이 풍부하므로 多量의 配合이 可能하며 加工性, 粘着性, 應力줄음에 대하여 좋은 결과를 미친다. 硬度 引張强度, 引張應力은 低下시키지만 carbon black의 分散性이 좋고 耐摩耗性이 좋아진다. 다만, 汚染性이므로 非汚染性을 원할 때에는 10% 정도로 멈출 필요가 있다.

4. 第 2 Acidaffins

Rostler의 初期의 分析에서는 發煙黃酸으로 處理되었으나 현재는 간편법으로서 column chromato處理를 하여 充塡劑인 silicagel에 吸着된 物質이다. 第1 acidaffins에 비하여 淡黃色으로서 非汚染性이다. 不飽和度가 낮고 黃과의 反應性은 적으며 加黃에 영향을 미치지 않는다. 거의 모든 고무와의 相溶性이 좋은 理想的 粘稠體 成分으로 naphthene系의 oil에 이 成分이 많다. 組成例는 C : 88.8%, H : 9.6%, S : 0.94%, N : 0.01%, O : 0.65%이다.

5. Paraffin (Saturates)

不飽和物이 없는 paraffin, naphthene 化合物의 集合體로서 거의 極性이 없는 無色의 液體이다. 그 때문에 反應性이 없으며 加黃에도 영향을 미치지 않는다. 耐候性이 좋으며 paraffin系에 屬하는 고무의 IIR, EPDM 등과는 相溶性이 좋으나 일반적으로 고무와의 相溶性이 좋지 않으며 blooming을 일으키므로 많이는 사용하지 않는다. 이 成分은 고무分子 사이에 介在하여 潤滑作用을 하므로 混合이나 押出때의 加工性은 우수하다. 組成例는 C : 86.5%, H : 13.5%이다.

2. Kurtz法

Sun Oil Co.의 Kurtz에 의해서 연구된 物理的 組成分析法으로서 比重과 粘度로부터 V.G.C를, 比重과 屈折率로 부터 r_i의 恒數를 求하여 nomograph에서 C_A, C_N, C_P% 組成을 求한다.

(1) V.G.C.(粘度比重恒數)

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

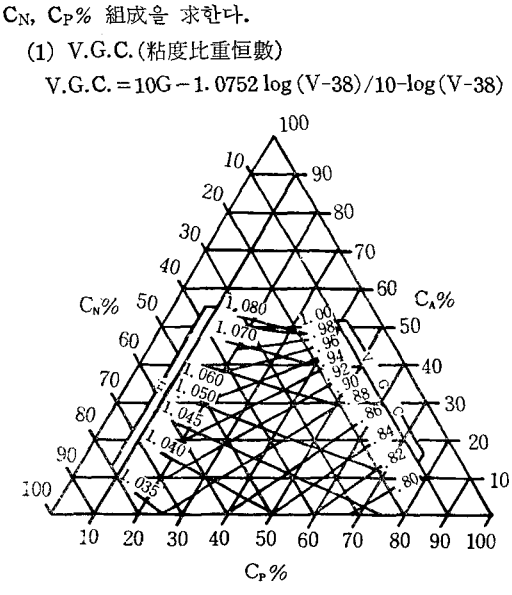

그림 2. C_A,C_N,C_P算出 相關 Chart

表 4. V.G.C.와 化學組成의 關係

V.G.C.値	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	Naphthene系	55～35	30～45	10～30
0.900～0.949	比較的 Naphthene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以上
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. 値	아니린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

G : 比重(60/60°F)

V : 100°F에서의 粘度(SUS)

이 粘度比重恒數에서 대개 **表 4** 및 **表 5**와 같이 推定된다.

(2) r_i(屈折率)

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

n_D^{20} : 20°C에서의 屈折率

d : 20°C에서의 密度

이 굴절율과 V.G.C. 値로 **그림 2**의 nomograph에서 C_A, C_N, C_P値를 읽을 수 있다.

3. Clay-Gel法

Asphaltene을 除去한 후 clay, silicagel을 充塡한 二段 column을 使用하여 吸着親和力의 差를 利用하여 polar compounds, aromatics, saturates로 분리하는 방법이다. 이 方法은 규정된 clay를 입수하기 어렵고 또 clay의 揮發性物質 含有量에 의해서 吸着能이 變化하기 때문에 그때 마다 含有量을 측정하여 보정하지 않으면 안되는 어려움이 있으므로 Gel-Chro.가 대용되고 있다.

4. Gel-Chromatograph法

이 代表分析은 微量迅速 chromato法이라 칭하는 Brook등의 연구와 試料量이 많은(10g前後) 藤田등의 昭石中研法이 있다. 後者는 시간이 걸리기 때문에 山口가 改良檢討한 富士興法의 要點을 기술하고자 한다.

그림 3에서의 A에 솜을 채우고 活性化된 silica gel (200°C×4時間 燒成) 50g을 column에 넣고 vibrator로 흔들어 넣은 다음 B에 마개로서 솜을 채운다. 사용하는 silica gel은 비교적 高分子라고 여겨지는 아스팔트나 일부의 芳香族系 고무윤활유를 제외하고는 보통 市販의 28～200mesh의 活性化 chromato用 실리카겔을 사용한다. 本法에서의 실리카겔의 量은 50g으로 일정하게 하므로 分子量의 大小에 의한 영향은 試料量의 增減에 따라 조정한다. 標準量은 分離後 分析機器測定가능한 것을 고려하여 2.5g으로 하였다. 아스팔트와 같이 分子量이 큰것은 吸着分離되지 않고 溶出되므로 silicagel의 細孔直徑이 큰것이나 活性알루미나를 사용하고 低分子量의 것에는 細孔直徑이 적은 것을 사용하지 않으면 안된다. 위의 28～200 mesh silica gel은 約

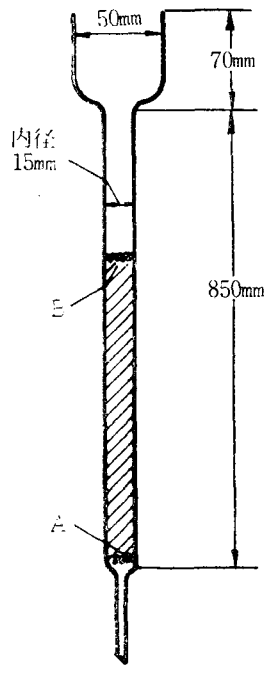

그림 3. *Gel-Chro.* 分析 Column

23Å의 細孔直徑을 가지고 있는 것으로서 일반적인 고무윤활유는 이 細孔直徑으로 分離良好하다.

分析方法은 먼저 silica gel을 40cc의 n-pentane으로 濕潤하고 다음에 7cc의 n-pentane으로 용해시킨 sample을 넣는다. 液面이 B面에 거의 닿았을 때 saturates를 分離하는 展開溶劑 n-pentane 80cc를 흘린다. (Saturates만 吸着하지 않도록 溶出한다.) 이 n-pentane의 液面이 B에 達하였을때 aromatics 脫離溶劑인 benzene을 100cc 흘린다. 마찬가지로 resins을 分離하기 위하여 methanol 80cc를 흘려 넣는다. 芳香族系 고무윤활유와 같은 resins 成分의 脫離가 나쁠 때에는 二黃化炭素를 사용할때가 있다. 溶出液의 回收는 溶出口에서 미리 秤量한 200cc의 三角플라스크로 받는다. saturates에서 aromatics, aromatics에서 resins으로의 교환점으로서는 展開溶劑가 A部로부터 위로 5cm의 곳에 도달하였을 때 受器플라스크를 바꾼다. 이들 溶出液의 溶媒를 追出한후 100~120°C에서 1시간 건조하여 溶媒를 完全히 追出하고 冷却 秤量한다. 回收率은 98~100% 정도가 많다.

本法은 細分取한 chromatogram과 그 詳細分析을 基本으로하여 溶媒量과 試料量이 결정된 것으로서 前述한 chromato法과 잘 一致되고 있음이 확인되고 있다. 또 分析時間도 매우 단축 합리화되어 2시간 정도에서 끝난다.

以上 이들 4가지 分析法을 비교하면 **表 6**과 같이 된다. 分析値는 Rostler, Clay-gel, Gel-chro는 비교적 일치하지만 Kurtz와는 一致하지 않는다. Kurtz는 고무윤활유 中에 함유되는 여러가지 잡다한 化合物을 平均化하고 그 平均構造中의 paraffin, aroma, naphthene이 占하는 각각의 炭素의 比率을 나타내는 數値로 각 成分의 含有量으로서는 보다 정확한 값에 가까울지 모르나 化合物 單位로 보면 달라진다. Kurtz法, n-d-M法 이외는 化合物 單位로 분리하는 방법이다.

表 6. 各種 組成 分析法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

Ⅸ. 各種 고무에 대한 oil의 適合性

Mobil oil Co.의 Weindel등에 의한 적합성에 대하여 종합된 보고가 있는바, 이를 보면 **表 7**과 같다.

오늘날 EPDM은 고무에 대하여 paraffin系 oil을 100~200 parts나 添加된 제품이 있다. 이와 같이 고무보다도 oil이 많아지면 당연히 oil 自體의 성질이 중요한 영향력을 갖게 된다. 相溶性은 물론이려니와 油添後의 耐酸化性, 耐候性등 老化에 대하여 우수한 性質을 가지고 있지 않으면 안된다. 이 조건에 따르기 위하여는 oil의 精製度를 向上시키지 않으면 안된다. 精製度가 나쁠때에는 peroxide 加黃時 oil 自體가 peroxide를 소비하여 고무의 加黃에 바람직하지 못한 結果를 미친다. paraffin系 고무윤활유면 當面 Clay-Gel aromatics 5%以下, Kurtz C_A 0%, 요오드價 1%以下 정도가 필요할 것으로 여긴다. 이는 보통 水素處理로는 불가능하고 高壓水添등에 의한 S,N,O,의 石油가운데 不純物은 물론 芳香族環에도 완전한 水添이 이루어지는 方法이 바람직하다.

ASTM의 分類油에 대한 고무에의 적합성에 대하여는 **表 8**과 같은 Gulf research의 Nejak의 보고가 있다.

表 7. 各種고무와 Oil의 代表的 適合性과 時性

oil종류(粘度) / 對고무폴리머	Paraffinic oil 30~750 適合性	Paraffinic oil 30~750 配合率(部)	Naphthenic oil 30~200 適合性	Naphthenic oil 30~200 配合率(部)	Aromatic oil 30~800 適合性	Aromatic oil 30~800 配合率(部)
NR	良好	5~10	良好	5~15	매우良好	5~15
SBR	良好	5~10	매우良好	5~15	매우良好	5~50
PA	良		良好		매우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	사용치않음
IR	良好	5~10	良好	5~15	良	5~15
EPM	良好	10~50	매우良好	10~50	良	10~50
EPDM	良好	10~50	매우良好	10~50	良	10~50
CR	不良	不適	매우良好	5~15	매우良好	10~50
時性 Low temperature	良好~매우良好		良好		良~不良	
時性 Processing ease	良~良好		良好		매우良好	
時性 None staining	극히良好		극히良好~良		不良	
時性 Rate of Cure	느림		中間		빠름	
時性 Reciliency	良好~매우良好		良好		良~良好	
時性 Elasticity	良好~매우良好		良好		良~良好	
時性 Tensile	良好		良好		良好	
時性 Modulus	良好		良好		良好	
時性 Hardness	良好		良好		良好	
時性 Heat build up	낮음~中間		中間		높음	

表 8. ASTM type oil과 고무와의 適合性

Rubber	ASTM type 101	102	103	104
Natural	매우良好	매우良好	良好	良好~良
Styrene-butadiene	매우良好	매우良好	매우良好~良好	良
Polybutadiene	매우良好	매우良好	良好	良好~良
Polyisoprene	매우良好	매우良好	良好	良好~良
EPDM	매우良好	매우良好	매우良好	매우良好
Butyl	不良~良	不良~良	良~良好	良好
Neoprene	매우良好	매우良好	良好	良~不良
Nitrile	良好	良	良~不良	不良
Polyvinylchloride	매우良好	良好	良	不良

X. 汚染性 物質

고무潤滑油中의 汚染物質은 asphaltene 및 Rostler分析의 窒素 base, 第 1 acidaffins과 clay-gel, Gel-chro.의 芳香族, 極性化合物, 樹脂分이고 Kurtz分析의 C_A이리라.

그 汚染原因은 **1~5**의 元素分析 例에 의한 窒素, 黃, 酸素化合物이나 棚谷에 의한 process油 溶出 chromatograh法을 사용한 汚染性物質 分析例의 N,S를 함유한 各種 複素環 芳香族化合物이다. 또, −N=N−, >C=O, >C=S, −N=O, >C=C<등의 發色團에서도 N,S,O, 化

合物과 芳香族 縮合環이라고 추정된다. 汚染의 主因이 되는 窒素는 原油中에 0.1~0.3% 含有되어 있는 것이 많으며, 그 分布는 重質油에 많이 分布되어 있다. 主된 化合物은 piridine類, indole類, carbasole類 등이고 고무潤滑油도 이 例에 빠지지 않는다. 水素處理工程에서 黃과 더불어 제거되지만 역시 0.00~0.06% 정도 남아 있다. 이 汚染性 化合物은 모든 紫外에서 可視部에 걸쳐서 吸收되며 加工性, 粘着性, 硬度, 引張强度에 좋은 結果를 미쳐도 光에 對한 安定性이 나쁘기 때문에 老化의 要因이 된다.

山口등은 위의 의미로 부터 파라핀系 고무윤활유에 대하여 Gel-chro. 分析의 aroma, resins成分에 注目하여 이 成分의 含量을 변화시킨 sample을 實驗的으로 試作하여 Weather-O meter시험과 屋外폭노시험을 실시하였다. union color, UV spectrum 490mμ 透過率, IR spectrum 1,715cm^{-1}, Gel-chro. resins分 增加의 各 變化에 조사한 결과 aroma, resins分이 0%인 oil은 어느 項目이나 변화는 적으며 많아짐에 따라 各 項目의 변화는 시간과 더불어 거의 직선적으로 증가하였다. 이때 紫外線 吸收劑를 첨가하여도 기대하는 만큼의 효과는 얻을 수 없다. 그러나 酸素를 차단한 실험에서는 모두 변화하지 않았다. 水添고무일 때에는 表面으로부터 酸素가 浸入할 수 있는데 까지 光老化의 可能性을 가지고 있음을 추정할 수 있다. 이에 대처하기 위하여는 oil 精製度의 向上에 의한 高品質化가 필요한 한편 昨今의 公害問題, 合理化, OPEC의 原油價 상승문제, 사용면으로 본 oil의 膨潤등 해결하지 않으면 안될 일이 많다.

Ⅺ. 結 言

일반적으로 天然고무는 合成고무에 비하여 酸素, 오존, 光熱老化에 對한 抵抗性 및 有機溶劑등에 의한 膨潤, 收縮抵抗이 우수한 반면 加工性, 低溫彈性, 伸張率, 引裂抵抗, 龜裂發生, hysteresis損失, 耐摩耗性 등이 떨어진다. 配合劑는 서로의 缺點을 보완함과 同時에 特性을 내는 역할로 加하는 것이며, 그 責務는 크게 개량할 點도 아직 많다. 이와 같은 중요성 때문에 이들에 관한 연구보고가 매우 많다. 그 가운데 本稿는 石油系 軟化劑의 基本的, 定說的, 重要項目을 記述하였다.

오늘날 세계의 어느 나라에서든지 고무를 사용하지 않는 나라는 없을 정도로 이용되고 있다. 그 고무의 종류도 매우 많고 用途도 여러가지다. 앞으로 各 용도의 요구조건을 만족하기 위한 石油系 軟化劑 개발에 있어서는 고무의 10%强을 사용하고 있는 石油業者가 그 책임의 일단을 짊어지고 새로운 각도에서 고무메이커와 더불어 한 덩어리가 되어 硏究를 진행하지 않으면 안될 것으로 믿어진다.

참 고 문 헌

1) 山口隆：日本ゴム協會誌, 50. 664 (1977)
2) 神原周等：合成ゴムハンドブック. p. 559(1967)
3) 棚谷篤志郎：日本ゴム協會誌. 43. 97 (1970)
4) ASTM D-2226
5) ASTM D-2008
6) Fritz S. Rostler et al: Ind. Eng. Chem., 41. 598(1949)
7) ASTM D-2007
8) ASTM D-3238
9) H.F. Weindel et al: Rubber World., Dec. 43 (1976)
10) ASTM D-2501
11) ASTM D-2140

마음마다 科學심어, 이룩하자 技術韓國！