

石油系軟化劑의 物性과 化學組成의 推定

金 柱 恒

1. 서 론

Compounding oil이라고 하는 것은 고무 배합유를 총칭하고 있는 말로서 합성고무 제조시 또는 고무제품 가공시에 첨가하는 연화제(軟化劑)를 뜻한다.

그러나 이러한 연화제는 그의 종류도 많고 또한 화학적 조성이 원유에 따라 다르기 때문에 일반적인 물성만으로는 고무가공 제품에 있어서 최종 제품에 대한 성능상의 영향이 크게 되는 우려가 있으므로 본 논고에 이어서는 Compounding oil에 있어서 n-d-M 환분석법, 점도비중항수(V.G.C) 등의 관점으로부터 제목건에 대하여 간략하게 소개하고자 한다.

2. Compounding Oil

Compounding oil이라고 하는 것은 액체 또는 반고체의 천연 또는 가공물질로서 mill 혼합의 경우 강인(強韌)한 고무에 섞어서 고무를 가소화(可塑化)하고 고무 파쇄(破碎)에 있어서 열(熱)과 시간을 절감하고 나아가 배합제의 분산(分散)을 좋게하여 압출(押出), 성형(成形), 압연(壓延) 등의 제반 작업을 용이하게 하기 위하여 쓰여지는 물질을 말하나 같은 연화제라 할지라도 첨가하는

공정에 따라 oil의 명칭과 사용목적이 다르다.

따라서 compounding oil의 종류는 함유하고 있는 주성분이 Aromatic계 Naphthene계, 또는 Paraffin계의 탄화수소에 의해서 구분하고 있으며 이의 분류는 다음과 같이 하고 있다.

Compounding oil의 분류

고무배합유 (Compounding oil)	합성고무제조시에 있어서는 伸展油 (Extender oil)	Aromatic계
		Naphthene계
		Paraffin계
	고무제품 가공시 에는 加工油 (Process oil)	Aromatic계
		Naphthene계
		Paraffin계

2.1 필요성상

- ① 배합제의 분산성 개선과 적당한 연화효과를 가져야 할 것.
- ② 혼련고무에 적당한 점착성(粘着性)을 부여하여야 할 것.
- ③ 고무의 내습성(耐濕性)을 향상시켜야 할 것.
- ④ 분자간에 윤활성을 양호하기 하기 위한 우수한 가소성과 가공중의 발열억제성(發熱抑制性)을 부여할 것.
- ⑤ 가공중 분산개선에 의한 가황(加黃) 고무의 물리적 성질을 양호하게 하여야 할 것.

- ⑥ Blooming이 일어나지 않아야 할 것.
- ⑦ 미가황(未加黃) 고무의 가공성을 개량시켜야 할 것.
- ⑧ 산소, 오존, 광(光) 및 열(熱)에 대한 안정성이 양호할 것.
- ⑨ 물질이 안정하고 값이 싸야 할 것.

2.2 사용목적

① 신전유(Extender oil)

합성고무 제조시에 원가절감을 하기 위한 목적으로 될 수 있는대로 다량으로 첨가하는 것이 바람직하나 변색성(變色性), 오염성(汚染性)이 있기 때문에 염색제품에는 주의할 필요가 있다. 첨가량의 예로서 SBR(styrene, butadiene rubber)의 경우는 고무 100부(部)에 대한 첨가량은 일반적으로 40phr가 된다.

② 가공유(Process oil)

고무제품의 가공시에 단단한 합성고무에 첨가하여 그의 탄성(彈性)이나 가소성(可塑性)을 개량해서 충전제(充填劑)의 분산(分散)을 좋게 하고 나아가 혼합(混合), 성형(成形) 등의 제반작업을 용이하게 하여 소비하는 열이나 시간을 절약하기 위하여 쓰여지고 있다.

2.3 성질과 용도⁽¹⁾

S.S.Kurtz는 전체 탄화수소(全體 炭化水素)중 aromatic ring carbon이 35% 이상의 것을 aromatic계로, paraffinic chain carbon이 50% 이상인 것을 paraffin계로, naphthenic ring carbon이 30~45%의 것을 naphthene 계라 하여, compounding oil이 고무에 부여되는 물질을 탄화수소 조성에 따라서 결정된다고 하였다. 따라서 각각의 탄화수소계의 성질과 용도는 다음과 같다.

① Aromatic oil

조성적으로는 방향족 탄화수소를 주체로 한 불포화도가 높은 것으로 원유에 따라서도 동일하지는 못하다.

이의 특징으로서는 고무와의 상용성이 양호하고 carbon 혼련시 naphthene 계나 paraffin계 보다는 분산이 잘되고 물리적 성질이 개선된다.

또한 점착성에 있어서는 paraffin계나 naphthene 계 보다는 좋아 tire, 벨트, 고무호스, 재생고무, 천연고무, SBR 등 extender oil로서 다량 배합할 수 있는 것으로서 광범위하게 사용되나 변색성, 오염성 등이 있기 때문에 주로 SBR용의 배합유를 비롯하여 흑색에 이용되는 자동차 및 자전차용 tire에 많은 용도로 되고 있다.

② Naphthenic oil

조성적으로는 Naphthene 계로 되고 이의 배합율의 성상은 aromatic계와 paraffin계 중간을 나타낸다.

이의 특징으로서는 고무와의 상용성이 좋고 비오염성, 내한성, 색안정성이 좋아 NR, IIR, SBR, BR에 배합하는 것이 주로서 특히 담색제품(淡色製品)에 최적이다.

③ Paraffin oil

조성적으로는 paraffin계 탄화수소가 주체로서 거의 안정한 것으로 신발제품 등을 위시한 NR, SBR, BR, EPDM, IIR 등 백색 및 명색(明色) 제품에 사용되는 것으로 비오염성, 반발탄성, 내한성, 비변색성(非變色性)이고, 발열성이 적은 가황고무를 만들수 있으나 인장강도의 저하가 현저하고 범용고무와의 상용성이 떨어지고 blooming 하기 쉽고 mill 작업성도 naphthene 계나 aromatic계가 비하여 떨어진다. 그러나 IIR, EPDM 등에는 상용성이 좋고 blooming 성이 적다.

2.4 Compounding oil의 제조방법

Fig. 1에 나타낸 것과 같이 이는 일반적으로 윤활유를 제조하기 위한 공정이나 compounding oil 제조공정도 공통적이다.

따라서 이의 제조방법을 간략하게 논하면 용제 추출공정은 색상안정성이 없는 방향족계 화합물을 제거하는 공정으로 process로서는 용매의 선택에 따라 Phenol 법, Edeleanu 법, Duosol 법, UDEX 법, Sulfenic 법, Arosolvan 법, DMSO 법 및 Furfural 법이 있으나 일반적으로 Furfural 법이나 일부 Phenol 법으로 처리되고 있다.⁽²⁾

어떠한 용매에도 raffinate에는 별 차이가 없고

다만 추출온도나 용제량에 따른 차이가 있을 뿐이다.

여기에서 추출되고 잔류되는 물질인 extractor가 곧 방향족계 고무배합용 base가 된다.

탈납은 저온시의 유동성을 얻기 위한 공정으로 용매의 선택에 따라 propane, Urea, Di-Me, Bari-sol 비롯하여 MEK-Toluene법 등이 있으나 주로 MEK 탈납법이 일반적이다.

수소화공정은 주로 Co-Mo계 촉매에 의해 석유중의 불순물인 S.N.O.분을 제거 수소첨가에 의하여서 2중 결합의 제거를 주목적으로 하는 hydro-treating으로서 압력, 촉매조건에 따라 방향족 화합물도 hydrotreating이 된다. 이는 수소첨가에 의하여 색상개량과 용활성분의 성상이 개량되므로서 빛, 열안정성 등이 개량되며 base의 조건을 감안하여 필요에 따라 백토처리 공정이 가해지기도 하나 원칙적으로는 화학처리공정을 거친 화학처리유의 중화를 위한 목적이 일반적이다.

이러한 공정에서는 중화반응 이외에 미량의 수분 협잡물 또는 일부의 극성화합물이 제거됨으로써 보다 안정성이 향상되는 base oil을 얻게 된다.

따라서 compounding oil은 지금까지 기술한 공

정에 의해 얻어진 oil을 기재로 배합공정을 거쳐 제조되고 있으나 aromatic계에 있어서는 Fig. 1에서 보는 바와같은 ①항의 base재 즉 extract가 80%로 ②③④ 및 ⑤항의 base oil을 혼합, 고무 polymer와의 배합에 있어서 고무제품의 강도나 고무 성상에 일치하게끔, 각 사별 규격에 적합하도록 제조하고 있다.

이밖에 Naphthene 계와 Paraffin계는 각각의 base재가 ①항의 extract가 아닌 ②③④ 및 ⑤항의 base의 특성에 기준하여 고무배합유를 제조하게 되나, 어느 base 조건이던 배합기준에 참고하여야 할 점을 검토하면 다음과 같다.

① 문제점 고려

- a. 점도가 미치는 영향
- b. 비중이 미치는 영향
- c. Aniline point 차이에 의하여 미치는 영향
- d. 굴절을 차이에 의하여 미치는 영향
- e. 굴절 교점(R.I)이 미치는 영향
- f. 점도 비중항수(V.G.C)가 미치는 영향
- g. 환분석에 있어서 C_A, C_N, C_P 가 미치는 영향

② 점도 비중항수(V.G.C)

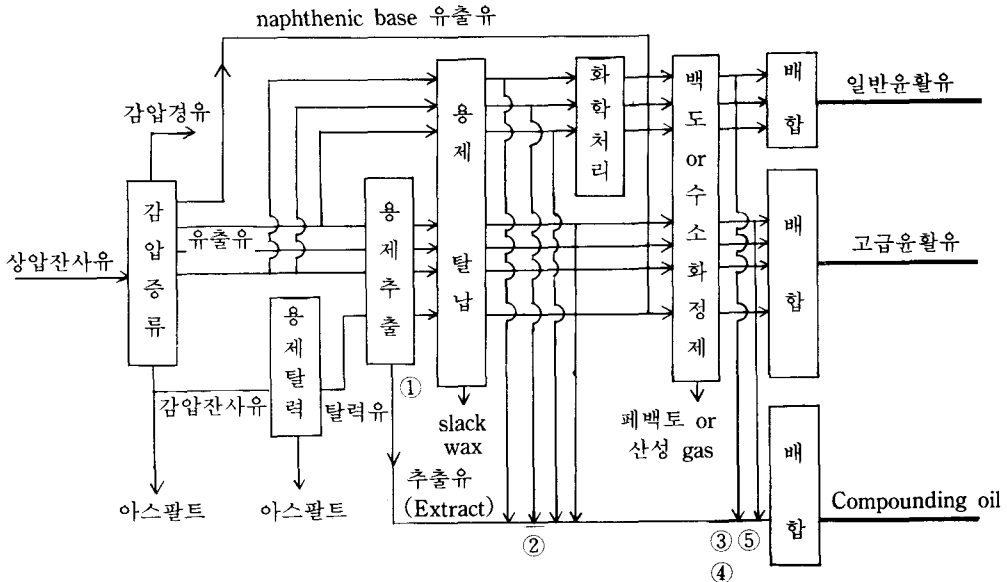


Fig. 1. Compounding oil의 제조공정도

- a. 점도와 비중에 의하여 변화된다.
- b. 같은 비중일 때 다소의 점도 차이는 있으나 점도 비중항수 변화에는 무관하다.
- c. 점도가 낮고 비중이 높으면 점도 비중항수는 높은 값으로 된다.
- d. 점도가 높고 비중이 낮으면 점도 비중항수는 낮은 값을 갖게 된다.

③ 굴절계점(R.I)

- a. R.I의 값이 높으려면 굴절율이 증가되고 비중의 값이 감소되어야 한다.
- b. R.I의 값이 작으려면 굴절율이 떨어지고 비중의 값이 높아야 한다.
- c. 따라서 R.I의 값이 감소되면 C_A 값이 증가함에 있어서 변화됨은 크고 C_N 값이 감소함에는 중정도이며 C_P 값이 감소함에는 매우 적게 된다.

④ Compounding oil 제조원료의 분석

Fig. 1에서 보는 바와 같이 용제 정제시 추출되는 extract는 light, medium 및 heavy stock 등이 있으나 이에 대표적인 heavy stock의 성상은 Table 1과 같으며, 유출유로부터 직접 용제탈납되어진 조유(raw material lube oil)의 종류도 light, medium 및 heavy stock 등이 있으나 이중 heavy stock의 물성은 Table 2와 같고, 탈납공정이 불필요한 naphthenic base의 종류도 전자와 같으나 그중 Table 3에 나타낸 것은 현재 우리나라에서 많이 이용되고 있는 naphthenic base oil의 물성을 분석한 것이며, Table 4는 용제추출되고 탈납되어진 paraffinic base oil의 물성값이며, Table 5는 수첨 처리된 paraffinic base oil의 물성값을 조사하여 본 것이다.

Table 1. Extract oil의 物性

Item	Grade	Heavy stock	
		輸入品	國產品
Specific gravity	15/4°C	1.0159	1.0149
	60/60°F	1.0165	1.0155
	20/4°C	1.0128	1.0118
Color(ASTM)		Dark green	Dark green
Reaction		Neutral	Neutral
Flash point, °C(COC)		242	240
Viscosity cst/sus	98.9°C	24.39/117.5	26/124.5
	37.8°C	1,136.43	1,400
	100°C	23.16	24.68
	40°C	787.5	1,045.1
Viscosity index		-75.35	-80.00
Pour point, °C		+5	+5
Corrosion to copper strip, (100°C×3hr)		1a	1a
Total acid value, (KOH/mg)		0.48	0.52
Aniline point, °C		28.0	29.8
Refractive index, (N_D^{20})		1.5757	1.5788
Refractivity intercept		1.0693	1.0730
Viscosity gravity constant		0.9727	0.9703
Carbon Type	C_A , %	44	44.5
	C_N , %	31	25.5
	C_P , %	25	30.0

備考: 本物性分析값은 平均값으로 다소 性狀의 차이는 있을 수 있으며 輸入品은 日本國이며 國產品은 極東精油의 製品이다.

Table 2. Raw material oil의 物性

Item	Grade	Heavy stock	
		輸入品	國產品
Specific gravity	15/4°C	0.9517	0.9312
	60/60°F	0.9522	0.9318
	20/4°C	0.9485	0.9281
Color(ASTM)		Dark green	Dark green
Reaction		Neutral	Neutral
Flash point, °C(COC)		272	246
Viscosity cst/sus	98.9°C	24.76/119.3	15.89/81.40
	37.8°C	562.86	271.30
	100°C	24.13	15.24
	40°C	538.84	247.3
Viscosity index		53.66	52
Pour point, °C		-12.5	-15.0
Corrosion to copper strip, (100°C×3hr)		1a	1a
Total acid value, (KOH/mg)		0.19	0.38
Aniline point, °C		81.8	83.6
Refractive index, (N_D^{20})		1.5327	1.5178
Refractivity intercept		1.05845	1.0538
Viscosity gravity constant		0.8873	0.8680
Carbon Type	C_A , %	28.0	22.0
	C_N , %	25.0	26.0
	C_P , %	47.0	52.0

備考: 本物性分析값은 平均값으로 다소 性狀의 차이는 있을 수 있으며 輸入品은 日本國이며 國產品은 韓田油化의 製品이다.

Table 3. Naphthenic Base oil의 物性

Item	Grade	60Spindle	120Machine
		base	base
Specific gravity	15/4°C	0.8978	0.9445
	60/60°F	0.8984	0.9451
	20/4°C	0.8947	0.9414
Color(ASTM)		L. 0.5	2.5
Reaction		Neutral	Neutral
Flash point, °C(COC)		145	180
Viscosity cst/sus	98.9°C	2,265/33.82	5.75/45.07
	37.8°C	9.970	58.0
	100°C	2.246	5.632
	40°C	9,160	52.47
Viscosity index		22	-8
Pour point, °C		-50	-25
Corrosion to copper strip, (100°C×3hr)		1a	1a
Total acid value, (KOH/mg)		0.04	0.03
Aniline point, °C		63.5	59.2
Refractive index, (N _D ²⁰)		1.4885	1.5214
Refractivity intercept		1.0412	1.0505
Viscosity gravity constant		0.8655	0.9045
Carbon Type	C _A , %	5.5	25.0
	C _N , %	52.0	41.0
	C _P , %	42.5	34.0

備考：本物性分析값은 平均값으로 다소 性狀의 차이는 있을 수 있으며 全量 輸入品임.

Table 4. Paraffinic Base oil의 物性(용제추출용)

Item	Grade	Light	Medium	Heavy
Specific gravity	15/4°C	0.8923	0.9224	0.9347
	60/60°F	0.8929	0.9230	0.9353
	20/4°C	0.8892	0.9193	0.9316
Color(ASTM)		L. 1.5	L. 2.5	L. 3.5
Reaction		Neutral	Neutral	Neutral
Flash point, °C(COC)		155	212	242
Viscosity cst/sus	98.9°C	272/35.38	6.90/48.79	13.70/65.41
	37.8°C	11.95	63.5	195.0
	100°C	2.601	6.735	13.07
	40°C	10.42	55.14	172.8
Viscosity index		70	65	56
Pour point, °C		-12.5	-12.5	-12.5
Corrosion to copper strip, (100°C×3hr)		1a	1a	1a
Total acid value, (KOH/mg)		0.02	0.02	0.02
Aniline point, °C		69.2	76.6	80.8
Refractive index, (N _D ²⁰)		1.4985	1.5143	1.5243

Refractivity intercept		1.0540	1.0547	1.0576
Viscosity gravity constant		0.8619	0.8718	0.8749
Carbon Type	C _A , %	21.0	23.0	26.0
	C _N , %	25.0	26.0	22.0
	C _P , %	54.0	51.0	52.0

備考：本物性分析값은 平均값으로 다소 性狀의 차이는 있을 수 있으며 全量 國產品으로 Light=10HR, Medium=80HR, Heavy=180HR의 商品名임.

Table 5. Paraffinic Base oil의 物性(수초처리용)

Item	Grade	60N	150N		150.B.S.
			A	B	
Specific gravity	15/4°C	0.8605	0.8669	0.8658	0.8918
	60/60°F	0.8611	0.8675	0.8664	0.8924
	20/4°C	0.8574	0.8638	0.8627	0.887
Color(ASTM)		L. 0.5	L. 0.5	L. 0.5	L. 3.5
Reaction		Neutral	Neutral	Neutral	Neutral
Flash point, °C(COC)		158	206	206	324
Viscosity cst/sus	98.9°C	2,60/34.99	5.34/43.75	5.36/43.82	32.8/154.8
	37.8°C	9.80	24.0	34.1	570
	100°C	2.443	5.116	5.171	31.80
	40°C	9.145	30.13	30.44	490.2
Viscosity index		82	96	98	96
Pour point, °C		-20.0	-15.0	-15.0	-15.0
Corrosion to copper strip, (100°C×3hr)		1a	1a	1a	1a
Total acid value, (KOH/mg)		0.02	0.02	0.02	0.02
Aniline point, °C		87.4	104.4	106.8	128.4
Refractive index, (N _D ²⁰)		1.4739	1.4770	1.4750	1.4904
Refractivity intercept		1.0453	1.0451	1.0437	1.0461
Viscosity gravity constant		0.8288	0.8042	0.8027	0.8035
Carbon Type	C _A , %	6.5	3.5	1.0	4.0
	C _N , %	33.5	27.5	32.0	26.0
	C _P , %	60.0	69.0	67.0	70.0

備考：本物性分析값은 平均값으로 다소 性狀의 차이는 있을 수 있으며 全量 國產品으로 150N의 A는 商品名으로 雙龍 精油의 P-32 製品임.

3. 윤활기유

3.1 성분

Compounding oil 뿐만이 아니라 일반윤활유도 기자재는 역시 윤활기유로서 이 또한 석유유분을 원료로 하는 까닭에 선택 처리되는 원료유의 종류에 의해서 paraffin계, naphthene계 등으로 구분한다.

그러나 이러한 기유에는 소량의 S.N.O 등의 탄화수소 이외의 원소를 분자중에 포함하여 화합물로 되고 있다.

탄화수소 성분에 있어서는 환상화합물과 쇠상화합물로 분류하고 있으며 여기에서 환상화합물이라고 하는 것은 분자중에 benzene환을 갖는 방향족 화합물과 포화 cycloparaffin(naphthene) 화합물로 나누고, 쇠상화합물이라고 하는 것은 포화 paraffin류와 불포화 olefin, acetylene류로 나누어지고 있다.

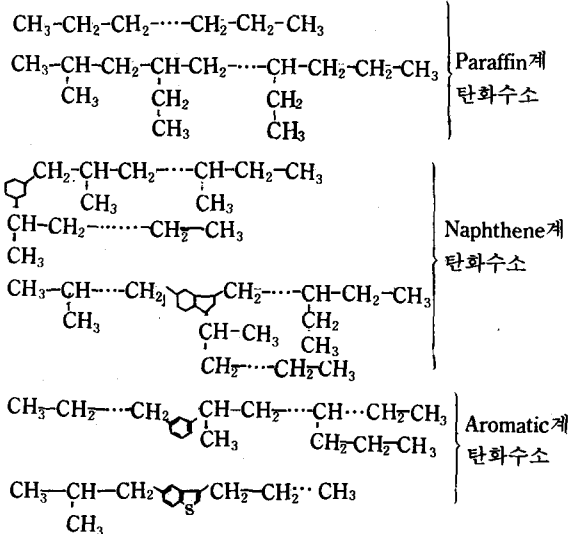
그러나 윤활기유 중에는 olefin, acetylene류가 극히 적은 것이 특징이다.

또한 S.N.O 등의 미량 원소는 이들 단체나 무기화합물로서 존재하는 것이 아니며 탄화수소 분자중에 thiophene(C₂H₄S), sulphate, phridine, amine, quinone 등의 형으로 존재하게 된다.

따라서 광유계 윤활기유는 단일 탄화수소로부터 되어지는 것이 아니며 상당히 많은 탄화수소의 혼합물로 되고 있다.

이로 인해 폭넓은 분자분포를 나타내게 되는데 평균 분자량은 300~700 정도가 된다.

즉 탄화수소 20~50의 여러가지 type으로 된 탄화수소가 기유의 주성분이 되고 있으며 이의 구조를 살펴보면 다음과 같다.



3.2 화학적 조성 및 성상과 성능

paraffin계 탄화수소의 하나를 중심으로 예를 들어 생각해 보면 분자식 C₃₀H₆₂(분자량 : 423)을 나타내는 triacontane 이성체의 수는 실제로 40억을 초과하는 것같이 하나하나의 이성체 물성을 구하여 보는 것도 기유를 구성하고 있는 화합물의 일부를 볼 수 있는 것에 극히 만족해야만 한다.

따라서 기유의 화학적 조성과 물성 및 성상을 살펴보면 Table. 6과 같다.

Table 6. 기유의 화학적 조성과 물성 및 성상

분류	성상 밀도 @ 20°C mg/ml	점도 지수	Aniline point°C	용해력	색안정성
Paraffin계	0.85-0.90	90-120	100-130	약	高
Naphthene계	0.90-0.95	30- 80	80-100	중~강	高
Aromatic계	0.92-0.95	40- 80	60- 85	중~강	中~低
합성탄화수소류	0.84-0.88	>100	100- 60	약	高

Table 6에서도 보는 바와 같이 paraffin계 oil은 naphthene계 oil에 비하여 밀도가 적고, 점도 지수가 높으며 aniline point가 높은 등 물성면으로 비교하여 볼 때 명확한 차이가 있음을 인식할 수 있다.

물론 윤활기유는 paraffin, naphthene 및 aromatic 화합물로서 각각의 값이 있는 것으로 되는 것은 아니지만 이러한 화합물이 공존하므로써 기유의 물성을 알리게 되며 또한 화학적 조성을 추정할 수 있는 밀거름이 되는 것만도 배제할 수 없다.

또한 S는 기유 가운데 수십 ppm으로부터 수 percent가 함유되고 있다. 이의 S는 주로 방향족 탄화수소 분자 가운데 존재하게 되며 천연산화 방지제⁽³⁾로서 역할은 물론 윤활성, 첨가제의 효과에도 영향을 부여하고 있다.⁽⁴⁾

N는 기유 가운데 수백 ppm 이하로 존재되고 있지만 그의 유용성(有用性)보다도 오히려 제품의 색이라든가 열안정성을 악화(惡化)시키기 쉬운 원소가 되고 있다. 따라서 기유 가운데 N를 극

력하게 제거할 필요성이 있다.

4. 평균 분자량

유탈기유는 대단히 많은 탄화수소의 혼합물로서 되어지고 있고 폭넓은 분자량 분포를 나타내고 있기 때문에 평균 분자량을 대표값으로 보는 것이 일반적이다.

분자량(MW)은 각종의 chromatography, 증류상, 증기압 등에 의해서 추정 구하고 있지만 A. E. Hirschler는 다른 온도 2점에 있어서 동점도에 의해 탄화수소유의 분자량을 구하는 실험실식을 제시하고 있다.⁽⁵⁾

이의 실험식은 T. G. Bell과 L. H. Sharp에 의해서 도입된 viscosity slope factor(V. S. F)의 관수(關數)로서 주어지고 있다.⁽⁶⁾

또한 이의 일부를 간략하게 해서 관수와 의 상관도(相關圖)에 의하여 분자량을 구하는 방법은 ASTM D2502에 규정되어 있다.

따라서 유탈기유는 많은 탄화수소분의 혼합물로 되기 때문에 자세한 숫자에 따른 대답의 의미는 없지만 계산하는 방식이 매우 복잡하여 근간에는 computer 도입이 유행되고 보면 간단한 program으로 계산을 빨리할 수 있고 또한 정확하다.

그러나 이러한 이론에 앞서 기초확립이 필요하기에 다음과 같은 순수계산으로 평균 분자량을 구하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

$$MW = 180 + S(H_{37.78} + 60) \dots\dots\dots(1)$$

$$S = 4.146 - 1.733 \log(V. S. F - 145) \dots\dots\dots(2)$$

단 $220 < V. S. F < 310$

$$V. S. F = (H_{t_1} - H_{t_2} / K_{t_1} - K_{t_2}) \dots\dots\dots(3)$$

$$H_t = 870 \log \log(\nu_t + 0.6) + 154 \dots\dots\dots(4)$$

ν_t : 시료 t °C에 있어서 동점도, mm²/s(cSt)

여기서 K의 값은 37.78°C(100°F)에 있어서 1로 하고 98.89°C(210°F) 때에 있어서 0을 취하여 일차

관수로 하는 것으로부터 측정 온도에 의하여 정하면 식(3)의 분모는 정수로 된다.

특히 동점도 측정 온도에 있어서 37.78°C, 98.89°C의 2점을 골라 이것에 의하여 이의 분모는 1이 되고 식(3)은 다음과 같이 정리되어

$$V. S. F = H_{37.78} - H_{98.89} \dots\dots\dots(5)$$

으로서 간단하게 된다.

또한 37.78°C, 98.89°C에 있어서의 동점도의 개념은 유탈유 면에서 볼 때의 측정온도는 이미 사용되지 않고 있는 측정온도로서 37.78°C는 40°C, 98.89°C는 100°C로 변경되었으므로 이의 환산 방법은 KS M 2014-85⁽⁷⁾에 의한 부속서 1 석유제품의 동점도, 온도관계, 추정방법을 이용하여 간단하게 다른 온도에 있어서 점도를 추정하는 작도법이 있는데 Fig. 2에 나타난 작도 보기의 예를 살펴보면 다음과 같다.

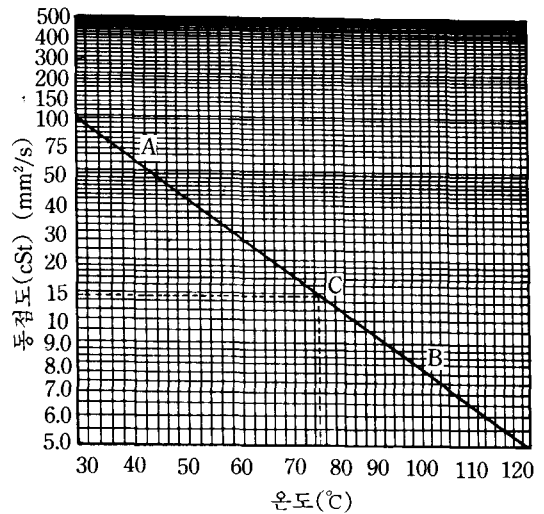


Fig. 2. 임의의 온도에 있어서의 동점도를 추정하기 위한 작도 보기

Ex. 시료가 40°C에 있어서 동점도가 55.70 cSt(mm²/s), 100°C에 있어서의 동점도가 7.500 cSt(mm²/s) 일 때 75°C에 있어서의 동점도 추정값은 얼마인가 라고 할 때 우선 다음과 같은 수준을 고려하면 된다.

- a. 40°C에 있어서의 동점도 55.70 cSt(mm²/s)를 동점도 온도 chart에 그리고(Fig. 2), 이점을 A로 한다.
- b. 200°C에 있어서의 동점도 7.500 cSt(mm²/s)를 (a)항과 동일하게 그리고 이점을 B로 한다.
- c. 75°C에서 동점도 축에 평행한 직선을 긋고 (b)항에서 작도한 직선과의 교점을 C로 한다.
- d. C에서 온도축에 평행한 직선을 긋고 동점도 추정값을 읽으면 14.5 cSt가 된다.

5. n-d-M 환분석

K. V. Nes와 H. A. Westen은 평균 분자량 S와, 밀도, 굴절을 이것에 보정값과 함께 시료 가운데 S분을 이용하여 시료중의 탄화수소의 화학조성을 Table 7에 의하여 추산(推算)하는 방법을 나타내었다.⁽⁸⁾

여기에서는 ASTM D3238에도 채택되고 있는 일반적인 20°C에서 측정값을 사용하는 경우를 나타내었다.

따라서 이의 온도에서는 wax 석출 등에 의하여 시료가 일정하게 되지 않을 경우는 70°C에 있어서 같은 산출방법도 나타내고 있는 것으로서 필요에 따라 원래의 것을 참고하면 Table 7을 계산되어진 예는 다음으로 정리할 수 있다.

$$v = 2.51(n - 1.4750) - d - 0.8510 \dots\dots\dots(6)$$

$$w = (d - 0.8510) - 1.11(n - 1.4750) \dots\dots\dots(7)$$

Table 7. n-d-M 환분석방법

	$v \geq 0$ or $w \geq 0$ 일 때	$v \leq 0$ or $w \leq 0$ 일 때
C _A %	$430v + 3,660/M$	$670v + 3,660/M$
C _R %	$820w - 3s + 10,000/M$	$1,440w - 3s + 10,600/M$
C _N %	$C_R \% - C_A \%$	
C _P %	$100 - C_R \%$	
R _A	$0.44 + 0.055Mv$	$0.44 + 0.080Mv$
R _R	$1.33 + 0.146M(w - 0.005s)$	$1.33 + 0.180M(w - 0.005s)$
R _N	$R_T - R_A$	

Legend :

- d : 시료 20°C에 있어서의 밀도, mg/cm³
- n : 시료 20°C에 있어서의 굴절을
- M : 시료의 평균분자량
- S : 시료의 유황분 Wt %
- R_A : 시료 1분자가운데 존재하는 방향족환수의 평균값
- R_N : 시료 1분자가운데 존재하는 나프텐환수의 평균값
- R_T : 시료 1분자가운데 존재하는 環數의 평균값
- C_A % : 시료가운데 탄소중 방향족환을 구성하고 있는 탄소
- C_N % : 시료가운데 탄소중 나프텐환을 구성하고 있는 탄소
- C_P % : 시료가운데 탄소중 파라핀환을 구성하고 있는 탄소
- C_R % : 시료가운데 탄소중 環을 구성하고 있는 탄소

Ex. n-d-M 환분석법에 따른 추산 예로서

동점도 @ 40°C → 32.00 mm²/s(cSt)

@ 100°C → 5.448 mm²/s(cSt)

점도지수 → 105

굴절율 @ 20°C → 1.4730

밀도 @ 20°C → 0.8570 mg/cm³

라고 하는 운환기유를 가정하여 볼 때 이의 해당 수순은 다음과 같다.

① 동점도 37.8°C와 98.98°C 때의 점도를 구하기 위하여 KS M 2014에 의한 부속서 1을(또는 Fig. 2 참조) 인용하여 점도 산출을 하면

동점도 @ 37.78°C 35.21 mm²/s

@ 98.89°C 5.574 mm²/s 이 되며

② 이는 식(4)에 의해

$$H_{37.78} = 320.56,$$

$$H_{98.89} = 65.21$$

다시 식(4)에 대입하면

$$V. S. F = 255.35$$

식(2)에 대입

$$s = 0.606$$

식(1)에 의해서

$$M = 410.6$$

③ 식(6)에 의해

$$v = -0.01102$$

식(7)에 의해

$$w = 0.00822$$

④ $v \leq 0$ 이 되기 때문에 Table 7 바른쪽의 식에 의해서

- C_A % : 1.5
- C_N % : 29.4
- C_P % : 69.1
- R_A % : 0.078
- R_N % : 1.73
- R_T % : 1.81

로 된다. 따라서 가정된 예제의 기유는 방향족성이 약하고 paraffin 성이 강하다는 것을 알 수 있으며, 정상면에서 볼 때 밀도가 작고 점도지수가 높다는 것에 일치한다.

또한 일반적으로 윤활기유에 있어서 문제시 되고 있는 것은 아니지만 이러한 추산방법에 있어서 다음과 같은 조건일 경우는 대입한다는 것이 곤란하다.

- ① Olefin을 함유한 것
- ② 유황분이 2Wt% 이상의 것
- ③ 유기화합물로서 질소 또는 산소가 0.5 Wt% 이상인 것
- ④ 평균 분자량이 200 이하인 것
- ⑤ 본 방법에 따라 경험되고 계산되어진 결과
 - C_A % $\geq 1.5 \times C_N$ %의 것
 - C_R % ≥ 75 의 것

시료 가운데 탄소중 방향족환을 구성하고 있는 탄소(C_A), 시료중의 탄소중 나프텐환을 구성하고 있는 탄소(C_N), 시료중의 탄소중 파라핀쇄를 구성하고 있는 탄소(C_P), 시료중의 탄소중 환을 구성하고 있는 탄소(C_R), 또한 여기에서 C_A , C_N , C_P 는 각각 시료중의 방향족성분, 나프텐성분, 파라핀성분을 나타내는 것은 결코 아닌것을 염두에 두어야 한다.

예를 들어 alkyl 측쇄를 갖는 방향족 분자에 있어서는 화학분류에 있어서 전체를 하나의 분자로 하여 방향족 화합물로 되지만, 본 방법에서는 방향족환을 구성하는 탄소 원자만이 C_A 로서 계산되어지기 때문에 alkyl 측쇄를 구성하는 탄소원자는 C_P 로서 계산된다.

실제로 기유가 구성되고 있는 수많은 성분

있어서도 방향족 화합물, 나프텐화합물 대부분은 alkyl 측쇄를 갖고 있다.

따라서 긴(長) alkyl 측쇄를 갖는 방향족 화합물은 밀도가 작고, 점도지수가 높은 등 방향족 화합물로서 보다는 오히려 파라핀으로서 특성이 강함 이 되어지고 있다.

이의 의미를 살펴볼 때 기유를 구성하는 탄화수소를 화학분류로부터 나누는 것이 아니며, C_A , C_N , C_P 로 보는 것이 만족하다고 말할 수 있는 것은 실제기유의 성상을 파악하는 것이 실용적이라 하겠다.

6. 점도 비중항수

J. H. Hill과 H. B. Coats는 전형적인 원유에 의하여 얻어진 기유에 있어서는 기유의 조성에 의해서 정하는 표제로서 점도 비중항수(V. G. C)로 정의하고 있다.^(9,10)

따라서 V. G. C 값으로부터 Table 8에 나타난 것과 같이 기유의 조성을 추정하고 있다.

이의 V. G. C에 있어서는 ASTM D2501에도 채용되고 있듯이

$$V. G. C = \frac{10g - 1.0752 \log(V - 38)}{10 - \log(V - 38)} \dots \dots \dots (8)$$

또는

$$V. G. C = \frac{8 - 0.1244 \log(V_1 - 31)}{0.9255 - 0.0979 \log(V_1 - 31)} - 0.0839 \dots \dots \dots (9)$$

여기에서

g : 시료의 15.56°C/15.56°C(60°F/60°F) 때의 비중

V : 시료의 37.78°C에 있어서의 Saybolt Universal 점도, SuS

V_1 : 시료의 98.89°C에 있어서의 Saybolt Universal 점도, SuS

이밖에 Saybolt Universal Viscosity는 기유의 점도번호를 나타내는 경우 소위 150 Neutral, 500 Neutral 등 이외에도 현재 그다지 사용되고 있지는

않지만 일반적으로 볼 때 동점도로부터의 환산 및 환산식이 ASTM D2161에 주어지고 있으며 이의 환산식의 한 예를 나타내 보면 다음과 같다.

$$\nu = 4.632\nu + \frac{1.0 + 0.03264\nu}{(3930.2 + 262.7\nu) + 23.97\nu^2} + 1.646\nu^3 \times 10^{-5} \dots\dots\dots(10)$$

$$\nu_1 = 1.00671 \times [4.632\nu_1 + \frac{1.0 + 0.03264\nu_1}{(3930.2 + 262.7\nu_1 + 23.97\nu_1^2} + 1.646\nu_1^3 \times 10^{-5}] \dots\dots\dots(11)$$

여기에서

- ν : 시료의 37.78°C에 있어서 동점도, mm²/s(cSt)
- ν_1 : 시료의 98.89°C에 있어서의 동점도, mm²/s(cSt)

Table 8. 기유의 조성과 V. G. C⁽¹¹⁻¹³⁾

조성 분류	Carbon type의 개략범위			V.G.C 범위
	C _P %	C _N %	C _A %	
파라핀계	75~60	20~35	0~10	0.790~0.819
비교적 피라핀계	65~50	25~40	0~15	0.820~0.849
나프텐계	55~35	30~45	10~30	0.850~0.899
비교적 방향족계	45~25	20~45	25~40	0.900~0.949
방향족계	35~20	20~40	35~40	0.950~0.999
극히 방향족계	(20)~0	(25)~0	50~60	1.000~1.049
極端 방향족계	25~ 0이하	25~ 0이하	60이상	1.05이상

7. 맺는말

지금까지 간략하게나마 석유계 연화제의 물성과 화학조성의 추정에 대하여 살펴보았다.

Compounding oil의 필요성상과 특성에 있어서는 그동안 많은 자료가 우리나라에서도 발표된바 있어 이의 관심보다는 특히 제조원료의 분석이라든가 이를 기초로한 윤활기유의 화학적 조성과 성상에 대하여서는 고무를 다루는 기술자는 물론 이에 관심있는 독자들에게 미비한 자료지만 도움이 되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. 石油便賢；石油春秋社, pp. 429~431(1972)
2. 石油便賢, 石油春秋社, p 273(1972)
3. A. J. Burn & G. Greig; *J. Inst. Petrol.*, 58 (564), 346(1972)
4. 山路巍；石油學會誌, 3(5), 390(1960)
5. A. E. Hirschler; *J. Inst. Petrol.*, 32, 133(1946)
6. T. G. Bell & L. H. Sharp; *oil & gas J.*, 32(13), 13(1933)
7. KS M 2014-85, 원유 및 석유제품 점도지수 계산방법
8. K. V. Nes & H. A. Westen; *Apects of the Constitution of Mineral oils*, Elsevier, New York, N. Y., p 318(1951)
9. J. B. Hill & H. B. Coats; *Ind. & Engin. Chem.*, 20(6), 641(1928)
10. 石油便賢, 石油春秋社, p 430(1972)
11. S. S. Kurtz; *Hydrocarbon composition and V. G. C of Rubber Processing Oils*, I. E. C., 48(12), 2232(1956)
12. 金柱恒；한국고무學會誌, 9(2), 131(1975)
13. 張大烈；한국고무學會誌, 13(1) 61(1979)