■ 總 說 ■

石油系 고무 配合油

趙 永 植

I. 머리말

종래 천연고무에는 pine oil, pine tar, 지방유 등 식물유가 軟化劑로서 사용되어왔고 1935년 F·S Rostler가 석유의 황산 sludge에서 불포화도가 높은 방향족 탄화수소를 추출하여 고무의 증량제(extender)로 특허를 얻어 사용한 것이 석유계 배합유로서의 시발이다.

그 후 1940년대에 SBR, 1950년대에 EPM, EPDM에 사용되었고 새로운 합성고무의 개발과 관련해 고무배합유는 미국을 중심으로 급속하게 발전하였고 우리나라에서도 1968년을 기해 당시 국내 석유제조업계에서 개발을 시작하여 오늘에 이르고 있으며 현재 7~8개의 업체에서 고무배합유를 생산하고 있으며 년간 소비량이 53,000KL('91년도 기준, 한국윤활유공업협회 자료)에 이르고 있다.

II. 석유계 고무배합유의 종류

고무배합유는 용도에 따라서 다음과 같이 분류된다.

1. Extender Oil(伸展油)

합성고무 maker가 합성고무 제조공정에서 원가절감을 목적으로 체적증량과 가소화를 위해 첨가하는 오일을 뜻한다.

乳化重合法에 의한 합성고무는 latex상의 합성고무에 유화제로 유화한 오일을 첨가하고 균일하게 혼합한 뒤에 共응고시켜서 제품화한다.

溶液重合法에 의한 합성고무인 경우에는 중합이 종료된 뒤의 액상인 때에 오일을 그대로 첨가하고 균일하게 혼합하여 脫용매시켜서 제품화한다.

2. Process Oil(加工油)

고무제품 제조공장에서 混練로울러나 밴버리 믹서 등을 사용하여 혼연하는 공정에서 첨가되는 오일을 말한다.

고무제품 가공시에 합성고무에 첨가하여 그의 탄성이나 가소성을 개량해서 충진제의 분산을 좋게 하고 나아가 혼합성형 등의 제반작업성을 용이하게 하여 소비하는 열이나 시간을 절약하기 위하여 쓰여진다.

極東油化(株) 品質管理室長

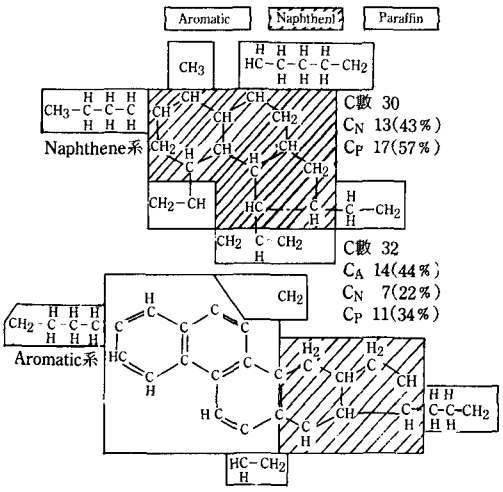

그림 1. Aromatic系 Naphthene系油의 平均的 構造

Ⅲ. 석유계 고무배합유의 성분조성

석유계 배합유는 그 용도에 따라서 伸展油나 프로세스유로 구분되나 그 성분은 aromatic, naphthenic & paraffin이 혼합되어 있고 그 혼합비율에 따라 aromatic系, naphthene系 및 paraffin系로 칭하고 있다.

Sun Oil Co.의 Kurtz 등은 전체 탄화수소 가운데 Aromatic ring carbon이 35%이상인 것을 aromatic系로, Paraffinic chain carbon이 50% 이상인 것을 paraffin系로, Naphthenic ring carbon이 30~45%인 것을 naphthene系로 분류하였다.

배합유가 고무에 부여하는 성질은 배합유의 탄화수소의 조성에 의해서 결정되며 표 1의 성질에서 주로

표 1. 伸展油와 프로세스油의 分類

	伸展油	프로세스油
Naphthene系	高級 CA 0~7%	高級 CA 0~7%
	中級 CA 10~15%	中級 CA 10~15%
	低級 CA 20~25%	低級 CA 20~25%
	高芳香族 CA 40~60%	高芳香族 CA 40~60%
Aromatic系	一般 CA 35~45%	一般 CA 35~45%
	特殊아로마 CA 20~30%	特殊아로마 CA 20~35%
Paraffin系	高級 CA 0~7%	高級 CA 0~7%
		一般 CA 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, EPT	SBR, BR, IR, NBR, CR, EPT
		天然고무
使用場所	合成고무메이커	고무加工메이커
		타이어, 벨트, 電線, 신발

표 2. 고무用 潤滑油의 ASTM 分類

Type	Asphaltens (최대%)	Polar Compounds (최대%)	Saturates (%)	V.G.C
101(고방향족계)	0.75	25	20↓	
102(방향족계)	0.5	12	20.1~35	
103(naphthene系)	0.3	6	35.1~65	
104A(paraffin系)	0.1	1	65↑	0.820↑
104B(paraffin系)	0.1	1	65↑	0.820↓

표 3. 고무와의 適合性

고 무	101	102	103	104
NR	매우좋음	매우좋음	좋 음	좋음－보통
SBR	매우좋음	매우좋음	매우좋음	보 통
BR	매우좋음	매우좋음	좋 음	좋음－보통
IR	매우좋음	매우좋음	좋 음	좋음－보통
EPT	매우좋음	매우좋음	매우좋음	매우좋음
IIR	나쁨－보통	나쁨－보통	보통－좋음	좋 음
CR	매우좋음	매우좋음	좋 음	보통－불량
NBR	좋 음	보 통	보통－불량	불 량
PVC	매우좋음	좋 음	보 통	불 량

표 4. 各 配合油의 性質

	Raraffin系	Naphthene系	Aromatic系
비 중	小	中	大
점 도	小	中	大
굴 절 율	小	中	大
아닐린점℃	60이상	60-50	50이하
가 공 성	C	B	A
비 오 염 성	A	B	D
친 화 성	D	B	A
안 정 성	A	B	C-D
내 한 성	A	B	C

A : 우수 B : 양호 C : 보통 D : 불량

표 5. 一般的 고무와 配合油와의 相溶性關係

고무의 種類	Raraffin系	Naphthene系	Aromatic系
NR	良好	良好	極히 良好
SBR	良好	極히 良好	極히 良好
CR	不良	極히 良好	極히 良好
IIR	良好	대체로 良好	대체로 良好
NBR	不良	대체로 良好	良好
BR	良好	대체로 良好	極히 良好
E.P.T	極히 良好	良好	良好

thene系는 伸展劑에, aromatic系는 조정제 또는 가소제로서 사용되어진다.

Ⅳ. 배합유의 작용기구

배합유는 polymer 조직 내에 균일하게 분산하고 polymer의 결합을 완화하는데 이 polymer에의 작용은 첫째로, polymer 외부에서 힘을 받는 경우에는 고무조직 내에서 윤활작용을 일으키도록 배합유가 조직내에 콜로이드 입자로 분산되어서 고무에 일종의 3차원적 망상구조를 부여해서 윤활성을 부여하는 비용매형의 작용기구와 둘째로, 전자의 작용과 병행해서 외부로 부터 힘을 받는 경우에 고무塊를 팽윤시키고, polymer 분자상호간의 윤활과 塑性유동을 촉진하는 용매형의 작용기구를 생각할 수 있다.

비용매형의 배합유를 사용하면 열탄성이나 응력완화가 상당히 순간적으로 이루어져서 반발탄성이 큰 가황고무가 얻어지지만 적량을 넘는 첨가는 고무표면으로 이동되어 blooming을 일으킨다.

또한 용매형의 배합유는 적량을 넘게 첨가하면 용매로서 작용하여 polymer의 유동성을 지배하게 된다.

파라핀계 탄화수소를 주체로 한 포화도가 높은 것이 비용매형에 속하고 주로 윤활작용을 도와준다.

한편 방향족 탄화수소를 주체로 한 불포화도가 높은 것이 용매형으로 팽윤작용이 강하다.

그러나 어느 것이라 하더라도 단독인 것은 거의 없고 방향족, 나프텐, 직쇄파라핀 탄화수소의 복잡한 화합물 또는 혼합물로서 배합유의 성질이나 그 작용은 다종다양하고 제품고무의 사용목적에 따라서 여러가지로 구분되고 있다.

Ⅴ. 고무배합유의 정제공정

고무배합유의 제조공정은 각 정유사에 따라 다소 차이가 있으나 일반적으로 제조공정도를 개괄적으로 나타내 보면 그림 2와 같다.

1. 용제 추출 공정(Solvent Extraction Process)

이 공정은 색상, 안정성에 영향을 주는 방향족계 화합물을 제거하는 공정으로 용매의 선택에 따라 phenol法, DMSO法, furfural法 등 여러가지가 있으나 국내에서는 furfural法을 채택하고 있다.

용제정제는 어떤 종류의 탄화수소에 용해되나 타종의 탄화수소에는 불용인 물질(용제)을 사용하여 불필요한 성분을 분리하는 공정이다.

(例 : furfural ; 파라핀계 불용, 나프텐계/아스팔트계 용해)

어느 방법이든 raffinate에는 별 차이가 없고 추출온도나 용제량에 따른 차이가 있을 뿐이다. 여기서 추출되고 잔류되는 물질인 extractor가 곧 aromatic系 고무배합유의 Base이다.

2. 용제 탈납 공정(Solvent Dewaxing Process)

탈납은 저온 시의 유동성을 얻기 위한 공정으로 용매의 선택에 따라 propane, urea, MEK-toluene法 등이 있으나 국내에서는 MEK 탈납법이 사용되고 있다.

3. 수소화 정제 공정

지금까지 각 공정을 거쳐서 정제된 oil은 어떠한

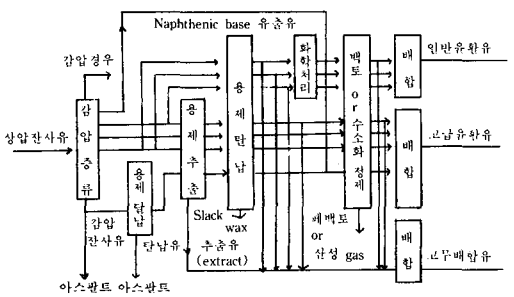

그림 2. 고무配合油의 製造工程圖

정제기술이 개발되더라도 열분해, 접촉분해, 그 밖의 원인에 의하여 불포화 탄화 수소가 다소 함유되어 있기 때문에 안정성이 나쁘고 노화가 진행될 가능성이 많다. 이것을 방지하고 황산제정 또는 백토정제를 대신하여 최후의 마무리 공정으로서 촉매(코발트, 몰리브덴 등)를 사용하여 수소 gas를 첨가 반응시켜 불포화 탄화수소 분자를 포화분자로 개량하여 안정성을 부여하는 공정으로서 국내에서는 Hydrofinishing法을 채용하고 있다.

따라서 고무배합유는 지금까지 기술한 공정에 의하여 얻어진 oil을 기재로 배합공정을 거쳐서 제조되고 있으며 고무에 미치는 물성 등을 고려하고 나아가 배합유와의 상용성에 적합하게끔 고무제품 maker의 규정된 규격에 준하여 고무배합유의 배합설계를 취하여 제조되고 있다.

다만 naphthene系의 경우는 국내는 단독적인 정제시설이 없고 전량 수입에 의존하고 있으며 미국이 전세계의 85%를 생산하고 있으나 원유고갈로 인해 자국내 수요에도 부족한 형편에 직면하고 있다.

따라서 이에 대처한 연구개발이 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다. 이에 연구진행 사항을 보면, B. P. group이 개발한 catalyste dewaxing process가 있고 1980년도 Mobil group에 의해 발표된 MLDW法 (Mobil Lube Dewaxing Process)이 있다. 이는 Paraffin base에 대한 탈납공정 개선(수소화 탈납)으로 종래의 수소화 개질 용제탈납 기유에 비하여 wax성분이 감소되었으며 반면에 naphthene系의 탄화수소 함량은 상승되었고, 이는 종래의 paraffin系 기유 또는 naphthene系 기유의 중간적인 조성을 얻게 된다. 국내에도 최근에 MLDW공법이 도입되었다.

VI. 시험 분석 항목의 의미

1. 비중(Specific Gravity)

Oil은 비중의 대소에 따라 paraffin계, naphthene계, aromatic계로 구분할 수 있고 Kurtz의 조성분석의

표 6. 탈납 기유의 환분석 비교

분석항목 \ 기유명		수소화 탈납	수소화개질 용제탈납 A	수소화개질 용제탈납 B	일반 나프텐系
동점도 (cSt)	40℃	32.01	31.38	31.01	31.90
	100℃	5.24	5.40	5.41	4.89
환분석 n-d-M (%)	C/A	0	0	5	4
	C/N	38	33	28	43
	C/P	62	67	67	53
	RA	0	0	0.22	0.17
	RN	2.25	1.99	1.64	2.41
평균분자량		402	410	402	361

기준치로서 중요하고 고무의 배합시 용량결정에 이용된다.

2. 인화점(Flash point)

고무배합, 가공, 저장시의 온도조건, 위험방지 관리상 필요하다. 인화점이 350°F이하가 되면 증발손실은 급격히 상승한다.

3. 점도(Viscosity)

伸展油의 V.G.C 산출에 이용되고 점도가 높은 것이 분자량이 크다고 할 수 있다. 또한 증발량을 적게하려면 분자량은 325(100°F)이상의 oil이 좋고 점도가 높으면 인장력이 강해 높은 신장력을 준다. 한편 modulus는 떨어지며 내열성은 좋아지지만 내한성은 좋지 않고 탄성도 낮아진다.

4. 유동점(Pour point)

저온시의 유동성을 표시하고 일반적으로 유동점은 naphthene계, paraffin계, aromatic계 oil의 순으로 높아진다. 또한 aromatic과 고방향족계는 저온에서 응고되는 wax성분 보다 오히려 유동억제는 온도하강에 따른 점도증가가 매우 급격한 polycyclic 방향족 탄화수소에 기인한다.

5. 굴절율(Refractive index)

Kurtz 분석의 산출기준이 되며 paraffin, naphthene, aromatic계 순으로 굴절율이 높게 된다. 또한 정제도의 척도가 된다.

6. 증발량(Evaporating loss)

증발량이 큰 oil은 고온에서 사용시 증발손실이 크며 특히 초류온도가 낮은 oil은 고무배합시 세공이 발생할 위험이 있다.

또한 고무가공시 또는 polymer 건조시의 작업온도 기준으로서 필요하다.

7. 색상(Colour)

유첨 고무의 색조는 oil의 색상에 큰 영향을 미친다. 비오염계 oil은 무색 근처에서 황색까지 있으며 박색 고무에 있어서는 파장 260millimicron에서 자외선 흡수계수(U.V absorptivity)을 규정할 경우도 있다. 이것이 oil중 발색화합물 자체가 산소, 열, 자외선에 의해 변색이 되는 원인이 된다.

8. 아닐린점(Aniline point)

Oil과 아닐린과의 용해온도를 표시하며 aromatic계, naphthene계, paraffin계 순으로 높게되며 화학 구조적으로는 같아도 분자량이 크면 높아진다. Aniline point가 높아지면 고무와의 상용성, 가공성이 나빠서 침출성이 커지게 된다. 따라서 aniline과 oil과의 상용성을 측정하여 paraffin系인가 혹은 naphthene系인가 aromatic系인가를 간단히 구별하기 위한 것이다.

Ⅶ. 조성 분석 방법과 의의

상기 일반시험항목과 더불어 중요항목으로서 조성분석이 있다.

Oil의 조성은 고무와의 상용성에 중요한 판정자료가 되며 유첨 후의 고무 제특성 ; 오염성, 내후성, 산화안정성 등 많은 정보를 제공한다.

그리고 고무배합유는 carbon수가 약 18~40의 고분자량 화합물의 집합체로 구조, 조성은 매우 복잡

해서 최신예 분석기기를 사용해도 개개의 성분을 단리 정량하기가 매우 곤란하다. 그래서 물리적 또는 화학적 성질을 이용해서 계통적인 분석법을 이용하게 된다. 그 대표적인 것이 Rostler-Sternberg法, Kurtz法, Clay-gel法, Gel-Chro.法 n-d-M法이 있다. 이 중 전술한 3法이 고무유에 가장 많이 이용되고 있다.

1. Rostler-Sternberg法

Golden Bear Oil Co.의 Rostler에 의해서 Asphalten, 질소 base 제1불포화 탄화수소(1st acidaffin), 제2불포화 탄화수소(2nd acidaffin), paraffin을 분리하고 각 성분의 고무에의 영향을 연구한 화학적 분석 평가법이다.

고무에 oil을 다량 첨가해도 표면점착성이 없이 물성이 양호한 가황고무를 얻을 수 있는 것은 oil의 불포화성의 물질에 의한 것으로 이 불포화 성분의 질소 base, 1st Acidaffin은 가소성 등 가황속도에 영향을 준다고 보고되었다.

1.1 Asphaten

冷時에 *n*-pentane으로 침전 분리되는 성분

이 성분은 황에 대하여 영향이 있고 배합고무의 가공성을 좋게하여 가황고무의 인장강도와 경도를 높게 한다. 그러나 분산성이 나쁘고 착색 오염의 원인이 된다.

보통 산소 또는 질소결합의 고분자의 중합물로서 원유의 증류잔사의 존재를 의미하여 보통 정제공정에서 이 성분은 거의 제거되어 가황에 영향을 줄 정도로 함유되어 있지 않다.

1.2 질소 Base(Polar compound)

Asphalten을 분리한 후 85% 냉황산으로 추출 분리되는 성분 불포화물을 함유한 극성 화합물로서 열의 영향을 받게 되면 asphalten化 된다. 주로 aromatic계 oil에 다량 함유되어 있고 고무에 가소성 및 점착성을 부여하고 가공성을 개선하고 가황에 현저한 영향을 준다. 그러나 오염, 착색의 원인이 된다.

1.3 불포화 탄화수소 Group 1(1st Acidaffin)

질소염기 추출후 97~98% 냉황산으로 추출 분리되는 성분, 방향족이 주체가 되는 불포화도가 높은(요오드가 65~100) 복잡한 구조로 되어있는 탄화수소로서 이는 가황 반응시에 공가황(Covulcanization)으로 망상구조를 만든다. 고무에 다량 배합될 수 있는 상용성이 큰 oil로서 황과 가장 반응하기 쉽고 가공성, 점착성, 응력에 대해서 양호한 결과를 부여한다. 경도, 인장강도, 인장응력은 저하시키거나 분산성이 좋고 내마모성이 양호해진다. 그러나 오염성이 있어 착색제품에 쓰인다.

1.4 불포화 탄화수소 Group II(2nd Acidaffin)

위의 액상 잔류물 가운데 27~30% SO_3함유, Rostler 초기의 분석에는 발열황산으로 분리했으나 현재는 간편법으로 컬럼크로마토그래피法을 이용해서 이때 충전인 실리카겔에 흡착되는 물질로서 1st acidaffin에 비해 담황색으로 오염성이 적고 불포화도가 낮고 유황과의 반응성도 작아 가황시 영향을 주지 않는다. 침출도가 적어 담색고무 제품용으로 naphthene계 oil에 이 성분이 많다.

1.5 포화 탄화수소

불포화물이 아닌 paraffin, naphthene(Cycloparaffin) 화합물로서 거의 극성이 아닌 무색의 액체(발열황산으로 반응하지 않는 성분)로서 반응성이 없고 가황시에는 영향을 주지 않으며 내후성이 좋다. paraffin계에 속하므로 EPDM 등에는 상용성이 좋으나 일반적으로 고무와의 상용성이 나쁘다. 이 성분은 고무분자 내에서 윤활작용을 하며 혼합, 압출시에 가공성을 증가해 준다.

2. Kurtz法

Sun Oil Co.의 Kurtz에 의해서 연구된 물리적 조성분석법으로 비중, 점도에 의한 V.G.C을 비중, 굴절율에 의한 항수(R.I)를 구해 모노 그래프에 의해 CA, CN, CP % 조성을 찾는 방법.

2.1 V.G.C(Viscosity-Gravity Constant ; 점도비중항수)

V.G.C=10G−1.0752LOG(V-38)/10−LOG(V-38)

G : 비중(60/60°F)

V : 100°F 점도(SUS)

2.2 R.I(Refractivity Intercept)

R.I=ND@20−D/2=ND@20−1/2(G-0.0037)

ND@20 : 20℃에서 굴절율

D : 20℃에서 밀도

이 V.G.C와 R.I를 이용해서 별첨 삼각도표에서 CA, CN, CP를 구한다.

3. Clay-Gel法

Asphalten을 제거한 후 clay, silicagel을 충진한 후 2단 column을 사용해 흡착친화력의 차이를 이용해서 polar compounds, aromatic, saturates을 분리하는 방법.(이 방법의 규정은 clay의 휘발성 물질 함유량을 측정해서 보정해야 한다.)

4. Gel-Chromatograph法

일반적으로 이용도가 적어 여기서는 생략한다.

표 7. 각 조성 분석법의 비교

Rostler	Kurtz	Caly-Gel	Gel-Chro.
Asphalten		Asphalten	Asphalten
N-Base		Polar compound	Resin
1st Acidaffin	CA	Aromatic	Aromatic
2nd Acidaffin	CN		
Paraffin	CP	Saturate	Saturate

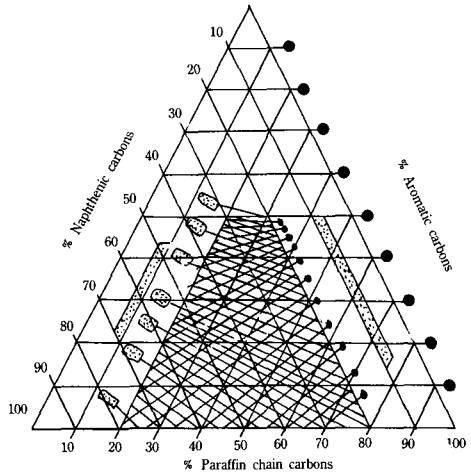

그림 3. 석유계 고무배합유의 탄소 퍼센트

VIII. 맺음말

여기에서는 고무 공업분야에 있어서 그 가공이나 증량제로서 사용되고 있는 석유계 배합유에 대해서 개괄적인 설명을 했지만 특히 석유계 배합유는 그 방향족성을 합성고무에 적합하게 선택적으로 이용할 수 있다는 점이 장점이 되며 또한 가격도 타배합유보다 퍽 저렴하다는 이점이 있다.

무엇보다도 고무제조자와 oil공급자 간의 상호협력으로 최적, 신규격의 개선 등으로 원가절감의 상호연구가 필요하며 EPDM과 같은 새 polymer 제품에 저렴한 aromatic계 oil의 기술적 사용연구와 개발이 이루어져야 하며 끝으로 특수용도의 고무배합유를 고려할 때 특히 paraffin계열이나 naphthene계의 경우는 자동차부품 제조업계에서 요구되고 또한 사용되어지고 있는 고점도 고무배합유의 추세인 바 이에 따른 연구개발도 병행되어야 할 것이다.