

엔진용 윤활유의 점도지수 향상제

김 광 건

1. 서 론

엔진용 윤활유는 석유 부산물로서 기유인 hydrocarbon 혼합물과 각종 첨가제로 구성되어 있다. 기능으로는 엔진 내부 금속의 부식과 마모, 마모에 의한 energy 손실을 줄이며, engine의 sealing성 향상, 생성된 불순물 찌꺼기 등을 분산시켜 주며, 엔진 내부를 냉각시켜 주는 기능도 한다. 이러한 기능을 갖기 위해서는 온도 변화에 따른 적절한 점도의 유지, 산화방지 등 각종 물성의 유지가 중요하며 이를 위해 많은 첨가제들이 필요하다.

윤활기유는 석유중류시 가장 높은 온도영역(800 °F 이상)에서 증류되는 부분으로 원유 전체의 약 20%를 차지한다. 그 구성을 보면 95%가 C20-C40 사이의 mineral oil이며 그 대부분은 paraffin류와 cycloparaffin류(naphthene계)가 차지하며 그 나머지는 aromatic계 및 약간의 산소, 질소, 유황화합물로 구성된다.

첨가제로서는 viscosity index improver(VII, 점도지수 향상제), detergent-inhibitor, dispersant, antiwear agent, oxidation-corrosion inhibitor, rust inhibitor 등이 있으며 첨가량은 윤활유 전체의 5~10% 정도가 보통이다.

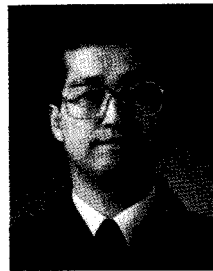
VII는 주로 olefin copolymers(OCP), polymethacrylates(PMA), hydrogenated styrene-diene copolymer계 고분자 물질로 저온과 고온 상태에서 점도변화를 최적화시켜 엔진의 효율을 높여준다.

Detergent inhibitor는 metal sulfonate, alkylated metal phenates 등으로 엔진내 연소 생성물인 산성 성분을 중화시키며 엔진내 연소 퇴적물인 lacquer, carbon, varnish 등의 생성을 억제시키고 고온가동시 ring sticking등을 방지하는 기능이 있다. 분산제는 polyisobutenyl succinimide나 polymethacrylate 등을 highly polar polyamine 등으로 기능화한 화합물로서 엔진 내의 soot

(carbon particles)의 침적을 막아 부유하게 하며, sludge의 생성을 억제하거나 방지한다. 첨가량은 여러 첨가제중 가장 많이 들어간다.

Antiwear agent는 zinc dialkyl dithiophosphates 등의 화합물로서 engine금속의 마모를 감소 시킨다.

Oxidation-corrosion inhibitors는 zinc dialkyl dithiophosphates나, P₂S₅ reacted terpenes, hindered phenols 등의 화합물로서 윤활유의 산화를 줄이며 varnish formation, bearing 부식 등을 감소시킨다. Rust inhibitor는 metal sulfonates, ethoxylated alcohols, phenol 등의 화합물로서 엔진 내부의 주요 금속 part의 녹을 예방한다. 이러한 첨가제들중 특히 VII, dispersant 등은 고분자 물질로서 최고급 엔진유의 경우 윤활유 전체량의 5% 정도의 적지 않은 양을 차지하며 고분자의 자동차 및 기계 산업에의 응용 분야로서 중요하다고 하겠다.^{1,2} 점도지수 향상제는 1940 년대에 상업적 생산을 시작하여 1950 년대에는 detergent, corrosion-inhibitor 등의 첨가제와 함께 광범위하게 쓰이게 되었다. 자동차용 윤활유에 VII를 사용함으로써 저온에서의 시동을 쉽게 하며 동시에 고온에서의 oil thinning(저점도화)를 막음으로써 사계절용의 multigrade oil을 개발할 수 있게 되었다. 본고에서는 특히 점도지수 향상제(VII)에 관하



김광건

1974 서울대 공과대학교 공업화학과 (학사)
 1974 한국과학원 화학과(석사)
 1976~ KIST 고분자연구부 연구원
 1979
 1984 Rutgers Univ. 재료공학과 (Ph.D.)
 1985~ Allied-Signal Inc., Research
 1989 Scientist
 1989~ (주)유공, 대덕기술원,
 현재 수석연구원

Viscosity Index Improver for Engine Lubricants

(주)유공, 대덕기술원(Kwang Geon Kim, Daedok Inst. of Tech., Yukong Ltd., Yuseung-Gu, Taejon, Korea)

여 기술하였으며 그중에서도 시장점유율이 가장 큰 EP copolymer계 VII를 중심으로 기술하였다.

2. 점도지수 향상제

엔진오일은 주행시와 정지상태 사이에 큰 온도 변화를 거치며 따라서 온도에 따른 점도 변화는 엔진 오일의 성능에서 가장 중요한 변수가 된다. 엔진의 시동시에는 오일의 점도가 충분히 낮아야 출력이 큰 손상이 없고, 엔진 내부로 잘 흘러 들어가 엔진 내부를 보호한다. 고속 주행시에는 점도가 충분히 높아야 윤활유 소모량을 줄이며 윤활유로서의 윤활기능, 마모방지 등 제반 기능을 할 수 있다. 윤활유의 점도는 온도 변화에 따라 일정하게 변화하지 않는다. 한편 점도지수란 온도에 따른 점도 변화를 한 개의 지수로 표시하기 위하여 정의된 것으로 ASTM D 2270에 정의되어 있으나, 몇 가지의 단점을 보완하여 Dean and Davis는 표준 oil의 40 °C와 100 °C의 점도를 기준으로 하는 경험칙을 제안하였다.³

점도지수가 높으면 아래와 같은 장점이 있다. 첫째, 고온에서 점도가 높게 되어 oil의 소모가 적어지며, 일반적으로 마모도 적어지게 된다. 둘째, 저온에서는 점도가 낮아지게 되어, 엔진의 cold cranking 및 시동성 향상, oil pumpability 향상, 엔진 warm-up시 낮은 연료 소모 등의 장점이 있게 된다. 이와같은 점도의 중요성 때문에 Society of Automobile Engineers(SAE)에서는 자동차용 윤활유의 분류를 점도에 따라 표 1과 같은 체계로 구분하고 있다. W를 가진 부류는 겨울(winter)에서의 저온 특성을 나타내며 W없는 부류는 고온 성능을 나타낸다. 대부분의 엔진은 어느정도 좁은 점도 영역에서 가동되도록 설계되었으며, 자동차 엔진의 경우 사용 온도 영역이 영하에서부터 200 °C 이상까지로서 이러한 넓은 온도 영역에서 점도 변화가 최소화 되도록 하는 것이 이상적인 엔진 oil이다.

점도지수 향상제의 중요한 물성으로는 점증력(thickening power), 저온특성, 전단안정성(shear stability index)을 꼽을 수 있다. 점증력은 고분자 0.1 wt% 추가 시 100 °C에서의 점도 증가를 나타내는 것으로 높을수록 좋으며, 분자구조, solvent의 종류 등에 의해 좌우된다.⁴ 저온특성은 점도가 충분히 낮아 측정시 말려 올라오는 현상(weissenberg effect)이 없어야 하며 -15 °C, -25 °C 등에서 cold cranking simulator(CCS)로 측정한다. 전단안정성은 Bosch injector에서 30 cycle 후의 영구점도 저하를 %로 나타낸 것으로 다음과 같이 표시된다.

$$SSI = \frac{V_i - V_c}{V_i - V_0} \times 100$$

표 1. SAE J300 : SAE Viscosity Grades for Engine Oils

SAE viscosity grade	Low-temperature cranking viscosity, cP ^a	Low-temperature pumping viscosity, cP ^b	Kinematic viscosity at 100°C, cSt ^c		High-shear viscosity at 150°C and 10s ⁻¹ , cP ^d
	Max	Max. with no yield stress	Min	Max	Min
0W	3250 at -30°C	30,000 at -35°C	3.8	NA	NA
5W	3500 at -25°C	30,000 at -30°C	3.8	NA	NA
10W	3500 at -20°C	30,000 at -25°C	4.1	NA	NA
15W	3500 at -15°C	30,000 at -20°C	5.6	NA	NA
20W	4500 at -10°C	30,000 at -15°C	5.6	NA	NA
25W	6000 at -5°C	30,000 at -10°C	9.3	NA	NA
20	NA	NA	5.6	< 9.3	2.6
30	NA	NA	9.3	< 12.5	2.9
40	NA	NA	12.5	< 16.3	2.9 ^e
40	NA	NA	12.5	< 16.3	3.7 ^f
50	NA	NA	16.3	< 21.9	3.7
60	NA	NA	21.9	< 26.1	3.7

All values are critical specification as defined by ASTM D 3244

Note : 1cp = 1mPa.s ; 1cSt = 1mm/s.

^a ASTM D 5293

^b ASTM D 4684. Note that the presence of any yield stress detectable by this method constitutes a failure regardless of viscosity.

^c ASTM D 445.

^d ASTM D 4683. CEC L-36-A-90(ASTM D 4741).

^e 0W-, 5W-, and 10W-40 oils.

^f 15W-, 20W-, 25W-40 oils.

where V_0 = kinematic viscosity of the oil before addition of the polymer

V_i = initial kinematic viscosity of the oil with the polymer

V_c = kinematic viscosity of the oil with polymer after shear

이외에도 VII가 가져야 할 특성은 유해한 부생성물이 없이, 열안정성, 산화안정성을 가짐이 중요하며 타 첨가제와 물성 면에서 해로운 상호작용이 없어야 한다.

고분자 용액에서의 고분자의 점증력, 저온특성 등 점도에의 영향은 다음과 같이 설명된다. 점도는 그 고분자의 용해도와 밀접한 관계가 있다. EP copolymer의 경우, 주어진 용액의 용해도는 ethylene unit의 양과 backbone 내에서의 arrangement에 의해 결정된다. VII용 EP copolymer는 흔히 44-60 wt%(즉 50-70 mole%)의 ethylene을 가지며 낮은 ethylene content의 경우 단위 무게당 점증력이 낮으며 산화안정성도 낮아진다. 한편 너무 높으면 고분자가 crystalline해지며 따라서 용해도가 떨어지며 VII용으로 부적합해진다. 고분자내의 ethylene arrangement는 저온, 고온에서 기유내의 분자들 즉, normal-, iso-paraffins나 aromatics 등과의 interaction이 달라지므로 용해도에 영향을 미친다.

$$\text{Effective Volume in Oil Flow (Hydrodynamic Volume)} = \text{Volume(Polymer Molecule)} + \text{Volume (Associated Oil)}$$

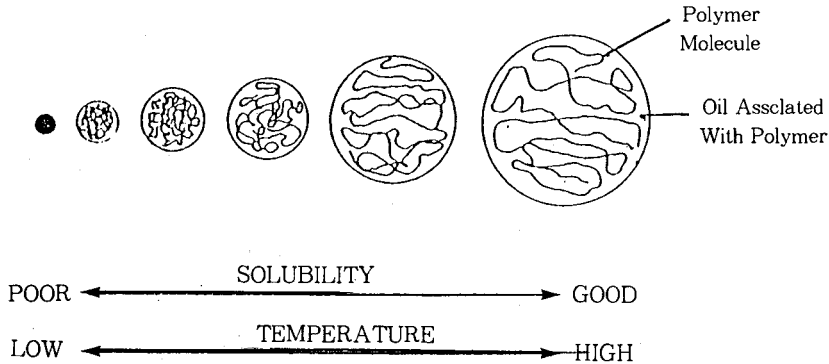


그림 1. Expansion mechanism of viscosity modifier in oil.

또한, 용해된 고분자의 점도는 hydrodynamic volume 과 관련이 있다. Hydrodynamic volume은 고분자 자체의 volume과 결합된 용매 volume의 합이며 온도와 용해도에 따라 좌우된다.

그림 1에 보인 바와 같이 온도가 낮을수록, 또 solubility가 낮을수록 hydrodynamic volume(H.V., 점도에 대한 effective volume)은 작아지고 온도가 높을수록, 또 solubility가 커질수록 H.V.는 커진다. H.V.가 커지면 그 용액의 shear flow에 대한 저항은 증가하게 된다. 이러한 온도에 대한 고분자의 반응 mechanism에 의해 VII는 엔진 내부의 고온과 저온에서의 점도 변화를 최소화할 수 있다.

한편, 엔진 가동 시 엔진 내부 oil은 큰 shear stress를 받게되어 일시적 또는 영구적 점도저하를 일으킨다. 이러한 shear에 의한 영향은 전단안정성(shear stability index)으로 표시된다.

영구적 점도 저하(permanent shear stability loss, PSSI)는 높은 shear stress에서 분자의 절단(기계적 분해)에 의한 것으로 엔진에서 shear stress가 큰 영역(piston-cylinder bore clearance or journal bearings 등)에서 일어나며 분자량과 점도가 작아져 고온에서는 윤활유로서의 기능을 상실하게 된다.

분자가 끊어지지 않는 좀 더 낮은 shear stress에서는 분자가 일시적으로 점도를 잃는 경우(temporary shear stability loss, TSSI)가 있는데 이는 분자가 shear stress 방향으로 배향되어 일어나며, stress가 사라지면 다시 회복된다. 너무 큰 점도저하는 문제가 되지만 약간의 저하는 저항을 줄여 fuel economy상 바람직한 면도 있다. 점증력은 일반적으로 분자량이 클수록 좋으며, 전단안정성은 같은 thickening efficiency를 보이는 경우 MWD가 넓은 경우가 좁은 경우보다 shear stress하에서 전단안정성이 급격히 떨어진다. 그 이유는 분자량이 큰

분자들이 우선적으로 절단되기 때문이다. 점증력은 달리 전단안정성은 분자량이 커질수록 더 나빠진다. 이 현상은 TSSI나 PSSI나 같이 나타난다. 따라서 점증력은 높이며 전단안정성도 좋게 하려면 VII 고분자의 구조를 최적화 하여야 하며 특히 분자량과 분자량 분포를 적절하게 조절할 필요가 있다. 이러한 연유로 합성고무용으로 생산되는 EPR이 VII용으로 부적합한 원인이 되며 흔히 합성고무용 EPR의 MWD는 2.0-2.5인 VII용 OCP보다 훨씬 크다.

엔진 내에서 기계적 shear, 산화 등으로 분자가 절단되므로 점도가 떨어지면 전단안정성은 나빠지게 된다. 그러나 이외에도, 고분자 분해는 chemical, thermal oxidative breakdown에 의해서도 일어나며, 이때는 crosslinking이 일어날 수도 있다. 이때 생성되는 저분자량의 산성 부산물은 sludge build-up이나 금속 부식을 촉진시킬 수 있다.

3. 점도지수 향상제용 고분자의 구조적 특성

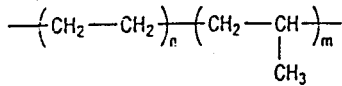
VI improver 분자를 설계할 경우 가장 중요한 factor는 윤활기유에의 용해도이며 용해도는 분자구조와 밀접한 관계가 있다. 윤활유의 사용기간 동안 phase separation이 일어나지 않고 타 첨가제의 용해에 악영향을 미치지 않아야 한다.

VII로 사용되는 고분자로는 polyester계와 hydrocarbon계로 분류되며 hydrocarbon계는 다시 EP copolymer계, hydrogenated styrene-diene copolymer 등으로 분류된다(그림 2).

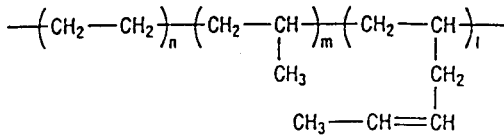
PMA계와 hydrocarbon계 고분자의 구조적인 특성, 유연학적 특성 등을 표 2에 기술하였다.⁵

각각의 경우 사용 상에 일장 일단이 있다. 우선 점증력

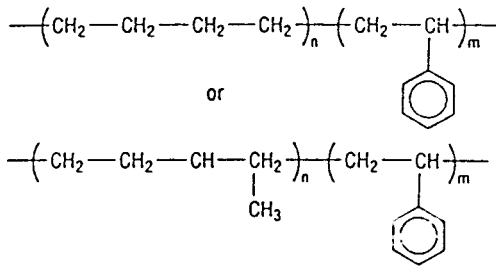
Ethylene-propylene copolymer



Ethylene-propylene-diene terpolymer



Hydrogenated diene-styrene copolymer



Polymethacrylate copolymer

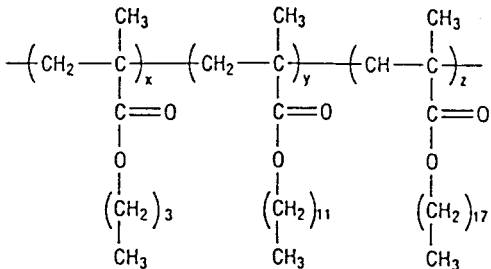


그림 2. Chemical structures of various viscosity index(VI) improvers.

에 있어서는 EP copolymer계가 side branch가 적기 때문에 가장 유리하다. 구조적으로 점증력에 가장 효과적인 것은 linear backbone 구조인데 EP copolymer의 경우 분자량의 80%가 backbone임에 비해, PMA는 13%만 backbone 구조이기 때문이다. 그러나, 저온 특성에 있어서는 PMA계가 훨씬 좋아 유동점 향상제(pour point depressant)로서 많이 사용된다. 전단 안정성은 hydrocarbon계가 좋으며 특히 hydrogenated, star-branched polyisoprene이 우수하나 저온 특성에서 불리하다. 이상의 내용을 표 3에 정리하였다.

EP copolymer계 VII는 E/P ratio, E/P sequence distribution, MW, MWD에 따라 점증력과 전단안정성이 영향을 받는다. EP copolymer의 분자 구조상의 변수는 E/P ratio, MW, MWD, ethylene propylene sequence 및 functionality 등이 있으며 각각의 물성에의 영향을

표 2. Effects of Polymer Architecture on the Thickening Power of VII

Polymer	Hydrodynamic Shape	Side Chain Length	Backbone Flexibility	M.W. Backbone	M.W. Total	Solid Polymer Required for SAE 10W-40
OCF (Hydrocarbon)	Coil	Short	Flexible	100,000	125,000	0.84%
PMA (Polyester)	Rod	Long	Semirigid	115,000	890,000	3.10%

표 3. Viscosity Modifier의 Polymer 종류에 따른 물성비교

	Thickening Efficiency	Low Temperature Property	Shear Stability	Thermal Stability	Cost
Methacrylates		×			
Styrenated Hydrocarbon*			×		
Olefin Copolymers*	×			×	×

× : 상대적 우월성을 의미.

* Styrenated H. C., OCF는 Low Temperature Flow Improver (PPD) 필요.

표 4. Structure/Property Relations of Ethylene/Propylene Copolymers

Chemical Structure	Physical Property
E/P ratio	Thickening Efficiency Low Temperature Property
M. W.	Thickening Efficiency Shear Stability
M. W. D	Thickening Efficiency Low Temperature Property Shear Stability
Sequence Distribution	Thickening Efficiency Low Temperature property
Functionality	Cleanliness Antiwear, etc.

표 4에 기술하였다. 이러한 분자구조적 요인들은 엔진 내 여러가지 환경, 즉, 온도, shear rate, shear stress 등에 따라 점도에 다르게 영향을 미친다. EP copolymer의 경우 고온점도는 MW, MWD에 의해 좌우되지만 저온점도는 MW, MWD보다 compositional homogeneity와 sequence distribution이 점도에 더 큰 영향을 미칠 수 있다. 그 이유는 기유내의 wax와의 상호작용 때문인데 wax의 종류, 함량, flow improving agent의 존재 및 EP copolymer의 type 등에 의해 상호작용은 좋을 수도 나쁠 수도 있다.

EP copolymer의 분자구조중 E/P ratio가 저온특성에 큰 영향을 미치는데 ethylene content가 증가하면 저온에서 점도가 급격히 저하하는 것으로 보고되었다.^{6,7} 이 경우 소량의 부분적인 결정화가 일어나 quasi-crystalline region이 용액 내에 형성되는 것으로 보인다.

Star-branched polymer는 shear resistance가 linear polymer에 비해 훨씬 크므로 엔진 가동시 분자 절단에 대한 resistance, 즉 전단안정성은 훨씬 더 크다.⁸ 그러나 이 경우 점증력이 낮게 되는 단점이 있다.

4. VII용 고분자의 제법

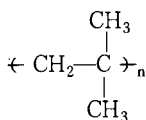
VII용 고분자는 치환체가 탄소 주쇄에 random하게 위치하는 atactic polymer들이다. 이러한 무정형의 고분자는 매우 점도가 큰 액체로 생각할 수 있으며, 상업적으로는 고분자의 점도에 따라 5-70% 기유에 녹인 용액상태로 판매하거나 powder, pellet 또는 bale 등의 고체형태로 판매되기도 한다. 2차 대전 직후의 자동차와 항공기 엔진에 처음 적용된 VII용 고분자는 polyisobutylene, PMA와 alkylated polystyrene이었다.^{9,10} 현재 상업화된 VII는 크게 hydrocarbon계와 polyester계 고분자로 나눌 수 있다.

4.1 Hydrocarbon계 고분자

상업화된 제품은 주로 polyisobutylene계, EP copolymer계 및 hydrogenated diene-styrene계 copolymer이다.

4.1.1 Polyisobutylene계

Butene은 isobutene과 공중합하여 합성유를 제조할 수 있지만(MW=300~2500), VII용 고분자로는 분자량이 50,000-150,000 정도가 되어야 하며 공중합보다는 isobutylene의 homopolymerization으로 가능하다. 중합은 -80~-100℃의 저온에서 BF₃등의 cationic catalyst를 사용하여 진행한다.^{11,12}

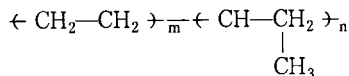


4.1.2 EP Copolymers

EP copolymer계는 윤활유 시장에 1970년경 비교적 늦게 출현하였으나, 현재 시장 점유율은 가장 큰 제품이다. 중합은 coordination 촉매를 사용하여 무정형의 고분자를 얻으며 촉매는 대개 homogeneous system의 VOCl₃와 Et₃Al₂Cl₃와 혼합 촉매로 제조한다.¹³

중합법에 의한 낮은 MW, MWD의 VII용 EP copolymer의 직접 합성에 관한 특허가 Exxon,^{14,15} Texaco,^{22,23} DuPont,^{24,25} Mitsui^{26,27} 및 중국²⁸ 등에서 계속 나오고 있으며 catalyst가 critical한 것으로 알려져 있다.²³

실제 공정을 고려해 보면 기존의 VII는 continuous stirred tank reactor(CSTR, 그림 3)에서 제조되는



ethylene propylene copolymer로써 ethylene content는 40~60%, 1,500-4,500 개의 ethylene과 propylene unit를 고분자 chain에 random distribution 시킨 분자 구조이다. 이렇게 제조한 경우 분자의 MWD가 비교적 좁으며 따라서 SSI가 비교적 낮은 값을 갖게 된다.

최근에 Exxon에서 개발되고 있는 신제조 공법은²⁹ tubular reactor의 사용으로 CSTR 기술로 불가능 했던 분자구조의 tailoring이 가능해 졌으며 ethylene/propylene의 sequence distribution을 조절할 수 있게 되었다(그림 4).

그림에서 side stream feed에서는 조절된 monomer가 들어간다. Product molecule은 ethylene content가 low-high-low로 분배된 구조를 가지며 ethylene content는 55% 정도이다. CSTR과 달리 back-mixing이 없으므로 매우 좁은 분자량 분포를 가질 수 있게 되며 이는 윤활유 성능 상 여러가지 잇점을 갖게 된다. 즉 같은 MW에서도 더 좋은 SSI, CCS 값을 갖게 되며 더 낮은 투여량을 갖는 잇점이 있다고 Exxon에서는 주장한다.

EP copolymer계 VII의 제법은 ethylene/propylene만의 공중합체 이외에도 여러가지 종류의 공중합체를 제조하여 수많은 특허를 산출하였으며, 그 대표적인 것은 아래와 같다.

- 1) Ethylene과 higher α -olefin의 공중합체²⁴⁻²⁷
- 2) Terpolymers of ethylene/ α -olefins including propylene/non-conjugate diolefins such as 5-ethylidene-2-norbornene(즉, EPDM; ethylene-propylene -diene-monomer)^{28,30,31}
- 3) Polyisobutene과 copolymers of ethylene/propylene 또는 terpolymers의 혼합물^{32,33}

VII용 EP copolymer는 적절한 MW, MWD를 필요로 하는데 기존 고무용 EPDM 생산공정은 낮은 MW,

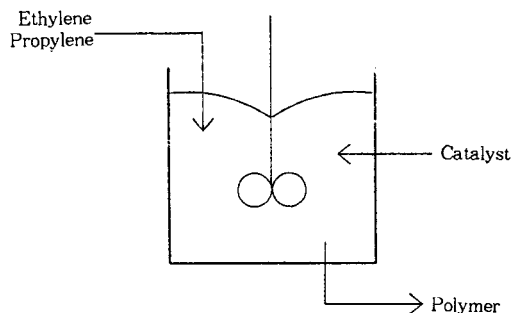


그림 3. Schematic of a CSTR.

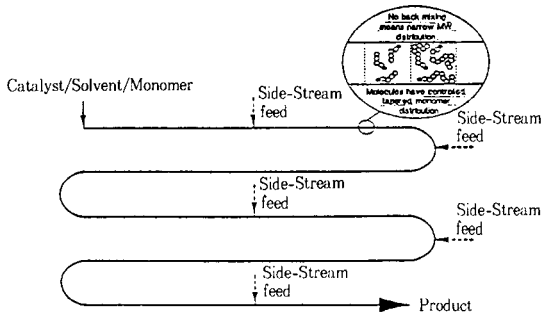


그림 4. Exxon tubular reactor process.

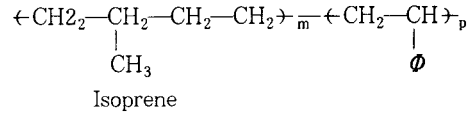
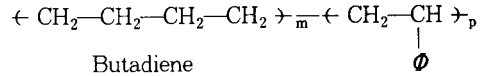
MWD 제품 생산 시에는 잔류 용매와 물에 의해 sticky 하게되어 공정 line에 어려움이 크게된다. 따라서 이 경우에는 기존 공정에서 제조된 high MW, MWD 제품의 MW 및 MWD를 감소시키기 위하여 mechanical degradation 또는 mastication을 한번 더 거치는 경우가 많다. Mastication에 의해 MW, MWD가 작아짐은 실험적으로 쉽게 확인된다.^{34,35} VII 제품 중에서도 특히 낮은 PSSI 제품의 경우 합성법으로 생산하기에는 공정 상의 어려움(drying 공정등)이 있기 때문에, 또는 소량 다품 종생산 시에 유리하기 때문에 이 방법이 많이 사용되고 있다. 합성된 EP copolymer의 MW, MWD를 낮추기 위해 사용되는 후처리 방법이 크게 2가지로 대별 되는데, 고분자를 용매에 녹인 다음 용액상태에서 분자량을 조절하는 용액법과^{39,40} 용매없이 승온하여 고분자를 분해하는 용융법³⁶⁻³⁸ 있다. 현재 전자는 Texaco 등에서, 후자는 Exxon에서 상업화 공정으로 개발했다.

Melt process에서는 고체를 용융 상태에서 extruder 나 mixer 내에서 가공 시 분해시키며 장점으로는 완제품의 운송비 저렴, pellet 제품 생산가능, 높은 생산성 등이 있다. Solution process에서는 homogenizer등을 사용하여 용액의 high shear stress 하에서 분해시키며 장점으로는 최종 유향유 제조시 solid dissolving step이 생략되거나 liquid 제품으로 제조시간이 긴점, 높은 운송비 등의 단점도 많다. 이와 같이 중합뿐만 아니라 제품적용 기술에도 정밀한 control이 필요하기 때문에 VII용 EP copolymer는 고무용 EP rubber와 달리 "Specialty Chemical"로 분류된다.

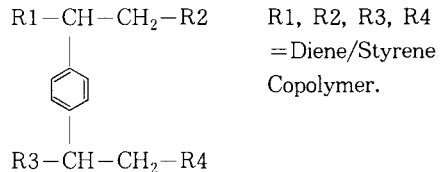
4.1.3 Copolymers based on Conjugate Dienes

EP copolymer와 거의 동시인 1970년경 hydrogenated butadiene(or isoprene)-styrene copolymer (PBSH)가 시장에 나왔다.

이 제품들은 시장에서 powder, granule type이나 또는 oil에 5~10% 녹인 용액으로 구할 수 있다. 중합은 주로 THF 용액에서 butyllithium등의 anionic catalyst를 사용하여 잔류 이종기는 Ni 또는 Co 촉매 하에서 95% 이상 수소화원시킨다. 분자량은 50,000-120,000이며 음이온



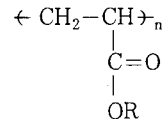
중합이기 때문에 분자량분포는 매우 좁은 편이다. Butadiene의 함량은 특허에 따라 30~65%로 다양하다.^{41,42} 이 경우 comonomer distribution도 공정에 따라 random, alternate 구조를 가질 수 있으며,⁴³ 또한 isoprene 과 styrene copolymer와 polyisobutene과의 혼합물⁴⁴ 또는 EP copolymer와의 혼합물에 관한 특허도 보인다.⁴⁵ Shell에서는 star copolymer로 특허를 내었는데 여기서는 polydiene이나 diene-styrene copolymer를 divinylbenzene 등의 polyalkenic coupling agent와 반응시킨 후 hydrogenation시킨다.⁴⁶ Polymer의 구조는 아래와 같다.



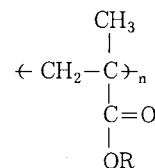
4.2 Polyester계 고분자

기본 monomer는 아래와 같은 dicarboxylic mono-또는 α/β olefinic ester이다.

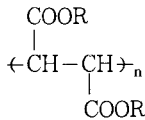
1) Acrylates



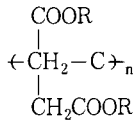
2) Methacrylates



3) Maleates, Fumarates



4) Itaconates



이중에서 polymethacrylate계가 가장 잘 알려져 있으며 많이 상용화 되어있다. R group은 보통 C1~C20으로 구성되나 특히 C12-C14 portion이 가장 많다. 평균 분자량은 150,000- 500,000정도이다.

상업적 생산은 peroxide나 azoic 개시제를 사용하는 free radical 방법으로 반응 용매는 toluene 등의 hydrocarbon solvent 이거나 light mineral 또는 합성유를 쓴다. 이때 용매의 조성, 순도 등이 생성 고분자의 물성에 영향을 미친다. 예를 들면, olefinic copolymer의 용액상에서 반응시키면 EP copolymer의 장점인 thermal stability 등을 가지면서 동시에 고온에서 이 두 고분자를 단순 mixing할 때 일어나는 불용성을 피할 수 있는 제품을 제조할 수 있음이 보고 되어있다.⁴⁷ Diene이나 diene-styrene과 divinylbenzene hydrogenated star copolymer 용액에서도 이러한 반응이 가능함이 알려져 있다.⁴⁸

5. Multifunctional VII

1980년대에 와서 multifunctional VII(mf-VII)가 상업화되었는데 이는 기존의 점도 지수 향상기능 이외에 분산제 기능, 산화방지 기능, 내마모 기능 등을 추가한 차세대 VII이다.^{1,49,50}

차세대 VII는 새로운 고분자의 사용과 함께 기존 고분자의 modification도 병행한다. 즉, amine 분자를 결합시켜 분산기능을 또는 phenol계 분자를 결합하면 산화방지기능을 가질 수 있게 된다. 기존의 산화방지제나 분산제 등은 분자량에 따라 고온에서 기화되거나 화학적변성 등으로 누설되는 등의 약점이 있다.⁵¹ 이러한 문제를 개선하기 위하여 분산제나 산화방지제 모두 고분자 주쇄에 결합시킨 경우 그들의 monomeric form 일 때보다 더욱 강한 활성을 보일 수 있음이 보고 되어있다.¹ 따라서 VII 고분자 주쇄에 산화방지제, 분산제 등을 graft시켜 multifunctional VII로 만듦으로써 윤택유 formulation

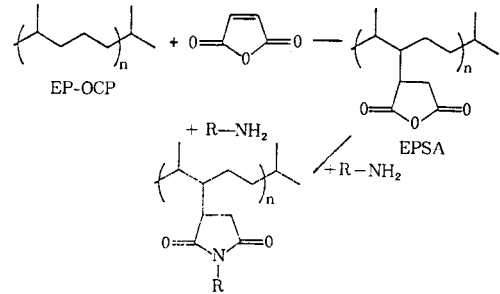


그림 5. General Reaction scheme for polymer functionalization.

시 활성이 우수하며 동시에 경제성도 더 좋은 제품을 만들 수 있다.

5.1 Hydrocarbon계 고분자

5.1.1 EP Copolymers

전장에서 기술한 바와 같이 제조된 점도지수향상제용 VII는 dispersant 기능, antioxidant 기능 등을 함께 가지는 multifunctional VII로 개발할 수 있으며 이러한 연구가 1970년 이후 많은 진전을 보이고 있다. 그중에서 상업적으로 가장 적합한 공정을 소개하면 아래와 같다.

1) Amine 존재하에서 기계적 분해⁵²

2) Maleic Anhydride를 고분자 주쇄에 free radical 반응으로 grafting시킨 후 amine으로 imidation시키거나 alcohol로 esterification시킴으로서 분산기능을 추가하는 여러가지 방법이 보고되어 있다.^{4,53-60} 일반적인 방법은 그림 5에 나타난 바와 같이 maleic anhydride grafted EP copolymer에 N-containing compound (2-amino-4-(ethylsulfonyl) phenol 등)을 반응시킨다.

3) Dialkylaminoalkylmethacrylate 또는 vinylpyridine 등 nitrogen compound를 직접 grafting시키는 법,⁶¹⁻⁶³ 또는 glycidylmethacrylate를 grafting시킨 후 epoxy group과 aminotetrazole을 반응시킴.⁶⁴

4) EPDM의 diene unsaturation에 chlorosulfonyl isocyanate을 grafting시킨 후 amine과 반응시키는 법⁶⁵ 등이 있다.

상기 방법은 합성법이나 또는 후가공에 의한 방법이 모두 사용되며 이와 관련한 자세한 내용은 Marsden의 review paper에 소개되어 있다.²³

5.1.2 Conjugate Dienes

이 계열의 고분자를 다기능화하는 방법으로 아래와 같은 방법이 소개되어 있다.

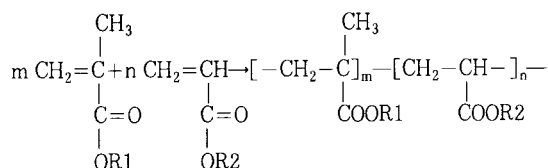
1) Conjugate diene과 monoalkenyl pyridine이나 methacrylonitrile 등으로 alternate copolymer를 만든 후 hydrogenation 시키는 법.⁶⁶

2) Linear 또는 star hydrogenated diene/vinylarene copolymer에 또는 polybutadiene에 nitrogen compound를 grafting 시키는 법.⁶⁷⁻⁶⁹

3) Hydrogenated diene/vinylarene alternate copolymer 또는 star copolymer에 maleic anhydride를 결합시킨 후 amino 또는 polyol compound와 반응시켜 imide나 ester로 제조 하는 법 등이 있다.^{70,71}

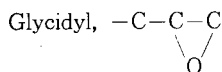
5.2 PMA계 고분자

현재 multifunctional VII는 PMA계를 쓰는 경향이 증가되고 있으며 특히 detergent/dispersant VII의 경우에 많이 쓴다. 분산력은 고분자 내에 oxygenated 특히 nitrogen group를 결합함으로써 가능하다. 상업화된 예로서 N-vinylpyrrolidone이나 N-vinylimidazole과 alkyl methacrylate와 공중합시킨 경우가 있다. 이외에도 분산제가 고분자에 공중합 또는 grafting 등으로 결합될 수 있는 방법으로 수많은 특이기가 나와 있다.⁷²⁻⁷⁷ 이 방법의 대표적인 반응식은 아래와 같으며 치환체에 따라 다음과 같이 분류할 수 있다.



1) Methacrylate와 other ehylenically unsaturated carboxylate의 공중합

where, R2=Hydroxyalkyl, $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$



, etc.

2) Methacrylate와 heterocyclic vinyl comonomer와의 공중합

R2=Vinyl pyridine, $-\text{C}-\text{C}-$



N-Vinylpyrrolidone

, etc.

3) Methacrylate와 nitrogenous vinyl monomer와의 공중합

4) Maleic anhydride나 methacrylic acid와 공중합시킨 후 hydroethylmorpholine 등의 amino compound와 반응

공중합이나 grafting에 의해 제조된 nitrogen compound의 안정성은 중합 반응을 polyalkene이나

dialkylbenzene medium에서 일으키거나 succinimide 등의 중합 반응에 참가할 수 없는 분산 첨가제 존재하에 반응시키면 개선된다.⁷⁴⁻⁷⁶ 마지막으로 PMA계 multifunctional VII thickening, anticongeaing, dispersant 등의 기능 이외에, PMA 고분자에 sulfur, phenolic 또는 phosphorous group을 결합시킴으로써 antirust, antiwear, antioxidant 등의 다양한 기능도 가질 수 있는 제품을 제조할 수 있다.⁷⁷

6. 결 론

고분자의 엔진 윤활유에의 적용은 많은 성장을 해왔으나, 시장구조의 변화(예 ;엔진의 소형화, 전기 자동차의 출현)가 미래 시장구조를 축소 할지도 모른다. 그러나 고분자 첨가제의 고급제품화는 계속될 것이다. 따라서 특수한 고분자들-star shape, comb shape, hyperbranched, sequenceregulated copolymer structures-만이 미래시장을 지배할 것이다. 이러한 특수설계된 분자를 개발하는 일은 매우 R & D oriented이며 이러한 고분자 기술의 활용으로 고급윤활유 제품을 소비자에게 공급할 수 있게 될 것이다.

참 고 문 헌

1. Benfaremo, N.;Liu C. S. *Lubrication*, 1990. 76 (1), 1.
2. Gibbs L. M. *SAE Tech, Paper Ser.*, 1990.
3. J. Briant, J, Denis, G. Parc., *Rheological Properties of Lubricants*, Ed. Technip, Paris, Chap. 4, 1989.
4. Ray S.S.;Kashyap, A.K.,;Mishra, A. K.;Bhatnager, A. K. *Hydrocarbon Technol.*, 15 Aug. 1992, P. 60.
5. Exxon 자료.
6. Kapuscinski, M.M.;Sen, A., Rubin I.D., *SAE Tech. Paper Ses.*, 1989;Paper 892152.
7. Sen A ; Rubin , I. D., *Macromolecules.*, 1990, 23, 2519.
8. Eckert, R. J. A., U S Patent 4 116 917, 1978 (to shell).
9. Van Horne, W. L.,(1949), "Polymethacrylates as viscosity index improvers and pour point depressants", *Ind. Eng. Chem.*, 41(5), 952-959.
10. Glavis, F. J.,(1950), "Polymeric additives for synthetic ester lubricants", *Ind. Eng. Chem.*, 42(12), 2441-2446.
11. Thomas R. M., Zimmer, S.C., Turner, C.B., Rosen, R., Frolich, P.K.,(1940), "Polybutenes", *Ind. Eng. Chem.*, 32 (3), 299-304.
12. Esso, US Patent 2 130 507(1938).
13. Baldwin, F.P., G. VerStrate, *Rubber Chemistry and Technology*, 45(1972), 709-881.
14. Exxon Res. and Eng., GB 1 239 083.
15. Exxon Res. and Eng., GB 1 246 880.
16. Texaco, US 3 522 180.
17. Texaco, US 3 897 353.
18. DuPont, US 3 598 738.

19. DuPont, US 3 691 078.
20. Mitsui Petrochem Ind. K.K., EP-60609-A.
21. Mitsui Petrochem Ind. K.K., J-57123205-A.
22. Ying Yong Huaxue 1(4) 41-6(1984).
23. Marsden, K., "Literature Review of OCP Viscosity Modifiers", Lub. Sci.,(1) 265(19).
24. Texaco, US Patent 3 552 180(1967/1970).
25. DuPont, US Patent 3 598 738(1968/1971).
26. Geigy, US Patent 3 631 159(1971).
27. Gulf, US Patent 4 018 695(1976).
28. Burmah, German Patent 2 200 714 (1971/1972).
29. Exxon, US Patent 4 874 820(1989).
30. Esso, German Patent 3000 726(1979/1980).
31. Orobis, British Patent 2 043 654(1979/1980).
32. Esso, US Patent 3 513 096(1970).
33. Orobis, German Patent 2 756 864(1976/1978).
34. Uniroyal, German Patent 2 401 137(1973/1974).
35. K. Baranwal and H.L.Jacobs, J. of Appl. Poly. Sci., 13, 797-805(1969).
36. Esso, US Patent 3 551 943(1971).
37. Exxon, US Patent 3 862 265(1975).
38. Exxon, Br. Patent 1 397 994(1971).
39. Texaco, US Patent 3 522 180(1971).
40. US Patent 2 858 299.
41. Phillips, US Patent 3 554 911(1968).
42. BASF, Belgian Patent 850 845(1977).
43. Shell, US Patent 4 032 459(1976/1977).
44. Orobis, Belgian Patent 842 128(1978).
45. Orobis, French Patent 2 391 268 (1977/1978).
46. Shell, Dutch Patent 7 700 168(1977).
47. Rohm GmbH, Belgian Patent 870 329(1979).
48. Shell, European Patent 0 113 138.
49. Mishra, M. K.;Rubin I.D.;US. Patent 5200102, 1993 (to Texaco) US. Patent 5264139, 1993 (to Texaco).
50. Rubin I. D., Chemtech 1987, 17, 620.
51. Klemchuk, P. P. Ed.; ACS symposium series 280 American Chemical Society : Washington, D.C. 1985, chap. 14, P173.
52. Exxon, US Patent 4 068 057(1975/1978).
53. Monsanto, US Patent 3 449 250 (1969).
54. Texaco, US Patent 3 513 095 (1967/1970).
55. Exxon, German Patent 2 627 785(1975/1977).
56. Rohm and Haas, US Patent 4 161 452 (1977/1979).
57. Exxon, US Patent 4 137 185 (1977/1979).
58. Lubrizol, US Patent 4 357 250 (1981/1982).
59. Mishra, M.K.;Rubin I. D., U S Patent 5264140, 1993.
60. Jao, T.C., Mishra, M.K.;Rubin I.D., Macromol. Rept. 1992, A29 (Suppa. 3) 283.
61. Rohm and Haas, US Patent 4 146 489 (1975/1979).
62. Texaco, US Patent 3 879 304 (1973/1975).
63. Lubrizol, US Patent 3 687 849 (1970/1972).
64. Texaco, US Patent 4 500 440 (1982/1985).
65. Rohm and Haas, US Patent 4 292 185 (1979/1981).
66. Shell, Dutch Patent 7 306 077 (1972/1973).
67. Phillips, US Patent 4 145 298 (1977).
68. Shell, US Patent 4 409 120 (1982/1983).
69. IFP/RP, French Patent 2 293 485 (1974).
70. Shell, Belgian Patent 859 662 (1976/1978).
71. Shell, US Patent 4 141 847 (1978).
72. Shell, British Patent 1 035 011 (1966).
73. Texaco, US Patent 4 081 385 (1976/1978).
74. Lubrizol, US Patent 4 230 843 (1974/1979).
75. Texaco, US Patent 4 036 767 (1976/1977).
76. Texaco, US Patent 4 036 768 (1976/1977).
77. Rohm and Haas, US Patent 4 098 709 (1977).