

서로 다른 모양의 가지사슬을 갖는 폴리올에스터 오일의 마모특성으로부터 해석된 윤활작용 메커니즘(II)

한두희[†] · 마사부미 마스코*

한국화학연구원, *동경공업대학

Lubricating Mechanism Analyzed from Wear Characteristics of Polyolester Base Oils Having different Branch Shapes (II)

Du Hee Han[†] and Masabumi Masuko*

Korea Research Institute of Chemical Technology P.O.BOX 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

*Tokyo Institute of Technology Department of Chemical Engineering Meguro-Ku, Tokyo 152-8552, Japan

Abstract – In order to elucidate the lubricating mechanism of polyolester base oils [POEs], the wear characteristics of 27 kinds of polyolester base oils including mixed POEs were investigated. Their wear results were discussed in terms of the effect of molecular structure on wear performance and compared with those of mineral oil. In addition, the adsorption ability of POEs to reduced iron and their hydrolysis rates were measured and the effect of their molecular structures on the adsorptivity and hydrolysis rate of POEs was discussed, respectively. Finally, the lubricating mechanism analyzed from these results of wear characteristics, adsorptivity and hydrolysis rate was proposed. That is to say, POEs are firstly adsorbed to friction surface and decomposed by hydrolysis or thermal degradation. Fatty acids obtained by degradation of POEs form adsorption film on friction surface. The larger become cohesive ability among fatty acid molecules in the adsorption film, the better gets the wear performance of POEs.

Keyword – polyol ester base oils, wear rate, fatty acids, lubrication mechanism, adsorption.

1. 서 론

일반적으로 알려진 황, 인, 할로젠 원소를 포함하는 극압첨가제들의 마모방지 메커니즘은 널리 알려져있다 [1-10]. 그러나 윤활기유의 분자구조의 차이에 의해 마모 성능이 달라지는 현상과 관련한 체계적인 연구는 거의 없다. 이는 윤활기유의 대명사처럼 불리우는 광유의 분자 구조가 원료로부터 정제된 매우 복잡하고 다양한 탄화 수소계 화합물들의 혼합물이므로 광유의 분자구조와 마모결과와의 상관성을 추적하는 것이 매우 어렵기 때문이라고 생각된다. 그러나 에스테르화 반응에 의해 인위적으로 합성되는 폴리올에스터오일의 경우는 원료로서 사용

되는 다가알코올과 지방산들의 분자구조를 정확히 알 수 있으므로 이들에 의해 합성된 폴리올에스터오일의 구조도 명확하며, 또한 혼합물이 아닌 순수한 화합물로 쉽게 얻을 수 있다. 따라서 이들은 분자구조의 차이가 마모에 미치는 영향을 체계적으로 유추해갈 수 있을 것으로 판단된다. 이와같은 흐름에서 본 연구에서는 “서로 다른 모양의 가지사슬을 갖는 폴리올에스터오일의 마모 특성(I)”에서 기술한 폴리올에스터오일들을 포함하여 모두 30여종의 서로 다른 폴리올에스터오일에 대하여 그들의 분자구조와 마모특성과의 관계를 총괄적으로 논의 하였다. 이로부터 폴리올에스터오일의 분자구조의 차이가 마모에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하고, 최종적으로 폴리올에스터 오일의 마모방지 메커니즘을 규명하는데 초점을 맞추어 연구를 수행하였다. 이과정에서, 폴

[†]주저자 · 책임저자 : dhhan@pado.kRICT.re.kr

리올에스터오일의 환원철에 대한 흡착성 및 산촉매하에서의 가수분해성등에 미치는 분자구조의 영향을 고찰하였고, 또한 혼합조성된 폴리올에스터오일의 마모 시험결과도 고찰하였다. 결국 이로부터 얻은 실험결과들을 기초로하여 폴리올에스터 오일의 마모방지 메커니즘을 제안하였다.

2. 실험

2-1. 마찰시험

“서로 다른 모양의 가지사슬을 갖는 폴리올에스터 오일의 마모특성(I)”에서 실험한 동일한 시험조건과 같은 방법으로 실험하였다[11-12].

2-2. 시료유의 구조 및 물성

본 연구에서 사용된 시료유로서는 “서로 다른 모양의 가지사슬을 갖는 폴리올에스터오일의 마모특성(I)”에서 사용된 23종의 폴리올에스터오일에 iC6(2-ethylbutanoic acid) 와 트리메틸올프로판(TMP), 펜타에리트리톨(PE)의 반응생성물인 TMP-iC6, PE-iC6 오일이 추가되었다. 그리고 트리메틸올프로판(TMP), 펜타에리트리톨(PE)과 iC6(2-ethylbutanoic acid), iC7(2-ethylpentanoic acid)와 2-methylhexanoic acid의 혼합물, iC8(2-ethylhexanoic acid), iC9(3,5,5-trimethylhexanoic acid)등의 지방산에 의한 폴리올에스터오일의 물리적 혼합물(physical mixture : pm)과 화학적혼합물(chemical mixture : cm)들을 시료유로서 사용하였다. 여기서 화학적혼합물이라 함은 iC6, iC7, iC8, iC9등의 지방산들을 서로 혼합하여 제조한 지방산혼합물을 원료로 사용하여 위의 다가알코올과 각각 반응시켜 얻은 폴리올에스터들의 혼합물을 가리키며, 물리적혼합물이라 함

은 위의 지방산들중 한개의 원료지방산과 트리메틸올프로판 혹은 펜타에리트리톨중 1개의 다가알코올을 반응시켜 얻은 순수한 구조의 폴리올에스터오일들을 적절한 혼합비로 혼합하여 제조한 시료유를 가리킨다. 본 연구에서 제조한 혼합유들의 혼합조성은 다음과 같다. 먼저, 화학적혼합물로서 TMP-cm 오일은 지방산 iC6, iC7, iC8, iC9의 혼합비(무게 %)가 1:1:1:1이 되도록 혼합한 지방산을 원료로 사용하여 TMP와 반응시켜 얻어진 약 20개 이상의 폴리올에스터 혼합물이고, PE-cm 오일은 지방산 iC6, iC7, iC8, iC9의 혼합비(무게 %)가 1:1:1:1이 되도록 혼합한 지방산을 원료로 사용하여 PE와 반응시켜 얻어진 약 20개 이상의 폴리올에스터 혼합물이다. 물리적혼합물로서 TMP-pm은 각각 합성된 TMP-iC6, TMP-iC7, TMP-iC8, TMP-iC9 오일의 혼합비가 1:1:1:2가 되도록 혼합한 4개의 폴리올에스터 혼합물이며, PE-pm은 PE-iC6, PE-iC7, PE-iC8, PE-iC9의 혼합비가 1:1:1:1이 되도록 혼합한 4개의 폴리올에스터 혼합물이다. 그리고 위의 TMP-pm과 PE-pm을 1:1로 혼합한 8개의 폴리올에스터 혼합물인 TMPPE-pm과, TMP-cm과 PE-cm을 1:1로 혼합한 40개 이상의 폴리올에스터 혼합물인 TMPPEcm-pm도 시료유로서 사용하였다. 다음의 Table 1에는 본 연구에서 사용된 폴리올에스터오일과 혼합에 의해 제조된 시료유들의 조성을 점도와 함께 나타내었다. 한편, 광유는 수소화정제 파라핀계 광유로서 60N,150N,500N 및 이들의 혼합물인 Mix-a(60N:150N=1:1), Mix-b(150N:500N=2:1), Mix-c(150N:500N=1:2)를 폴리올에스터오일과 비교하기 위하여 시료유로서 사용하였다.

2-3. 폴리올에스터 오일의 흡착실험

시료유로서 사용된 NPG-nC9, NPG-iC9, PE-iC9

Table 1. List of polyolester base oils used as sample oils

SAMPLE	CODE	VISCOSITY (cSt)	
		40°C	100°C
Trimethylol propane tri 2-ethylbutanoic acid	TMP-iC6	18.73	3.512
Pentaerythritol tetra 2-ethylbutanoic acid	PE-iC6	45.4	6.00
Products by reaction between TMP and mixture of iC6~iC9 acids	TMP-cm	24.53	4.43
Products by reaction between PE and mixture of iC6~iC9 acids	PE-cm	47.30	6.550
Mixtures of products by reaction between TMP and respective iC6~iC9 acids	TMP-pm	27.91	4.682
Mixtures of products by reaction between PE and respective iC6~iC9 acids	PE-pm	43.52	6.157
Mixtures of TMP-pm and PE-pm	TMPPE-pm	34.64	5.364
Mixtures of TMP-cm and PE-cm	TMPPE-cmpm	33.35	5.223

을 hexane에 용해시켜 각각의 폴리올레스터 오일의 농도가 5-20 mmol/L가 되도록 하였다. 농도별로 제조된 각각의 용액을 9 ml씩 취하여 뚜껑이 달린 시험관으로 옮긴후, 여기에 환원철 20 g을 첨가하였다. 상온에서 24시간동안 교반하면서 흡착실험을 수행하였다. 실험 전후의 용액중에 남아있는 폴리올레스터오일의 농도를 내부표준물질을 사용하는 가스크로마토그래피법에 의해 분석하므로써 폴리올레스터오일의 분자구조에 따른 철분에 대한 흡착성능의 차이를 조사하였다.

2.4. 가수분해실험

가수분해실험에는 NPG-nC9, NPG-iC9, PE-iC9, NPG-nC6, PE-iC6, PE- α C9*의 7종의 폴리올레스터오일이 사용되었다. 가수분해반응은 뚜껑이 달린 직경 13 mm의 유리관에 위의 각각의 폴리올레스터오일(6.0×10^{-4} mol)을 넣고 1,4-다이옥산(6 ml)을 포함하는 증류수(1.2×10^{-2} mol) 용액을 첨가하였다. 이 용액에 산성촉매로서 p-톨루엔설폰산(1.8×10^{-4} mol)을 첨가하였다. 1,4-다이옥산은 반응혼합물을 균일계로 유지하기 위한 용매로서 사용되었다. 반응혼합물을 90°C로 가열하고 최대 160시간까지 교반하면서 수차례 시료를 채취하여 가스크로마토그래피로 분석하였다. 연속적인 가수분해반응에 의해 생성되는 부분에스터, 다가알콜 및 지방산들에 대하여 반응시간의 경과에 따른 각화합물의 농도가 측정되었다. 실험에 의해 얻어진 각각의 화합물의 농도는 이론적인 가수분해 속도식으로부터 계산한 이론치와 매우 잘 일치하며 이로부터 최소제곱법을 사용하여 연속적인 가수분해과정에 대한 각 단계의 속도상수가 결정되었다(* α C9은 2-Methyl,4-ethylhexanoic acid의 분기지방산임).

2.5. 가수분해실험에 사용된 가스크로마토그래피법

시료유인 폴리올레스터와 가수분해생성물인 부분에스터, 알콜, 지방산등의 농도는 내부표준법을 이용한 가스크로마토그래피법으로 분석하였다. 내부표준물질로서는 methyl carprylate와 butyl carprylate를 사용하였으며 시료유의 고유 머무름시간에 따라 내부표준물질을 달리 사용하였다. 부분에스터, 알콜, 지방산등의 가스크로마토그래피의 FID 검출기에 대한 감도를 증가시키기 위하여 가수분해 생성물중의 -OH기는 1,1,1,3,3,3-hexamethyl di silazane[HMDS]와의 반응에 의하여 -OTMS로 치환되었다.

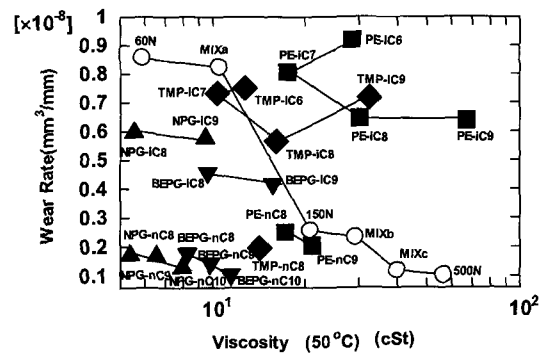


Fig. 1. Wear characteristics of Polyolesters and Mineral oils.

3. 결과 및 고찰

3-1. 광유의 마모결과와 비교한 폴리올레스터오일의 마모특성

다음의 Fig. 1에는 21종의 폴리올레스터오일과 광유의 마모실험결과를 함께 나타내었다. “서로 다른 모양의 가지사슬을 갖는 폴리올레스터 오일의 마모특성 (I)”에서 이미 논의 하였듯이 광유의 경우는 점도가 증가하면서 마모율이 감소하고, 폴리올레스터오일들의 경우는 분자구조의 영향을 크게받아 직쇄지방산에 의한 폴리올레스터오일의 마모율은 매우 작으며, 분기지방산에 의한 폴리올레스터 오일의 마모율은 크다.

그런데 Fig. 1에서 보면 2-4가의 다가알콜올과 직쇄 지방산에 의한 모든 폴리올레스터오일들과 NPG-iC8, NPG-iC9, BEPG-iC8, BEPG-iC9과 같은 분기지방산에 의한 2가 폴리올레스터오일들은 같은 점도의 광유와 비교하면 마모가 작다. 이는 폴리올레스터오일들이 극성기유이므로 무극성의 광유보다 마찰표면에 대한 흡착성이 크다는것을 고려하면 쉽게 이해될 수 있다. 그러나 3가 알콜올인 TMP와 분기지방산에 의한 폴리올레스터오일들은 TMP-iC9의 경우를 제외하면 같은 점도의 광유와 유사한 마모성능을 나타내고, 분기지방산에 의한 4가폴리올레스터오일들과 TMP-iC9의 경우는 같은 점도의 광유보다 마모가 매우 크다. 여기서, TMP-iC9과 분기지방산에 의한 4가폴리올레스터오일들이 나타내는 마모특성은 다소 특이한 점이 있다고할 수 있다. 즉, 폴리올레스터오일의 경우는 극성이 높으므로 보다 쉽게 흡착이 일어남에도 불구하고 흡착성이 적은 무극성의 광유보다 마모가 크다는것은 “서로 다른 모양의 가지사슬을 갖는 폴리올레스터 오일의 마모

특성 (I)”에서 논의한 분해지방산들에 의한 지방산흡착막의 마모방지능력을 비교하는 것 만으로는 설명할 수 없다. 다시말하면, 지방산흡착막의 마모방지능력을 서로 비교하므로써 폴리올에스테르오일들끼리의 마모성능의 차이는 설명할 수 있지만 광유와의 비교에 있어서 위의 폴리올에스테르오일들이 광유보다 훨씬 큰 마모를 나타내는 현상은 설명되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 이와같은 현상을 해석하기 위하여 폴리올에스테르오일의 마모에 영향을 미칠수 있는 다른 여러가지 가능성들을 조사해 보기로 하였다.

3-2. 폴리올에스테르 오일의 분자구조에 따른 흡착특성

먼저, 폴리올에스테르 분자가 마찰표면에 흡착될 때, 그들의 분자구조에 따라 흡착량이 달라진다면 이와같은 현상이 마모성능에 영향을 미치게 될 것으로 생각하였다. 즉, 보다 쉽게 흡착할 수 있는 구조의 폴리올에스테르오일은 마찰면에 많은량의 지방산을 제공할 수 있으므로 마모를 적게 하는데 기여할 것이다. 실제로 마찰에 의해 활성화된 금속표면에 폴리올에스테르 분자의 산소원자가 흡착할 수 있기 위해서는 폴리올에스테르 분자가 금속표면에 흡착하기 쉬운 공간구조를 형성할 수 있어야한다. 예를들면, PE-iC9과 같이 가지사슬이 많은 분자의 경우는 에스테르작용기의 자유회전등이 입체장애에 의해 제한 되므로 직쇄지방산에 의한 PE-nC9 및 원자가가 적은 NPG-iC9보다 흡착에 필요한 공간구조를 형성하기 어렵기 때문에 흡착량이 적어지고 따라서 마모가 커지는 가능성을 생각할 수 있다. 이와같은 현상을 확인하기 위해 Fig. 2에 폴리올에스테르오일의 철

에 대한 흡착실험 결과를 나타내었다. Fig. 2로부터 알 수 있듯이 NPG-iC9의 경우는 PE-iC9 보다 흡착성이 우수하다. 따라서 같은 지방산에 의해 합성된 폴리올에스테르오일 이라면 입체장애효과가 적은 폴리올에스테르오일 즉, 원자가가 적을수록 흡착성이 우수하다. 그리고 지방산의 분자구조가 흡착성에 미치는 영향의 예로서 NPG-iC9과 NPG-nC9의 경우를 비교하면 NPG-nC9의 흡착성이 우수하다. 결국, 흡착성능의 차이를 비교하여 마모를 예측하는 관점에서 직쇄지방산에 의한 폴리올에스테르오일이 분기지방산에 의한 폴리올에스테르오일 보다 마모를 적게할 수 있으며, 동시에 원자가가 적은 폴리올에스테르오일 일수록 마모를 적게 하는데 크게 기여하게 된다는 사실을 확인할 수 있다. 이는 위의 Fig. 1에서 보는바와 같이, 분기지방산에 의한 2가폴리올에스테르오일은 원자가가 큰 3가 및 4가의 폴리올에스테르오일 보다 점도가 낮음에도 불구하고 마모가 적으며 그들은 점도가 증가하는 순서인 2가폴리올에스테르오일 < 3가폴리올에스테르오일 < 4가폴리올에스테르오일의 순서를 따라 오히려 마모가 증가하는 경향을 나타낸다. 이와같은 실험결과는 흡착성의 차이가 마모성능에 미치는 영향으로 해석할 수 있으며 결국 폴리올에스테르오일의 흡착성능의 차이는 이들의 마모를 결정하는 변수임을 확인할 수 있다.

3-3. 폴리올에스테르 오일의 분자구조에 따른 가수분해 안정성

마모에 영향을 미칠수 있는 또하나의 가능성으로서 폴리올에스테르오일의 가수분해성능의 차이를 생각하였다. 즉, 마찰표면에 흡착된 폴리올에스테르오일이 분해되어 지방산흡착막을 형성하는 과정에서 가수분해되기 쉬운 분자구조를 갖는 폴리올에스테르오일은 마찰면에 보다 쉽게 지방산을 제공할 수 있기 때문에 마모를 줄이는데 효과적으로 역할을할 수 있을 것으로 기대된다. 이와같은 가능성을 확인하기 위하여 본 연구에서는 7종의 서로다른 구조의 폴리올에스테르오일에 대하여 가수분해속도를 측정하였다. 사용된 폴리올에스테르오일은 산촉매에 의한 가수분해 메커니즘인 $A_{AC}2$ (acid-catalyzed, acyl-oxygen cleavage, bimolecular)의 분해경로를 거쳐 가수분해가 진행될 것으로 판단된다. 일반적으로 가수분해반응에서는 카르보닐기의 산소에 양성자가 첨가된 에스테르화합물이 사면체구조의 중간체로 변환되는 단계가 전체반응의 속도결정단계가 된다. 따라서 가수분해속도는 사면체구조의 천이상태에 있어서의 치환체

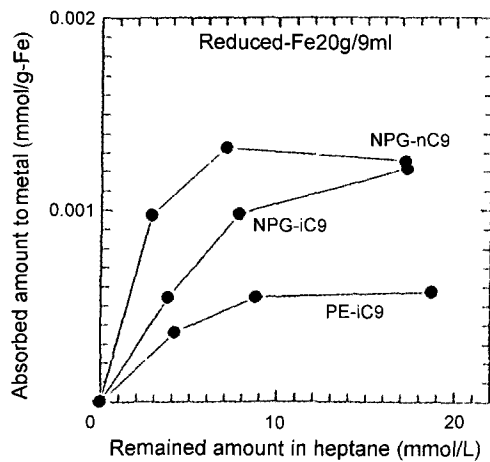


Fig. 2. Adsorptivity of polyolester oils to reduced-Fe.

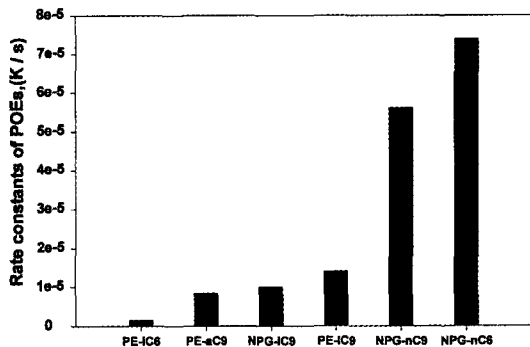


Fig. 3. Comparison of K1, rate constant of first step of POEs.

들에 의한 혼잡도 즉, 입체장애 효과에 따라 매우 민감하게 달라진다. 그리고 폴리올에스터 오일은 분자내에 2개-4개의 에스터 작용기를 포함하므로 가수분해의 전 과정이 여러단계를 통하여 진행되나 본연구에서는 마찰면에서 각 폴리올에스터오일이 초기에 분해되는 단계를 분해과정 모델로서 선정하여 가수분해 첫단계의 속도상수(K₁)를 서로 비교하므로써 분해성능의 차이를 비교하였다. Fig. 3에서 보는바와 같이, 첫번째 단계의 가수분해 속도상수인 K₁은 PE-iC6 < PE-αC9 < NPG-iC9 < PE-iC9 < NPG-nC9 < NPG-nC6의 순서로 증가한다. 이들 K₁ 값의 순서로 부터, 분기지방산인 iC6, iC9, αC9 등에 의한 폴리올에스터는 직쇄지방산인 nC9 및 nC6에 의한 폴리올에스터 보다 훨씬 가수분해되기 어렵다는 것을 알 수 있다. 특히 PE-iC6는 위의 폴리올에스터 중에서 가수분해속도가 가장 느리며 NPG-nC6와 비교하면 50배 정도 가수분해되기 어렵다. PE-iC6를 포함하는 4가 에스터화합물의 가수분해속도를 비교하면 PE-iC6 < PE-αC9 < PE-iC9의 순서로 속도가 빨라진다. 이는 지방산들의 구조에서 보는 바와 같이, iC6 지방산은 에스터 작용기의 가장 가까운 위치인 2-위치에 에틸그룹의 가지사슬을 갖는다. 그러나 iC9산의 경우는 3-위치와 말단의 5-위치에 모두 3개의 메틸그룹의 가지사슬을 갖고 있으나 2-위치에는 가지사슬이 없으며, αC9산의 분자구조는 2-위치에 메틸그룹의 가지사슬을 갖는다. 그러므로 물분자가 위의 PE-에스터들의 카르보닐탄소를 공격할 때, 카르보닐탄소로부터 가장 가까운 위치인 2-위치에 에틸그룹의 가지사슬을 갖는 iC6산의 경우가 가장 크게 입체장애효과를 나타내게 될 것으로 판단되며 따라서 가수분해속도가 가장 느리다. 그리고 같은 이유로 PE-iC9은 PE-

αC9 보다 가수분해속도가 빠르다. 결국, PE-에스터들에 대한 가수분해속도는 PE-iC6 < PE-αC9 < PE-iC9의 순서로 증가하게 된다고 설명할 수 있다. 이 실험 결과로부터, 폴리올에스터오일의 가수분해속도는 가지사슬의 크기가 클수록 동시에 말단부의 가지사슬보다는 카르보닐탄소로부터 가까운 위치에 가지사슬이 존재 할수록 감소하게 된다는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, PE-iC6의 마모는 다른 4가 에스터화합물의 마모보다 클 것으로 생각되며 이는 Fig. 1의 실험결과와 일치한다. 결국 가수분해되는 속도에 영향을 받아 폴리올에스터 오일의 마모성능이 달라질 수 있으며 따라서 이들이 마모를 결정하는 또 다른 변수임을 알 수 있다. 한편, 폴리올에스터오일의 가수분해 실험결과로부터도 직쇄지방산의 폴리올에스터오일은 분기지방산의 폴리올에스터오일보다 마모를 줄이는데 효과적으로 역할을 할 수 있을 것으로 생각되며 또 분기지방산에 의한 폴리올에스터오일 중에서는 분기도가 적을수록 마모에 유리하다는 이미 언급한 실험결과와도 같은 흐름에서 해석할 수 있는 실험결과를 얻었다.

지금까지는 폴리올에스터오일의 마모에 영향을 미치는 인자로서 흡착성과 가수분해현상에 대하여 조사한 결과를 논의하였다. 다음에는 마찰면에 대한 흡착성도 작고 가수분해되기도 어려워 지방산흡착막이 형성되어도 서로간의 응집력이 약하여 마모가 큰 분기지방산에 의한 3가 및 4가의 폴리올에스터오일들을 서로 혼합하였을 때, 이들의 마모가 어떻게 달라지는지를 조사하였다. 이들의 마모시험결과는 지금까지 설명해온 각각의 인자들이 서로 합쳐져서 나타나게 될 것으로 판단되므로 지금까지 해석한 결과들과 잘 일치하는 실험결과를 얻을 수 있는지의 여부를 확인하기 위하여 실험을 수행하였다.

3.4. 혼합폴리올에스터 오일의 마모

분기지방산에 의한 3가 및 4가의 혼합폴리올에스터오일에 대한 마모시험결과를 정리하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에는 앞에서 언급한 TMP-cm, PE-cm, TMPPEcm-pm, TMP-pm, PE-pm, TMPPE-pm의 마모율을 50°C 점도에 대하여 도시한 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보면 모든 혼합유들이 같은 점도의 광유와 비교하여 마모가 크며, 이들 가운데 마모성능이 가장 우수한 폴리올에스터 오일은 TMP-pm이고, pm시리즈의 폴리올에스터오일을 서로 비교하면 TMP-pm < TMPPE-pm < PE-pm의 순서로 마모율이 증가한다. 그

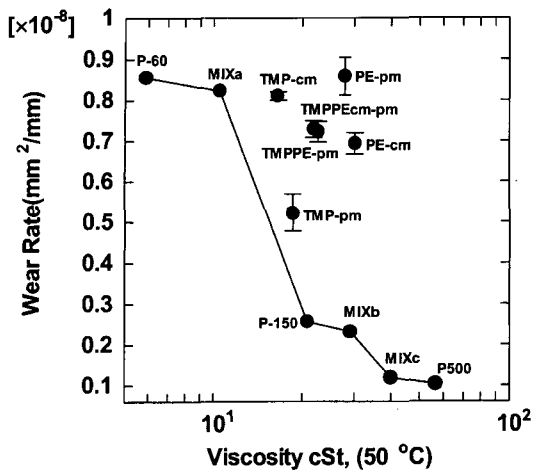


Fig. 4. Wear characteristics of mixed polyolester base oils.

리고 TMP-pm 보다 TMP-cm은 마모율이 크고 PE-cm은 PE-pm 보다 마모율이 작다. 이와같이 다소 복잡하게 보이는 현상도 지금까지 설명해 온 개념들을 도입하여 해석할 수 있다. 먼저, TMP-pm이 위의 혼합 폴리올레스터 오일중에서 마모성능이 가장 우수한 것은 분기지방산에 의해 합성된 모든 TMP 및 PE의 폴리올레스터 오일중에서 같은 점도의 광유와 비교하였을 때 마모성능이 가장 우수한 TMP-iC7, TMP-iC6의 절대량이 가장 많이 포함되어 있기 때문이라고 생각할 수 있다. 그리고 TMP-pm < TMPPE-pm < PE-pm의 순서로 마모가 증가하는 것도 TMP-iC7, TMP-iC6의 양이 TMPPE-pm에서는 절반으로 되고, PE-pm에는 포함되어있지 않기때문으로 생각할 수 있다. TMP-pm 및 TMP-cm의 비교에 있어서도 TMP-cm중에 포함되어있는 TMP-iC7, TMP-iC6의 양은 TMP-pm 보다 매우 적기 때문에 TMP-cm은 TMP-pm 보다 마모가 크다. 그 이유로서 TMP-cm은 화학적혼합물이므로 반응에 의해 TMP의 3개의 반응자리에 iC7 혹은 iC6가 모두 치환될 확률이 매우 낮고, 따라서 20여종의 TMP-에스터혼합물중 TMP-iC7 및 TMP-iC6의 절대량은 매우 적다. 그러나 TMP-pm의 경우는 4개의 혼합물중 약 40% 정도의량이 TMP-iC7 및 TMP-iC6이므로 마모성능이 우수한 폴리올레스터를 많이 포함하게 된다. 한편, PE-pm이 PE-cm 보다 마모율이 큰 이유로서는 분기지방산에 의해 합성된 모든 TMP 및 PE의 폴리올레스터오일 중에서 같은 점도의 광유와 비교하였을 때 마모가 매우 큰 PE-iC9, PE-iC6의 절대량이 많이 포

함되어 있기 때문이라고 생각할 수 있다. 마지막으로, TMPPEcm-pm의 마모율이 TMP-cm 및 PE-cm의 중간정도의 마모율을 나타내는 것과 TMPPE-pm의 마모율이 TMP-pm 및 PE-pm의 중간정도의 마모율을 나타내는 것은 지금까지 설명해 온 분자구조가 마모에 미치는 영향에 대한 설명의 타당성을 입증하는 또 하나의 증거가 될 수 있을 것으로 판단된다.

3-5. 광유와 폴리올레스터오일에 대한 마모특성의 비교해석

이번에는 “서로 다른 모양의 가자사슬을 갖는 폴리올레스터오일의 마모특성(I)”과 처음의 Fig. 1에서 지적하였듯이 광유는 무극성이고 마찰면에 형성되는 유막도 무정형이므로 흡착성도 낮으며 분자구조에 따른 마모의 증감현상도 서로 상쇄되므로 흡착에 의해 마모 저감효과를 나타내는 폴리올레스터오일 보다는 마모가 커져야 한다. 그러나 TMP-iC9 및 PE-iC9과 같은 폴리올레스터오일의 경우는 흡착이 일어남에도 불구하고 흡착성이 거의없는 광유보다도 더 마모가 크다. 이와 같은 현상을 해석하기 위하여 폴리올레스터오일의 흡착성의 차이, 가수분해 속도의 차이, 혼합폴리올레스터오일의 마모특성등을 조사하여 상호 연관성이 있다는 사실을 확인하였으나 이 실험결과들이 광유보다 마모가 더 큰 직접적인 증거는 될 수 없으며 따라서 폴리올레스터오일의 마모에 영향을 미치는 다른 개념이 도입 되어야할 것으로 판단된다. 먼저, 본 연구에서는 광유와 폴리올레스터오일의 점도 의존성의 차이에 의한 유체윤활 효과로부터 위의 현상을 설명하기 위해 TMP-iC8, TMP-iC9과 파라핀계 광유, 나프텐계 광유등에 대하여 점도압력계수를 측정하여 다음의 Table 2에 나타내었다.

그러나 Table 2로부터 알수 있는것은 TMP-iC8, TMP-iC9의 점도압력계수는 광유의 점도압력계수와 거의 같은 크기를 나타내므로 폴리올레스터오일의 유체윤활효과는 광유와 같다고 예측된다. 따라서 Table 2

Table 2. Viscosity-Pressure coefficients of mineral oils and TMP-iC8, TMP-iC9

Sample Oils	Viscosity-Pressure coefficients
TMP-iC8	14-20
TMP-iC9	28-32
Paraffinic mineral oil	20
Naphthenic mineral oil	30

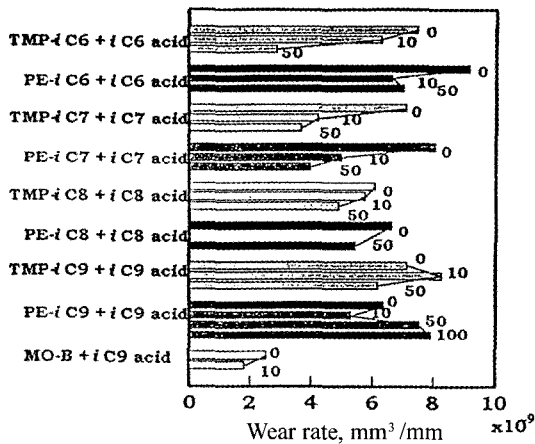


Fig. 5. Addition effect of fatty acids composing polyolester base oils.

의 점도-압력계수로 부터는 위의 현상을 설명할 수 없다는 것을 알 수 있다. 결국, 이들의 마모율이 광유보다 큰 이유로서는 다음의 부식에 의한 마모현상으로부터 설명할 수 있다. 즉, 다음의 Fig. 5에는 “서로 다른 모양의 가지사슬을 갖는 폴리올레스터 오일의 마모특성(I)”에서도 언급한 바 있는 폴리올레스터오일중에 원료지방산을 첨가한 경우의 마모시험 결과를 상세히 비교하여 나타내었다. Fig. 5에서 보면 첨가된 각각의 원료지방산에 의해 마모율이 감소한다. 이 현상은 지금까지 설명해 온 흡착 및 가수분해 후 형성된 지방산흡착막에 의한 마모저감 효과이다. 그러나 iC8의 경우는 초기의 마모율과 비교하여 마모감소 효과가 거의 없든지 아니면 매우 작다. 그리고 iC9의 경우는 원료지방산의 첨가에 따라 오히려 마모율이 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 이는 이들 지방산들에 의한 부식작용에 의해 마모가 증가된 것으로 생각할 수 있다. 즉 iC8 및 iC9으로 합성된 폴리올레스터오일은 이들 지방산들의 부식작용에 의해 광유보다 큰 마모율을 나타내게 되었다고 설명할 수 있다. 이와같은 개념을 도입하고 지금까지의 설명을 적용하면 Fig. 1의 광유와 모든 폴리올레스터오일의 마모특성을 총체적으로 비교해석할 수가 있다. 직쇄지방산에 의한 폴리올레스터오일은 마찰표면의 흡착성도 우수하고, 가수분해 되기도 쉬우며, 마찰표면에 형성된 지방산흡착막도 강하므로 광유보다 훨씬 마모성능이 우수하다. 분기지방산에 의한 폴리올레스터오일은 마찰표면의 흡착성이 4가 폴리올레스터 < 3가 폴리올레스터 < 2가 폴리올레스터의 순서로 증가하는 것으로 생각되어 비교적 우수한 흡착성

을 나타내는 2가 폴리올레스터오일은 광유보다 마모가 작다고 설명할 수 있다. 같은 이유에서 4가 폴리올레스터오일은 흡착성도 작으며, 가수분해 되기도 어렵고, 형성된 지방산흡착막도 외부하중에 대하여 약하므로 마모가 크며, 특히 PE-iC8, PE-iC9 및 TMP-iC9과 같은 폴리올레스터오일은 지방산에 의한 부식작용에 의해 더욱 마모가 증가하므로 같은점도의 광유에 의해 예측되는 마모보다 훨씬 더 마모가 크다고 생각된다.

3-6. 폴리올레스터오일의 윤활작용 메커니즘

지금까지 설명한 폴리올레스터오일의 분자구조가 마모에 미치는 영향을 정리하면 다음과 같다. 직쇄지방산에 의한 폴리올레스터는 분기지방산에 의한 폴리올레스터보다 흡착성과 가수분해 성능이 우수하며 동시에 분해 후 생성되는 지방산 흡착막의 응집력이 강하므로 마모를 작게한다. 직쇄지방산 중에서는 탄소수가 많을수록 분기지방산 중에서는 분기도가 낮을수록 지방산흡착막의 응집력이 강하므로 마모를 작게한다. 또, 폴리올레스터를 구성하고 있는 원료 알코올의 원자가가 낮을수록, 지방산의 분기도가 낮을수록 폴리올레스터분자의 마찰표면의 흡착성 및 우수한 가수분해능 때문에 마모를 작게한다. 또, TMP-iC9 및 분기지방산에 의한 4가 폴리올레스터오일은 마찰면의 흡착성도 작고, 가수분해 되기도 어려우며, 서로간의 응집력도 약하므로 외부의 하중에 의해 유막이 쉽게 파괴되어 마모가 커진다. 특히 iC8 및 iC9 지방산은 부식작용에 의해서도 마모를 촉진시키므로 광유보다도 마모가 커진다. 지금까지의 이와같은 설명을 기초로 하여 다음과 같은 폴리올레스터오일의 윤활작용 메커니즘을 제안할 수 있다. 폴리올레스터 분자가 마찰표면에 흡착한후 열 혹은 가수분해에 의해 분해되어 생성된 지방산이 마찰표면에 지방산흡착막을 형성한다. 이때 형성된 지방산흡착막은 분자구조에 따라 서로 강하게 응집하여 강한 흡착막을 만들수 있는 경우는 마모를 크게 저감시킬 수 있다. 그러나 강하게 응집할 수 없는 구조의 흡착막의 경우는 외부로부터의 힘에 의해 피막이 쉽게 파괴되어 마모저감 효과가 거의 없다. 오히려 iC8 및 iC9 지방산의 경우는 부식작용에 의해 더욱 마모를 촉진 시키므로 흡착성이 작은 광유보다도 마모가 크다. 결국, 폴리올레스터 오일의 흡착성, 분해성능, 지방산흡착막의 분자간 응집력의 차이, 지방산의 부식작용등이 서로 겹쳐져서 나타나는 마모의 증감현상이 폴리올레스터오일의 마모특성을 결정하게 된다. 다음

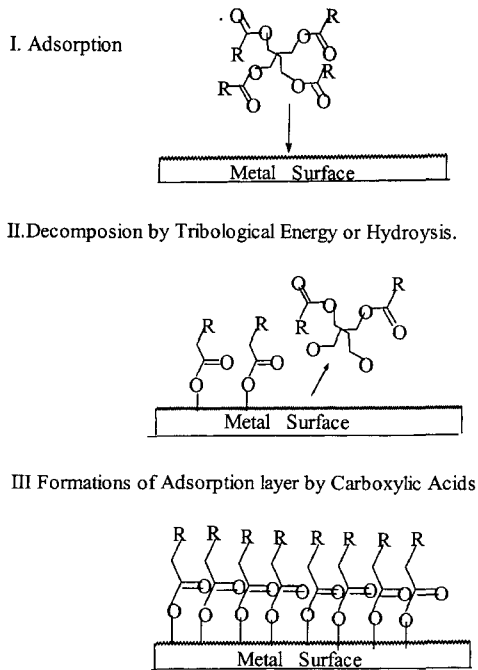


Fig. 6. Wear mechanism of polyolester base oil.

에 이와같은 개념을 그림으로 나타내었다.

4. 결 론

경계윤활영역에서의 폴리올레스터오일의 마모특성은 점도와는 거의 상관성이 없고 그들을 구성하고있는 알코올 및 지방산의 분자구조에 의존한다. 가장 크게 마모에 미치는 폴리올레스터오일의 구조상의 특징은 직쇄지방산에의한 폴리올레스터가 분기지방산에의한 폴리올레스터보다 매우 마모성능이 우수하다는 것이다. 폴리올레스터오일의 분자구조와 마모와의 관계 및 마모메커니즘으로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리올레스터분자가 마찰표면에 흡착하기 쉬운 공간구조로 배열 할 수 있도록 입체장애를 받지않는 구조의 폴리올레스터오일이 마모를 줄이는 효과가 크다.
2. 흡착된 폴리올레스터분자가 마찰표면에서 열 혹은 가수분해등에 의해 쉽게 분해될 수 있는 구조의 폴

리올레스터오일이 마모를 줄이는 효과가 크다.

3. 폴리올레스터분자를 구성하고 있는 지방산의 구조는 분해 후 마찰표면에 흡착되어 서로 강하게 응집할수 있는 긴 직쇄지방산이 마모를 줄이는 효과가 크다. 같은 이유로 분기지방산 중에서는 분기도가 적을수록 마모를 적게한다. 이때 분기도가 매우 커지면 마찰면의 유막이 파괴되어 마모를 크게 증가시키고, 특히 iC8 및 iC9의 경우는 부식마모도 함께 일어난다.

4. 혼합폴리올레스터오일의 마모는 위에서 기술한 마모를 적게하는데 유리한 구조의 오일을 많이 포함하고 있을수록 마모가 작다.

5. 폴리올레스터오일의 마모메커니즘으로서 다음과 같이 제안 할 수 있다.

폴리올레스터분자가 마찰표면에 흡착된 후 열 혹은 가수분해에 의해 분해되고 이때 생성된 지방산이 마찰표면에 지방산 흡착막을 형성하고 이흡착막을 이루는 분자들끼리의 응집력의 차이에 의한 마모의 증감효과에 의해 폴리올레스터 오일의 마모특성이 결정된다.

참고문헌

1. O. Beck, J.W. Givens & E.C. Williams:Proc. Roy. Soc. Ser., London A-177, pp103 (1940).
2. W. Davey: Ind. Eng. Chem., 42, pp 1841 (1950).
3. F.T. Barcroft: Wear, 3, pp440 (1960).
4. F.T. Barcroft & S.G. Daniel: ASME J. Basic. Engr., 87D pp761 (1965).
5. D. Godfrey : ASLE Trans., 8, pp 1 (1965).
6. T. Sakurai, K. Sato : ASLE Trans., 13, pp252 (1970).
7. E.S. Forbes & J. Battersby:ASLE Trans., 17, pp 263 (1974).
8. I.L. Goldblatt, J.K. Appeldoorn:ASLE Trans., 13, pp 203 (1970).
9. S. Mori & Y. Imaizumi:Tribology Trans., 31, pp 449 (1988).
10. H.J. Bieber & E.E. Klaus:ASLE Trans., 11, pp155 (1968).
11. Masuko, M., Hirose, S. and Okabe, H., Lubr. Eng., 52, 8, pp 641-647 (1996).
12. Masuko, M., Takeshita, N. and Okabe, H, Trib. Trans., 38, 3, pp 679-685 (1995).