Journal of the KSTLE Vol. 18, No. 6, December 2002, pp. 396~401
The Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers

유용성 몰리부덴 화합물의 산화방지기능에 관한 연구

김영환† · 전광식
재능대학 공업화학과

Anti-Oxidation Property of Organo-Molybdenum Dialkyldithiophosphate

Young Hwan Kim† and Kwang Shik Chun
Department of Industrial Chemistry, Jaenung College

Abstact – In this paper, the fuction of molybdenum dialkyl dithiophosphate (MoDTP) as an oxidation inhibitor of mineral oils was investigated and compared with 2,6-Di-tert-Butyl-4-Methylphenol (DBMP). Oxidation tests were conducted using an oxygen absorption apparatus. MoDTP showed anti-oxidation property, and length of induction time prolonged by increasing MoDTP concentration. However the induction time of DBMP was longer than those of MoDTP. The anti- oxidtion property of MoDTP was found to be inferior to that of DBMP. The capability of hydroperoxide decomposition ability with MoDTP was much greater than that with DBMP. However the rate constant of radical scavenging with MoDTP was much better than that with DBMP. It was found that the performance of MoDTP is exellent with respect to hydroperoxide decomposition but it is susceptible to chemical decomposition. From the fact that formation of phenol was observed when MoDTP was added to hexane solution of cumene hydroperoxide (CHPO), it is indicated that the decomposition of hydroperoxide with MoDTP occurs by means of ionic mechanism.

Key words – MoDTP, DBMP,CHPO, anti-oxidation, hydroperoxide decomposition, radical scavenging.

1. 서 론

각종 윤활유를 소비하는 산업분야에서는 장시간 사용할 수 있는 윤활유가 필요하다. 즉 소비자 입장에서는 윤활유의 수명이 길어지면 경제성과 생산성이 높아져 비용절감의 효과는 더욱 커진다. 이와 같이 윤활유를 장시간 사용할 수 있도록 하기 위하여 산화안정성이라는 요소는 모든 윤활유에 있어서 그 무엇보다 중요하다. 윤활유의 주성분은 탄소와 수소로 이루어진 탄화수소 화합물이기 때문에, 고온 분위기 속에서는 쉽게 산화되기 마련이다. 이 산화과정에서 생성되는 산화생성물이 금속에 대해 유해작용을 하거나, 윤활유 그 자체의 점도상승으로 인한 마찰저항을 증대시킬 뿐만 아니라 물리화학적 변화에 따라 총체적인 윤활성능의 감소를 가져옴은 물론, 나아가 기계 및 공구의 파손 등으로 인하여 막대한 손해를 초래한다. 따라서 모든 윤활유에는 산화방지제를 일정량 첨가해 줌으로써 일정시간 산화안정성을 유지시키고 있다.

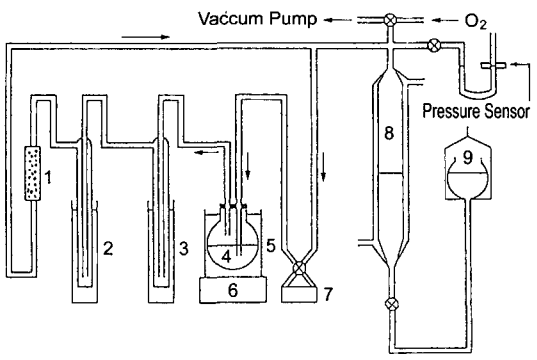
본 논문은 자동차 엔진유를 비롯한 각종 윤활유에 마찰조정제로 첨가[1-4]되고 있는 유용성 몰리부덴계 중 Molybdenum Dialkyl Dithiophosphate(이후로는 MoDTP로 명함)를 주목하여 이 화합물의 성능 중 산화방지기능과 메카니즘을 검토하였다. 또한 전형적인 산화방지제인 2,6 Di-tert-buthyl-4-Methylphenol(이후로는 DBMP로 명함)과의 비교검토도 행하였다.

†주저자 · 책임저자 : kim7809@mail.jnc.ac.kr

2. 실험 장치 및 실험 방법

2-1. 산화실험

산화실험은 산소흡수장치(Fig. 1)를 이용하여 행하였



1. CO2 Absorber 2. Dry Ice-Ethanol Trap 3. Ice-Water Trap
4. Sample Oils 5. Oil Bath 6. Hot Stirrer
7. Sirculating Pump 8. Gas Burette
9. Liquid Paraffin Reservoir

Fig. 1. Oxgen absorption apparatus.

다. 이 실험 장치의 특성은 상압 하에서 산화실험을 할 수 있으며, 산화에 따른 산소 소비량이 시간적 경시변화를 자동적으로 기록할 수 있도록 되어있다. 시료유는 반응용기에 넣고, Oil Bath에 침적시켜 일정온도에 도달한 후 실험을 행하였다. 실험장치 계 내의 산화에 의해 소모되고 남은 산소는 순환 Pump를 이용하여 화살표 방향으로 순환할 수 있도록 하였다. 산화실험 중에 생성된 저비점 화합물은 얼음-물 Trap과 Dry Ice-Ethanol Trap을 이용하여 분리시켰으며, 생성된 탄산가스는 수산화 나트륨을 이용하여 흡수시켰다. 또한 유동파라핀 Reservoir의 상하 이동에 의하여 산소 흡수 장치기 내부에 일정의 압을 유지시켰다. 산소의 소비량은 유동파라핀 Reservoir의 이동에 의한 기록계에 자동적으로 기록되게 하였다.

실험은 시료유를 30 m*l*로 하였고, 산소공급량은 35.6 m*l*/min로 하여 실험을 행하였다. 산화실험 시작 전에 산소 흡수장치의 내부를 진공 Pump를 이용하여 감압시키고 난 후 산소 통으로부터 산소를 유입시켰다. 이 과정을 3회 행함으로써 산소 흡수장치 내부를 완전히 산소분위기로 모두 치환하였다. 이 상태 하에서 산화 실험을 행하였다.

2-2. 과산화물 분해능력 실험

실험 모델로 사용한 과산화물로서는 비교적 안정한 Cummene Hydroperoxide(이후에는CHPO로 명함)를 사용하였으며 용매로서는 Chlorobenzene을 이용하였다. 첨가제(MoDTP, DBMP)가 용해되어 있는 Chlorobenzene용액 50 m*l*와 과산화물(CHPO)이 용해되어 있는 Chlorobenzene용액 50 m*l*를 200 m*l*의 둥근 플라스크 반응용기 속에 넣어 반응용기를 Oil Bath속에 침적시켜서 과산화물 분해능력 실험을 행하였다.

실험 중 산소의 영향을 방지하기 위하여 질소 분위기 속에서 실험을 행하였다. 과산화물 분해실험은 예비실험을 통하여 적절한 반응온도라 생각되는 80°C에서 행하였다. 또한 시료용액이 Oil Bath의 온도와 일치되는 5분 후를 반응개시 시간으로 정하고, 일정시간(20분 간격)후 시료용액 2 m*l*를 채취하여 시료액 중에 남아 있는 CHPO의 존재량을 요소적정법[5]에 의하여 첨가제의 과산화물 분해능력을 측정하였다.

2-3. Radical Scavenging 성능측정

시약 Radical로서는 비교적 안정한 Di-Phenyl Picolyl Hydrazyl(이후에는 DPPH로 명함)을 사용하였다. 실험장치 및 실험조건은 과산화물 분해성능 실험과 동일하게 행하였다.

시약 그 자체가 Radical이기 때문에 햇빛에 의한 Radical 불활성을 방지하기 위하여 햇빛이 들어가지 않는 암소분위기 상태에서 실험을 행하였다. DPPH의 농도변화는 UV스펙트럼의 흡수가 최대인 523 nm에서 흡광도 측정에 의한 정량분석으로 행하였다.

2-4. 시료유 및 첨가제

산화 방지기능 측정의 시료유는 Paraffine계 정제광유를 사용하였다(Table 1). 또한 사용한 첨가제의 원소분석치 및 구조식은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Properties of mineral oil

Specific Gravity (15/4°C)	0.8621
Viscosity (cSt)	40°C : 30.47 100°C : 5.323 120°C : 4.198
Viscosity Index	107
Sulfur (ppm)	5
Mean Molecular Weight	410

Table 2. Elemental analysis

	Mo	S	P
MoDTP	18.2%	19.0%	6.1%

MoDTP : $[(RO)_2PS_2]_2Mo_2S_2O_2$
R : 2-ethylhexyl

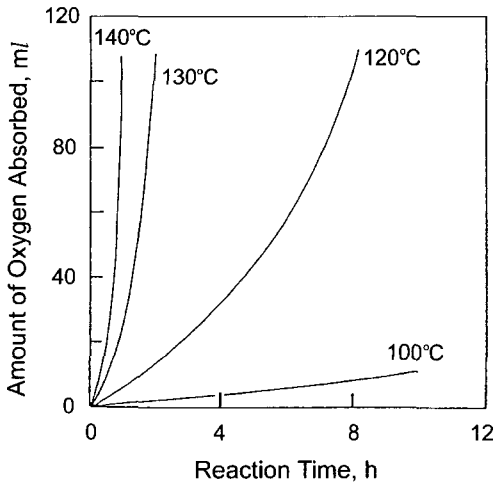


Fig. 2. Autoxidation of mineral oil at different temperatures.

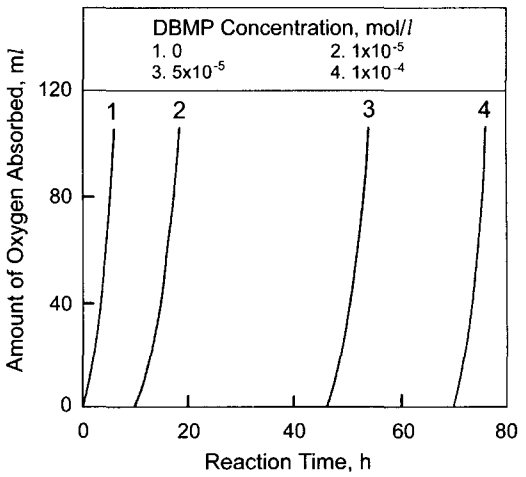


Fig. 4. Oxidation of mineral oil with DBMP at 120°C.

3. 실험결과

3-1. 산화방지능 측정

시료유(정제광유)의 산화실험결과 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 산화반응 시작부터 산소의 흡수가 일어남을 알 수 있다. 산소의 흡수속도는 온도 상승과 함께 급속한 흡수곡선을 나타내고 있다. 산화실험을 종료한 후 시료유를 IR 분석한 결과 1720 cm^{-1} 부근에 Carbonyl기의 흡수가 나타나 산화생성물의 존재를 확인할 수 있었다. 이후 첨가제의 산화방지능 실험에서는 가장 적당하다고 생각되는 120°C의 온도에서 산화실험을 행하였다. MoDTP 첨가유의 산화실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 무 첨가유인 시료유는 초기부터 산소의 흡수가 시작되지만, MoDTP 첨가유의 경우는 산소흡수가 억제되는 유도기간(Induction Period)이 확실하게 나타남을 알 수 있다. 또한 MoDTP의 농도가 증가함에 따라 Induction Period가 증가하고 있음으로 MoDTP 농도 증가는 산화방지기능을 더욱 더 연장함을 알 수 있다. 또한 MoDTP의 산화방지기능이 소멸되는 시점에서는 MoDTP 첨가농도와 관계없이 모든 산소흡수곡선이 수직으로 급속히 증가하는 경향을 나타내고 있다.

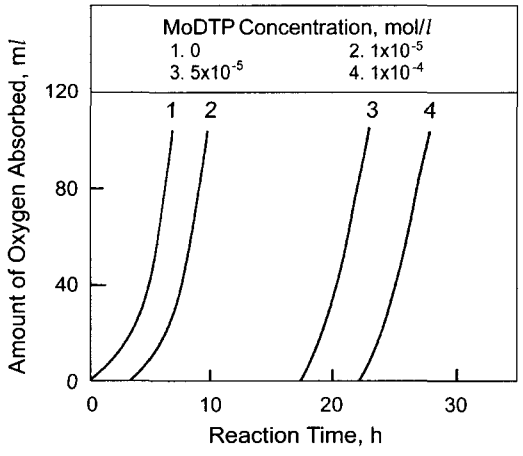


Fig. 3. Oxidation of mineral oil with MoDTP at 120°C.

Fig. 4는 전형적인 산화방지제 DBMP 첨가유의 산화방지기능을 MoDTP 첨가유와 동일한 조건하에서 한 실험결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 DBMP의 경우도 MoDTP 첨가유의 결과와 비슷하게 첨가농도의 증가와 함께 Induction Period(유도시간)이 증가하고 산화방지기능이 소멸되는 시점에서 수직적인 산소흡수를 나타내고 있다.

Fig. 5는 MoDTP 첨가유의 산소흡수 실험결과와 DBMP 첨가유의 산소흡수 실험결과를 유도시간으로 비교 분석한 결과이다. MoDTP의 산화 방지기능은 전형적인 산화방지제 DBMP의 능력이 떨어짐을 알 수 있다.

산화방지를 억제하는 산화방지제의 작용 메카니즘은 2가지 Type으로 구분할 수 있다. 산화반응 초기에 생성되는 Hydroperoxide를 분해하는 과산화물 분해형과 연쇄반응 중에 생성되는 Radical을 수소이동

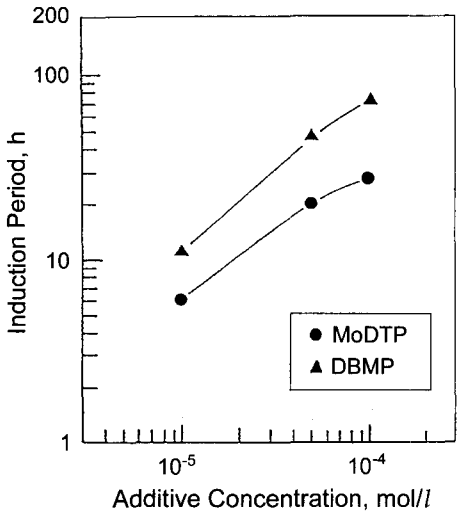


Fig. 5. Relation between induction period and additive concentration.

혹은 전자이동에 의한 Radical Scavenging형을 들 수 있다.

본 실험에서 MoDTP의 산화방지능력을 측정하기 위하여 과산화물 분해실험 및 Radical Scavenging실험을 통하여 MoDTP가 지닌 효과를 검토하였다. 또한 DBMP의 능력과 비교검토도 행하였다.

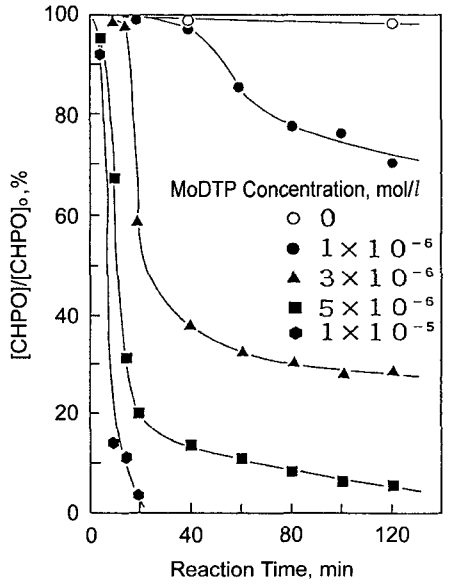


Fig. 6. Decomposition of CHPO in chlorobenzene at 80°C under nitrogen in the presence of MoDTP ([CHPO]$_0$: 5×10^{-2} mol/l).

3-2. 과산화물 분해능력 측정

과산화물로서는 잘 알려진 Cummene Hydroperoxide(이후는 CHPO로 명함)를 사용하였다. CHPO의 초기농도를 5×10^{-2} mol/l(초기농도:[CHPO]$_0$)로 일정하게 하였으며 MoDTP 첨가농도 변화에 따라 실험을 행하였다. Fig. 6에서는 첨가제가 들어있지 않는 시료액에서는 CHPO의 분해가 일어나지 않았으며, MoDTP를 첨가농도에 따라 CHPO의 감소 현상이 나타남을 알 수 있다. 또한 MoDTP의 농도 증가는 CHPO의 분해를 더욱 더 증대시키고 있음을 알 수 있었다. 그리고 일정시간 경과 후 MoDTP의 과산화방지기능이 소멸됨과 동시에 CHPO의 감소농도는 일정한 값에 도달하였다. MoDTP가 첨가된 시료액의 실험 후에는 무색에서 적갈색으로 변하였으며 소량의 암갈색 침전물이 생성됨을 관찰할 수 있었다. 이는 MoDTP이 CHPO를 분해함과 동시에 그 자신도 변화가 일어나 색의 변색및 침전물이 생성되었다고 생각된다.

MoDTP과 비교하기 위하여 전형적인 Radical Scavenging기능을 갖고 있는 DBMP의 경우도 똑같은 실험조건하에서 실험한 결과는 과산화물의 분해기능이 없음을 보고하였다[7].

3-3. Radical Scavenging능력 측정

MoDTP와 DBMP Radical Scavenging능력 측정에 있어서는 DPPH(Di-Phenyl Picolyl Hydrazyl)초기농도를

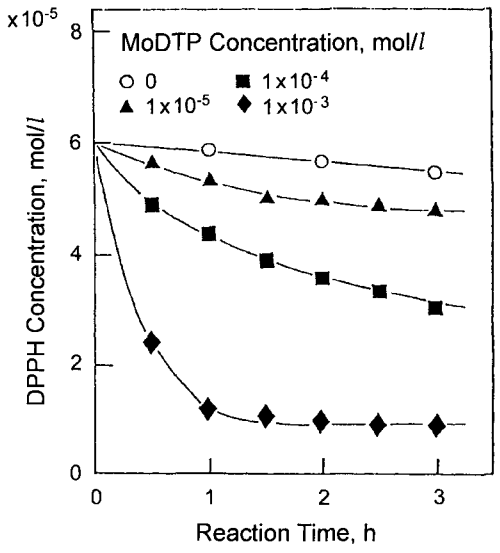


Fig. 7. Radical scavenging ability of MoDTP at 120°C.

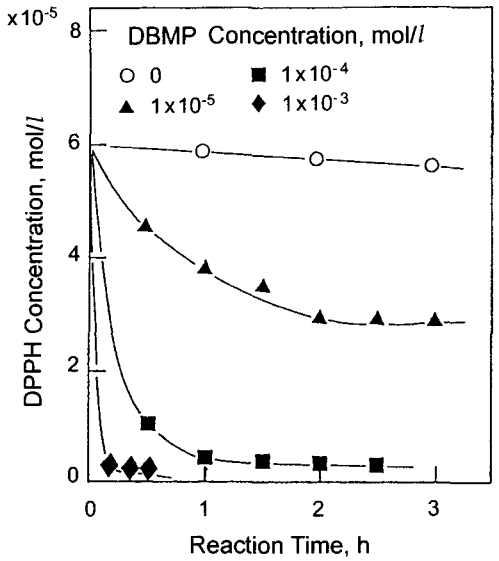


Fig. 8. Radical scavenging ability of DBMP at 120°C.

Table 3. Rate constrant of radical scavenging reactive

Additive Concentration mol/l	MoDTP	DBMP
1×10^{-5}	3.0×10^{-5}	1×10^{-4}
1×10^{-4}	8.1×10^{-5}	9.7×10^{-4}

6×10^{-5} mol/l로 일정하게 나타내였고 MoDTP, DBMP의 농도를 변화시켜 각각의 Radical Scavenging능력 실험을 행하였다. Figs. 7, 8에서 알 수 있듯이 DPPH 단독의 경우는 변화가 나타나지 않지만, MoDTP 및 DBMP의 첨가함으로서 DPPH의 감소현상이 확실히 나타내고 있다. 또한 두 첨가제 모두 농도가 증가함에 따라 DPPH의 감소량도 증가하였다. Table 3은 실험 30분 후, 시료액중 DPPH의 잔류량으로 Radical Scavenging능력을 비교한 것이다. MoDTP가 DBMP 보다 Radical Scavenging능력이 다소 떨어짐을 알 수 있다.

4. 결과 및 고찰

이상과 같이 MoDTP의 산소흡수에 의한 산화방지능력 실험, 과산화물 분해능력측정과 Radical Scavenging능력 측정을 통하여 산화 메카니즘에 관하여 연구하였다. MoDTP의 산화방지 메카니즘은 과산화물 분해제로서 기능이 더 크다고 생각되어 진다. 이는 Fig. 6에서 알 수 있듯이 MoDTP는 과산화물 분해기능이 상당히 우수하며, Radical Scavenging능력도 어느 정도 보유하고 있다(Fig. 7). 이 두 결과에 의하면 종합적인 산화방지능력이 MoDTP가 DBMP 보다 높게 나타나야 하지만, 반대로 Fig. 4에서 알 수 있듯이 산소흡수에 의한 산화방지실험결과에서는 MoDTP의 종합적인 산화방지기능은 DBMP 보다 떨어짐을 알 수 있었다.

이는 3-2에서 과산화물분해능력 실험 후 MoDTP 첨가 시료액의 변색과 침천물의 생성으로 MoDTP 자신의 화학적인 변화가 종합적인 산화방지능력에 큰 영향을 미쳤다고 생각되어 다음과 같은 과산화물에 의한 MoDTP의 분해가능성을 검토하여 보았다.

실험은 *n*-hexadecane용액속에서 MoDTP와 CHPO를 반응시켜 MoDTP의 시간적 경시 변화를 HPLC(220 nm)를 이용하여 측정하였다. 고온에서는 반응직후 MoDTP이 완전 분해하여 적당한 온도인 40°C에서 실험을 행하였다. 그 결과를 Fig. 9에 표시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 MoDTP는 CHPO에 의해 분해되고 있음을 볼 수 있다. CHPO의 농도가 높아짐에 따라 MoDTP의 분해량도 증가하였다. 또한 반응전후 MoDTP의 변화를 측정하기 위하여 ^{31}P-NMR을 사용하였다. 측정 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 반응전에는 MoDTP의 존재를 나타내는 시그날 하나만 있지만 반응 후 MoDTP의 시그날은 거의 없어지고 P계 화합물이 다량 생성되어 있었다.

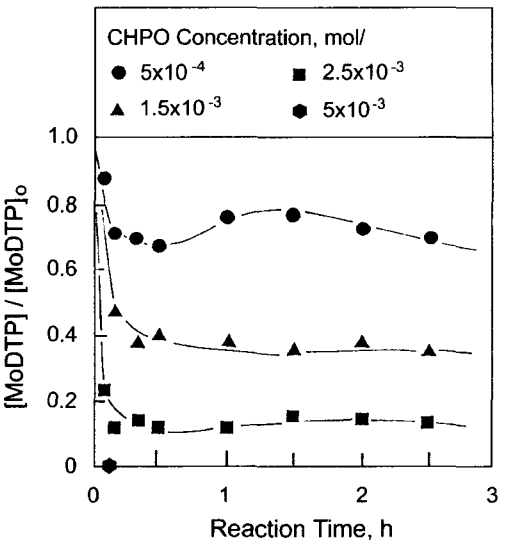


Fig. 9. Decomposition of MoDTP in *n*-hexadecane at 80°C under air in presence of CHPO([MoDTP]$_0$: 5×10^{-4} mol/l).

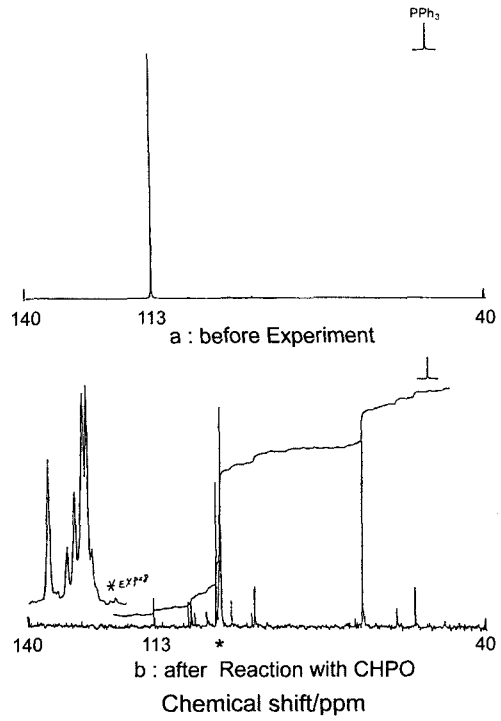


Fig. 10. ^{31}p-NMR spectra of MoDTP *n*-hexane solution.

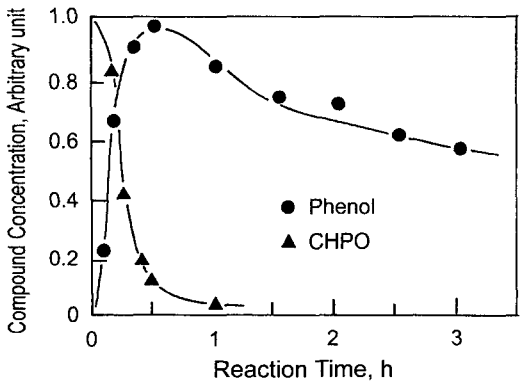


Fig. 11. Amount of phenol as a reaction product of CHPO with MoDTP in *n*-hexane at 40°C.

이상의 결과로부터 MoDTP는 과산화물 분해능력은 우수하지만, 산화초기에 생성되는 과산화물의 분해와 동시에 MoDTP 자신도 분해해 유용한 기능인 Radical Scavenging능력을 충분히 발휘하지 못함으로 인하여 종합적인 산화방지능력이 DBMP 보다 떨어진다고 생각된다. 또한 CHPO는 MoDTP에 의해서 분해되어 Phenol이 생성됨을 알았다(Fig. 11). Phenol의 생성결과로 MoDTP의 과산화물 분해기능은 이온분해 기능을 하고 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

MoDTP의 산화방지능력을 측정하기 위하여 산소흡수에 의한 산화방지실험, 과산화물 분해능력실험과 Radical Scavenging측정을 통하여 산화방지 메카니즘도 함께 검토하였다. 이상의 실험 결과에 의하면 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MoDTP의 산화방지능력은 갖고 있으나 전형적인 Radical Scavenging제인 DBMP 보다 산화방지능력이 떨어짐을 알 수 있었다.

2) MoDTP에 의한 산화방지는 산화초기에 생성되는 과산화물을 분해함과 동시에 MoDTP 자신도 현저히 분해되어 유용한 Radical Scavenging기능이 발휘하지 못함으로 종합적 산화방지능력이 떨어진다고 생각된다.

3) MoDTP의 산화방지기능은 과산화물 분해기능, Radical Scavenging기능을 동시 소유하고 있으나 주기능은 과산화물 분해기능으로, Phenol의 생성으로부터 이온분해 기능을 소유하고 있음을 알았다.

참고문헌

1. Y. Yamamoto and S.Gondo, "Simulating the effect of base oil sulphur compounds and peroxide levels on the tribological properties of organo-molybdenum compounds," 일본 트라이볼로지학회, Vol. 41, No. 10, 1996.
2. K. Arai, Y. Yamamoto, "Effect of organic sulfi- des on friction characteristics of MoDTC," 일본 트라이볼로지학회, Vol. 41, No. 10, 1998.
3. H. Isoyama and T. Sakurai, Tribology Int., 7, 4 pp. 151-157, 1974.
4. 김영환, "유용성 몰리브덴 화합물의 마찰감소 작용과 분위기효과," 윤활학회지, Vol. 16, No. 3, 2000.
5. H. Tsunoda and T. Kato, J. Chem. Soc. Japan, 80, pp. 575-581, 1959.
6. 김영환, "Effect of co-existent additives and the role of reacted surface film on the friction with an organo-molybdenum compound," 윤활학회지, Vol. 10, No. 4, 1994.
7. 김영환, "ZnDTP의 산화방지 기능에 관한 연구," 윤활학회, Vol.16, No.1, 2000.