

폴리올 에스테르 유도체에 대한 합성 윤활유의 제조 및 그의 특성

이재덕[†] · 정노희

충북대학교 공업화학과
(2009년 4월 10일 접수 ; 2009년 6월 13일 채택)

Synthesis and Characteristics of Synthetic Lubricants for the Polyol ester derivatives

Jae-Duk Lee[†] · Noh-Hee Jeong

*Department Industrial Engineering Chemistry,
Chungbuk National University,
Cheongju 361-763 Korea
(Received April 10, 2009 ; Accepted June 13, 2009)*

Abstract : Conventional additives were added to a newly synthesized base oil to create synthetic lubricants. Commercial polyol ester prepared in this laboratory were obtained as esterification of 1,1,1-trimethylol propane and respectively. This newly synthesized base oil had a variable chemical structure that could achieved the following properties ; oxidation or thermal stability, low temperature fluidity, and higher flash points. When compared with commercial mineral lubricants, the synthetic lubricants show superior thermal and oxidation stability, and anti-wear properties.

Keywords : *Synthetic lubricants, Polyol ester, esterification, Formulation, Additives, 1,1,1-trimethylolpropane, TMTP, PETP*

1. 서론

요즈음에 이르러 급속한 산업발전에 따라 공업적으로 많은 변화성이 요구되고 있는 중 특히 각종 기계나 내연기관의 운전조건이 점차 가혹해 짐에 따라 윤활유의 사용물성도 다변화되어 점차 고성능화 되는 추세이다. 즉, 석유제품에서 생산되고 있는 광유계 윤활유에서 찾아

볼 수 없는 우수한 화학적 안정성, 고점도성 및 저온유동성 등의 윤활유로서 특성을 얻기 위해 다른 윤활유기유를 유기합성 방법에 의해 합성한 원료를 기유로 사용한 합성 윤활유로 합성 기유는 작용기의 구조적 종류, 합성방법에 따라 폴리머 형(P형)과 비폴리머형(N형)으로 대별되는데 이들은 모두가 올리고머들이다. P형 합성 윤활유에는 polybutene, poly- α -olefine(PAO), polyalkylene glycol, perfluoro alkyl poly ethen 및 silicone oil 등이 있으며 N형 합성윤활기유로는 alkyl benzene, alkylene diester, polyol

[†]주저자 (e-mail:leejduk@gyc93.com)

ester 및 polyphenylene ether 등이 있다[1~3]. 일반적으로 내연기관용 합성유허기유로 PAO와 alkylene diester가 주로 사용되고 있다. 합성유허기유들의 특징은 광유계유허기유에 비해 점도 지수가 높을 뿐만 아니라 유동점(pour point)이 낮기 때문에 낮은 저온유동성이 우수하며 합성화합물의 분자량 분포가 좁기 때문에 증류휘발성이 억제되고 오일소비량이 광유계 유허기유에 비해 현저히 적다. 또한 합성유허기유는 산화 및 열안정성이 우수하며 내연기관의 기어에 대한 점도저하성이 적기 때문에 연비향상효과가 큰 것이 특징이다[4,5].

합성유허기유의 발달과정을 살펴보면 1920년대 말에 처음 생산하기 시작하여 1930년대 초부터 1940년대에 걸쳐 Standard oil of Indiana사가 PAO를[6], 독일의 IG사가 같은 PAO와 에스테르오일을 생산한 것이 선구라 할 수 있다[7]. 또한 U.C.C.사는 polyalkylene glycol을 생산하기 시작하였다. 1950년대에 들어서 jet-engine유의 규격이 제정되어 alkylene diester oil이 사용되기 시작하였으며 인산에스테르의 난연성을 이용하여 항공기 작동유로 사용하기 시작하였다. 1960년대에 polyolester가

군과 민간 항공기에 이용되며 합성유허기유가 정착되기 시작하여 1970년대에는 ethylene 으로부터 고품질의 알파올레핀이 제조되면서 우수한 물성의 항공유 및 긴 수명의 내연기관용 합성유허기유로 개발되었다. 1980년대에 이르러서는 turbo engine용으로 광유유허기유와 반합성 유허기유가 혼합된 범용유허기유로 이용되었다. 향후 점차적으로 환경문제 및 연료비 절감등의 이유로 완전한 합성유허기유의 수요가 급증할 것으로 본다[8].

본 연구에서는 광유계 유허기유의 첨가제인 합성유허기유를 polyol류인 trimethylolpropane 및 pentaerythritol에 고급지방산인 pelargonic acid의 에스테르화로 얻어 이들 분석결과로 구조적 물성과 물리화학적 특성을 확인하고, 광유계 유허기유의 혼련(formulation)기술을 토대로 유허기유로서의 중요성능인 동점도성, 산화안정성, 열안정성, 내마모, 내마찰성 청정분산성 및 합성유허기유의 기본물성을 비교 검토한다. 그리고 합성 유허기유의 혼련과정과 performance test를 거쳐서 내연기관용 합성 유허기유가 되기까지의 계통도를 Fig. 1의 block-diagram으로 나타내었다.

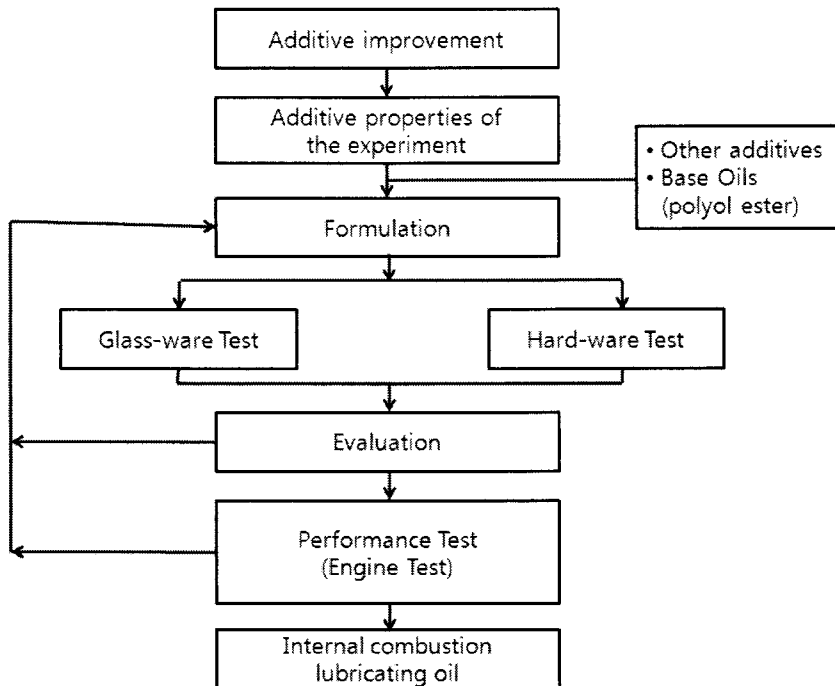


Fig. 1. Block-diagram of formulation process.

2. 실험방법

2.1 Polyol ester류의 합성

냉각기가 부착된 Dean-Stark 분리관, mechanical stirrer, 및 300 °C 온도계를 부착시킨 500 mL용 3구 round bottom flask에 용매로 n-hexane과 polyol류로 1,1,1-trimethylol propane과 pentaerythritol에 고급지방산인 pelargonic acid 각각 당량 반응시켰다. 이 때 촉매로는 p-toluene sulfonic acid를 넣고 교반하면서 반응 온도를 150~160 °C 유지하며 에스테르 반응 시켰다. 이 때 생성되는 물은 n-hexane과 공비점 혼합물로 Dean-stark 분리관을 효과적 물을 제거하였다. 물이 정량적으로 제거되면 반응을 중지시키고 실온까지 냉각 하였다.

반응물 중에 남아있는 p-toluene sulfonic acid와 과잉량으로 남아있는 pelargonic acid를 포화 Na₂CO₃ 수용액으로 제거하고 수세 후 용매를 감압증류하여 최종생성물 합성 폴리올 에스테르를 얻었다. trimethylol propane tripelargonate (이하 TMTP로 약함); 수득율 96%. pentaerythritol tetra pelargonate (이하 PETP로 약함); 수득율 98%.

2.2 Lab glassware test 및 Hardware test

Lab glassware test와 hardware test는 engine performance test를 실시하기전 윤활유를 screening하는 방법으로 일반적인 윤활유에 요구되는 각종 성능 즉, 산화안정성, 고온열안정성, 청정성, 분산성, 방청성 및 내부식성 및 내마모성을 실험실적으로 simulation하는 방법이다.

본 연구에서 합성윤활기유는 polyol 에스테르류인 실험실에서 합성한 TMTP 및 PETP를 사용하였으며, 청정제, 분산제, 산화방지제, 녹방지제 및 마찰완화제를 택하였다[9]. 즉, overbared calcium sulfonate, neutral calcium sulfonate, overbared calcium phenate, Zn-DTPs, polyisobutenyl succinimide 등을 사용하여 DI package를 사용하였다. 또한 점도지수 향상제는 polymetacrylate를 사용하였다. 물성평가는 윤활유의 점도 조절, oxidation stability test, hot tube test, panel coker test 그리고 triction ware test등으로 lab glassware

test 및 hardware test를 실시하였다.

2.2.1 동점도 조절 실험

동점도는 Köhler사의 K-234 Kinematic viscosity bare와 Cannon-Fenrky capollary viscometer를 사용하여 점도지수 향상제 첨가량 변화 및 온도변화에 따른 동점도 변화성 측정하였다.

2.2.2 산화안정성 시험

합성 윤활기유의 산화 안정 성능을 측정하기 위하여 금속 촉매로써 Cu-Pb 합금 베어링 (bearing)을 사용하였으며 합성 윤활기유 200~250 mL가 들어있는 500 mL용 실린더를 항온조에 넣고 합성 윤활기유에 공기를 0.11 /min 유속으로 부로잉(blowing) 하면서 산화시간 및 온도를 변화시키면서 40 °C의 동점도와 전산값의 변화를 측정하였다.

2.2.3 고온 열안정성 시험

panel coker test는 앞에서 언급한 hot tube test와 더불어 윤활유의 고온열안정성을 시험하는 방법으로 Mobil Method 894-85의 panel coker test를 이용하여 고온에서 윤활유의 coking tendency를 측정하였다. 우선 금속 표면을 깨끗이 그라인딩(grinding)한 알루미늄 판의 온도를 250~350 °C로 유지하면서 측정코져 하는 합성윤활기유를 15초간 스프래쉬(splash) 시키고 45초간 정지시키는 방법으로 일정시간 동안 실시하였다. 그 후 알루미늄 판에 생성된 퇴적된 (deposit)무게를 달아 증가여부를 측정하였다. 또한 알루미늄 판 표면의 varnish 상태를 비교하였다.

2.2.4 마찰 및 마모시험

일반적 윤활유의 마찰마모 특성을 살펴보기 위한 마찰 시험은 영국 Cameron plint사 제품인 Four-ball E-P test machin을 사용하였으며 테스트 볼은 SKF사의 제품으로서 1/2 인치 직경을 가진 AISI 52100계열의 표준시험 베어링을 사용하였다. 시험기와 베어링의 세척은 n-hexane으로 매 시험전후에 실시함으로써 전 시험오일의 잔존물이나 외부오염을 제거하도록 하였다. 마찰시험은 ASTM D2266 method를 기준으로 표준온도 조건은 75, 120, 150 °C로 임의 온도 변화에 회전속도 1200 rpm, 작용하

중은 40 kg이고 마찰시간은 60 min으로 온도변화에 따른 마찰특성을 시험 관찰하였다. 마찰시험이 끝난 후 베어링에 나타난 마모의 직경의 크기를 광학현미경으로 ± 0.005 mm까지 정확히 측정하고 세 개의 베어링에 대한 장경과 단경을 모두 측정한 후 평균값을 시험 윤활유의 마모직경(WSD : Wear Scar diameter)으로 비교하였으며 시험한 후 사용 오일은 Ferrography와 AES(ArOMIC Emission Spectroscopy)를 이용하여 마모입자 분석과 마모된 금속농도를 측정하였다. 또한 마모된 표면이나 채취된 마모입자는 SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-840A)과 EDS(Electron Dispersive X-ray Spectrometry, Link System AN-10000/85S)를 이용하여 성분이나 조성3들을 비교 검토하였다. 마찰계수의 측정은 four ball wear 시험기에서 측정된 마찰력을 산정하여 비교하였으며, 또한 four ball wear 시험기의 하중을 40 kg부터 매분당 10 kg씩 증가시키면서 윤활기유의 하중부담능력을 시험하였다.

2.2.5 합성윤활유의 기본물성

윤활유의 기본 특성을 나타내는 온도 변화에 따른 동점도의 변화를 수치적인 비교로 나타내어 주는 점도지수, 윤활유의 저온 유동성의 특성을 나타내는 pour point, 윤활유의 증발 또한 인화점을 나타내는 flash point열이나 blow gas에 의한 윤활유의 산화 정도를 측정하는 전산값(TAN), 산화에 의한 산도를 중화시켜 주는 전연기가(TBN), 그 외의 윤활유의 기본 물성등을 ASTM 방법에 따라 물성을 측정 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합성 윤활기유인 폴리올 에스테르 구조분석 결과

Polyol ester류 합성에 있어 에스테르 반응은 탄화수소 다가 알코올과 고급 지방산과의 물이 생성되는 반응으로 물이 용해되지 않는 탄화수소계 비극성 용매인 예를들면 n-hexane이나 benzene 등과 공비점 혼합물을 Dean-Stack 분리관을 통하여 효율적으로 생성된 물을 분리조작함으로써 에스테르 생성물을 높은 수율로 얻을 수 있었다. 즉 II-1의 합성실험 방법으로 생

성된 물을 제거함으로써 합성 윤활기유의 일종인 polyol ester계의 일종인 trimethylol propane tripelargonate (TMTP)와 pentaerthritoltetra pelargonate(TETP)를 98% 이상 높은 수율로 얻었다.

polyol ester계 합성윤활기유인 정제된 에스테르 생성물인 TMTP와 TETP에 대한 FT-IR spectra는 Fig. 2, 3에 나타내었고, H¹-NMR spectrum은 Fig. 4, 5에 나타내었다. Fig. 2, 3에서 보는 바와 같이 TMTP는 1750 cm⁻¹에서 그리고 TETP는 1755 cm⁻¹에서 carbonyl group의 특성 피크가 강하게 나타났으며 1160 cm⁻¹ 부근에서 C-O 피크가 나타나 에스테르화가 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 그리고 이들 각각에 대한 구조를 확인하기 위하여 H¹-NMR 스펙트럼은 Fig. 4, 5에서 보는 바와 같이 0.87~0.90 ppm 범위의 시그날은 고급 지방산의 말단 methyl기에 해당되고 1.26~2.25 ppm 범위의 시그날은 말단 methyl기의 인접 methylene기로부터 β 탄소사이의 methylene기 탄소와 결합된 수소에 귀속되면, 4.00 ppm의 시그날은 카르복실산의 α 탄소의 수소에 해당한다. 또한 3.30~4.28 ppm 범위의 시그날 에스테르에 결합된 polyol 골격탄소 결합된 수소에 대한 시그날로 목적인 polyol ester 화합물이 멀어졌음을 확인하였다.

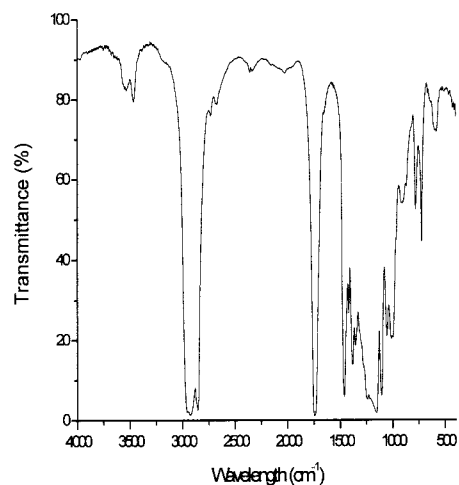


Fig. 2. FT-IR spectrum of TMTP as polyol ester.

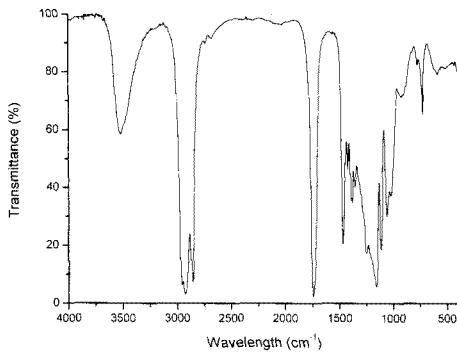


Fig. 3. FT-IR spectrum of PETP as polyol ester.

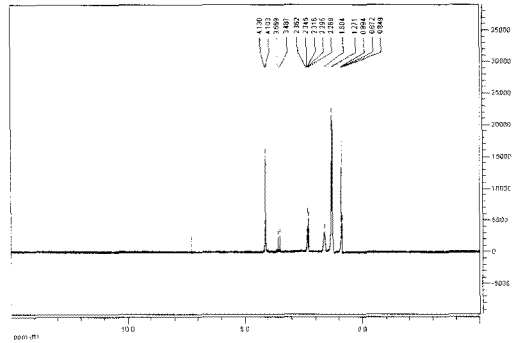


Fig. 5. H¹-NMR chemical shift of PETM as polyol ester.

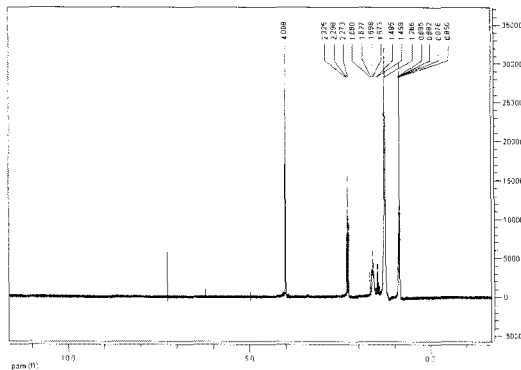


Fig. 4. H¹-NMR chemical shift of TMTP as polyol ester.

3.2 Lab glass ware test 및 Hardware test 결과

3.2.1 합성 윤활기유의 혼련

합성윤활유의 혼련에 앞서 시판되는 합성윤활유와 기존의 광유계 윤활유의 기본물성인 동점도, 점도지수, 인화점, 저온유동점 및 미네랄성분의 함량등과 사용기유의 분석 결과를 Table 1.에 나타내었다.

Table 1.에서 보면 합성윤활유는 점도지수가 179~183 로 광유계 윤활유에 비해 30~34 이상의 높은 점도를 나타내고 있으며 저온 유동점 또한 -45~-37.5 °C로 훨씬 낮은 저온 유동성을 가지고 있음을 알 수 있다.

Table 1. Fundamental Properties of Polyol Ester and Mineral Oil

Fundamental Properties	Polyol ester		Mineral Oil
	TMTP	TETP	
Viscosity 100 °C(cSt)	13.90	11.31	14.94
Viscosity 40 °C(cSt)	115.2	84.15	104.7
Viscosity Index	179	183	149
Flash Point (°C)	213	205	215
Pour Point (°C)	-45	-37.5	-25
TAN	2.22	1.95	1.23

합성유허기유 자체의 점도지수가 120 이상으로 광유계 유허기유 자체의 점도지수인 90~105 보다 훨씬 높고 저온유허점도 또한 광유계 유허기유가 -21 ℃인데 비해 합성 유허기유는 -33.5 ℃ 이므로 이와같은 점을 고려하면 유허유의 수명을 연장시킬 수 있다.

3.2.2 동점도의 조절

항공 내연 기관용 일반 유허유에 있어서 점도 및 점도지수(viscosity index;VI)는 가장 기본적이며 유허유의 물성 중 매우 중요한 것으로 합성 유허유의 혼련과정에 있어 유허기유로 사용된 polyol ester oil과 기타 첨가제들이 점도에 미치는 효과에 대하여 비교 검토 하였다. 이는 polyol ester oil의 점도지수가 135 이상으로 광유계 유허기유는 105인데 비해 월등히 우수하여 다양한 다급점도 합성유허유를 제조할 수 있다. 그리하여 점도지수 향상제를 첨가 했을때 변화성을 살펴보았다. 점도지수 향상제의 종류 및 첨가량 변화에 따른 영향을 살펴보면 Fig. 6에서 보는바와 같이 ocp-1(olefin copolymer), ocp-2(dispersive olefin copolymer) 및 PMA(polymetaacrylate) 등 모두가 첨가량이 증가할수록 점도와 점도지수가 보다 증가하는 경향을 나타내었고, 또한 Fig. 7에서 보는바와 같이 PMA가 ocp에 비해서 온도변화에 따라 동점도의 변화폭이 적음을 알 수 있다. 이는 PMA의 점도지수가 170~180으로 ocp-1이 150~160, ocp-2가 155~165인데 비해서 점도지수가 매우 높아 엔진 내부에 있어서의 온도조건에서 적절한 점도를 유지하여 원활한 유허작용을 할 수 있으므로 높은 점도지수의 유허유 혼련시에 유리한 것으로 판단되나 점도지수 향상제로서 갖추어야 할 중요한 성질 중의 하나는 전단안정성(shear stability)은 ocp가 PMA에 비해 우수한 것으로 알려져 유허유 용도 및 등급에 따라 적절히 조절하여 병행, 사용하는 것이 효과적이다.

2.2.3 산화안정성의 시험결과

어떤 종류의 유허유라도 가능한 한 수명을 연장시키고 싶은 것은 경제성의 관점에서 당연한 것이다. 따라서 품질면에서 요구되는 항목 중 산화안정성은 가장 중요한 성능이다. 이와 같이 산화안정성이 큰 문제로 대두되는 이유는 오일이 산화되는 과정에서 생긴 산화생성물이

금속에 유해한 작용을 할 뿐만 아니라 점도 상승, 슬러지 생성등을 유발시켜 만족스러운 유허기능이 상실되기 때문이다.

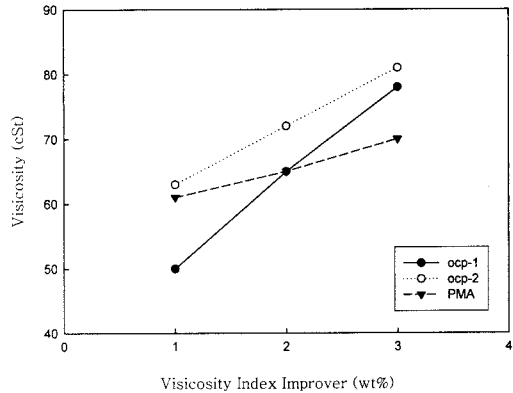


Fig. 6. Viscosity vs viscosity index improver at 40 °C.

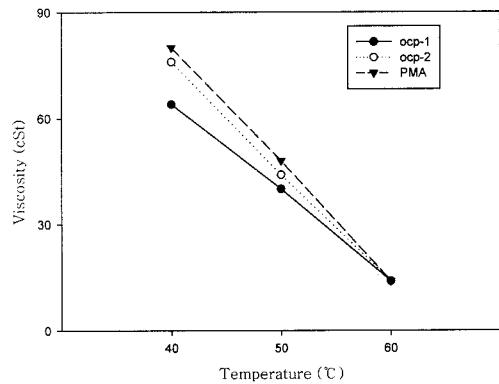


Fig. 7. Temperature vs Viscosity at viscosity index improver.

유허유의 주성분인 탄화수소는 산화되어 hydroperoxide가 되며 이것은 열에 불안정하여 쉽게 분해되면서 알코올이나 케톤 등이 생성되며 산화가 진행되면서 유기산 또한 축합중합물로 변하게 된다. 따라서 유허유의 산화안정성은 일정온도에서 일정시간동안 공기나 산소를 주입하면서 산화 생성물 즉 슬러지의 양과 전산가의 증감, 동점도의 증감을 측정하면서 실험실적으로 평가하는 것이 일반적인 방법이다.

본 연구에서의 polyol ester 합성 유허유 산화 안정도 시험결과는 유허유의 혼련에 있어서 Zn-DTP(Zinc-dialkyl dithio phosphate)의

phosphorous의 함량이 0.02~0.12 wt% 정도가 되도록 함량비를 조절한 후 알킬기의 구조변화에 따라 윤활유를 혼련하여 표준합성윤활유와 기존의 광유계 윤활유와의 산화안정도를 비교 검토하였다. polyolester류를 혼련하여 얻은 표준합성윤활유와 광유계 윤활유의 온도를 40 ℃ 범위를 유지시키며 시험시간을 매 24시간마다 시험오일 취하여 동점도 및 TAN의 변화정도를 관찰한 결과를 Fig. 8, 9에 나타내었다. Fig. 8, 9에서 보는 바와 같이 polyol ester계 합성윤활유의 산화안정도가 기존의 광유계 윤활유와 비교시 72시간 후의 동점도의 변화가 polyol ester계 합성윤활유는 15~20 %인데 반해 광유계윤활유는 88 %가 증가했음을 볼 수 있으며 TAN의 증감정도 또한 합성윤활유는 50~75 % 증가한 반면 광유계 윤활유는 77.5 %로 증가했

음을 볼 수 있다. 이는 polyol ester계 합성윤활유가 기존의 광유계 윤활유와 비교 검토한 결과 매우 우수한 산화안정성을 갖고 있다.

3.2.4 고온 열 안정성 시험결과

내연기관 작동시 피스톤 링에서의 윤활유 온도는 부분적으로 250 ℃ 이상의 고온에서 윤활작용을 하며 이때 연료의 연소부생물인 수증기, 아황산가스 및 산화질소물 등에서 생성된 산, 불완전연소에 의한 탄화물들이 엔진오일에 혼입되어 엔진오일 자체의 산화에 의한 산화생성물들은 엔진내부에 눌러붙어 원활한 윤활작용을 저해하게 되는데 이러한 산화 또는 탄화된 윤활유 찌꺼기를 varnish 또는 deposit라고 한다. 따라서 원활한 윤활작용을 위해서는 산화방지제를 적당히 배합하므로써 윤활유의 산화자체를 억제시키거나 생성된 varnish나 deposit를 분산시켜 주는 작용을 하는 분산제의 첨가량을 적당히 배합 할 필요가 있다. 이러한 varnish나 deposit의 생성정도를 simulation한 방법으로는 Hot tube test[10], Panel coker test[11] 및 Thin film uptake test[12]등이 있다. 이 중에서 panel coker test는 오랫동안 엔진내부에서 작동하는 윤활작용을 간편하게 엔진내부의 재질인 Al-panel을 이용하고 내부온도를 260~315 ℃CRK지 조절가능하도록 하여 윤활유의 고온 안정성을 시험하였으며 요즘에 이르러 hot tube test를 이용하여 실제 엔진내부에서 생성되어진 엔진오일의 varnish가 생성되는 상태와 거의 유사하게 시험 할 수 있어 유용한 시험방법이다.

본 연구에서는 각 첨가제의 종류 및 함량비의 변화에 따라 혼련된 합성윤활유를 hot tube test와 panel coker test를 실시하여 첨가제의 변화에 따라 varnish나 deposit의 억제효과를 시험함으로써 최적조건의 합성윤활유의 혼련 배합비를 결정하고자 한다. 윤활유를 구성하고 있는 합성윤활기유와 첨가제의 종류 및 첨가량의 변화가 윤활유의 고온 열 안정성능에 미치는 영향을 비교 검토하기 위하여 합성 윤활기유로는 polyol ester계 및 광유계 윤활기유를, 또는 첨가제 종류로는 Zn-DTP, 분산제 및 세정제 등을 변화시키면서 hot tube test하였다. 시험온도는 250~315 ℃로 유지하며 각 첨가제 종류 및 첨가량을 변화시켜 혼련된 윤활유에 대해 일정시간동안 시험하였다. 또한 새로이 합

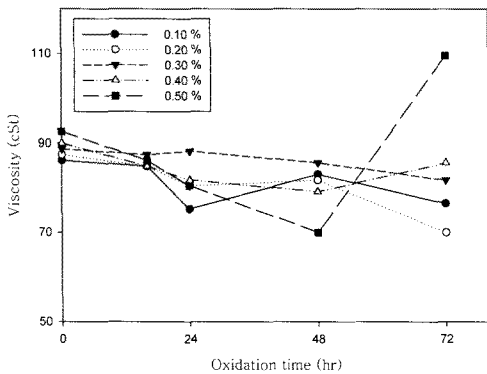


Fig. 8. Viscosity of oxidation time with additive of Zn-DTP at 40 ℃.

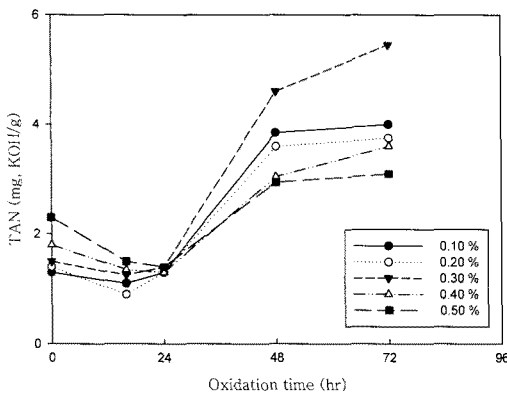


Fig. 9. TAN of oxidation time with additive of Zn-DTP.

성한 polyol ester계 합성윤활유와 기존의 광유계 윤활유간의 고온 열 안정성능을 비교하기 위하여 앞의 시험방법과 동일하게 1차 시험을 한 후 사용한 윤활유를 다시 동일한 방법으로 재시험을 하였다. 이들 시험결과를 분석하고 다시 반복적으로 시험하므로써 열적 안정성능을 비교한다. hot tube test후 glare tube 에 눌러붙은 varnish rating은 정수 1에서 10까지 분류하며 수치가 낮을수록 glare tube 표면에 눌러붙은 정도가 거의 없음을 말해준다. 고온 열 안정성 성능을 측정하는 시험방법 중 하나인 panel coker test는 앞서 실험한 hot tube test 방법과 더불어 윤활유의 고온 열 안정성능을 시험하는 방법으로 알려져 있다[11]. 본 연구에도 panel coker 시험을 실시함으로써 hot tube test 결과와 비교하였다. panel coker test 방법은 윤활유의 deposit의 생성정도를 측정하기 위하여 Al-pannel의 온도를 내연기관 엔진내부의 piston head의 dhse와 유사한 온도범위인 250~315 ℃ 온도를 유지하면서 윤활유를 일정시간 간격으로 분산시킨후 Al-panel에 눌러붙은 deposit의 양을 측정한다.

생성된 varnish나 deposit를 분산시켜주는 작용을 하는 첨가제인 분산제 변화량에 따른 deposit를 분산시켜주는 작용을 하는 첨가제인 분산제 변화량에 따른 deposit 생성결과를 Fig. 10.에 나타내었다. Fig. 10.에서 보는 바와 같이 분산제의 첨가량이 1.0, 1.5, 2.5 wt% 증가할수록 생성되는 deposit의 양이 감소할 수 있다. 이는 분산제가 고온에서 생성되는 varnish나 deposit를 윤활유내로 원활하게 분산시켜주는 작용을 하므로써 첨가량이 증가함에 따라 deposit의 생성량이 감소하게 된다. 그러나 이러한 분산제는 앞의 glass ware test 및 headware test 결과 비교하여 볼 때 윤활유의 점도조절에 있어서는 분산제의 첨가량이 증가함에 따라 윤활유의 점도지수가 낮아지는데 이는 분산제의 고온 열안정성능의 결과와는 상반되는 결과로서 이러한 상반되는 성능을 나타내는 각 첨가제들간의 배합비를 적절히 조합하여 윤활유로서의 모든 성능을 만족시킬수 있도록 조절하는 것이 혼련기술의 핵심이라 할 수 있다. 첨가량의 변화에 따른 최적조건을 확립한 혼련된 합성윤활유인 KRICT-A, KRICT-B, KRICTC와 표준합성윤활유 그리고 기존의 광유계 윤활유간의 panel coker test 결과 Fig.

11.에 나타내었다. Fig. 11.에서 보는 바와 같이 말이 혼련된 합성윤활유의 생성된 deposit의 양은 70 mg, 50 mg 및 40 mg으로 표준합성윤활유 deposit의 양은 250 mg 및 40 mg에 비해 혼련된 합성윤활유의 고온 안정성능이 우수함을 알 수 있으며 광유계 윤활유는 380 mg로 polyol ester계 합성 윤활유가 보다 우수한 고온 열안정성을 나타냄을 알 수 있다.

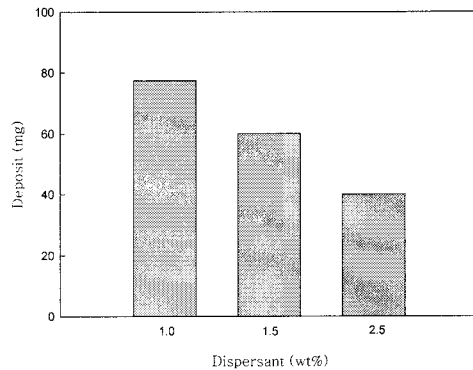


Fig. 10. Higher thermal stability with dispersants by panel coker test.

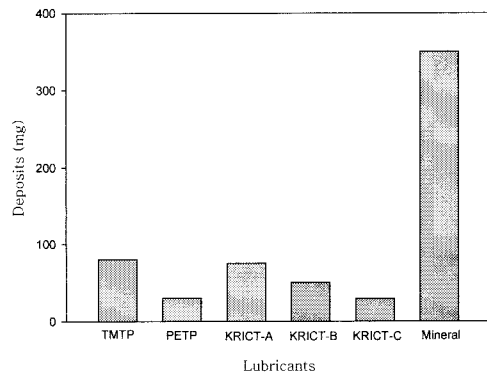


Fig. 11. Higher thermal stability of synthetic lubricants by panel coker test.

3.2.5 내마모 및 내마찰 실험결과

윤활이란 기계적인 메커니즘에 의해 힘의 전달 또는 방향전환 할 때 상대적으로 움직이는 두면에서 필연적으로 발생하는 마찰을 감소시키는 작용을 뜻하며 이러한 목적으로 사용되는 윤활유의 기능은 크게 나누어 보면 냉각기능, 마찰 및 마모기능, 윤착 억제기능, 밀봉기능 그리고 발청기능 등으로 분류할 수 있다. 이 중 마

찰, 마모기능이 매우 중요한 기능으로서 윤활유에 있어서 마찰, 마모를 방지해주는 첨가제로서는 마모, 극압 첨가제로 두 마찰면 사이에서 유막이 유지되어 두 마찰면이 직접 마찰되거나 마모되는 것을 방지할 수 있도록 거칠은 마찰면에 막을 형성 유지시켜주는 작용을 한다[13, 14, 15]. 그러나 하중이 증가하고 마찰면에서 온도가 상승하게 되면 유막이 얇아지며 심한 경우 유막이 파괴되어 두 마찰면에 두 마찰면이 직접 접촉하게 된다. 이러한 윤활조건하에서는 마모가 심하게 발생되며 심한 경우 두 마찰면이 융착하게 된다. 이러한 경우 극압첨가제는 마찰표면에 무기코팅(inorganic coating)막을 형성하여 마모의 진행을 중지시키고, 융착현상을 방지하는 작용을 한다[16, 17, 18]. 이러한 마모 방지제의 마찰 완화작용 메커니즘에 대한 연구 [10, 13]가 많이 보고되어 있으나 아직까지 정확한 메커니즘은 규명되어 있지 않고 있다.

본 연구는 마찰, 마모를 방지하는 작용을 하는 대표적인 첨가제인 Zn-DTP를 이용하여 polyol ester 합성기유의 종류 및 첨가량 변화에 따른 내마모, 내마찰성에 관하여 비교검토하였다. 윤활유의 내마모성을 시험하기 위하여 4-ball wear test를 사용하여 ASTM D2266 Method인 40 kg 하중, 1200 rpm 및 75 °C에서 마모시험을 하였으며 온도변화에 따른 마모시험 경향을 보기위하여 시험온도를 75 °C와 임의로 120 °C, 150 °C로 온도를 변화시키며 각 윤활유의 종류에 따라 마모, 마찰 성능을 시험하였다. 혼련된 윤활유의 마모시험에 앞서 윤활기유들의 마찰, 마모 성능을 조사하기 위하여 polyol ester계인 합성윤활기유인 TMTP와 PETP 그리고 광유계 윤호라기유인 150 N에 대한 각각의 마모시험을 결과 Fig. 12. 에 나타내었다. Fig. 12.에서 보는바와 같이 표준온도 75 °C에서는 광유계 윤활기유인 150N 오일의 마모직경이 0.560 mm, polyol ester계 합성 윤활기유는 각각 850 mm, 860 mm 로 이는 내마모성이 열약하였다. 또한 시험온도를 120 °C, 150 °C로 올렸을때의 마모량의 변화는 광유계 오일은 0.535, 0.534 mm로 거의 변화가 없었으나 합성기유는 120 °C에서는 880 mm, 890 mm 이고 150 °C에서는 0.110 mm, 0.150mm로 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 합성윤활기유 사용된 오일은 고온에서 내마모성은 나쁜 반면 윤활기유 자체마모성은 광유계 기유가 우수한

것으로 나타났다. 다음은 이들 윤활기유들의 온도변화에 따른 마찰계수의 변화성은 Fig. 13.에 나타내었다. Fig. 13.에서 보면 75 °C에서 마찰계수는 광유계 기유 오일보다 합성기유보다 작고 Scuffing도 광유계 기유오일은 1분후에 나타나는데 비해 합성기유는 6분후에 발생하였다. 그러나 고온인 150 °C에서는 합성기유는 Scuffing이 발생한 이후에도 마찰계수가 계속 변함을 볼 수 있으나 광유계 기유는 Scuffing이 발생한 후에는 동일한 마찰상태를 유지함을 보여준다.

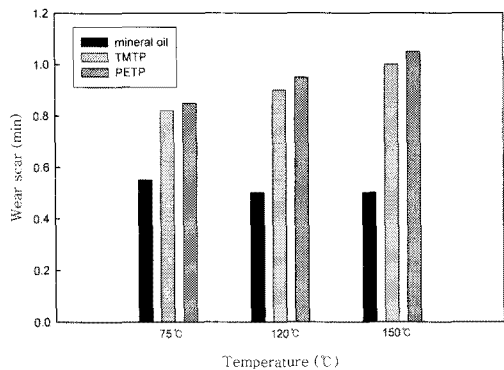


Fig. 12. Wear scar of synthetic oil and mineral oil with temperature.

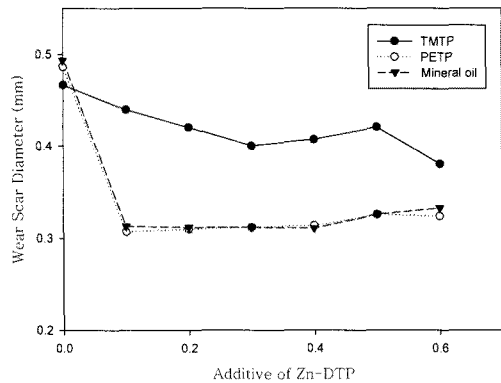


Fig. 13. Wear scar diameter of synthetic oil and mineral oil.

마모, 마찰 방지제인 Zn-DTP의 첨가량의 변화에 따른 마모, 마찰성능 비교는 광유계 기유와 합성윤활기유를 혼련하여 표준조건인 75 °C에서 마찰시험을 한 결과 Fig. .에 나타내었다. 광유계 윤활기유는 Zn-DTP의 첨가량이 증가

함에 따라 내마모성이 서서히 향상되어 첨가량이 0.3 wt%인 경우 마모직경이 0.400 mm로 최소의 마모직경을 나타내었고, 합성 윤활기유는 Zn-DTP가 첨가되지 않았을 경우 마모직경이 0.495 mm이나 Zn-DTP가 0.1 wt% 첨가 되면서 0.310 mm로 내마모성이 현저히 향상되어 0.2, 0.3, 0.4 wt%로 증가됨에 따라서는 0.1 wt% 첨가되었을 때의 마모직경이 0.310 mm의 값과 유사한 마모직경을 유지하다가 0.6 wt%로 증가하면서 마모직경이 0.369 mm로 약간 증가하였다. 이 결과를 통하여 합성윤활유의 혼련과정에 있어서 내마모첨가제로 사용한 Zn-DTP의 첨가량이 광유계 윤활유에 비해 아주 소량을 첨가하고도 우수한 마모성을 가지나 윤활유의 혼련에 있어서 내마모성 이외에도 산화안정성 및 고온 열 안정성 등을 고려하여 Zn-DTP 첨가량이 적절히 배합되어야 함을 알 수 있다. 다음은 75 °C에서 혼련된 윤활유의 마찰계수 변화성 시험결과를 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 보는바와 같이 Zn-DTP만을 첨가한 합성윤활유는 마찰계수는 거의 일정하였고 마찰계수도 0.065로 가장 작으나 광유계 윤활유는 마찰계수가 보다 높은 결과를 가져왔다.

4. 결론

내연기관의 엔진오일의 수명연장을 만족할 수 있는 합성윤활유를 혼련하고자 윤활기유로 폴리올인 trimethylol propane 과 pentaerythritol 과 고급지방산인 pelargonic acid 와 각각의 에스테르화물 polyol ester인 trimethylol propane tripelargonate 과 pentaerythritol tetra pelargonate 를 합성하여 합성폴리올 에스테르기유를 얻었다. 이에 첨가제로는 기존에 사용한 청정제, 분산제, 부식방지제, 산화방지제 및 내마모·마찰 방지제 등을 사용하여 DI package를 제조하고 점도지수 향상제를 사용하여 합성윤활유를 혼련하여 Lab glassware test 및 Hardware test로 광유계 윤활유와 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 윤활유의 기본물성인 점도조절에서 기유로 사용되어진 polyolester계 합성윤활기유가 135 이상으로 우수하고 저온유동성(pour point ; 55 °C)이 우수하여 고품질의 윤활유

를 제조 할 수 있고, 점도지수 향상제의 점도특성은 PMA가 OCP보다 우수하나 진단 안정성은 OCP가 우수하므로 공업적 응용에 따라 적절히 혼련하는 것이 바람직하다.

2. 산화안정제 및 내마모·마찰 첨가제로 사용한 Zn-DTP는 기존 광유계 윤활유와 본 연구에서 혼련된 polyolester계 합성윤활유에 첨가량 증가에 따라 내마모·마찰성능이 향상되는 결과를 나타내는 반면 일정온도 동일첨가량인 경우 polyolester 합성윤활유의 내마모·마찰성이 우수하였다.
3. polyolester계 합성윤활유가 광유계 윤활유에 비해 산화안정성, 고온 열안정성 및 내마모·마찰성능이 우수하여 윤활유의 교환주기 및 연비방향에 큰 효과를 나타내어 윤활유 개발에 견인차 역할을 할 것으로 본다.

참고문헌

1. W.H. Richman, and J.A. Keller, Viscosity stability and service life of fluids with polymeric additives in hydraulic systems, *SAE Paper*, 750376 (1975).
2. W.A. Horne, Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review *Ind. Eng. Chem.*, 20, 1152 (1977).
3. J.A.C. Krulish, H.W. Lowther, and B.T. Miller, "An Update On Synthesized Engine Oil Technology", *SAE Paper*, 770634 (1977).
4. B.J. Miller, Effects of oil properties on spark-ignition gasoline engine friction, *SAE Paper*, 740120 (1974).
5. M. Tokashiki, Synthesis and crystal structure of trans-bis(O,O-diisopropylthiophosphoryl-1H-imidazole-N³) bis(O,O-diisopropylidithio phosphato) nickel(II) complex: Ni[N³-ImSP(OiPr)₂]₂ [S₂P(OiPr)₂]₂ (Im = imidazole; iPr = isopropyl), *Petrotech.*, 18, 46 (1985).
6. F.W. Sullivan, SYNTHETIC LUBRICATING OIL MADE OUT OF PARAFFIN WAX, *Ind. Eng. Chem.*, 23(6), 604 (1931).

7. W.A. Horne, Review of German synthetic lubricants, *Ind. Eng. Chem.*, 42(12), 2428 (1950).
8. W.J. Bartz, Comparison of synthetic fluids, *J. of STLE*, 48(10), 765 (1992).
9. S.M. Hsu, Review of laboratory bench tests in assessing the performance of automotive crankcase oils, *Lubr. Eng.*, 37(12), 722 (1981).
10. R.C. Watkins, The antiwear mechanism of zddp's. Part II, *Tribology Int.*, 13~15 (1982).
11. S. Jahanmir, Wear reduction and surface layer formation by a ZDDP additive, *J. of Tribology*, 109, 557 (1987).
12. J.M. Palacios, Films formed by antiwear additives and their incidence in wear and scuffing, *Wear*, 114, 41 (1987).
13. C.L. Kenneth, A review of scuffing and running-in of lubricated surfaces, with asperities and oxides in perspective, *Wear*, 100, 315 (1984).
14. R.J. Bird, The application of photoelectron spectroscopy to the study of E. P. films on lubricated surfaces, *Wear*, 37, 143 (1976).
15. F.T. Barcroft, The mechanism of action of zinc thiophosphates as extreme pressure agents, *Wear*, 77, 355 (1982).