

# 윤활유 첨가제의 화학적 성질과 윤활작용과의 관계

공군사관학교 교수 강 석 춘

## 1. 서 론

첨가제는 기유인 탄소와 수소로 된 유기화합물과 함께 존재하면서 윤활기능을 높여 주는 것으로써 유황, 염소와 인을 주요성분으로 하고 있다.

비록 이들 첨가제의 화학적 구조와 반응에 따라 윤활기능 및 역할을 체계적으로 연구하는 것은 매우 복잡하고 때로는 불가능하지만 가능한 범위에서 화학적 관계와 윤활작용의 상호관계를 살펴보기로 한다.

## 2. 황 화합물 : 화학적 반응

첨가제 작용에서 가장 중요한 구조는 표 1 중에서  $RS_n R$  인 유기황으로 R 인 유기류가 첨가제 역할에 영향을 주며 세개 (primary, secondary, tertiary)로 결합이 가능하다. 또 황의 결합에 의해 monosulfide 와 disulfide, polysulfide 등으로 구분된다. 황과 금속과의 반응성은 윤활 작용에 영향을 줄 것으로 보고 결합 상대 반응성을 결합 해리 에너지로 비교해 보면 표 2와 같고 115 kJ/mole 에서 335 kJ/mole 까지 분포되어 있다. 열 해리에 의해 유황이 금속의 반응성을 좌우한다는 것이 관찰

된 바 있고 금속철과 황과의 반응성에 관한 측정의 결과가 표 3에 제시되었다.

이것은 분말철을 이용한 것이다.

반응 정도를 보여준 표 3과 결합 해리 에너지에 대한 표 2 사이에는 모순이 존재한다. 따라서 계산된 결합 해리 에너지는 금속 표면에서 고온 화학 반응성만을 개략적으로 제시할 뿐이며 서서히 반응하는 경우는 정의되지만 반응성이 비교적 크면 구별이 안된다.

표 4는 활성화 된 철과 황을 포함한 tetrad cane 용액과의 반응을 분석한 것으로 화학적으로 추측이 될만한 생성물이 형성된 것을 확인한 것이다. 황이 철에 흡착되어  $FeS$  혹은  $FeS_2$ 로 형성함을 보여준다.

철과 유기황의 반응에 대한 또 다른 연구는 고열선 방법에 의한 것으로 반응층의 두께에 대한 것이 그림 1에 제시되었다.

### 3. 황 화합물: 윤활 첨가제의 작용

전 첨가제의 금속 상호 작용에 대한 구조의 영향과 윤활과정에서 첨가제의 기능과의 관계는 심도 깊게 연구되지 않고 주로 극압 첨가제 역할에 연구되었다. 비교 연구의 대부분은 4-ball, Timken, Falex 등으로 실시되었다. 그러나 접촉 압력을 일정하게 할 수 없어 Pin-on disk 장치로 이용하는 경우가 많다. 표 5는 유황의 첨가제 효용성에 관한 연구의 일부 자료로써 Di-t-octyl disulfide가 Di-n-octyl disulfide 보다 더 효과적이지만 상대 반응성의 비 보다 훨씬 작다. 이에 대한 설명은 상호 들출부의

접촉 억제 이론으로 설명이 된다.

윤활유 벤치 시험에 의한 경험적 상관 관계를 4-ball로 얻은 결과가 표 6에 제시되었다. 이것은 표 3과 같이 화학적 반응성에 따라 마모 / 하중 계수는 증가하나 15 kg마모 시험 결과와는 일치하지 않는다.

하중 부담 능력의 상대적 서열이나 유기황의 극압 성능이 그림 2의 마모 하중 도표의 커브로 얻어지며 표 7에 열거하였다. 이 역시 낮은 하중에서의 결과와는 일치하지 않는다.

#### 4. 염소 화합물 : 화학적 반응

염소 화합물도 극압 첨가제로 잘 알려져 있고 널리 사용되고 있다. 이중 연구되어 온 것은 alkyl chlorides, aryl chlorides, chloro-olefins, chlorine-substituted fatty acids, acid chlorides, chlorine substituted heterocycles 등이며 기술적으로 중요한 것은 alkyl 과 aryl chlorides 이다.

염소 화합물과 철과의 반응관계는 Mould 등에 의한 연구 결과가 표 8에 있고 200 °C에서 6시간 반응한 것이다. C-Cl 결합 강도는 반응도보다 민감하지 못하다. 철 가루가 있는 또는 없는 곳에서 염소 첨가제 oil 용액의 열 분해 관련 실험자료가 표 9에 제시되어 있다.

온도가 높은 곳에서 염소 손실이 즉 반응이 명백하고 같은 방향으로 단단히 결합된 chlorine 분해에는 철이 영향을 주지 않는다. 그림 3은 열선방법에 의한 첨가제 반응성에 대한 C-Cl 결합 성질의 영향을 보여준다. 여기서 ring-carbon에 직접 결

합된 염소의 반응성이 non-ring carbon 으로 결합된 염소의 반응성보다 적음을 알 수 있다.

#### 5. 염소 화합물 : 윤탁 첨가제 작용

염소 화합물을 직접 반응성과 첨가제 역할에 관한 조직적인 연구는 별로 시행되지 않았고 Mould 등이 한 4-ball 시험결과가 표 10에 제시되었다.

그 결과는 화학적 구조를 바탕으로 한 것과 상당히 다르며 단지 primary 와 aromatic chlorides가 secondary 보다 덜 효과적이고 tertiary 와 benzyl 만큼 좋지 않다. 표 8에서 나타난 화학적 반응성 또는 구조와 표 10의 마모/하중 계수와의 관계나 15 kg에서 1시간 마모시험과는 의미가 있는 관계가 없다. 또 그림 4에서나 나타난 결과에 의하면 화학적 반응성이 큰 t-octyl chloride가 n-octyl chloride 보다 더 좋은 극압첨가제라는 가정과 일치하나 낮은 하중에서는 큰 차이가 없다. 여기서는 마모 전이의 효과가 첨가제 판단에 더 도움이 될 것으로 보인다.

#### 6. 인 화합물 : 화학적 반응과 첨가제 작용

인의 화합물은 극압첨가제로써 그 역할 및 작용에 관해 널리 연구되어온 화합물로 종류가 상당히 많은데 그 중 대부분은 phosphoric acid 나 thiophosphoric acid 의 유도체들이다.

보통 유기인을 첨가제로 사용하여 윤탁하면 철의 표면에 인과 철의 작용피막이 남는다. 이는 열분해 혹은 가수분해 메카니즘의 둘 중 하나이나 윤탁 작용에서는 어느 것이 지배하는지 확

실히 추적할 수 없다.

따라서 효용성에 관한 이론적인·논리없이 단순히 4-ball 시험에 의해 경험적으로 비교한다. 표 12는 인의 마모 자료에 대한 것으로써 낮은 하중에서는 tricresyl phosphate가 더 좋은 성능을 가지나 seizure 하중은 별 차이가 없다. Bieber가 행한 실험은 tricresyl phosphate에 acidic 성분을 넣은 경우 각 성분별에 따른 마모 현상이 달라져 있어 산이 어떤 기여를 한 것으로 볼 수 있다.

표 13은 light white oil에 silica-gel 처리된 tricresyl phosphate의 첨가제 작용을 처리 안 한 것과 비교한 것이다. 이 때 산소와 수증기의 영향을 제거하기 위해 dry argon 상태에서 실험한 것으로써 처리 여부의 영향은 거의 없었고 따라서 acidic 분해 생성물의 영향보다는 마찰면과 직접 반응에 의한 organophosphate esters가 첨가제 기능을 갖는 것으로 결론을 얻었다. phosphates와 phosphites의 첨가제 역할에 대한 직접적인 비교가 표 15와 그림 6에 제시되어 있다. 각 시험에서 phosphate ester보다 phosphite가 마모작용에 더 효과적이다. 표 16은 white oil에 phosphites의 첨가제를 넣어 실험한 결과로 농도에 따라 영향을 주고 0.01 ~ 0.04 molar(0.031 ~ 0.124%)로 증가할 때 영향이 크게 미친다. phosphites와 철가루와의 흡착 반응 현상이 그림 7에 제시되어 있다. 여기서는 흡착과 동시에 화학반응이 일어나는 것으로 나타났다. 용해된 철이 dilauryl 및 distearyl phosphites의 용액에서 발견되었기 때문이다.

## 7. 인과 다른 주요 원소들

여기서는 인이 산소와 직접 결합되어 있지 않고 다른 주요 원소들과 혼합된 경우를 살펴 보겠다. 이들 중 가장 중요한 것은 dithiophosphoric acid diesters 금속염으로써 상업적으로 널리 사용된다. 이들은 화학적 분류학 상으로는 phosphorodithioic acid의 O.O-diester 금속염으로 표시된다. 윤활에서는 phosphorodithioate ester가 금속염의 형태로 사용된다.

zinc 염은 상업적으로 널리 사용되고, 원래는 산화 방지제로 자동차 엔진 오일에 혼합 사용되다가 경험적으로 내 마모기능이 발견된 것이다.

표 17은 Di-n-butyl과 Diisobutyl Zinc phosphorodithioates의 열 분해 생성물에 관한 자료를 제시하며 그림 9는 구조의 영향이 분명한 생성물의 온도에 따른 정량적 분포를 보여준다.

화학적 관점에서 Baumgarten은 dialkyl dithiophosphate의 화학적 흡착된 단일 분자층이 재빨리 형성되고 이것이 표면에서 Zinc와 금속과의 상호교환은 이온 확산에 의해 일어나며 문지르는 동안 흡착된 dithiophosphate가 보호층의 형태로 활성 마찰 표면에 기계적으로 형성되든지 또는 열에 의해 분해되는 것으로 설명하였다.

표 18은 4-ball 시험기로 Jayne에 의해 얻어진 자료를 보여준다. 여기서 Ester Group의 특성과 마모 행위 사이에 어떤 체계적인 관계는 없다. 이윤액에서 인의 양은 엔진오일에는 효과가 작지만 유동오일(carrier oil)에는 효과가 크다.

그림 10 은 금속 이온의 영향을 나타낸 것이다. 또 그림 11 은 열 분해율에 대한 마모율 도표로써 Silver 염의 경우를 예외로 하고 H<sub>2</sub>S나 propylene 의 형성과 rider 의 마모율과 diisopropyl dithiophosphates 에서 금속의 성질 사이에 체계적인 관계가 형성된다.

이때 낮은 마모율은 큰 양이온과 연관되었음이 발견된다.

## 8. 복합 성분의 첨가제 작용

한가지 주요 성분은 여러 기능을 복합적으로 가질 수 있다.

### 8-1 유황과 염소로 된 복합성분 첨가제.

prutton이 chlorinated paraffin wax 로써 3%의 염소와 dibenzyl disulfide 로써 0.5%를 포함한 윤활유는 hypoid gear 시험에 통과하나 이들을 혼합한 경우 시험에서 손상을 초래한다. 이는 염소 처리된 성분이 화학적 기능 및 반응을 조절하기 때문으로 추측된다. 그림 12는 di-t-octyl disulfide 와 t-octyl chloride 의 협력작용에 관한 것이다. 2%의 유황이나 2%의 염소는 소부 전이가 80~100 kg 의 하중에서 일으키나 1% 유황, 1% 염소의 혼합은 130 kg 으로 증가시키고 2% 유황과 2%의 염소는 500 kg 하중까지 일어나지 않는다.

그림 21에서도 dibenzyl disulfide 와 chlorinated paraffin 을 혼합한 경우 강한 협동 효과를 어느 정도 보여준다.

표 22에서 화학적 반응성의 자료는 표 21 과 비슷한 자료를 보여준다.

## 8-2 인과 염소의 복합 첨가제

그림 23에서와 같이 ester 그룹에서 chlorine 은 ester 첨가제 작용을 증대시켜 주는 것을 알 수 있다.

이것은 monochlorinated 구조를  $-CH_2Cl$ 로 하는 것이 소부하중을 증가시키는데 trichlorinated 구조인  $2CCl_3$ 와 마찬가지로의 효과가 있음을 보여준다.

## 8-3 황과 Fatty Esters

황과 Fatty Esters 의 혼합은 그림 13, 14와 같은 माम 시험 결과로 보면 낮은 하중에는 영향이 있지만 높은 하중에는 거의 개선 효과가 없는 것으로 나타났다.

## 9. 복합 성분 첨가제들 간의 상호 간섭 효과

복합 첨가제는 상호 협력 뿐 아니라 간섭 작용도 가능하다. 청정제 또는 부식 방지제로 오일에 첨가한 것이 다른 성분에 의해 유효유로써 내마모와 내소부성에 간섭하는 것이 상업용 유효활에서 자주 관찰된다. 실험 결과는 대부분이 경험에 의한 것으로 이론적인 설명은 많지 않다.

첨가제의 기능이 억제되는 것은 내마모 첨가제가 마찰 표면에 흡착하는 것을 흡착성이 더 강한 다른 첨가제에 의해 억제되기 때문이다.

그림 15 (a)는 dibenzyl disulfide 의 흡착에 관한 관계를 보여준다. n-octadecylamine 이 혼합된 경우 disulfide 의 흡착은 낮은 온도에서 억제되지만 전이 온도 이상에서 amin 의 효과가 떨어



어지면 증가되기 시작한다. 마찰 시험의 결과에서도 amin 이나 sulfinate 가 333 ~ 440 k 사이에서 마찰증가의 원인이 되다가 온도증가에 의해 영향이 미치지 못하면 sulfide 반응이 증가되어 마찰이 떨어짐을 알 수 있다 ( 그림 15 b ).

표 1. 유기황 첨가제 화합물의 구조

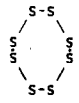


Structure type	Structure	Structure type	Structure
Elemental sulfur ( $S_8$ )		Thioacid	
Mercaptan (thiol)	RSH		
Monosulfide	RSR	Thioketone	>C=S
Disulfide	RSSR		
Polysulfide	RSS <sub>x</sub> SR x = 1, 2, 3...		

표 2. 여러 유기황 화합물의 결합해리에너지


Bond	Structural type	Dissociation energy, kJ/mole
$\begin{matrix} S-S \\ S_6 \end{matrix}$	Elemental sulfur	117-147
RSS—SSR	Dimethyl tetrasulfide	151
RS—SR	Disulfides	280-289
R—SR	Alkyl monosulfides	293-306
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —SCH <sub>3</sub>	sec-Alkyl monosulfides	280
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —SCH <sub>3</sub>	t-Alkyl monosulfides	272
CH <sub>2</sub> CH=CH—SCH <sub>3</sub>	Vinyl methyl sulfides	218
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S—CH <sub>3</sub>	Phenyl methyl sulfide	251
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S—CH <sub>3</sub>	Benzyl methyl sulfide	213
R—SH	Alkyl mercaptans	289-310
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —SH	sec-Alkyl mercaptans	297
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —SH	t-Alkyl mercaptans	289
CH <sub>2</sub> CH=CH—SH	Vinyl mercaptans	218
 —SCH <sub>3</sub>	Phenyl methyl sulfide	335
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzyl ethyl sulfide	222

표3. 철에 대한 유기황의 화학반응성

Sulfide	% Reacted	Sulfide	% Reacted
Di-n-butyl disulfide	8.5	Dibenzyl disulfide	37.5
Diphenyl disulfide	8.5	Di-t-nonyl polysulfide	77.1
Di-t-butyl disulfide	37.5	Elemental sulfur	63.0

Additive furnishes 0.48 wt-% sulfur to the solution. Reaction: 3 hours at 473 K (200 C).

표4. 황성화시킨 철의 분말과 유기황의 반응

Sulfide	Temperature, deg. K	Products
Dibenzyl disulfide	403	Dibenzyl monosulfide Dibenzyl monosulfide, toluene, (Fe-S) (a)
	423	
Dibenzyl monosulfide	423	Toluene, (Fe-S) Toluene, bibenzyl, (Fe-S)
	443	
Di-t-butyl disulfide	423	Isobutene, isobutane, t-butyl mercaptan, (Fe-S)
Di-n-butyl disulfide	423	n-Butyl mercaptan, C <sub>4</sub> hydrocarbons, (Fe-S)
	443	
Di-n-octyl disulfide	423, 443	Di-n-butyl monosulfide, n-butyl mercaptan, C <sub>4</sub> hydrocarbons, (Fe-S)
	423, 443	
Diphenyl disulfide	403, 423	Thiophenol

(a) FeS or FeS<sub>2</sub> or a mixture.

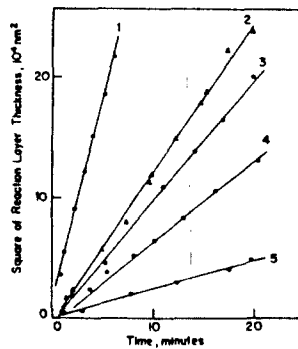


그림-1. 고열선(Hot-wire) 기법에 의한 황 화합물의 반응운동학

- 1 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 763 K.
- 2 : Didodecyl disulfide, 1% S; diphenyl disulfide, 1% S; 763 K.
- 3 : Uncompounded white oil, 763 K.
- 4 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 703 K.
- 5 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 633 K.

표5. 마모용에 대한 첨가제 Disulfide 의 효과

Lubricant	Contact pressure, MPa	Wear rate, nm/s	Wear rate ratio
AISI 1141 steel, rubbing speed 25.4 cm/s			
9% Di-t-octyl disulfide	896	223	1.00
9% Di-n-octyl disulfide	896	607	2.70
White oil	896	678	3.02
Hardened AISI 1095 steel, rubbing speed 65.0 cm/s			
23% Di-t-octyl disulfide	2861	483	1.0
23% Di-n-octyl disulfide	2861	9195	19.1
23% Di-t-octyl disulfide	2586	406	1.0
23% Di-n-octyl disulfide	2586	8128	20.0

Wear is measured by the increase in the radius of the scar on the end of a conically-tipped pin.

표6. 유기황 화합물에 대한 4-ball 시험 결과

Additive	Wear/load index, kg (a)	Wear scar diameter, mm (b)
None	14.4	0.77
Di-n-butyl disulfide	21.4	0.79
Diphenyl disulfide	24.2	0.59
Di-t-butyl disulfide	31.2	0.61
Dibenzyl disulfide	40.6	0.34
Di-t-nonyl polysulfide	41.7	0.75
Elemental sulfur	56.4	0.90

(a) 1500 rpm; 60 seconds at each load in the procedure. (b) 1500 rpm; one hour at 15 kg load. Additive furnishes 0.48% sulfur to the lubricant.

표7. 유기황의 4-ball 시험의 비교

Sulfide	Relative ranking, EP test (a)	Wear test scar diameter, mm (b)
Diallyl disulfide	1	0.623
Dibenzyl disulfide	2	0.560
Di-t-butyl disulfide	3	-----
Dibenzyl monosulfide	4	-----
Di-n-butyl disulfide	5	0.865
Diphenyl disulfide	6	0.509
Di-n-butyl monosulfide	7	-----

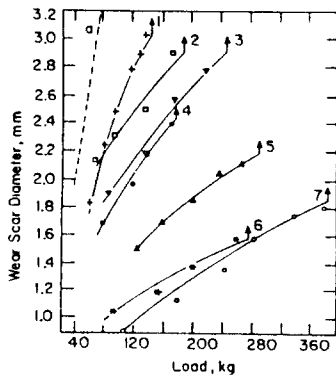


그림-2. 4-ball 시험에서 유기황의 하중 부담 능력

"Extreme-pressure" procedure: 60 seconds at 1500 rpm. Additives furnished 1.19% sulfur to the lubricant  
a: Base oil. 1: Di-n-butyl sulfide. 2: Diphenyl disulfide  
3: Di-n-butyl disulfide. 4: Dibenzyl sulfide. 5: Di-n-butyl disulfide. 6: Dibenzyl disulfide. 7: Diallyl disulfide.

표8. 유기 염화물 Organic chlorides oil 용액에의 반응성

Compound(a)	%Reaction	C-Cl bond dissociation energy, KJ/mole
Benzyl chloride	51	2.91
t-Butyl chloride	49	3.29
i-Pentyl chloride	47	-
Cyclohexyl chloride	30	3.35
Chlorinated paraffin (51%Cl)	25	-
sec-Butyl chloride	23	3.34
Carbon tetrachloride	15	3.06
n-Butyl chloride	15	3.39
n-Hexyl chloride	9	-
Chlorobenzene	0	3.71

(a) oil 용액 100gr 당 Chlorine 0.015gr 원자 (gram-atom)

표 9. Organic chloride의 Oil 용액에 대한 반응과 열분해

Additive	Tempera- ture, deg. K	% of Cl in ad- ditive de- composed to HCl in abs- ence of Fe	% of Cl in ad- ditive decomp- osed in the pre- sence of Fe	
			to iron total HCl chlor ide	to iron total HCl chlor ide
Chlorinated paraffin wax	473	0.5	---	2.5
Chlorinated paraffin wax	523	2.4	4.3	10.7
Chlorinated diphenyl ether	523	0.2	0.04	0.02

※표 시험 온도로 15분동안 가열하였고 Oil 용액에 3% Chlorine이 있음.

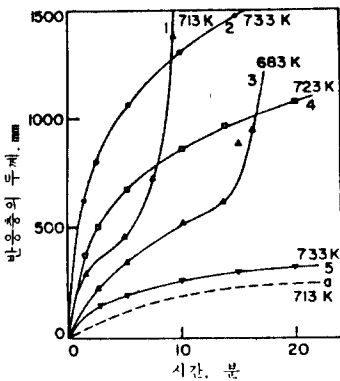


그림 3. 열선방법에 의한 염소화합물의 반응정도  
1, 3:1% Benzyl chloride. 2: 1% Hexachlorethane.  
4: 1% Chlorinated paraffin. 5: 1% Pentachlorodi-  
phenyl. a: Carrier oil without additive.

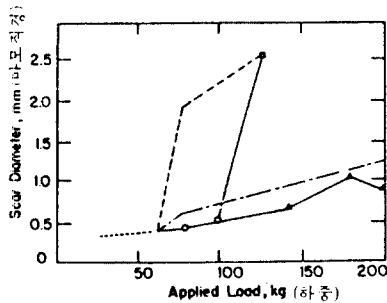


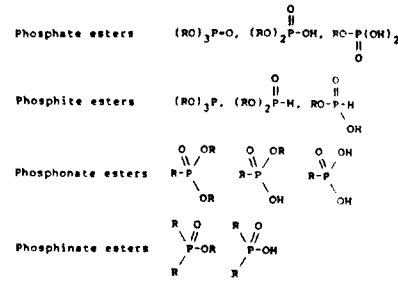
그림 4. octyl chlorides에 대한 4-ball 시험결과  
8.52% t-Octyl chloride: 2 seconds - △, 10 seconds  
---. 8.48% n-Octyl chloride: 2 seconds - □,  
10 seconds ..... Both chlorides: 2 seconds - o,  
Both chlorides: 2 seconds and 10 seconds --- Data  
by Dorinson

표 10. organochloric 화합물에 대한 4-ball 시험자료

Additive	Wear/load index, kg(a)	Wear scar diameter, mm (b)
None	14.4	0.77
n-Hexadecyl chloride	16.2	0.64
n-Butyl chloride	17.8	0.70
Chlorobenzene	22.5	0.73
1,4-Dichlorobenzene	25.8	0.74
Carbon tetrachloride	29.9	0.65
n-Hexyl chloride	30.4	0.75
1,4-Dichlorobutane	31.5	0.73
sec-Octyl chloride	31.6	0.74
Cyclohexyl chloride	34.4	0.69
sec-Butyl chloride	35.9	0.73
Chlorinated paraffin(51%Cl)	37.8	0.60
t-Butyl chloride	46.1	0.74
Benzyl chloride	46.6	0.66
t-Pentyl chloride	52.8	0.70

(a) 1500rpm : 시험은 매리중에서 60초동안 시험함.  
(b) 1500rpm : 15kg 하중에서 1시간동안 시험함.  
※윤활유에 chlorine 0.53%를 첨가제로 첨가함.

표 11. phosphorus oxyacid derivatives 의 구조식



※R은 유기그룹의 일반화된 표기임.  
구조식속의 R은 서로다를 수도 있음.

표 12. Alkyl 및 Aryl phosphate의 4-ball 시험  
평가

Ester	Wear/load index, kg (a)	Initial seizure load, kg	Wear scar diameter, mm (b)		
			30min	45min	60min
Tri-n-butyl phosphate	13.8	40	0.39	0.42	0.47
Triaryl phosphate	14.1	40	0.25	0.27	0.28
Di-n-butyl phosphate	-	-	0.37	0.39	0.43
Base oil	10.4	30	0.25 (c)	-	0.76

0.12% P in white oil (16.21 cSt/37.8 C). (a) 60 second runs at 1500 rpm.  
(b) 15kg load at 1500 rpm. (c) 20 minutes.

표13. 4-ball 시험에서 De-acidified 및 untreated tricresyl phosphate의 비교

% Additive in white oil	Wear scar diameter, mm			
	10kg	15kg	20kg	25kg
1% Untreated TCP	0.20	-	0.32	Scuff
1% De-acidified TCP	0.21	-	0.33	Scuff
0.1% Untreated TCP	0.25	0.30	Scuff	
0.1% De-acidified TCP	0.25	0.28	Scuff	
0.01% Untreated TCP	Scuff	-		
0.01% De-acidified TCP	Scuff	-		

\* Dry argon이 있는 곳에서 1200rpm으로 15분동안 시험함.  
\* Untreated TCP : 0.038% Mole의 dicresyl phosphate.

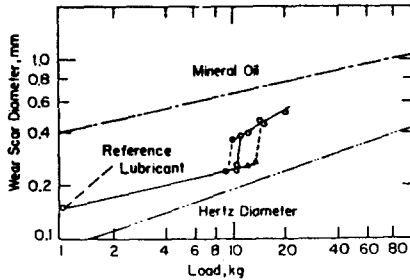


그림 5. tricresyl phosphate의 첨가제 작용에서 acidic 성분의 영향.  
4-ball 시험으로 620rpm에서 마모시험함.  
rpm. Reference lubricant: 0.065% tricresyl phosphate in rust-inhibited mineral oil. <0.02 Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate ●. 0.1% Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate ○. 0.3 Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate △.

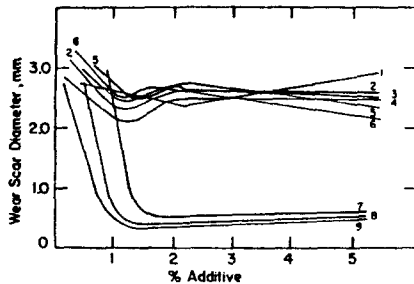


그림 6. 첨가제로서 phosphate와 phosphite triesters의 비교  
기유는 solvent-refined mineral oil.  
1500rpm에서 60초간마찰.

1: Tributyl phosphate, 120kg. 2: Tricresyl phosphate, 120kg. 3: Tricresyl phosphate, 100kg.  
4: Tributyl phosphate, 100kg. 5: Trixylenyl phosphate, 120kg. 6: Trixylenyl phosphate, 100kg. 7: Tributyl phosphite, 140kg. 8: Tributyl phosphite, 120kg.  
9: Tributyl phosphite, 100kg.

표14. Phosphate와 Phosphite triesters의 첨가제 작용 비교

Additive	%P	Wear scar diameter, mm		Scuff load, kg	
		Wet air	Dry argon	Wet air	Dry argon
None	0	0.49	0.32	30	30
phosphates					
Allyl	0.43	0.38	0.33	60	70
Butyl	0.35	0.34	0.33	60	50
Phenyl	0.39	0.35	0.30	60	50
Cresyl	0.25	0.36	0.29	70	60
Phosphites					
Allyl	0.47	0.30	0.32	60	60
Butyl	0.38	0.41	0.42	60	45
Phenyl	0.31	0.35	0.28	60	45

\* White oil(35.8cp at 25°C). 4-ball 시험은 1200rpm에서 15분간 한 자로임.

표15. Dialkyl phosphites와 dialkyl phosphates의 내마모작용비교

Additive	Initial seizure load, kg(a)	Wear scar diameter, mm (b)
Diethyl phosphite	225	0.70
Diethyl phosphate	160	0.43
Dibutyl phosphite	135	0.64
Dibutyl phosphate	85	0.42
Di(2-ethylhexyl)phosphite	125	0.36
Di(2-ethylhexyl)phosphate	80	0.29
Dilauryl phosphite	130	0.32
Dilauryl phosphate	80	0.32

\* 100gr white oil에 p 0.04Mole을 섞음  
(a) 4-ball 시험: 각하중에서 1500rpm으로 60초간 마찰시험  
(b) 4-ball 시험: 15kg 하중에서 60분간 마찰시험.

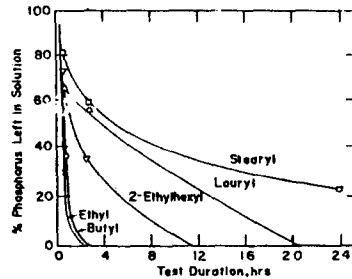


그림 7. 첨가제에 대한 dialkyl phosphites의 반응흡착현상.

표 16. Dialkyl phosphites의 첨가제 작용

Phosphite ester	Metal concentration	Wear/load index, kg (a)	Initial seizure load, kg (a)	Wear scar mm (b)
Base oil	0	10.4	30	0.72
Diethyl	0.001	16.0	45	0.52
	0.010	24.6	70	0.55
	0.040	75.0	225	0.70
Diobutyl	0.001	13.5	40	0.43
	0.010	23.8	70	0.44
	0.040	50.2	155	0.64
Di(2-ethylhexyl)	0.001	11.6	35	0.67
	0.010	19.7	55	0.40
	0.040	40.9	125	0.36
Diisobutyl	0.001	13.5	40	0.69
	0.010	33.3	100	0.32
	0.040	46.5	130	0.32
Dioctyl	0.001	13.4	40	0.73
	0.010	27.8	80	0.36
	0.040	51.9	145	0.29
Dicyclohexyl	0.01	14.1	40	-
	0.010	18.1	50	-
	0.040	33.4	95	0.31

(a) 4-ball 시험: 2시간의 피로에서 1500rpm으로 60분동안 시험함

(b) 4-ball 시험: 13kg 피로에서 1500rpm으로 60분간 시험함

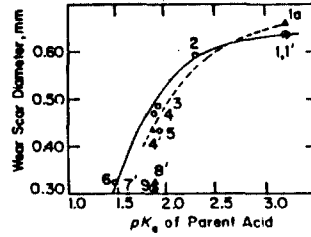


그림 8. 유기첨가제로서 organic phosphates, phosphonates와 phosphites의 비교. 1500rpm, 15kg하중, 60분간마찰시험 (100gm white oil용액에 4 moles 첨가제첨가)

Neutral esters  $\Delta$ . Acids or acid esters  $\Delta$ . 1: n-Butyl di-n-butylphosphinate. 2: Di-n-hexylphosphinic acid. 1a: Di-n-octylphosphinic acid. 2: Di-n-butyl-n-hexylphosphonate. 3: Di-n-butyl phenylphosphonate. 4: Tri-n-butylphosphate. 4': Di-n-butyl phosphate. 5: Diethyl benzylphosphate. 6: Diethyl o-nitrophenylphosphonate. 7: Di(2-ethylhexyl) phosphate. 8': Dilauryl phosphate. 9: Tricresyl phosphate.

표 17 Di-n-butyl과 Diisobutyl Zinc phosphorodithioates의 열분해 생성물.

Di-n-butyl	Diisobutyl
Di-n-butyl sulfide	Diisobutyl sulfide
n-Butyl mercaptan	Di-t-butyl sulfide
Butene-1	t-Butyl isobutyl sulfide
Butene-2	isoButyl mercaptan
Hydrogen Sulfide	isoButene
Non-volatile residue	Hydrogen sulfide
	Non-volatile residue

※453-523K에서 3 시간 동안 가열하였음.

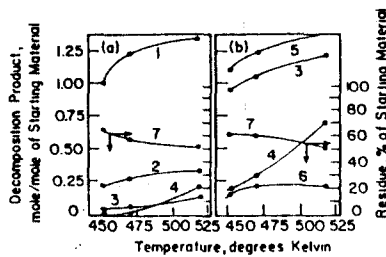


그림 9. Di-n-butyl과 diisobutyl Zinc dithiophosphates의 열분해. (a) Zinc di-n-butyl dithiophosphate. (b) Zinc diisobutyl dithiophosphate. Three hours reaction at temperature indicated. 1: Di-n-butyl sulfide. 2: n-Butyl mercaptan. 3: Butene. 4: Hydrogen sulfide. 5: isoButyl mercaptan. 6: DiButyl sulfide. 7: Residue.

표 18. Zinc phosphorodithioate esters의 4-ball 시험결과.

Ester group	Wear Scar	
	Initial load, kg (a)	at 70 kg, mm
Base oil	55	2.26
n-propyl	90	0.38
n-Butyl	70	1.83
isoButyl	75	---
isoButyl/Pentyl (b)	75	0.38
n-Octyl	65	1.71
2-Ethylhexyl	65	2.97
2,2,4-Trimethylpentyl (c)	55	1.80
isoPropyl	105	---
sec-Butyl	80	0.38
1,3-Dimethylbutyl (c)	70	2.08
1-Methylheptyl (c)	65	1.90
isoPropyl/1-methylheptyl (b)	85	0.37
2-Ethylhexyl/cresyl(b)	70	1.78
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> paraffinic/cresyl (b)	85	0.37
isoPropyl/p-octylphenyl (b)	75	0.40
2-Ethylhexyl/p-octylphenyl (b)	70	1.85
p-Octylphenyl	75	0.40

Blends in mineral oil made up to contain 0.056%F. (a) 1 minute at each load step. (b) Mixed ester groups. (c) Secondary alcohols.

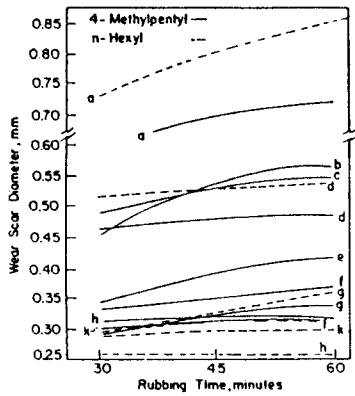


표 20. 첨가제 작용에서 Thiophosphate와 Thiophosphate의 구조중 유청의 영향.

Ester	Seizure transition, kg
(C, H, O), P	90
(C, H, S), POC, H,	108
(C, H, S), P	93
(C, H, O), P=O	102
(C, H, O), P=S	82
C, H, SP=S-(OC, H, )	78
(C, H, S), P=S-OC, H,	72
(C, H, S), P=S	68
Base oil	68

Additives: 0.006mole in 100 grams base oil. Four-ball test at 600 rpm.

그림 10. Dialkyl dithiophosphates의 첨가제 작용에서 금속이온의 영향.

Four-ball wear test at 15kg load, 1500 rpm. Additive furnishes 4 mmoles P per 100 gms white oil solution. a: Bi(I I I). b: Sn(I I). c: Sb(I I I). d: Pb(I I). e: Ag(I). f: Fe(I I I). g: Ni(I I). h: Cd(I I). k: Zn(I I).

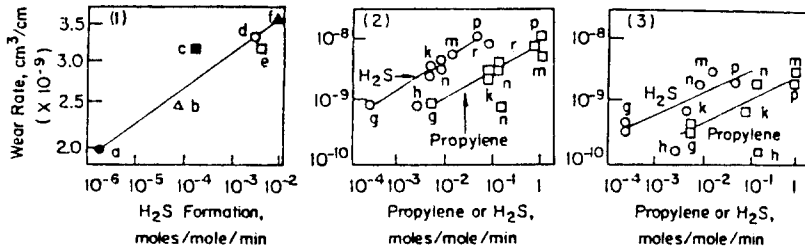


그림 11. Metal dialkyl dithiophosphates의 첨가량상과 마모시 첨가제의 관계.

(1) Wear of copper pin against steel disk: distance-dependent volume-rate, 8 kg load, 10 cm/s, 366 K, 5 hours. Additives: zinc dialkyl dithiophosphates in n-hexadecane, 0.04% P. a: 2, 2-Dimethylpropyl. b: n-Propyl. c: Ethyl. d: 1, 2, 2-Trimethylpropyl. e: 1, 3-Dimethylbutyl f: isoPropyl. (2) Wear of copper pin against steel disk: distance-dependent volume-rate. Metal salts of diisobutyl dithiophosphate. g: pb. h: Ag. k: Cd. m: Cu. n: Zn. p: Free diisobutyl dithiophosphoric acid. r: Corresponding disulfide. (3) Wear of steel pin against steel disk: distance-dependent volume-rate. Metal salts of diisobutyl dithiophosphate.

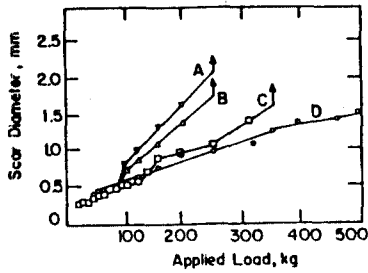


그림12. t-octyl chloride와 di-t-Octyl disulfide의 첨가적인 첨가제 사용.  
Four-ball test: 10 seconds at 1750rpm. Additives in white oil and wear/load index: A. 9.1% Di-t-octyl disulfide, 2.08% S; 48.0kg. B. 8.52% t-Octyl chloride, 2.05% Cl; 51.9kg. C. 4.55% Di-t-octyl disulfide + 4.53% t-octyl chloride, 1.06% S, 1.00% Cl; 81.0 kg. D. 9.1% Di-t-octyl disulfide + 8.52% t-octyl chloride, 2.1% S, 2.0% Cl; 112.1 kg.

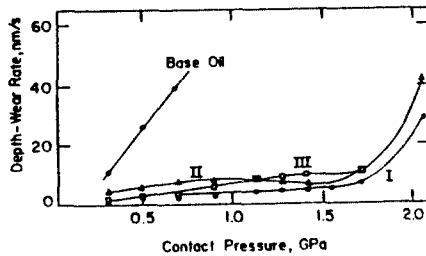


그림13. 극압 첨가제로써 sulfurized fatty ester의 영향  
Pin and disk wear test at 85.85cm/s with hardened steel.  
I: Sulfurized methyl undecylenate, 1.22% S in lubricant.  
II: Sulfurized methyl undecylenate fraction, 1.00% S in lubricant.  
III: Synthetic 1, 20-dicarbomethoxy-9, 12-dimethyl-10, 11-dithiaicosane, 1.13% S in lubricant.

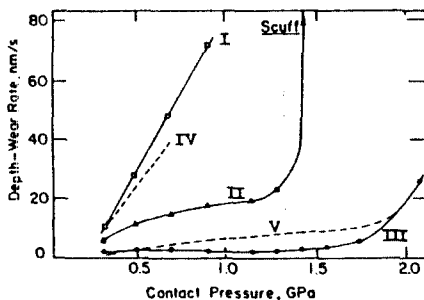


그림14. 극압 첨가제로써 Organosulfides과 fatty esters의 상호작용.  
Pin and disk wear test at 85.85cm/s with hardened steel.  
I: Di-sec-octyl disulfide, 1.17% S in lubricant. II: Methyl laurate, 8.8% in lubricant. III: Di-sec-octyl disulfide (17 mmoles/100gm) + methyl laurate (33 mmoles/100 gm), 1.06% S + 7.2% ester in lubricant. IV: Base oil. V: Synthetic 1, 20-dicarbomethoxy-9, 12-dimethyl-10, 11-dithiaicosane (18 mmoles/100gm).

표21. 혼합된 Organosulfur와 Organochlorine 첨가제의 4-ball 시험.

Additive (conc. S or Cl): a)	Wear/load index, kg	Initial seizure load, kg
Di-t-nonyl polysulfide (0.030)	52.0	75
Dibenzyl disulfide (0.030)	48.8	70
Benzyl chloride (0.030)	56.7	65
Chlorinated paraffin: b) (0.030)	47.7	85
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	78.3	80
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	56.3	85
Dibenzyl disulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	64.8	80
Dibenzyl disulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	45.3	80

a) Gram-atoms per 100 grams of white oil solution. b) 51% chlorine.

표22. Organosulfur와 Organochlorine 화합물이 첨가제의 화학적 반응성.

Additive (conc. S or Cl): a)	% of Element reacted	
	Sulfur	Chlorine
Benzyl chloride (0.015)	..	51
Chlorinated paraffin: b) (0.015)	..	25
Di-t-nonyl polysulfide (0.015)	31	..
Dibenzyl disulfide (0.015)	17	..
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	44	62
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	69	28
Dibenzyl disulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	17	51
Dibenzyl disulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	25	23

a) Gram-atoms per 100 grams of white oil solution. b) 51% chlorine.

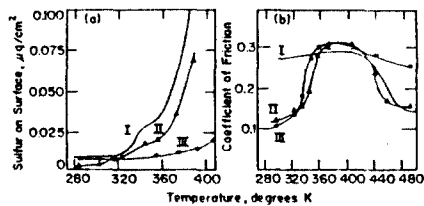


그림15. Dibenzyl disulfide의 첨가제 사용에서 상호작용.  
a) Adsorption on stainless steel. b) Friction of stainless steel. I: Dibenzyl disulfide only in n-hexadecane. II: Dibenzyl disulfide plus n-octadecylamine. III: Dibenzyl disulfide plus calcium salt of petroleum sulfonate.