

# 내연기관용 고기능 합성유허활유 혼련에 관한 연구

김 종호, 강 석춘\*, 조 원오, 한 두희, 박 미선  
한국화학연구소, 공군사관학교\*

## 1. 서 론

최근의 급속한 산업발전에 의해 각종 기계나 내연기관의 운전조건이 가혹해 짐에 따라 유허활유의 물성도 점차 고성능화 되는 추세로 광유계유허활유에서 볼수없는 높은 점도지수, 낮은 저온유허동성, 우수한 화학적안정성등의 특성을 얻기위해 유기합성방법에의해 인위적으로 합성한 원료를 기유로 사용한 유허활유를 합성유허활유라 하며 합성기유는 작용기 종류, 합성방법에따라 다양하게 분류된다. 합성유허활유의 종류에는 일반적으로 합성방법에따라 폴리머형(P형)과 비폴리머형(N형)으로 대별되는데 폴리머형 합성유에는 polybutene, polyalkyleneglycole, poly  $\alpha$ -olefine, perfluoroalkylpolyether, silicone 등이 있으며 비폴리머형 합성유에는 alkylbenzene, diester, polyolester, polyphenylether등이 포함된다<sup>1)</sup>. 일반적으로 내연기관용 합성유허활유에는 poly- $\alpha$ -olefin (PAO)와 diester가 주로 사용되고 있다. 합성유허활유의 특징은 PAO및 diester가 광유에 비해 점도지수가 높을뿐만 아니라 pour point가 낮기때문에 저온유허동성이 우수하며 합성유허활유의 분자량분포가 좁기때문에 증발성이 억제되고 오일소비량이 광유계에 비해 현저히 적다. 또한 합성유허활유는 산화, 열안정성이 우수하며 shear에대한 점도저하도 적기때문에 오일 교환주기가길며 유허활표면의 마찰이 광유계에 비해 적기때문에 연비향상 효과가 큰것이 특징이다<sup>2)</sup>.

합성유허활유의 발달과정을 살펴보면 1940년대에 Standard Oil of Indiana사와 독일의 I.G.사가 PAO와 ester oil을 개발한 것이 시초로 주로 독일에서 항공기용및 자동차오일로 사용되었다<sup>3)</sup>. 1950년대에 Jet engine유로 diester와 인산ester가 사용되기 시작하였으며 1960년대에 silicone oil, polyphenylether가 개발되었다. 1970년대가 되어 ethylene으로부터 양질의  $\alpha$ -olefin이 제조되면서 우수한 물성의 poly- $\alpha$ -olefin이 항공기작동유로 사용되기 시작하였으며 두번의 석유허쇼크에의해 연비향상성이 우수한 긴수명의 합성유허활유가 본격적으로 개발되기 시작하여 80년대에 이르러서 turbo-engine용으로 광유와 합성기유가 혼합된 합성유허활유가 범용유로서 정착되고있으나 국내에서는 아직 합성유허활유에 대해 문헌에 알려진이외에 축적된 제조기술이나 첨가제 배합기술이 없는 실정이며 그수요도 현재 미미한 수준이다.

본 연구에서는 그간 연구해온 광유계유허활유의 첨가제 합성, 혼련 기술및 PAO와 diester합성기술을 기초로 내연기관용 고성능 합성유허활유 혼련기술 개발과 더 나아가 항공기작동유나 Jet-engine유등 특수 유허활유 개발에 연구목적이 있다.

## 2. 실험

본 실험에서 기유는 100 °C 5.771 cSt, 40 °C 30.28 cSt의 동점도를 나타내는 PAO와 100 °C 5.012 cSt, 40 °C 24.32 cSt의 동점도를 나타내는 diester를 사용 하였으며, 첨가제중 청정제, 분산제, 산화방지제, 녹방지제 및 마찰완화제는 본 연구팀에서 합성한 Overbased Ca-Sulfonate, Neutral Ca-Sulfonate, Overbased Ca-Phenate, Zn-DTP, Polyisobutenylsuccinimide를 사용 하였으며 점도지수 향상제는 olefin copolymer type (OCP)과 polymetaacrylate type (PMA)를 수입하여 사용하였다.

물성평가를 위한 glassware test 및 hardware test로는 윤활유의 점도 조절, Indiana Oxidation Stability test, Hot-Tube test, Friction & Wear test, Micro-Oxidation test, Panel Coker test 등을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 점도 조절

윤활제품의 점도 및 점도지수는 가장 기본적이며 중요한 물성중 하나이다. 따라서 합성윤활유 혼련에서 PAO와 diester oil 및 기타 첨가제들이 점도에 미치는 효과를 조사하였다. PAO와 diester oil의 점도지수가 135 이상으로 광유의 점도지수가 대략 105 정도인데 비해 월등히 우수하여 점도지수 향상제의 첨가량을 줄일 수 있으며 특히 저온 유동성이 우수하여 5W 부터 40 또는 50 grade까지 다양한 등급 점도 윤활유를 제조할 수 있는 특징이 있다.

점도지수 향상제 종류 및 첨가량 변화에 따른 영향을 살펴보면 다음 그림-1,2에서와 같이 첨가량이 증가할수록 점도와 점도지수가 증가하는 효과를 보이고 있으나 PMA가 OCP에 비해 온도변화에 따른 점도변화폭이 적다. 즉 PMA의 점도지수가 170 - 180으로 OCP의 점도지수 150 - 160에 비해 우수하여 고점도지수 윤활유 혼련시 유리한 것으로 판단되나 PMA의 전단안정성 (Shear Stability)이 OCP에 비해 좋지 않으므로 윤활유의 용도 및 등급에 따라 적절히 조절하는 것이 효과적이다.

분산제가 점도에 미치는 영향에 대해서 살펴보면 최근 윤활유의 청정, 분산성이 매우 중요시 되면서 다른 첨가제에 비해 분산제의 첨가량이 점차 증가하는 추세이다. 다음 그림-3에 본 연구팀에서 합성한 무회형 polyisobutenylsuccinimide계 분산제 첨가량 변화에 따른 점도 변화를 나타내었다. 첨가량이 증가할수록 점도는 증가하나 점도지수는 오히려 감소함을 알 수 있다. 따라서 청정, 분산성을 향상시키기 위해서 분산제 첨가량을 증가시키면 점도지수가 낮아지며 특히 저온 유동성이 나빠지는 첨가제 특유의 양면성을 나타낸다. 이러한 양면성을 잘 고려하여 분산제의 첨가량을 결정하는 것이 혼련과정의 핵심이라 할 수 있다.

### 3.2. 산 화 안정 성

윤활유 교환주기를 장기간으로 연장하는 것은 폐유에 의한 환경문제 뿐만 아니라 경제성의 문제에서도 중요한 문제이다. 따라서 윤활유 물성중 산화안정성의 중요성이 더욱 더 부각 되고 있다. 즉 윤활유가 blow-by gas등에 의해 산화되는 과정에서 생성되는 산화생성물이 금속을 부식할 뿐만 아니라 점도증가, 슬러지 생성등을 유발하므로 산화안정성을 극대화 하기위하여 청정제및 산화방지제를 첨가하여 산화물을 중화및 산화과정을 중지시키므로 윤활유의 수명연장을 기대할수 있다. 본 연구에서 합성윤활유의 산화안정성을 시험하기위해 윤활유 200ml에 촉매로 Cu-Pb bearing을 사용하고 오일 온도를 170°C로 유지하며 공기를 0.1 l/min로 주입 하면서 시간별로 윤활유의 점도변화, TAN증가를 측정하였다. 그결과 다음 그림-4,5에서 보는 바와 같이 합성윤활유는 72시간까지 점도변화나 TAN변화가 거의 없으나 광유계 윤활유는 48시간 이후 점도및 TAN이 급격히 증가함을 알수있다. 따라서 합성윤활유가 광유계보다 산화안정성이 우수함을 알수있다.

### 3.3 고 온 열 안정 성

내연기관 작동시 피스톤링에서의 윤활유 온도는 부분적으로 250°C 이상의고온에서 윤활작용을 하며 이때 연료의 연소 부생성물에 의해 윤활유가 탄화되어 엔진내부에 눌러붙어 원활한 윤활작용을 저해하게 되며 이러한 탄화된 윤활유 찌꺼기를 varnish 또는 deposit라고 총칭한다. 생성된 varnish나 deposit를 분산시켜주는 작용을 하는 첨가제를 분산제라 하며 분산제의 첨가량 변화에 따른 deposit 생성을 측정하기위하여 Al-panel의 온도를 엔진 내부의 온도와 유사한 300-315°C로 유지하면서 윤활유를 일정시간 간격으로 분사시킨후 Al-panel에 부착된 deposit양을 측정하는 Panel-Coker test를 실시하였다. 그 결과 다음 그림-6에서 보는바와 같이 분산제의 첨가량이 증가함에 따라 생성되는 deposit의 양이 감소함을 알수 있으며 또한 다음 그림-7에서 보는바와 같이 광유계윤활유보다 합성윤활유의 열안정성이 우수한것으로 나타났다.

### 3.4. 내 마 모 성

윤활이란 기계적 mechanism에 의해 힘의 전달 또는 방향을 전환할때 상대적으로 움직이는 두면에서 필연적으로 발생하는 마찰을 감소시키는 작용을 뜻하며 이러한 목적으로 사용되는 윤활유의 기능은 크게 냉각기능, 마찰및 마모기능, 윤착 억제기능, 밀봉기능, 방청기능 등으로 분류 할수 있으며 이중 마찰 마모기능이 중요한 기능이다. 합성윤활유의 내마모성을 분석하기 위해 4-Ball Wear Tester를 사용하여 40Kg하중, 1200rpm에서 75, 120, 150°C로 달리 하면서 마모내경을 측정한 결과 다음 그림-8에서 보는바와 같이 표준조건인 75°C에서는 광유계와 합성윤활유의 내마모성이 유사한 결과를 보여 주는 반면 시험온도가 높아질수록 합성윤활유의 내마모성이 광유계

윤활유 보다 우수함을 알수있다.

#### 4. 결 론

윤활기유로 PAO와 diester oil을 사용하고 첨가제로 본 연구팀에서 합성한 DI package 및 점도지수 향상제등을 사용하여 SAE 5W-40, API SG급에 해당되는 합성윤활유를 혼련한후 점도 특성, 산화안정성, 열안정성, 내마모성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

-윤화유의 기본 물성인 점도에서 PAO와 diester의 점도지수가 135이상으로 우수하며 특히 저온유동성이 우수하여 다급점도 오일을 제조할수 있는 특징이 있다.

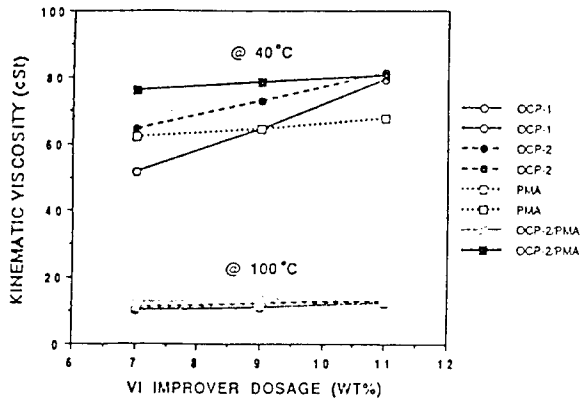
-점도지수 향상제의 점도특성은 PMA가 OCP보다 우수하나 전단 안정성은 OCP가 월등한것으로 나타났다. 따라서 용도 및 등급에 따라 적절히 조절하여 혼련하는것이 바람직하다.

-분산제의 첨가량이 증가할수록 열안정성 및 산화안정성은 향상되는 반면 저온 유동성 및 점도지수가 나빠지는 양면성을 보여주고 있다.

-합성윤활유가 광유계에 비해 산화안정성 및 내마모성이 우수하여 윤활유의 교환 주기 연장 및 연비향상에 중요한 역할을 할것으로 예상된다.

#### 참 고 문 헌:

1. a) Horne, W. A., Ind. Eng. Chem., 1977, 20,1152  
b) Richman, W. H.; Keller, J. A., SAE Paper 750376 (1975)  
c) Krulish, J. A. C.; Lowther, H. W.; Miller, J. J., SAE Paper 770634 (1977)
2. a) ToKashiki, M., Petrotech, 1985, 18, 46  
b) Miller, B. J., SAE Paper 740120 (1974)
3. a) Sullivan, F. W.; Voorhees, V.; Neeley, A. W.; Shankland, R. V., Ind. Eng. Chem., 1931 23, 604  
b) Horne, W. A., Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 2428



OCP-1: OLEFIN COPOLYMER  
 OCP-2: OLEFIN PROPYLENE COPOLYMER  
 PMA: POLYMETHYL METHACRYLATE

그림.1. 점도지수 향상제들의 첨가량 변화에 따른 동점도 변화

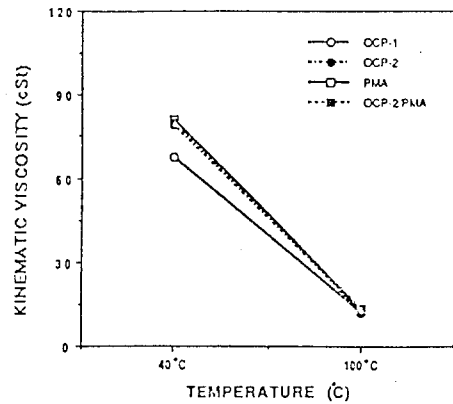


그림.2. 온도-동점도와의 상호관계(VI)

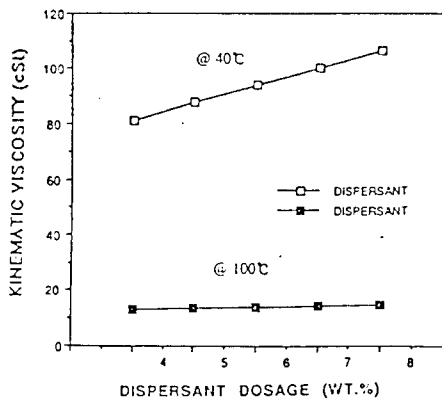
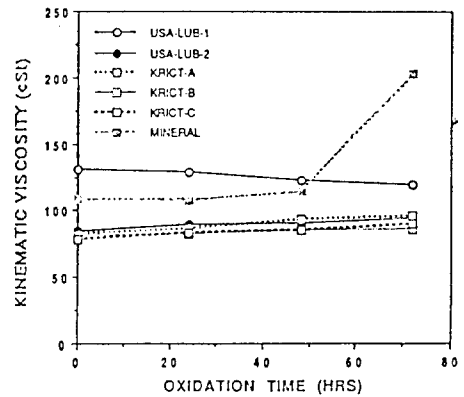


그림.3. 분산제(Dispersant)의 첨가량 변화에 따른 동점도 변화



Condition -Temp.: 172±3°C  
 Catalyst: Cu-Pb bearing  
 Air Flow: 0.1l/min  
 Time: 72hrs

그림.4. 합성윤관유의 산화안정도 시험결과 (40°C 동점도 변화)

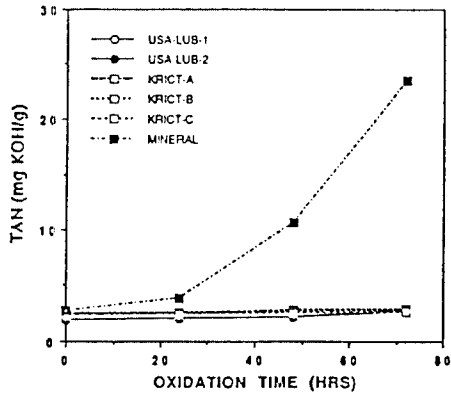


그림-5. 합성윤활유의 산화안정도 시험결과(TAN 변화)

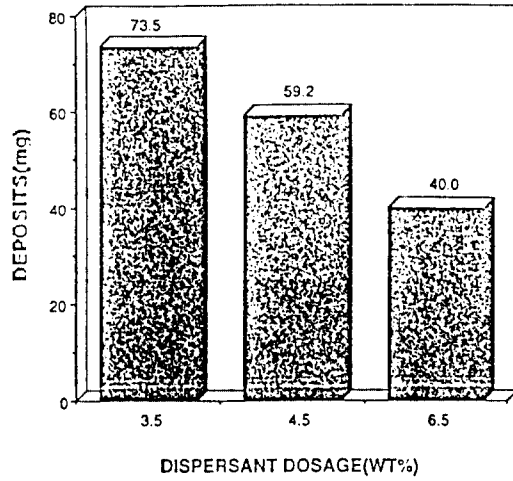
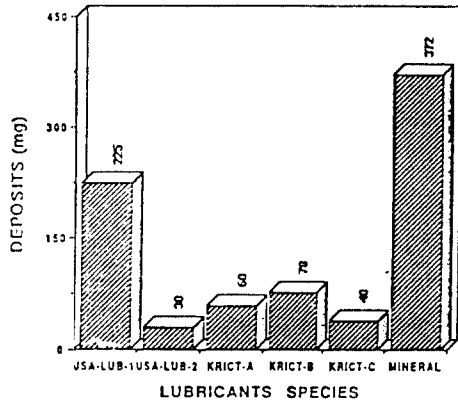
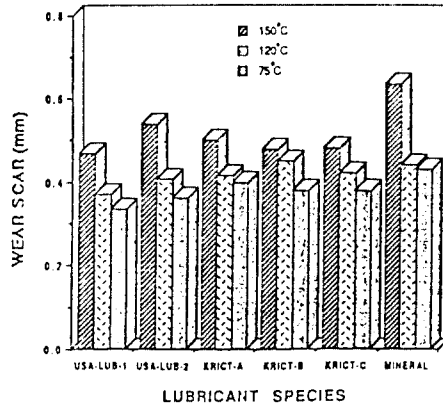


그림-6. 분산제의 첨가량변화에 따른 고온열안정성 시험결과 (panel coker test)



Condition -Temp.: 315 ± 2°C  
 Splash method: 15 sec run & 45 sec stop  
 Time: 24hrs

그림-7. 합성윤활유의 고온 열안정성 시험결과 (Panel coker test)



Condition -Speed: 1,200rpm  
 Load: 40kg  
 Time: 60min

그림-8. 합성윤활유의 내마모 시험결과