

Di-Urea 그리이스의 알킬기 변화에 따른
Roll Stability에 관한 연구

조원오*, 김영운*, 정근우*, 이기현**

*한국화학연구소 응용화학부 기능재료센터

**장암상사(주) 개발부

A Study on Roll Stability of Di-Urea Greases

Wonoh Cho*, Young-Wun Kim*, Keunwo Chung*, Ki-Hun Lee**

*Appl. Chem. & Eng. Div., KRICT

**Dept. of Development, Chang Am Co.

This paper describes the results of analysis, syntheses and Roll Stability of various Di-urea greases. Di-urea greases were synthesized by reaction of 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) and various amines, such as cyclohexylamine, octylamine, stearylamine and p-toluidine with base oil at 80-180 °C. The synthesized di-urea greases were analyzed by FT-IR spectroscopy. The Roll Stability of synthesized di-urea greases was evaluated.

Di-urea grease, Roll stability, Penetration, FT-IR

1. 서론

자동차의 저연비화, 소형화, 경량화 및 고신뢰성 등의 추구로 그리이스의 실제 사용 요구성능도 점차 고성능화 되고 있는 추세이다. 그리이스로서의 요구성능은 개개의 윤활부위에 따라 다르기는 하지만 일반적으로 기계적 안정성, 산화안정성 (장기내구성), 내열성, 내수성, 방청성, 윤활성 (극압성 및 내마모성), 내소음성 등이 요구되고 있다.¹⁾ 특히 엔진내부의 진동방지 성능과 내마찰성능등 자동차의 주행 정숙성에 많은 영향을 주는 등속 조인트 (Constant Velocity Joint, CVJ)는 전륜구동이나 4륜구동 자동차의 경우에 필수 불가결하게 장착되어 있으며 저소음 및 저진동성능이 크게 요구된다.^{2,3)} 현재까지는 주로 Li-type 그리이스가 사용되어 왔으나 차량의 고급화, 고성능화, maintenance-free화 경향에 따라 내마모성, 장기내구성, 내소음성 등에 많은 문제점이 제기되고 있다. 국내에서는 아직 Li-type 그리이스가 주로 사용되고 있으나 이미 선진 외국에서는 내마모성, 산화안정성 등이 우수한 urea계 그리이스로 바뀌고 있는 추세이다.⁴⁾ 자동차는 각종 윤활유가 사용된다. 그중에서 일회 충전으로 거의 영구적으로 사용되는 그리이스는 일반

엔진오일과 달리 수명 즉 장기유희성 및 내마모성이 가장 중요하다.

본 연구팀에서는 등속조인트용 그리이스로 사용가능한 di-urea 그리이스의 합성과 분광학적 분석 방법에 관하여 1998년 추계 한국 윤활학회 학술대회에서 발표한 바 있으며 그 후편으로 본 논문에서는 여러 종류의 아민과 diisocyanate를 사용하여 다양한 종류의 알킬기를 갖는 di-urea 그리이스를 합성한 후 이들의 기계적 안정성을 비교하기 위해 Roll Stability 시험을 실시하였으며 그 결과를 수록하였다.

2. 실험

2-1. 시약

Di-urea 그리이스 합성에 사용한 4,4'-Methylene(phenyl isocyanate)와 cyclohexylamine, octylamine, stearylamine, p-toluidine 등은 Aldrich Co.의 시약급을 정제없이 사용하였으며 윤활기유는 100 °C 동점도가 14.5-16.5 cSt의 광유계 기유를 사용하였다.

2-2. 기기

동점도 측정은 Koehler Instrument Co.의 model K-234 Viscosity bathe와 Cannon Fensky capillary 점도계를 사용하였으며 적점은 Petrotest Co.의 Model 17-0081, 혼화주도는 Petrotest Co.의 Model PNR 10을 사용하여 측정하였다. Roll stability 시험은 Yoon Eng. Co.의 Model MST 200을 사용하여 실온, 100, 150 °C에서 실시하였다. 구조 분석에 사용한 FT-IR은 Jasco Co.의 Model 610을 사용하였다.

2-3. Di-Urea 그리이스 합성

1L 반응기에 윤활기유와 4,4'-Methylene(phenyl isocyanate)를 가하고 80 °C 정도로 가열한 후 각각의 amine을 증주제 함량이 대략 10% 정도 되도록 주입하고 가열 교반하면서 1-5시간 반응하여 합성하였다. 반응완료 후 서서히 냉각시키고 3단 롤러로 밀링하여 연갈색의 di-urea 그리이스를 얻었다.

그리이스의 화학적 구조를 분석하기 위하여 각각의 그리이스로부터 Soxhlet 추출기를 사용하여 hexane으로 증주제를 분리한 후 FT-IR로 분석하였다.

2-4. Roll Stability 시험 (ASTM D 1831)

시험전에 그리이스의 혼화 주도를 ASTM D1403에 따라 측정한다. 시료 그리이스 50 g을 실린더 내부에 골고루 퍼지게 발라준다. 실린더 내부에 롤을 조심해서 집어 넣고 뚜껑을 닫는다. 설치가 끝난 실린더를 회전판 위에

올려놓고 온도를 상온, 100, 150 °C로 변화 시키면서 2시간 동안 회전 시킨다. 회전이 끝나면 실린더를 해체하고 롤과 실린더 내부에 묻어 있는 그리이스를 회수하여 혼화 주도를 측정한다.

$$\text{Penetration Change} = P_2 - P_1$$

where: P_2 = final penetration reading

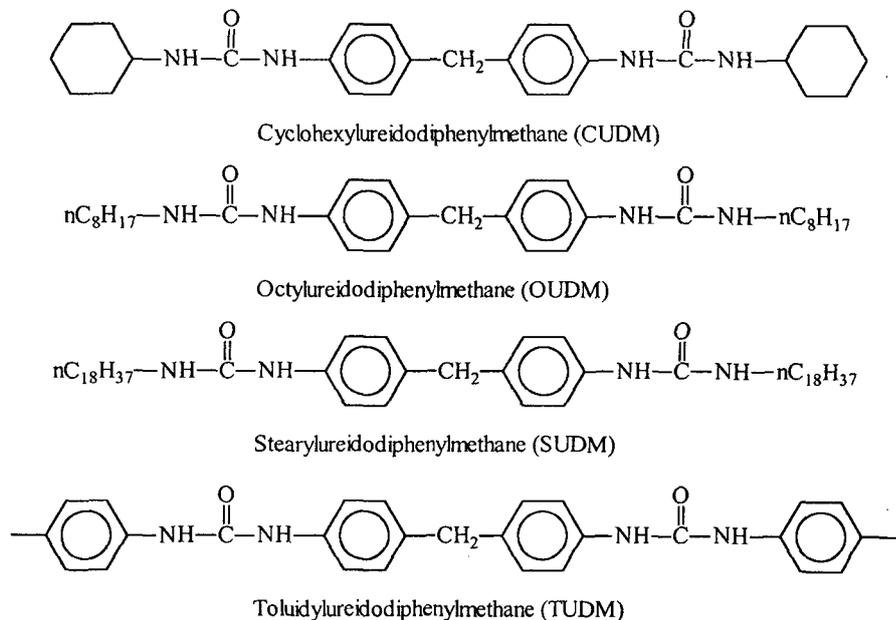
P_1 = initial penetration reading

3. 결과 및 고찰

3-1. Di-urea 그리이스 합성 결과

본 연구에서 합성한 Di-urea 그리이스는 다음과 같이 4종류의 그리이스를 기본 그리이스로 합성하였으며 합성한 그리이스의 화학적 구조를 표-1에, FT-IR을 다음 그림-1에 수록하였다.

표-1. 합성한 기본 그리이스의 종류 및 화학적 구조



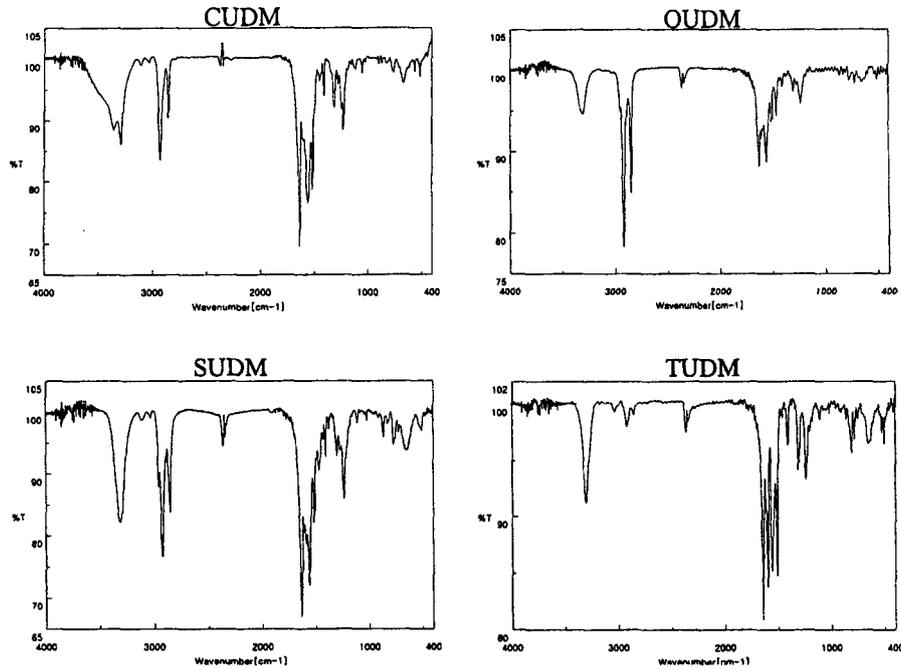


그림-1. 합성한 기본 그리이스의 FT-IR Spectra

합성한 그리이스의 FT-IR을 살펴보면 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 강한 N-H 피크가 나타나고, $1,630\text{-}1,640\text{ cm}^{-1}$ 에서 ureido 피크가 나타나는 것으로부터 urea 그리이스가 합성 되었음을 알 수 있다.

3-2. 합성한 그리이스의 Roll Stability 결과

Di-urea 그리이스는 알킬기의 종류에 따라 그리이스로써의 물성이 약간씩 다르게 나타난다. 즉, 알킬기가 stearyl이나 octyl과 같이 직쇄형 지방족인 경우 유동성이 적은 반면 적점은 낮아지고, 알킬기가 cyclohexyl과 같이 지환족인 경우 적점은 상대적으로 높은 반면 주도가 묽어지는 경향을 보인다. 또한 알킬기가 toluidyl과 같이 방향족인 경우 적점이 높은 반면 산화안정성이나 기계적 안정성이 다소 열악한 경향을 보이고 있다.

따라서 본 연구에서는 각각의 장단점을 보완하여 보다 물성이 우수한 urea 그리이스를 제조하기 위하여 알킬기가 혼합된 urea 그리이스를 제조하였다. 알킬기가 혼합된 urea 그리이스를 합성하기 위하여 cyclohexyl amine, octyl amine, stearyl amine, toluidine을 무게비를 변화 시키면서 2종류의 amine을 (2성분계), 또는 3종류의 amine을 (3성분계) 서로 혼합한 후 MDI (4,4'-methylene(phenyl isocyanate))와 반응시켜 알킬기가 혼합된 urea 그리

이스를 합성하였다.

합성한 2성분계 혼합 urea 그리이스로는 CUDM-SUDM, CUDM-OUDM, SUDM-TUDM이 혼합된 urea 그리이스를 함량비가 90% : 10%의 비율로부터 10% : 90%의 비율에 이르기 까지 변화 시키면서 합성하였다. 또한 3성분계 혼합 urea 그리이스로는 OUDM : SUDM : CUDM의 비율을 50:40:10, 50:30:20, 50:20:30, 50:10:40의 비율로, SUDM : OUDM : CUDM의 비율을 50:40:10, 50:30:20, 50:20:30, 50:10:40의 비율로, CUDM : OUDM : SUDM의 비율을 50:40:10, 50:30:20, 50:20:30, 50:10:40의 비율로 변화 시키면서 합성하였다.

합성한 2성분계 혼합 urea 그리이스의 roll stability 시험을 실온, 100, 150 °C에서 실시하였다. 그 결과 CUDM과 SUDM이 혼합된 경우, 다음 그림-2에서 보는 바와 같이 SUDM의 함량이 증가함에 따라 주도가 점차 되지는 현상을 보이다가 SUDM의 함량이 40%이상으로 증가하면서 도리어 주도가 묶어지는 현상을 나타내었다. 또한 온도를 실온에서 100, 150 °C로 올려서 실험한 경우에도 비슷한 경향을 나타내는 것을 알수 있었다. 따라서 CUDM과 SUDM의 혼합인 경우 그 함량 비율이 60:40인 경우 주도가 가장 되게 나타나고 온도 변화에 따른 주도변화도 가장 적음을 알 수 있었다.

또한 CUDM과 OUDM이 혼합된 경우, 다음 그림-3에서 보는 바와 같이 OUDM의 함량이 증가함에 따라 주도가 점차 되지는 현상이 보이다가 OUDM의 함량이 30% 이상이 되면서 다시 주도가 묶어짐을 알수 있다. 이는 SUDM이나 OUDM이 모두 직쇄형 지방족이므로 함량이 증가함에 따라 묶어지는 것으로 해석할 수 있다.

SUDM과 TUDM이 혼합된 경우, 위의 두 경우와 달리 전체적으로 주도가 묶으며 TUDM의 함량이 20%에서 주도가 가장 되게 나타났다. 또한 앞의 경우와 달리 roll stability 시험 온도를 상온에서 100 °C로 올린 경우에도 주도 변화가 거의 변화가 없었다.

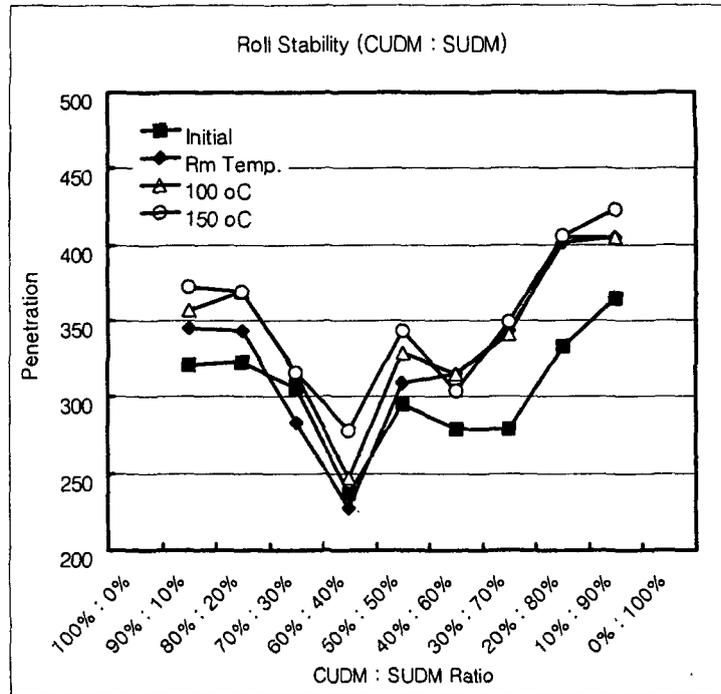


그림-2. CUDM:SUDM 혼합 urea 그리이스의 Roll Stability 결과

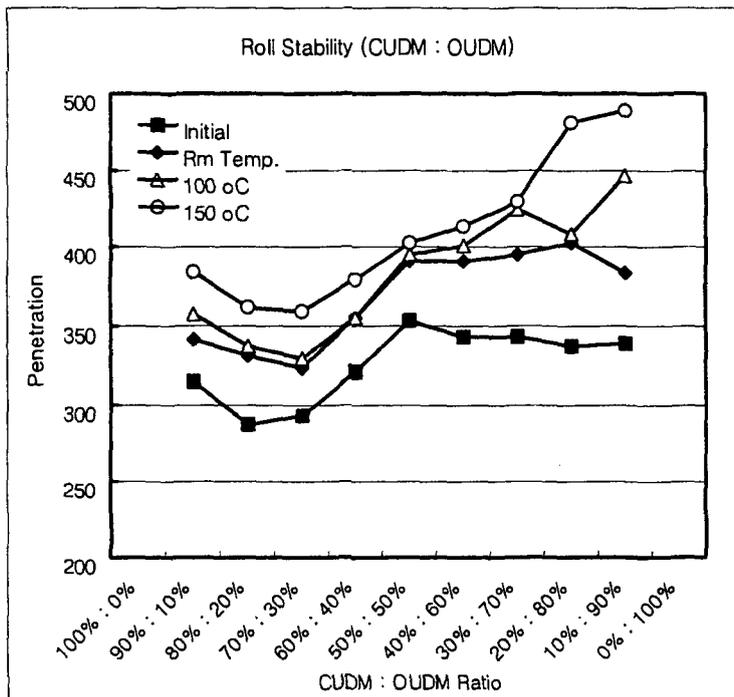


그림-3. CUDM:OUDM 혼합 urea 그리이스의 Roll Stability 결과

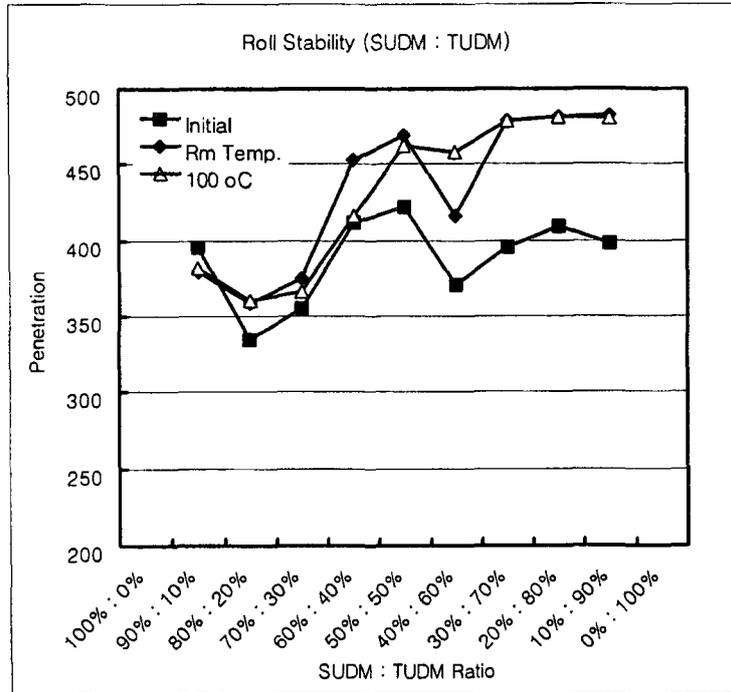


그림-4. SUDM:TUDM 혼합 urea 그리이스의 Roll Stability 결과

Cyclohexyl amine, octyl amine, stearyl amine을 각각 일정한 비율로 혼합하여 3성분계 혼합 urea 그리이스를 합성한 후 이들의 roll stability를 앞의 2성분계와 동일한 조건으로 시험하였다. 첫 번째로 OUDM을 50%로 고정하고 SUDM과 CUDM의 비율을 40:10, 30:20, 20:30, 10:40로 변화 시킨 결과 다음 그림-5에서 보는 바와 같이 CUDM의 함량이 증가함에 따라 차이가 크지는 않지만 조금씩 주도가 되지게 되고 CUDM의 함량이 40%로 증가하면서 주도가 약간 뒤틀어지는 경향을 보이고 있다.

두 번째로 SUDM을 50%로 고정시키고 OUDM과 CUDM의 비율을 40:10, 30:20, 20:30, 10:40로 변화시킨 결과 다음 그림-6에서 보는 바와 같이 CUDM의 함량이 10에서 40%로 증가함에 따라 주도가 조금씩 되지는 경향을 나타내었다. 그리고 roll stability 시험후에도 같은 경향을 보이고 있으며 주도변화의 폭은 CUDM의 함량이 증가함에 따라 적게 나타났다. 반면에 roll stability 시험온도가 100 °C인 경우 CUDM의 함량이 40%인 경우 갑자기 주도가 뒤틀어지는 현상이 발생했다. 이는 고온에서 지환족이 지방족에 비해 열안정성이 낮기 때문으로 해석할 수 있다.

마지막으로 CUDM을 50%로 고정시키고 OUDM과 CUDM의 비율을 40:10, 30:20, 20:30, 10:40로 변화시킨 결과 다음 그림-7에서 보는 바와 같이

OUDM이 30%인 경우 주도가 가장 되지게 나타나다가 SUDM이 증가함에 따라 반대로 주도가 뒤편에 놓이는 현상을 보이고 있다. 그리고 roll stability 시험온도의 변화에 영향을 적게 받으며 SUDM이 40%인 경우 유사한 주도를 보이고 있다. 또한 앞의 3성분계 혼합 urea 그리이스의 경우와 달리 주도 변화 폭이 가장 적으며 roll stability 시험에 가장 안정한 것으로 나타났다.

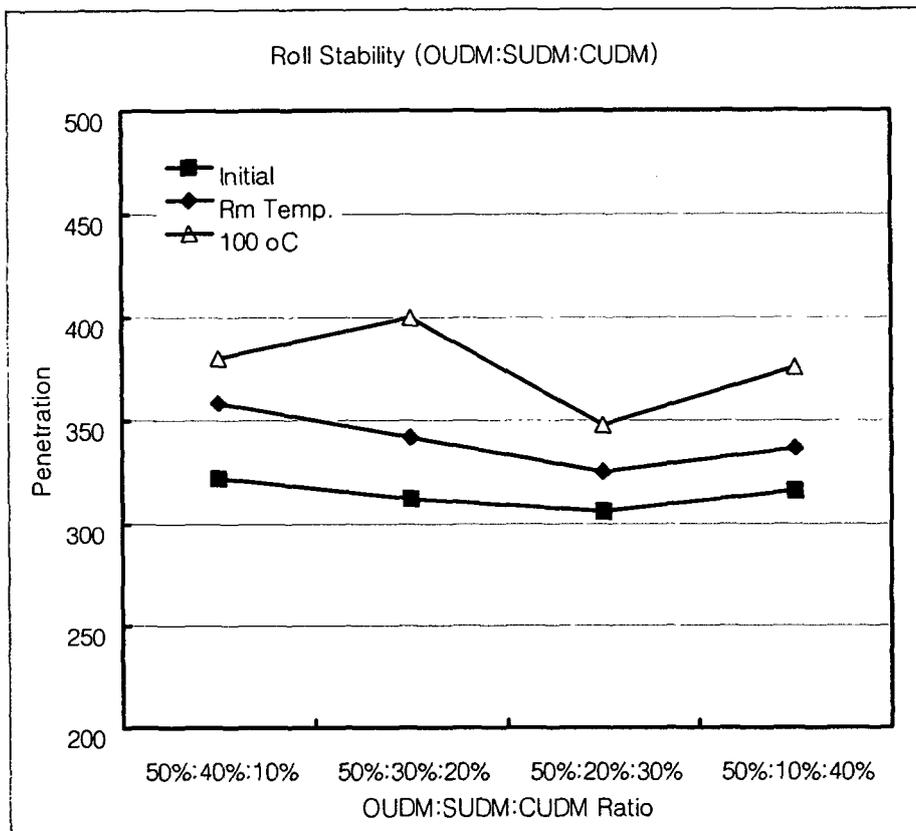


그림-5. OUDM:SUDM:CUDM 혼합 urea 그리이스의 Roll Stability 결과

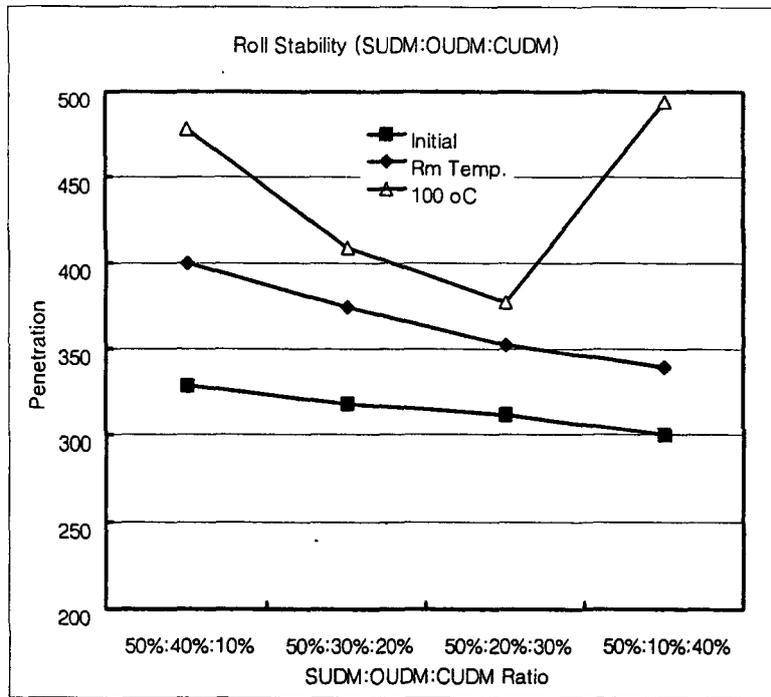


그림-6. SUDM:OUDM:CUDM 혼합 urea 그리이스의 Roll Stability 결과

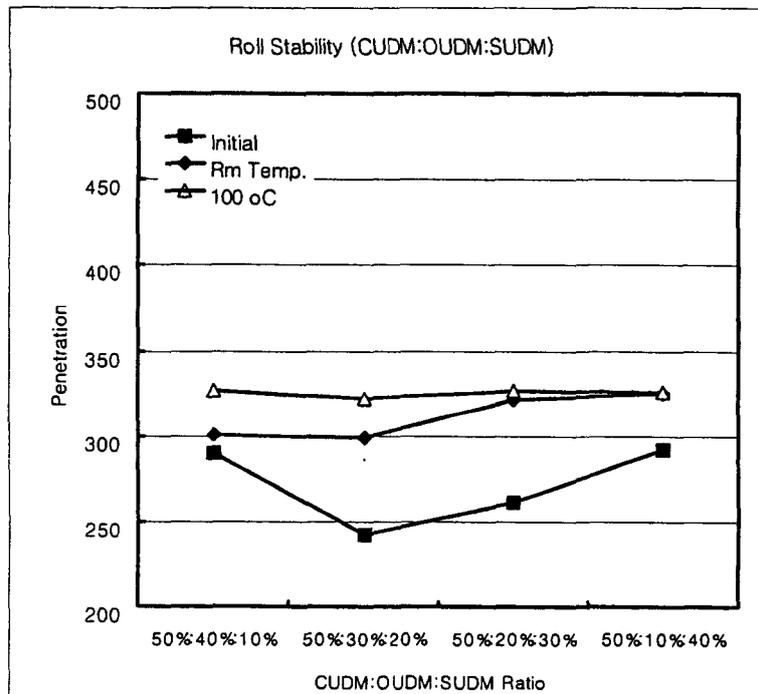


그림-7. CUDM:OUDM:SUDM 혼합 urea 그리이스의 Roll Stability 결과

4. 결론

지방족, 지환족, 방향족 아민을 서로 혼합하여 알킬기가 혼합된 2성분계 및 3성분계 urea 그리이스를 합성하였으며 또한 그들의 roll stability를 서로 비교하였다.

그 결과 2성분계 혼합 urea 그리이스의 경우 지방족, 즉 octyl 및 stearyl의 함량이 30-40%까지는 주도가 되게 되다가 함량이 그 이상으로 증가하면 반대로 주도가 묻어지는 경향을 나타내었다. 또한 roll stability 시험 결과에서도 유사한 경향을 나타내었으며 시험온도가 높아질수록 주도 변화 폭이 커짐을 알 수 있었다. 그리고 지방족과 방향족이 혼합된 경우 (SUDM-TUDM) 전반적으로 주도가 묻었으며 roll stability 시험후 주도 변화가 매우 커짐을 알 수 있었다.

또한 3성분계 혼합 urea 그리이스의 경우 2성분계와 비교해서 전체적으로 주도변화 폭이 비교적 적었으며 roll stability도 우수한 것으로 나타났다. 지환족을 50%로 고정하고 octyl과 stearyl을 혼합한 경우 주도 변화 폭이 가장 적게 나타났으며 roll stability 시험 후 주도변화가 가장 적었다. 즉 기계적 안정성이 가장 우수하다고 사료된다. 그리고 지방족으로 SUDM을 50%로 고정하고 OUDM과 CUDM을 변화 시킨 경우 주도 변화 폭이 가장 컸으며 roll stability 시험 후 주도도 매우 묻어졌으며 시험온도가 높아질수록 더욱 묻어져 그리이스로써 분류하기 어려울 정도로 묻어짐을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) Fuchs, H., *NLGI Spokesman*, 1989, 52, 481
- 2) 長谷川 亮, *Tribologist*, 1988, 33, 834
- 3) 森内 勉, *Tribologist*, 1996, 41, 44
- 4) 岡村征二, *Tribologist*, 1994, 39, 915