

Sb-DTC의 합성 및 물성 평가에 관한 연구

조원오, 이기현, 전인식, 백진욱*, 정근우*, 김영운*
장암엘에스(주) 기술연구소
한국화학연구소*

A Study on Synthesis and Evaluation of Sb-DTC

Wonoh Cho, Ki-Hun Lee, In-Sik Jeon,
Jin-Wook Baik*, Keunwoo Chung*, Young Woon Kim*
Chang Am L & S Co., LTD
Korea Research Inst. of Chem. Tech.*

Abstract - This report describes the results of analysis, synthesis and evaluation of antimony dithiocarbamates (Sb-DTC). Sb-DTC were synthesized by reacting antimony oxide with dithiocarbamates which were prepared by reaction of dialkylamines and carbon disulfide. The chemical structures and properties of synthesized Sb-DTCs in lab. were discussed. The frictional properties of Sb-DTC were tested with Four-Ball Wear Scar Tester and Four-Ball Extreme Tester by ASTM method.

Key words - Antimony, dithiocarbamate, friction modifier, extreme pressure, grease, lubricants, additives

1. 서 론

두 개의 서로 맞물려 있는 금속 사이에 윤활유가 존재하는 경우, 유체윤활과 경계윤활의 두 종류의 윤활상태가 있는 것으로 분류되고 있다. 우선 유체윤활이란 두 개의 마찰면이 유체막, 즉 윤활유에 의해 떨어져 있어 두 마찰면이 직접적으로 부딪치지 않으므로 마모가 발생하지 않고 단지 마찰은 윤활유의 점도에 의해 좌우되는 경우를 뜻한다. 반면에 경계윤활이란 두 마찰면의 미끄럼 속도가 느리거나 고하중이 작용하게 되어 두 마찰면

이 윤활유에 의해 떨어져 있지 않고 직접적인 접촉이 발생되어 두 마찰면에 마찰 및 마모가 발생되며 이때 온도가 상승하여 윤착현상이 발생하는 경우를 뜻한다. 실제의 윤활상태는 대부분의 경우 경계윤활 상태에서 윤활이 이루어지므로 이러한 조건에서 사용되는 윤활유에는 마찰, 마모를 저하시키는 극압첨가제 (Extreme pressure agents), 마찰완화제 (Friction Modifiers) 또는 내하중첨가제 (Load Carrying agents)를 혼련하여 두

마찰면에서 발생하는 마찰 및 마모를 감소시키게 된다¹⁾. 그러나 극압첨가제, 내하중첨가제 및 마찰완화제와 같은 분류는 엄밀하게 구분하기 어려우나 대개 고온, 고하중에서 녹아붙음이나 용착현상등을 방지하는 역할을 하는 첨가제를 극압첨가제, 낮은 하중에서 마찰계수를 감소시키는 역할을 하는 첨가제를 마찰완화제, 마찰면에 작용하는 하중을 감소시켜 마모를 감소시키는 첨가제를 내하중첨가제라고 구분하여 정의 할 수 있다.

최근에 석유자원의 소비절약을 목적으로 정밀기계 또는 내연기관용 엔진 등에 사용하는 윤활유의 점도를 낮추어 마찰계수를 줄임으로써 기계의 에너지 효율을 높이고자 하는 움직임이 있다. 그러나 윤활유의 점도를 낮추는 경우에는 윤활영역에서 유막의 파괴가 일어나기 쉬우며 또한 하중이 큰 경우에는 윤활면에서 마모가 심각하게 발생하는 현상이 나타난다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 극압첨가제를 개발, 사용하려는 연구가 크게 부각되고 있다^{2,3)}.

극압첨가제를 살펴보면 molybdenum disulfide (MoS_2)가 가장 초기부터 사용되었던 우수한 고체윤활제로 알려져 있다. 그러나 이 첨가제는 고체로써 일반적인 윤활기유에 용해되지 않는 단점을 갖고 있다. 따라서 이 첨가제를 마찰표면에 미리 coating 시켜서 사용하거나 또는 윤활기유나 그리이스 등에 colloidal 상태로 분산시켜 사용하여야 한다^{4,5)}. 이때 문제점은 MoS_2 를 윤활기유 등에 분산시키는 것과 마찰표면에 흡착시키는 것은 서로 상반되는 계면현상으로 이러한 불안정한 colloidal 상태를 적절하게 조절하기는 열역학적으로 매우 어려운 문제가 있다⁶⁾. 이러한 단점을 보완하여 보다 효과 좋은 극압첨가제를 개발하기 위하여 윤활기유에 녹는 유용성 극압첨가제가 개발되고 있으며 이러한 유용성 극압첨가제로써 가장 물성이 우

수한 종류로 금속착화합물계 극압첨가제가 널리 사용되고 있다. 금속착화합물계 극압첨가제중에서 zinc dialkyldithiophosphate (Zn-DTP)는 극압성보다는 마찰계수를 감소시키는 성질이 우수하므로 극압첨가제로 사용되기 보다는 마찰방지제로 사용되고 있으며 molybdenum dialkyldithiophosphate (Mo-DTP)와 molybdenum dialkyldithiocarbamate (Mo-DTC)는 극압성이 우수한 극압첨가제로 사용되고 있으나 단점으로는 산화안정성이 다소 열악하여 그 사용 용도가 제한되고 있다. 또한 antimony dialkyldithiocarbamate (Sb-DTC)는 극압성도 우수하고 산화안정성도 우수한 극압첨가제이나 마찰완화 능력은 Zn-DTP보다 다소 우수하지 못한 단점이 있다. 따라서 이러한 여러 종류의 극압첨가제를 사용 용도와 사용 조건에 따라 적절히 선택하여 사용하면 우수한 물성을 나타내는 윤활유를 혼련할 수 있다. 본 연구에서는 Sb-DTC를 윤활기유 존재하에서 합성을 한 후 물성시험을 실시하는 1단계 합성법을 시도하였으며 물성시험으로는 극압성, 내마모성, 및 산화안정성을 실시하여 외제 시료와 비교하였다.

2. 실 험

2-1. 시 약

Sb-DTC를 합성하는데 사용한 Antimony oxide (Sb_2O_3)는 동양화학주식회사의 시약용을, Di-pentylamine과 Di-octylamine은 Aldrich 회사의 시약용을, carbon disulfide (CS_2)는 Aldrich 회사의 시약용을 각각 정제없이 사용하였다.

사용한 윤활기유는 40 °C 동점도가 29.27 cSt, 100 °C 동점도가 5.412 cSt, 점도지수가 121인 파라핀계 기유와 40 °C 동점도가 22.67 cSt, 100 °C 동점도가 3.840 cSt, 점도지수가 17인 나프텐계 기유를 각각 정제없이

사용하였다.

그 외에 사용한 시약과 용매는 일반적으로 시약용을 각각 정제없이 그대로 사용하여 실험하였다.

2-2. 기 기

합성한 Sb-DTC의 분석에는 Hewlett-Packard 5890 Gas Chromatograph, Jasco Model 601 FT-IR Spectrophotometer, JEOL JMS-DX 303 Mass Spectrometer, Perkin-Elmer 240C Elemental Analyzer, Perkin-Elmer Model 603 Atomic Absorption Spectrometer를 사용하였다.

합성한 Sb-DTC의 물성에는 Koehler Instrument 회사의 Model K-234 Viscosity Bath와 Cannon Fensky Capillary 점도계로 동점도를 측정하였으며, 내마모성과 극압성은 Cameron-Plint 회사의 Four-Ball Wear Scar Tester를 사용하였으며 산화안정성은 DuPont 회사의 Universal V1.8M DSC Instrument를 사용하였다.

2-3. Sb-DTC의 합성

본 실험에 사용한 Sb-DTC의 합성은 일본 오사카 대학교의 R. Nomura 교수의 연구팀이 1987년 Polyhedron 잡지에 발표한 논문⁷⁾에 수록된 합성방법을 일부 수정하여 합성하였다⁷⁾.

2-4. Sb-DTC의 물성시험

합성한 Sb-DTC의 마찰 마모 특성을 살펴보기 위하여 마찰시험은 영국 Cameron Plint사의 4-Ball Wear Tester를 사용하였으며 시험구는 SKF사의 제품으로 1/2 inch 직경을 가진 AISI 52100 계열의 표준시험용 베어링을 사용하였다. 시험기와 베어링의 세척은 hexane으로 시험 전후에 실시하였으며 전 시험오일의 잔존물이나 외부오염을 제

거하였다. 내마모시험은 ASTM D2266의 방법을 기준으로 시험하였으며 내하중성 시험은 합성한 Sb-DTC가 극압 조건하에서 견디는 극압성을 측정하는 시험으로써 ASTM D2596의 방법을 기준으로 시험하였다. 합성한 Sb-DTC의 산화안정성을 시험하기 위해 Differential Scanning Calorimeter (DSC)를 사용하여 측정하였다. 시험방법은 합성한 Sb-DTC를 윤활기유에 1.0 - 3.0 wt% 첨가하여 시료를 준비한 후 이 시료를 2-5 mg DSC에 가하고 산소 분위기에서 50-350 °C 까지 분당 10 °C 승온하면서 시료의 열적 변화를 측정하였다. 이때 처음으로 발생하는 열적 변화가 발생하는 온도를 산화가 발생하는 온도로 정하였으며 시험조건은 다음과 같다.

시료무게 : 2-5 mg

시험온도 : 50 - 350 °C

승온조건 : 10 °C/min

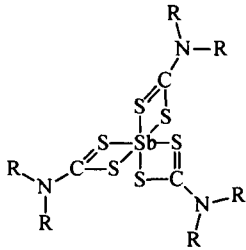
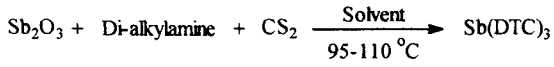
산소속도 : 산소 주입 50 ml/min

산화온도 : 최초 열적변화 발생온도

3. 결과 및 고찰

3-1. Sb-DTC 합성 결과

Sb-DTC는 다음 식에서 보는 바와 같이 Antimony oxide (Sb_2O_3)를 유기용매 또는 윤활기유 존재하에서 di-alkylamine과 Carbon disulfide (CS_2)를 95-110 °C에서 2-4시간 반응시키면 최종 제품인 오렌지색의 Sb-DTC가 합성된다.



Chemical Structure of Sb-DTC

위의 반응식에 따라 alkyl기가 pentyl group인 di-pentylamine을 사용하여 Sb-DTC를 합성하였으며 합성한 Sb-DTC의 원소분석을 실시하였다. 원소분석 결과를 이론치와 비교하여 다음 표-1에 수록하였다. 다음 표-1에서 보면 이론치의 경우 탄소가 48.40%, 수소가 8.12%, 질소가 5.13%, 유황이 23.49%, 안티몬이 14.87%이며 합성한 Sb-DTC의 경우 탄소가 50.19%, 수소가 8.82%, 질소가 6.77%, 유황이 22.53%, 안티몬이 14.0%로 유사한 수치를 나타내고 있다. 따라서 Sb-DTC가 원하는 화학적 구조로 합성되었음을 알 수 있다.

표-1. 합성한 Sb-DTC의 원소분석 결과

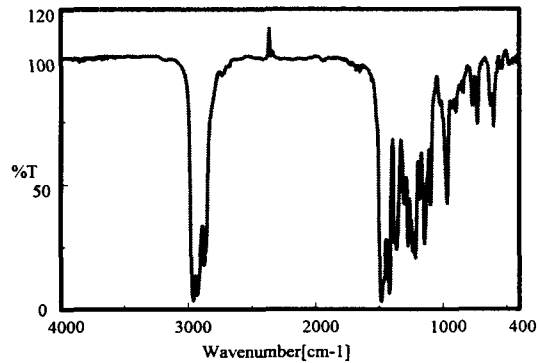
원소명 (%)	합성 Sb-DTC	이론치
Carbon	48.40	50.19
Hydrogen	8.12	8.82
Nitrogen	5.13	6.77
Sulfur	23.49	22.53
Antimony	14.87	14.0

또한 합성한 Sb-DTC를 FT-IR로 분석

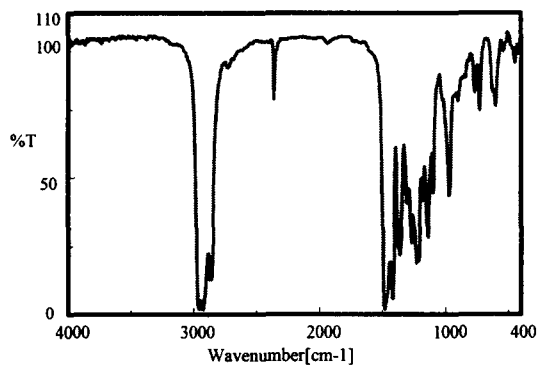
한 결과를 다음 그림-1에 수록하였다.

일본 오사카 대학의 Ryoki Nomura 교수 연구팀의 FT-IR 연구결과에 의하면 alkyl group이 n-butyl인 경우 C-N의 conjugated 이중결합의 피크가 1483 cm^{-1} 에서, C-S의 conjugated 이중결합의 피크가 980 cm^{-1} 에서 나타난다고 발표하였는데 합성한 Sb-DTC의 FT-IR 결과를 살펴보면 $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H의 stretching 피크가, $1460-1520\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-N의 conjugated 이중결합의 피크가, $960-1030\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-S의 conjugated 이중결합의 피크가 보이고 있다.

따라서 Nomura 교수의 연구결과와 합성한 Sb-DTC의 FT-IR 결과가 일치하는 것으로부터 Sb-DTC가 원하는 화학적 구조로 합성되었음을 확인할 수 있었다.



a) 합성 Pentyl Sb-DTC



b) 외제 Sb-DTC

그림-1. Sb-DTC의 FT-IR Spectra

합성한 Sb-DTC를 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였다. 먼저 일본 오사카 대학의 Ryoki Nomura 교수 연구팀은 1987년에 Sb-DTC의 $^1\text{H-NMR}$ 연구 결과를 발표한 바 있는데⁷⁾ 그 논문에 의하면 alkyl group이 n-butyl인 경우 amine group의 α 위치의 탄소에 붙어 있는 수소의 chemical shift가 $\delta 3.76$ 에서 나타난다고 보고하고 있다. 합성한 Sb-DTC를 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석한 결과 다음 그림-2에서 보는 바와 같이 chemical shift가 $\delta 3.7$ 에서 multiplet으로 나타나는 peak는 amine group의 α 위치의 탄소에 붙어있는 수소의 chemical shift이며 Nomura 교수의 연구 결과와 잘 일치하였으며 나머지 $\delta 0.9-2.1$ 에서 나타나는 peak는 amine group의 나머지 탄소에 붙어있는 수소의 chemical shift 임을 알 수 있다.

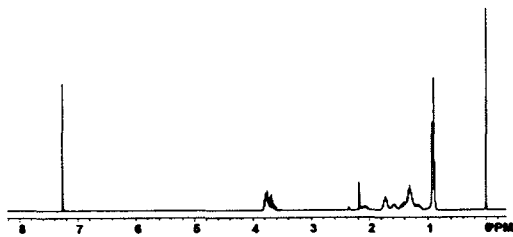


그림-2. 합성 Pentyl Sb-DTC의 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum

3-2. Sb-DTC 물성 결과

합성한 Alkyl mixture Sb-DTC와 외제 시료를 서로 비교하여 그리이스나 윤활유 등의 첨가제로써 요구되는 윤활 물성을 측정하였다. 측정된 물성의 항목으로는 앞의 실험 부분에서 언급한 바와 같이 극압성 (ASTM D2596), 내마모성 (ASTM D2266), 산화안정성 시험을 실시하였으며 그 결과를 다음에 수록하였다.

3-2-1. 극압성 시험 결과

합성한 Sb-DTC를 파라핀계 및 나프텐계 윤활기유에 40 wt%로 용해시켜 Sb-DTC 용액을 제조한다. 이와 같이 제조한 Sb-DTC 용액을 극압첨가제로 사용할 수 있는 윤활기유, Di-urea 그리이스 및 Li-complex 그리이스에 첨가량으로 (Dosage amount) 1.0, 2.0 3.0 wt% 씩 첨가하여 최종 극압성 시험 시료를 제조하였으며 이 시료를 극압성시험 뿐만 아니라 내마모시험과 산화안정성 시험에도 사용하였다.

합성한 Alkyl mixture Sb-DTC와 외제 시료를 파라핀계 윤활기유와 (동점도: $40\text{ }^\circ\text{C}$ 29.27 cSt, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 5.412 cSt) 나프텐계 윤활기유에 (동점도: $40\text{ }^\circ\text{C}$ 22.67 cSt, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 3.840 cSt) 무게비로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 wt%로 첨가하여 시료를 만든 후 앞의 실험에서 언급한 실험방법에 따라 극압성 시험을 실시하였다. 그 결과 다음 표-2에서 보는 바와 같이 Sb-DTC가 첨가되지 않은 윤활기유 자체의 용착하중은 40 Kg 인데 반하여 합성한 Sb-DTC의 경우 첨가량이 1.0 wt% 이상 첨가되면 용착하중이 130 Kg으로 극압성이 월등히 향상되었으며 외제시료의 경우에도 용착하중이 130 Kg으로 합성한 Sb-DTC와 같은 극압성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 파라핀계 윤활기유와 나프텐계 윤활기유의 차이에 따른 용착하중의 차이는 거의 없었으며 단지 나프텐계 윤활기유를 사용하여 첨가량이 0.5 wt%인 경우 용착하중이 87 Kg으로 다소 극압성이 낮게 나타났다.

표-2. 윤활기유에서 Sb-DTC의 극압성 비교
(단위: Kg)

첨가량 (wt%)	합성 Sb-DTC (파라핀계 기유)	합성 Sb-DTC (나프텐계 기유)	외제시료
0.0	40	40	40
0.5	100	87	130
1.0	130	130	133
1.5	133	137	130
2.0	133	130	127
3.0	130	133	130

합성한 Sb-DTC의 극압성을 조사하기 위해 실제 Sb-DTC가 주로 많이 사용되는 그리이스에 첨가하여 극압성을 측정하였다. 극압성 시험에 사용한 그리이스로는 적점은 264 °C, 주도는 293인 Di-urea 그리이스를 사용하였다.

합성한 Sb-DTC와 외제시료를 위에서 언급한 Di-urea 그리이스에 무게비로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%로 첨가하여 시료를 만든 후 앞의 실험에서 언급한 실험방법에 따라 극압성 시험을 실시하였다. 그 결과 다음 표-3에서 보는 바와 같이 Sb-DTC가 첨가되지 않은 Di-urea 그리이스 자체의 용착하중은 100 Kg 인데 반하여 합성한 Sb-DTC가 0.5 wt% 첨가된 경우 용착하중이 110 Kg, 1.0 wt% 첨가된 경우 110 Kg, 1.5 wt% 첨가된 경우 140 Kg, 2.0 wt% 첨가된 경우 160 Kg으로 극압성이 향상되었으며 외제 시료가 0.5 wt% 첨가된 경우 110 Kg, 1.0 wt% 첨가된 경우 120 Kg, 1.5 wt% 첨가된 경우 130 Kg, 2.0 wt% 첨가된 경우 150 Kg으로 나타났다. 따라서 합성한 Sb-DTC가 1.5 wt% 이상 첨가되면 극압성이 140 Kg

이상으로 매우 우수한 극압성을 나타낼 수 있었다.

표-3. Di-urea 그리이스에서 Sb-DTC의 극압성 비교
(단위: Kg)

첨가량 (wt%)	합성 Sb-DTC	외제시료
0.0	100	100
0.5	110	110
1.0	110	120
1.5	140	130
2.0	160	150

Di-urea 그리이스에 이외에 많이 사용되는 고부가가치 그리이스의 일종인 Li type 그리이스에서 Sb-DTC의 극압성을 조사하기 위해서 적점이 205 °C, 주도는 315인 Li type 그리이스를 사용하여 시험하였다.

합성한 Sb-DTC와 외제시료를 위에서 언급한 Li type 그리이스에 무게비로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%로 첨가하여 시료를 만든 후 극압성 시험을 실시하였다. 그 결과 다음 표-4에서 보는 바와 같이 Sb-DTC가 첨가되지 않은 Li type 그리이스 자체의 용착하중은 80 Kg 인데 반하여 합성한 Sb-DTC가 0.5 wt% 첨가된 경우 용착하중이 90 Kg, 1.0 wt% 첨가된 경우 100 Kg, 1.5 wt% 첨가된 경우 110 Kg, 2.0 wt% 첨가된 경우 120 Kg으로 극압성이 향상되었으며 외제 시료가 0.5 wt% 첨가된 경우 110 Kg, 1.0 wt% 첨가된 경우 120 Kg, 1.5 wt% 첨가된 경우 110 Kg, 2.0 wt% 첨가된 경우 120 Kg으로 나타났다. 이러한 실험 결과로부터 Sb-DTC가 Li type 그리이스에서 보다

Di-urea 그리이스에서 용착하중이 더 크게, 즉 극압성의 효과가 더 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

표-4. Li type 그리이스에서 Sb-DTC의 극압성 비교

(단위: Kg)

첨가량 (wt%)	합성 Sb-DTC	외제시료
0.0	80	80
0.5	90	110
1.0	100	120
1.5	110	110
2.0	120	120

3-2-2. 내마모성 시험 결과

내마모성 시험은 합성한 Sb-DTC가 마찰 조건하에서 견디는 내마모성을 측정하는 시험으로써 Four-Ball Wear Tester를 사용하여 ASTM D2266의 방법에 따라 시험하였다.

합성한 Sb-DTC를 파라핀계 및 나프텐계 윤활기유에 40 wt%로 용해시켜 Sb-DTC 용액을 제조한다. 이와 같이 제조한 Sb-DTC 용액을 내마모첨가제로 사용할 수 있는 윤활기유, Di-urea 그리이스 및 Li-complex 그리이스에 첨가량으로 (Dosage amount) 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 wt% 씩 첨가하여 최종 극압성 시험 시료를 제조하였으며 이 시료를 내마모시험에 사용하였다.

합성한 Sb-DTC와 외제시료를 파라핀계 윤활기유와 (동점도: 40 °C 29.27 cSt, 100 °C 5.412 cSt) 나프텐계 윤활기유에 (동점도: 40 °C 22.67 cSt, 100 °C 3.840 cSt) 무계비

로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 wt%로 첨가하여 시료를 만든 후 내마모성 시험을 실시하였다. 그 결과 다음 표-5에서 보는 바와 같이 Sb-DTC가 첨가되지 않은 윤활기유 자체의 마모직경은 0.6646 mm 이었으며 합성한 Sb-DTC가 파라핀계 윤활기유에 0.5 wt% 첨가된 경우 0.5098 mm, 1.0 wt% 첨가된 경우 0.5299 mm, 1.5 wt% 첨가된 경우 0.5709 mm, 2.0 wt% 첨가된 경우 0.5605 mm로 약간의 내마모성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 합성한 Sb-DTC가 나프텐계 윤활기유에 0.5 wt% 첨가된 경우 0.6746 mm, 1.0 wt% 첨가된 경우 0.7613 mm, 1.5 wt% 첨가된 경우 0.5766 mm, 2.0 wt% 첨가된 경우 0.5642 mm로 파라핀계 윤활기유에 비해 다소 내마모성이 좋지 않았다. 그리고 외제시료가 0.5 wt% 첨가된 경우 0.5854 mm, 1.0 wt% 첨가된 경우 0.6143 mm, 1.5 wt% 첨가된 경우 0.6655 mm, 2.0 wt% 첨가된 경우 0.6595 mm로 마모가 다소 많이 발생하였다. 따라서 합성한 Sb-DTC가 파라핀계 윤활기유에 첨가된 경우가 가장 우수한 내마모성을 나타냄을 알 수 있었다.

표-5. Sb-DTC의 내마모성 비교

(단위: mm)

첨가량 (wt%)	합성 Sb-DTC (파라핀계 기유)	합성 Sb-DTC (나프텐계 기유)	외제시료
0.0	0.6646	0.6646	0.6646
0.5	0.5098	0.6746	0.5854
1.0	0.5299	0.7613	0.6143
1.5	0.5709	0.5766	0.6655
2.0	0.5605	0.5642	0.6595

합성한 Sb-DTC의 내마모성을 조사하기 위해 실제 Sb-DTC가 주로 많이 사용되는 그리이스에 첨가하여 극압성을 측정하였다. 내마모성 시험에 사용한 그리이스로는 적점은 264 °C, 주도는 293인 Di-urea 그리이스를 사용하였다.

합성한 Sb-DTC와 외제시료를 위에서 언급한 Li type 그리이스에 무게비로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%로 첨가하여 시료를 만든 후 내마모성 시험을 실시하였다.

그 결과 다음 표-6에서 보는 바와 같이 Sb-DTC가 첨가되지 않은 Di-urea 그리이스 자체의 마모직경은 0.6880 mm 이었으며 합성한 Sb-DTC가 0.5 wt% 첨가된 경우 마모직경이 0.7974 mm, 1.0 wt% 첨가된 경우 0.9493 mm, 1.5 wt% 첨가된 경우 0.7019 mm, 2.0 wt% 첨가된 경우 0.7792 mm로 나타났으며 외제 시료가 0.5 wt% 첨가된 경우 0.7583 mm, 1.0 wt% 첨가된 경우 0.8570 mm, 1.5 wt% 첨가된 경우 0.6402 mm, 2.0 wt% 첨가된 경우 0.5892 mm로 나타났다. 따라서 합성한 Sb-DTC는 극압성은 우수하였으나 내마모성은 크게 향상되지 않았다.

표-6. Di-urea 그리이스에서 Sb-DTC의 내마모성 비교

(단위: mm)

첨가량 (wt%)	합성 Sb-DTC	외제시료
0.0	0.6880	0.6880
0.5	0.7974	0.7853
1.0	0.9493	0.8570
1.5	0.7019	0.6402
2.0	0.7792	0.5892

Di-urea 그리이스에 이외에 많이 사용되는 고부가가치 그리이스의 일종인 Li type 그리이스에서 Sb-DTC의 내마모성을 조사하기 위해서 적점이 205 °C, 주도는 315인 Li type 그리이스를 사용하였다.

합성한 Sb-DTC와 외제시료를 위에서 언급한 Li type 그리이스에 무게비로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%로 첨가하여 시료를 만든 후 내마모성 시험을 실시하였다. 그 결과 다음 표-7에서 보는 바와 같이 Sb-DTC가 첨가되지 않은 Li type 그리이스 자체의 마모직경은 0.6924 mm 이었으며 합성한 Sb-DTC가 0.5 wt% 첨가된 경우 마모직경이 0.9563 mm, 1.0 wt% 첨가된 경우 0.8482 mm, 1.5 wt% 첨가된 경우 0.6317 mm, 2.0 wt% 첨가된 경우 0.7044 mm로 내마모성의 효과가 거의 보이지 않으며 오히려 내마모성이 나빠지는 역효과가 나타났다. 또한 외제 시료가 0.5 wt% 첨가된 경우 0.8214 mm, 1.0 wt% 첨가된 경우 0.8377 mm, 1.5 wt% 첨가된 경우 0.5546 mm, 2.0 wt% 첨가된 경우 0.5996 mm로 나타났다.

표-7. Li type 그리이스에서 Sb-DTC의 내마모성 비교

(단위: mm)

첨가량 (wt%)	합성 Sb-DTC	외제시료
0.0	0.6924	0.6924
0.5	0.9563	0.8214
1.0	0.8482	0.8377
1.5	0.6317	0.5546
2.0	0.7044	0.5996

3-2-3. 산화안정성 시험결과

합성한 Sb-DTC의 산화안정성을 시험하기 위해 Sb-DTC와 외제시료를 파라핀계 윤활기유와 (동점도: 40 °C 29.27 cSt, 100 °C 5.412 cSt) 나프텐계 윤활기유에 (동점도: 40 °C 22.67 cSt, 100 °C 3.840 cSt) 무게비로 1.0, 2.0, 3.0 wt%로 첨가하여 시료를 만든 후 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 산소를 분당 50 ml씩 주입하면서 온도를 100 °C에서 300 °C까지 분당 10 °C 씩 승온하면서 산화가 발생하는 온도를 측정하였다. 그 결과 다음 표-8에서 보는 바와 같이 Sb-DTC가 첨가되지 않은 경우 파라핀계 윤활기유의 산화발생 온도는 198.1 °C, 나프텐계 윤활기유의 산화발생 온도는 186.5 °C로 나타난 반면 합성 Sb-DTC가 파라핀계 윤활기유에 1.0 wt% 첨가된 경우 247.4 °C, 2.0 wt% 첨가된 경우 248.3 °C, 3.0 wt% 첨가된 경우 256.9 °C로 산화발생이 늦어지는, 즉 산화안정성이 향상되는 결과를 보여주고 있다. 외제시료를 파라핀계 윤활기유에 1.0 wt% 첨가된 경우 253.3 °C, 2.0 wt% 첨가된 경우 248.3 °C, 3.0 wt% 첨가된 경우 254.0 °C로 합성 Sb-DTC와 거의 유사한 값을 나타내고 있다. 또한 합성 Sb-DTC가 나프텐계 윤활기유에 1.0 wt% 첨가된 경우 266.5 °C, 2.0 wt% 첨가된 경우 275.5 °C, 3.0 wt% 첨가된 경우 279.7 °C 이었으며 외제시료를 나프텐계 윤활기유에 1.0 wt% 첨가된 경우 267.2 °C, 2.0 wt% 첨가된 경우 264.3 °C, 3.0 wt% 첨가된 경우 268.8 °C로 나타났으며 전체적으로 나프텐계 윤활기유에서가 파라핀계 윤활기유에서 보다 산화안정성 효과가 다소 우수함을 알 수 있었다.

표-8. Sb-DTC의 산화안정성 시험 결과

첨가량 (wt%)	산화 발생 온도 (°C)			
	합성 Sb-DTC		외제시료	
	파라핀계 기유	나프텐계 기유	파라핀계 기유	나프텐계 기유
0.0	198.1	186.5	198.1	186.5
1.0	247.4	266.5	253.3	267.2
2.0	248.3	275.5	248.3	264.3
3.0	256.9	279.7	254.0	268.8

4. 결 론

윤활유 또는 그리이스 등에 극압제로 중요하게 사용되는 Sb-DTC를 합성하였으며 합성한 Sb-DTC의 극압성, 내마모성, 산화안정성의 물성을 시험하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫 번째로 Sb-DTC의 합성에 관해서 살펴보면 Sb-DTC의 alkyl group은 pentyl 이상인 경우 윤활기유에 용해되며 pentyl 이하인 경우 윤활기유에 용해 되지 않는 단점이 있었다. 합성 조건으로는 antimony oxide와 Di-alkylamine 및 carbon disulfide를 사용하여 110 °C의 온도에서 3-4시간 반응시키면 원하는 화학적 구조의 Sb-DTC를 합성할 수 있었다. 합성한 Sb-DTC의 화학적 구조 분석을 위해서 원소분석, FT-IR 분석, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 등을 실시하였으며 그 결과 Sb-DTC가 원하는 구조로 합성되었음을 확인하였다.

두 번째로 합성한 Sb-DTC의 물성으로 극압성, 내마모성, 산화안정성을 실시하였다. 극압성의 경우 Sb-DTC가 첨가되지 않은 파

리핀계 윤활기유의 용착하중은 40 Kg 인데 반하여 Sb-DTC가 1.0 wt% 이상 첨가되면 용착하중이 130 Kg 으로 극압성이 월등히 향상됨을 알 수 있었다. 또한 Di-urea 그리이스에 첨가한 경우에도 Sb-DTC가 첨가 되지 않은 경우 100 Kg에서 2.0 wt% 첨가된 경우 160 Kg으로 극압성이 우수하였다.

합성한 Sb-DTC의 내마모성은 파라핀계 윤활기유에 2.0 wt% 첨가한 경우 다소 내마모성이 향상되었으나 크게 향상되지는 않았다.

합성한 Sb-DTC의 산화안정성은 Sb-DTC가 첨가되지 않은 윤활기유의 산화 발생 온도는 190 °C 전후인데 반하여 Sb-DTC가 1.0 wt% 이상 첨가되면 산화 발생 온도가 250 °C 이상으로 산화방지 능력이 우수함을 보여주고 있다.

5. 참 고 문 헌

1. “윤활공학”, 제 3 장 윤활제, p239, 정문출판사, 서울, 1991년
2. O. Pinkus, et al, Lub. Eng., 1978, 34(11), 599.
3. K. Tsuneaki, H. Yasunori, Petrotech, 1982, 5(8), 687
4. W. O. Winer, Wear, 1967, 10, 422
5. P. C. H. Mitchell, Wear, 1984, 100, 281-300
6. E. R. Braitwaite, Solid Lubricants and Surface, Pergamon, Oxford, 1964
7. Ryoki, Nomura, A. Takabe and H. Matsuda, Polyhedron 1987 6(3), 411-416.