

Lithium Dual Complex 그리이스의 합성 및 특성연구

최 응 수* · 권 오 관* · 문 탁 진** · 유 영 홍***

* 한국과학기술원 기계공학부

** 고려대학교 재료공학과

*** 고려대학교 화학공학과

(접수 : 1985. 8. 5)

Synthesis and Characterization of Lithium Dual Complex Grease

UNG SOO CHOI*, OH KWAN KWON*,
TAK JIN MOON**, YOUNG HONG RYOO***

* *Divi. of Mech. Eng., KAIST*

** *Dept. of Mat. Sci., Korea Univ.*

*** *Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.*

(Received : August 5, 1985)

요 약

고온에서 화학적열안정성 및 기계적안정성의 섬유구조를 갖기 위해 lithim complex gellant 로 정한 지방산과 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 boric acid의 이차연속검화반응으로 lithium dual complex 그리이스를 합성하였다.

complex gellant의 양은 14% (NLGI 2호)가 적정량이었으며, 특히 castor wax를 1.5% 첨가했을 때 이상적인 성능을 나타냈다.

이렇게 합성한 그리이스의 유분리성, 산화안정성, 내수성, 혼화안정성, 극압 및 내마모성은 ASTM 및 KS 방법에 준해 시험하였으며, 매우 우수한 특성을 지녔음을 알았다.

A B S T R A C T

Lithium dual complex grease was prepared through the second continuous saponification reaction of a complex gellant system whose essential components comprised of a selected hydroxy fatty acid, lithium hydroxide monohydrate and boric acid to have a fiber structure of chemical, thermal and mechanical stability at high temperatures.

An optimum amount of complex gellant was found to be 14% (NLGI # 2), and an addition of castor wax of 1.5% provided an excellent performance properties, especially.

The oil separation, oxidation stability, water wash-out property, shear stability, extreme pressure and wear property of thus prepared were tested by the ASTM and KS methods, and a characteristic result was obtained.

서 론

그리이스는 지방산금속염, 즉 비누(soap)를 광유 혹은 합성유허유에 혼입시킨 젤상의 물질로서 각 지방산금속염에 따라 종류가 다양하게 된다.^{1,2)}

이들 중에서 리튬그리이스는 내수성이 우수하고, 기유속에서 비누분산이 용이하여 유분리성이 적고 유허특성이 우수하여 1950년대초 개발된 이래 광범위하게 적용되어 다목적용 그리이스로 사용되어 왔으나,³⁾ 복잡가혹한 유허조건(고온, 고부하 및 고속)에서 높은 유분리현상과 낮은 적점(약 190°C) 등으로 사용상에 제한을 받게 되었다.

이는 근본적으로 리튬그리이스의 섞유조직에 의한 것이며,⁴⁾ 리튬그리이스의 성상을 보완하기 위한 방법이 요구되었다. 따라서 lithium-calcium soap, lithium-aluminum soap, lithium soap-clay 등과 같은 혼합염그리이스들과 soap-salt의 결합에 의한 calcium complex그리이스, barium complex 그리이스들이 연구개발되었다.

그러나 이들 자신도 성상에 대한 결합에 의해 일부 국한, 사용되고 있는 실정이다.^{4,5,6)}

Aluminum complex 그리이스도 연구개발되어 field에서 많이 사용되고 있으나, 장시간 사용시 높은 유분리현상이 발생되기 때문에 bentonite를 혼합한 새로운 혼합염그리이스가 연구검토되고 있다.^{6,7)}

또한 1970년대초 이들보다 우수한 성상을 지닌 lithium complex 그리이스의 합성 방법들이 연구개발 되었으며,^{8,9)} 이 중에는 C₁₂~C₂₄ hydroxy fatty acid에 의한 lithium soap과 C₂~C₁₂ aliphatic dicarboxylic acid에 의한 dilithium salt의 결합으로 이룬 lithium complex 그리이스의

합성방법^{9,10)} 그리고 monocarboxlic acid와 boric acid로 이룬 lithium salt로 부터의 lithium complex 그리이스의 합성방법¹¹⁾ 등 수편의 특허가 출원된 바 있다.

본 연구에서는 고온에서의 열안정성 및 기계적안정성의 섞유구조를 지닌 또다른 새로운 lithium complex 그리이스의 개발과 아울러 새로운 합성방법을 시도한 것이다.

본 실험에서 기유, complex gellant의 양, 극성분산제 등에 따라 합성된 그리이스와 종래의 리튬그리이스의 제성상을 물리·화학적으로 비교검토함으로써 그리이스 합성기술의 기초자료를 얻고자 하였다.

시료 및 실험

시료 : 본 실험에 사용된 기유는 점도 32.0(cst, 100°C)의 파라핀계기유와 점도 10.2(cst, 100°C)의 나프텐계기유를 혼합하여 사용하였으며, 이의 물리적성질은 Table 1과 같다.

그리고 농조제 중에서 알카리는 lithium hydroxide monohydrate (LiOH·H₂O)이며, Table 2는 이의 화학분석치이다.

Table 1 Physical Properties of Blended Base Oil

Viscosity (cst)	
40°C	213.2
100°C	21.6
Viscosity Index	115
Color (ASTM)	L 1.5
Flash Point (°C)	246
Pour Point (°C)	-15

산은 탄소원자가 12~24로 구성되어 있는 지방산들, 즉 섞유안정성이 우수한 hydrogenated

Table 2 Chemical Analysis of Lithium Hydroxide Monohydrate(LiOH·H₂O)

Lithium Hydroxide as LiOH (min. %)	56.5
Carbonate as Li ₂ CO ₃ (max. %)	1.0
Sodium & Potassium Hydroxide (max. %)	1.0
Water Insoluble (max. %)	0.1

castor oil과 기계적안정성이 우수한 12-hydroxy stearic acid를 사용하였으며,¹²⁾ ASTM 방법에 의한 이들의 화학적물성치는 Table 3과 같다. 그리고 리튬염을 형성하기 위해 첨가된 boric acid는 시판용 시약 1급(Wako Chem. Ind. Co.)을 사용하였다.

Table 3 Chemical Properties of 12-Hydroxy Stearic Acid And Hydrogenated Castor Oil

Properties	CAST. Wax	12-OH S. A.
Saponification Number (mg KOH/gr)	177	185
Total Acid Number (mg KOH/gr)	2.75	1.77
Iodine Number (gr/100gr)	3.74	4.19
Hydroxyl Content (max. %)	4.62	4.85

실험장치 : 본 실험에 사용된 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같고 가압반응기 (autoclave)를 사용하였고 교반효과를 얻기 위해서 전압계 (transformer)를 사용하여 교반회전을 조절하였다. 또한 가압반응기의 가열은 oil bath를 사용하였고 열매체로는 열효율이 우수한 silicone oil (Toshiba Co.)을 사용하였다.

그리이스합성공정에서 검화·분산공정에 이어 냉각공정은 별도의 cooling jacket를 제작하여 물을 순환시켜 냉각효과를 기하였으며, 보다 원활한 그리이스조직을 얻기 위해 colloid mill

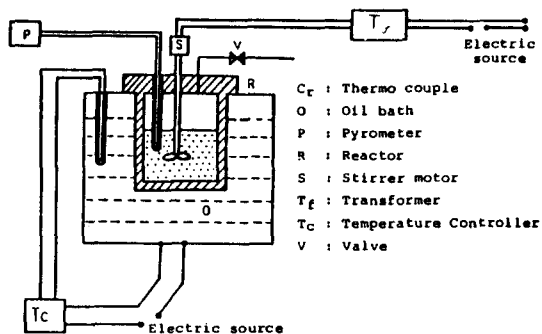


Fig. 1. Schematic Flow Diagram for the Synthesis of Lithium Complex Grease.

을 사용하였다.

실험방법 : 일정량의 기유와 농조제인 acid agent를 반응기에 담아 일정시간 가열한 후 알카리수용액을 첨가하여 일정온도에서 일정시간 검화반응을 시켰다.

반응이 끝난다음 탈수를 하여 complex gellant를 충분히 기유속에서 분산시킨 후 cooling jacket에서 합성된 그리이스를 냉각시켜 colloid mill로 혼화시켰다.

이렇게 합성한 lithium complex 그리이스의 성상 및 성능시험을 ASTM 및 KS 방법으로 시행하였으며, 적점 (ASTM D 566), 주도 (ASTM D 217), 유분리성 (KS M 1230), 산화안정성 (ASTM D 942), 내수성 (ASTM D 1264), 혼화안정성 (ASTM D 217), 내마모성 (ASTM D 2266) 및 극압성 (ASTM D 2783) 등의 성상 및 성능을 조사하였다.

실험결과 및 고찰

기유의 영향 : Table 4는 동일한 formulation 하에서 기유의 종류에 따라 합성된 그리이스의 주도의 변화를 조사한 결과이다.

파라핀계 기유로 합성된 그리이스의 주도는

314, 나프텐계 기유의 경우는 275이며 이러한 주도의 차이는 soap의 양에만 기인되는 것이 아니고, 기유의 물리화학적 성질에 관계된다.¹³⁾ 즉 나프텐계 기유는 낮은 점도지수를 지니기 때문에 파라핀계 기유보다 soap분산과 용해가 용이하여 soap의 분리가 일어나지 않기 때문이다.¹⁴⁾

또한 파라핀계 기유가 나프텐계 기유보다 산화안정성이 좋다는 것도¹⁵⁾ 실험으로 알 수 있었

Table 4 Consistency of Greases Derived from Various Base Oil

Base oils	Viscosity (100°C, cst)	Penetration (unworked, dmm)
Paraffinic oil	32.0	314
Naphthenic oil	10.2	275
Mixed Ease oil	21.6	278

다.

Fig. 2는 파라핀계 기유와 나프텐계 기유의 시간의 변화에 따른 압력변화, 즉 기유들의 산화안정성을 조사한 결과이다. 파라핀계 기유의 압력변화는 시간에 비례해서 직선적으로 변했으나, 나프텐계 기유의 압력변화는 곡선적으로 변함을 볼 수 있었다. 즉 R을 압력강화(psi), t를 시간(hr)이라고 한다면 다음의 두식이 성립된다.

$$R = Ct \dots\dots\dots \text{파라핀계 기유에 대해서}$$

$$R = \frac{t}{A+Bt} \dots\dots\dots \text{나프텐계 기유에 대해서}$$

여기서 A, B, C는 각각 상수이며 $A < B$ 이다.

윗식을 시간에 대해 미분하면

$$\frac{dR}{dt} = C, \quad \frac{dR}{dt} = \frac{A}{(A+Bt)^2}$$

가 되며, 둘째식에서 $t=0$, 즉 초기 상태에서 $\frac{dR}{dt} = \frac{1}{A}$ 이 되며 초기산화속도가 $1/A$ 의 물매를 가짐을 알 수 있다. 따라서 나프텐계 기유의 초기산화속도가 파라핀계 기유의 초기산화속도보

다 빨라 쉽게 산화되어 유기산 및 옥실산등의 생성물이 증가됨을 짐작할 수 있으며, 나프텐계 기유를 사용할 때 적절한 산화안정제를 사용하여야 한다.

soap형성이 용이한 나프텐계 기유와 산화안정성이 우수한 파라핀계 기유를 혼합하여 사용하면 lithium complex 그리이스 합성시 두가지 이점을 얻을 수 있는 것이다.

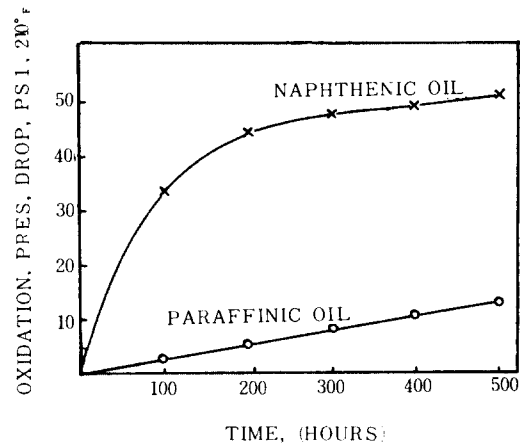


Fig. 2. Oxidation Stability of Base Oils.

Complex gllant의 양에 따른 영향 : Fig. 3과 Table 5는 complex gellant의 양을 13%~15%의 범위에서 합성한 lithium complex 그리이스의 적점과 주도의 변화를 조사한 결과이다.

complex gellant의 양이 증가됨에 따라 그리이스의 적점이 증가하고 있으며, 주도는 감소하고 있는 경향을 나타내고 있다.

complex gellant의 양이 증가됨에 따라 확산속도가 증가하여 crystal nuclation과 growth rate가 증가된다고 생각되며, complex gellant의 입자크기가 증가되기 때문¹⁶⁾이라고도 볼 수 있다.

본 실험에서 그리이스의 consistency가 NL-GI2호(주도: 265~295)가 되도록 하였기 때문에 complex gellant의 양은 236°C에서 14%가 적

정량임을 알았다.

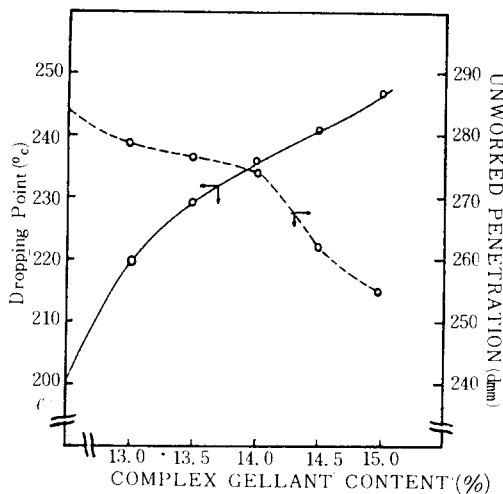


Fig. 3. Effect of Complex Gellant Content on the Dropping Point and Penetration

Table 5 Effect of Complex Gellant Amount

Amount of complex gellant (%)	Performance Dropping Point (°C)	Penetration (unworked, dmm)
13.0	220	282
13.5	229	279
14.0	236	274
14.5	240	262
15.0	247	255

극성분산제의 영향 : Fig. 4는 complex gellant 를 14% 첨가해서 농조제 중의 하나인 acid agent를 무계비에 따라 첨가해서 합성한 그리이스의 주도와 적점의 변화를 나타낸 그림이다.

Hydrogenated castor oil의 양이 증가됨에 따라 적점이 증가되며, 무계비 1.5에서 최고점(적점 : 260°C)에 이르고 그 이상의 무계비에서는 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다.

이것은 전적으로 검화반응시 hydrogenated castor oil에 의해 생성되는 글리세린의 양에 관계되며, 과량으로 존재할 때 그리이스의 품위를 손상시킨다고 알려져 있다.¹¹⁾ 이러한 적점의

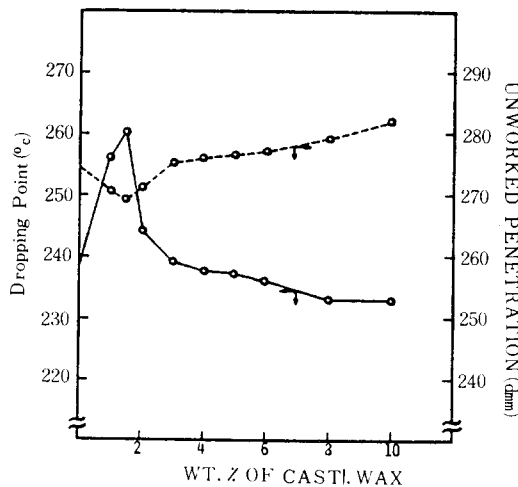


Fig. 4. Effect of wt. % of Cast. Wax on the Dropping Point and Penetration

감소는 기초실험에서도 확인할 수 있었다. 글리세린이 없는 조건에서 합성된 그리이스에 비해 적점이 크게 증가하는 것은 글리세린이 비누 분산을 용이하게 하며, structure modifier로 작용되어 boric acid의 산도를 증가시키기 때문이라고 한다.^{11,12)}

Lithium Complex 그리이스의 성상 및 성능 : 합성한 그리이스의 유분리성, 산화안정성, 내수성, 혼화안정성, 내마모성 및 극압성능의 제반 성질을 측정된 결과는 Fig. 5, 6, 7, 8 및 Table 6, 7과 같다. lithium complex 그리이스와 lithium 그리이스의 성상도 아울러 비교검토하였다.

유분리성시험은 KS M 1230방법에 준해 130°C의 가혹한 조건에서 시행하였으며, Fig. 5에서 보듯이 시험시간 24시간후 유출량(wt%)은 lithium complex 그리이스의 경우 3.90이며, lithium 그리이스는 12.85로 complex 그리이스가 69.6%의 감소를 보이고 있다.

이러한 차이는 complex 그리이스의 섬유구조가 보다 안정하고 network structure를 유지한다는 것을 의미한다. 부수적으로 이 그리이스

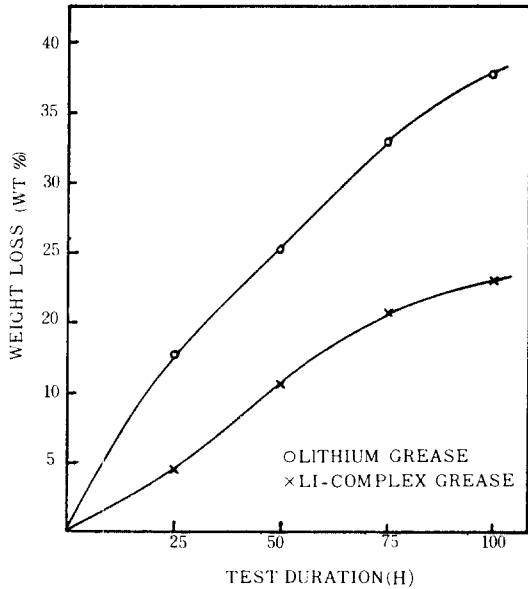


Fig. 5. Oil Separation of Lithium and Li-complex Grease at 130°C

의 열안정성이 좋다는 결과에서도 이를 추리할 수가 있는 것이다.

산화안정성시험은 ASTM D 942의 bomb 방법에 준했으며, Fig. 6에 나타난 바와 같이 시험

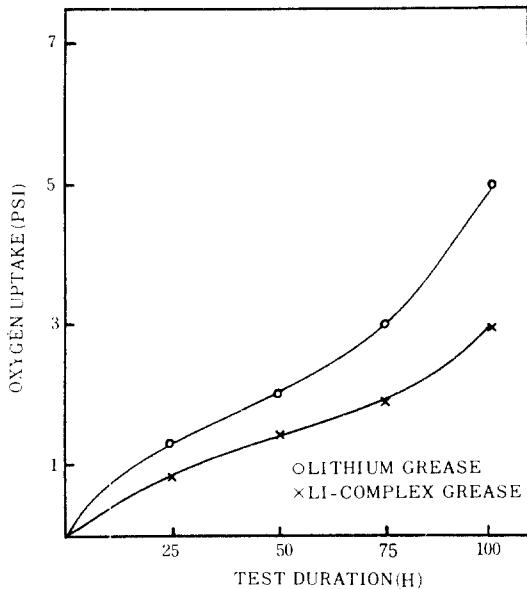


Fig. 6. Oxidation Stability of Lithium and Li-complex Grease at 100°C

시간 100시간 후의 압력낙하 (pressure drop, psi)는 lithium complex 그리이스에서는 3psi 이며, lithium 그리이스의 경우 5psi로 이들 모두 우수한 성상을 나타내고 있으나 전자의 경우가 훨씬 좋음을 알았다. 특히, 산화안정성은 기유의 성상에 의존하며, 적절한 산화안정제의 첨가에 의해 크게 좌우되므로 본 실험에서 사용한 기유의 우수성을 간접으로 확인한 것이다.

Fig. 7은 ASTM D 1264 방법에 준해 시행된 내수성시험결과로 시험시간 1시간 후의 유출량 (wt%)은 lithium complex 그리이스의 경우 1.35, lithium 그리이스는 1.99로 complex 그리이스가 32.2%의 감소를 나타내고 있다.

lithium 그리이스 특성중의 하나가 내수성이기 때문에 이 결과는 바람직한 결과로서 다양한 응용의 가능성을 제시한 것이다.

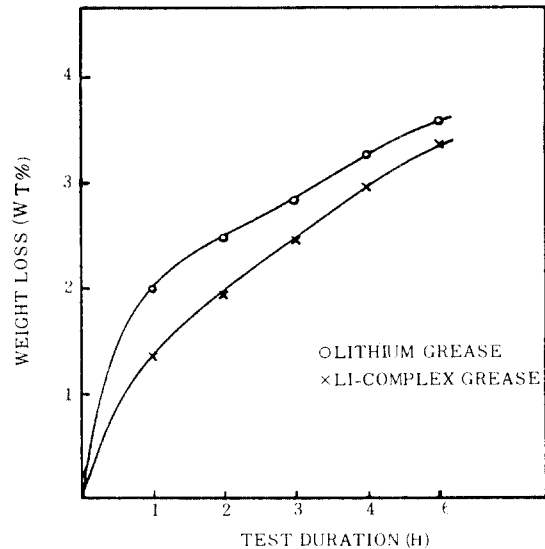


Fig. 7. Water Wash-Out Resistance of Lithium and Li-Complex Grease at 38°C

Fig. 8은 ASTM D 217에 준한 산화안정성 시험결과로 Fig. 8에서 보듯이 lithium complex 그리이스와 lithium 그리이스는 기계적인 shear에

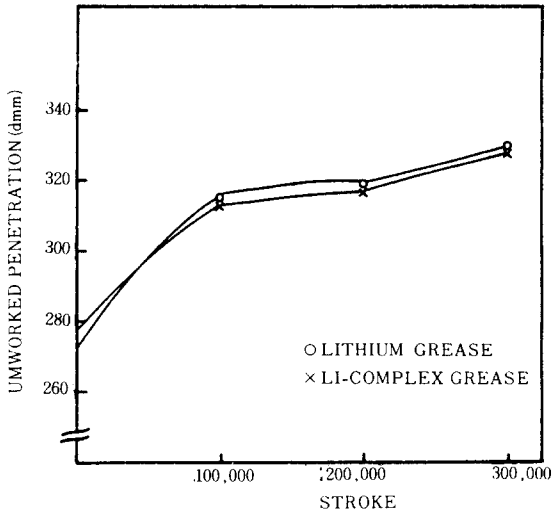


Fig. 3. Shear Stability of Lithium and Li-Complex Grease

는 큰 변화가 없었다.

(100,000stroke 이상에서 두 그리이스가 모두 큰 변화없이 안정화됨을 알 수 있고 실험 후의 그리이스물성을 조사하지 못한 것이 유감이다. 섬유구조의 파괴등을 전자현미경으로 조사 못한 것도 첨언한다.)

내마모성 및 극압성능은 ASTM D 2266, D 2783에 준해 조사하였으며, Table 6, 7에서 보

Table 6 Wear Test of Lithium Complex Grease and Lithium Grease

Greases	Wear Scar Dia. (mm)
Lithium Complex Grease	0.76
Lithium Grease	0.82

Table 7 E.P. Test of Lithium Complex Grease and Lithium Grease

Grease	Seizure load (kg)	Welding load (kg)
Lithium Complex Grease	100	200
Lithium Grease	80	160

듯이 lithium complex 그리이스의 경우 마모크기(wear scar dia.)는 0.76mm, welding load 200kg인 반면, lithium 그리이스에서는 0.82mm, 160kg을 나타내고 있다.

이는 lithium complex 그리이스의 complex gellant중 lithium borate가 형성되어 섬유조직을 보완하고 있기 때문이라고 생각할 수 있다.¹⁸⁾

결론

비누분산이 용이한 나프텐계 기유와 산화 안정성이 우수한 파라핀계 기유를 혼합하여 그리이스합성용 기유로 사용하고, complex gellant를 14%, castor wax를 1.5% 사용하여 합성한 lithium complex grease는 제반물성실험과 성능 실험을 통해 그 성질이 우수함을 알았다.

일반 lithium 그리이스와 성능을 비교해 본 결과 열안정성, 내마모성, 극압성, 내수성등이 훨씬 우수함을 알았고 여러분야의 윤활그리이스로 응용되고 활용될 수 있음을 알았다.

감사

본 연구는 극동셀정유(주)의 연구비 제공으로 수행되었음을 밝히며, 연구비 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. H. J. Neale, "Tribology Handbook", part B4 (1981).
2. G. D. Hobson and W. Pohl, "Modern Petroleum Technology", pp. 762-761 (1975), 4th edition.
3. J. S. Quigg, "1981 NLGI Grease Survey", NLGI Spokesman 46, No. 4, pp. 128~134 (July, 1983).
4. I. D. Campbell and G. L. Harting, "A New

- Generation of Lithium Grease—The Lithium complex Grease”, NLGI Spokesman 40, No.6, pp.193~200(sept.,1976).
5. A. T. Polishuk, “Physical and Chemical Properties of Mixed Base Greases”, NLGI Spokesman 36, No.1, pp.6~11 (April, 1972).
 6. A. T. Polishuk, “Properties and Performance Characteristics of Some Modern Lubricating Greases”, Lubrication Engineering 33, No.3, pp.133~138 (March, 1977).
 7. M. Minemoto and H. Kinoshita, Use of Urea Grease in High Temperature Industrial Service”, NLGI Spokesman 45, No. 3, pp. 88~94 (June, 1981).
 8. M. Ehrlich and T. G. Musilli, “The Development of Lithium Complex Grease”, NLGI Spokesman 44, No.3, pp.97~100 (June, 1980).
 9. Syed S. H. Gilani and Donald W. Murray, “U. S. P.” 3,791,973 (Feb., 1974).
 10. Fancis S. Siayles, *ibid.*, 3, 809,650 (May, 1974).
 11. Gary L. Hardue, *ibid.*, 3, 758,840,7 (Sept., 1973).
 12. Harry V. Ashburn, *ibid.*, 2, 450,219 (Sept., 1948).
 13. G. D. Hobson and W. Pohl, “Modern Petroleum Technology”, pp.721~761(1975), 4th edition.
 14. A. J. Morway, “U. S. P.” 2,610,947(Sept., 1952).
 15. C. J. Boner, “Modern Lubricating Grease”, Scientific Publ. LTD., New York, 5-15 (1976).
 16. C. J. Boner, *ibid.*, 3-3 (1976).
 17. C. J. Boner, *ibid.*, 3-10 (1976).
 18. R. E. Warren, “An Experience in Marketing a Borate Industrial Gear Lubricant for the Energy Conscious 80 's..... and Beyond.” NLGI Spokesman 45, No. 11, pp. 359~365 (Feb., 1982).