

## 내연기관용 윤활유 첨가제의 국산화에 대한 연구 (2) (Syntheses of Additives for Internal Combustion Engine Oil)

김 종 호

한국화학연구소 선임연구부장

### 1. 서 론

본 보에서는 지난 호에 이어 내연기관용 윤활유 첨가제 중 청정제로 사용되는 과염기성 Ca-phenate와 산화방지제 및 마모방지제로 널리 사용되는 Zn-dialkyldithiophosphate (Zn-DTP), 분산제인 polyisobutenyl succinimide (PIBSI)의 국산화에 대한 연구결과를 요약하여 기술하였다.

### 2. Overbased Ca-Phenate의 제조

#### 2-1. 서론

Overbased Ca-phenate는 고온에서 작동하는 엔진내부에 sludge나 varnish의 생성을 억제하며 연료유의 연소에 의해 부생되는 산성침적물을 중화시켜 엔진내부를 청정하게 유지시켜 주는 청정제로서 특히 고온 sludge의 생성을 억제시키는 역할을 한다.

금속 phenate는 2차세계 대전동안에 개발되기 시작한 이래 엔진의 운전조건이 점점 가혹해짐에 따라 과염기성화가 연구되어 최근들어서는 내연기관용 윤활유 첨가제로 중요한 위치를 차지하고 있다. 이들 금속 phenate에는 산 중화능에 따라 low TBN phenate와 high TBN phenate로 나눌 수 있으며 본 연구에서는 low TBN phenate로 TBN 값이 150정도의 것과 high TBN phenate로 TBN 값이 250정도의 두가지 overbased Ca-phenate를 제조하였다.

#### 2-2. Overbased Ca-Phenate의 합성개요

overbased Ca-phenate의 합성과정은 다음 Fig. 1의 block diagram과 같으며 각 단계별 반응식은 Fig. 2와 같다.

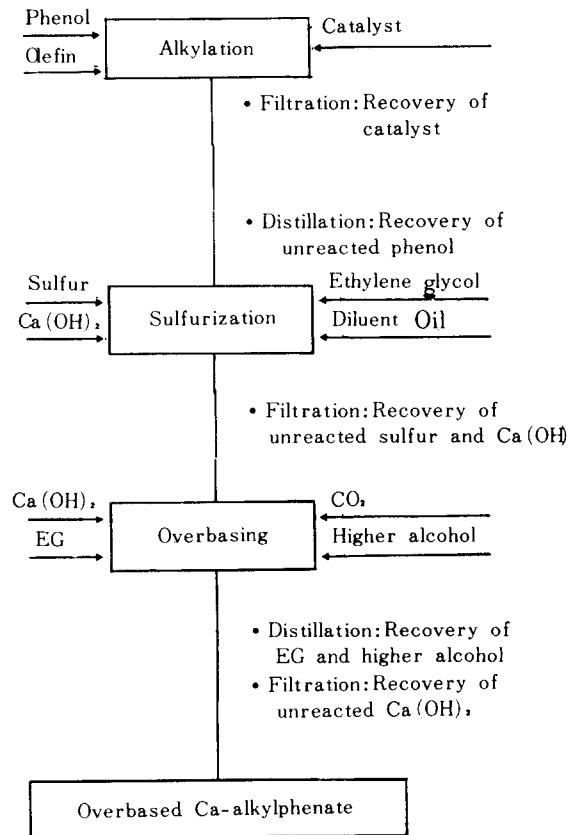


Fig. 1 Overbased Ca-phenate의 제조과정

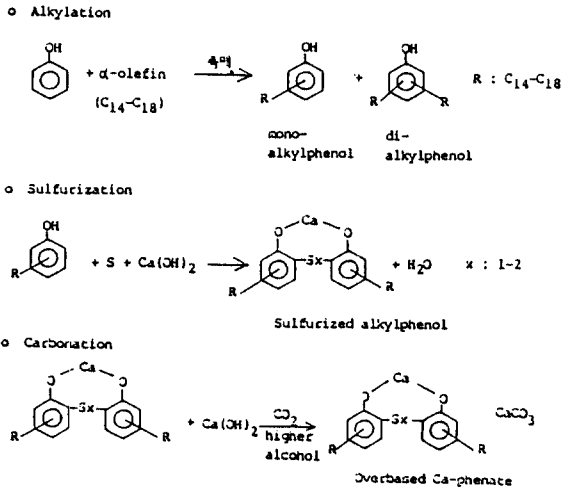


Fig. 2 Overbased Ca - phenate 합성반응식

### 2-3. Alkylphenol의 합성

Phenol에 olefin alkylation은 Friedel - Crafts, alkylation으로 Lewis acid계 촉매인 HF, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> 등이 촉매로 사용되고 있으며<sup>1)</sup>, 실험적으로는 AlCl<sub>3</sub>가 많이 사용되고 있다. 그러나 탄소수가 큰 α-olefin의 경우에는 AlCl<sub>3</sub>보다 acidified clay가 촉매로 더 유용한 것이 알려져 있다.<sup>2)</sup> 따라서 본 연구에서는 두가지 촉매의 반응성을 비교, 검토 하였다.

#### 2-3-1. 촉매의 반응성 비교

Phenol에 대한 1-hexadecene의 alkylation을 AlCl<sub>3</sub> 촉매와 acidified clay 촉매하에서 실시하여 alkylphenol을 합성하고 GC로 분석하였다. 결과는 다음 Table. 1과 같다.

Table. 1 AlCl<sub>3</sub>와 acidified clay 촉매의 반응성 비교  
unit : GC area%

Product	사용촉매	AlCl <sub>3</sub>	acidified clay
미반응 phenol			6.5
미반응 α-olefin		6.8	0.1
unidentified product		25.4	.
mono-치환체		33.5	51.4
di-치환체		28.8	36.0
합성 alkylphenol : 미반응 olefin		90 : 10	99.9 : 0.1

Table. 1에서 보는 바와 같이 AlCl<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 미반응 olefin이 많고 반응 부산물로 미확인 생성물( unidentified product )이 생기며 alkylphenol대 olefin의 GC area %의 비가 90 : 10으로 alkylphenol의 수율이 떨어지나 acidified clay를 사용할 경우 미반응 olefin이 거의 없고, alkylphenol의 수율도 99.9%로 반응성이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

따라서 phenol의 alkylation에 있어서 종래의 AlCl<sub>3</sub> 촉매 대신에 acidified clay를 촉매로 사용하였다.

#### 2-3-2. 합성반응조건 결정

금속 phenate 제조의 출발물질로서 mono alkylphenol을 얻기 위하여 phenol대 olefin의 몰비와 반응온도를 달리해가면서 최적조건을 조사한 결과 다음 Table. 2에서와 같이 phenol : olefin의 몰비가 2 : 1이며 반응온도가 150℃일 경우 alkylphenol을 99.5% (olefin 기준)의 수율로 얻을 수 있었으며 mono-치환체 : di-치환체가 약 8 : 2인 alkylphenol을 합성할 수 있었다.

이와같이 합성한 alkylphenol을 사용하여 overbased Ca - alkylphenate를 제조하기 위해 overbasing을 실시하였다.

#### 2-4. Overbased Ca - alkylphenate의 제조.

전호에서 기술한 바와 같이 overbasing이란 알칼리 토금속 Ba, Ca, Mg 등이 화학양론적인 양 이상으로 oil에 분산되도록 만드는 과정으로 금속 phenate의 경우에는 다음과 같은 두단계 반응으로 나뉘어진다.

첫단계는 sulfurization으로 합성 alkylphenol에 elemental sulfur나 sulfur chloride 등을 반응시켜 sulfurized alkylphenol을 제조하고 두번째 단계로 알칼리 토금속의 산화물 또는 수산화물을 과량으로 첨가한 다음 CO<sub>2</sub> gas를 통과시켜 carbonation을 실시한다.

##### 2-4-1. Sulfurization

Alkylphenol의 sulfurization의 반응을 실시함에 있어 반응온도와 시간에 따른 유효함량을 측정하여 최적의 반응 조건을 조사하였다. 그 결과는

Table. 2 반응물의 mole 비 및 반응온도에의 영향

unit : GC area %

Phenol : olefin 반응온도(°C)	1 : 1				2 : 1				1 : 2			
	80	100	120	150	80	100	120	150	80	100	120	150
미반응 phenol	20.3	1.9	6.0	3.0	32.4	22.9	23.0	25.6	3.8	2.9	1.3	1.6
미반응 olefin	20.3	15.7	1.3	1.7	28.4	6.5	0.8	0.3	89.4	32.9	50.7	41.0
mono-치환체	70.4	35.4	54.1	55.1	35.9	57.0	62.0	59.3	6.6	22.3	20.2	29.1
di-치환체	9.1	44.7	38.5	40.2	3.3	10.8	14.2	14.8	0.2	41.7	27.8	28.3
alkylphenol : olefin 미반응	12 : 88	82 : 18	98 : 2	98 : 2	58 : 42	91 : 9	99 : 1	99.5 : 0.5	8 : 92	66 : 34	49 : 51	59 : 41
mono-치환체 : di-치환체		44 : 56	58 : 42	58 : 42	92 : 8	85 : 15	81 : 19	80 : 20	97 : 3	35 : 65	42 : 58	51 : 49

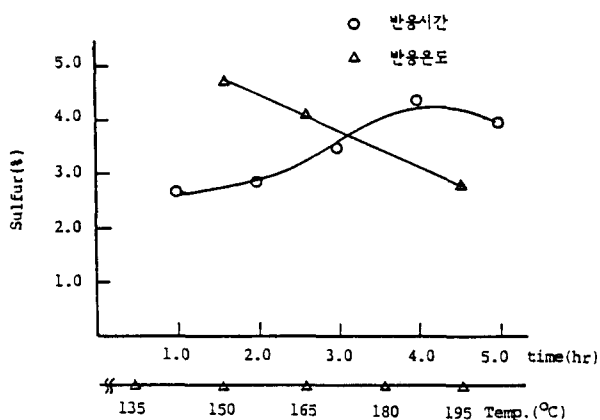


Fig. 3 Sulfurization 반응조건의 변화에 따른 유황 %의 변화

Fig. 3과 같으며 반응온도는 150°C, 반응시간은 4시간의 경우 유황함량이 가장 높은 sulfurized alkylphenol을 얻을 수 있었다.

2-4-2. Overbasing

가) Ca(OH)<sub>2</sub> 첨가량에 대한 변화

앞에서 얻어진 sulfurized alkylphenol에 과량의 Ca(OH)<sub>2</sub>와 promotor로 isooctanol, ethylene-glycol을 혼합하고 CO<sub>2</sub> 가스를 주입하면서 과량의 Ca(OH)<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 탄산 칼슘 형태로 oil 중에 분산되도록 반응시켰다. overbasing된 정도는 전 알카리도(Total Base Number, TBN)를 측정함으로써 판단할 수 있으며 본 연구에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 주입량을 조절하므로써 low high TBN 값을 갖는 overbased phenate를 제조하였다. 먼저 합성한 alkylphenol에 대해 Ca(OH)<sub>2</sub>

의 몰비를 0.5~3.0까지 변화시켜 가면서 TBN, Ca % 등을 측정된 결과 Fig. 4에서와 같이 3.0mol 비의 경우 TBN 240, Ca% 8.2의 급속 phenate를 얻을 수 있었으며 1.5mol 비의 경우 TBN이 150인 phenate를 얻었다.

나) 반응 촉진제 첨가량에 따른 변화

한편 반응촉진제인 ethyleneglycol 과 Ca(OH)<sub>2</sub>의 mole비 변화에 대한 TBN의 변화를 조사하여 Table. 3과 같은 결과를 얻었으며 이로부터

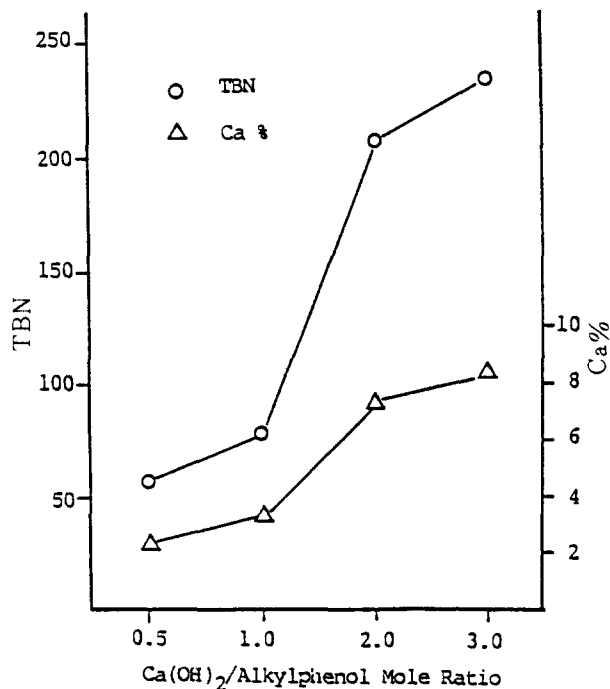


Fig. 4 Ca(OH)<sub>2</sub> 첨가량에 따른 TBN, Ca% 변화

Table. 3 반응물의 몰비변화에 대한 TBN의 변화

EG/Ca(OH) <sub>2</sub> / Alkylphenol (mole ratio)	T B N			
	0.3	0.5	0.7	1.0
2.0	-	220-230	220-230	210-220
2.5	220-230	255-260	240-250	210-220
3.0	220-230	260-270	260-270	210-220

Table. 4 Overbased Ca-phenate (high TBN)의 외제품과의 물성비교

분석 항목	OR-219M	시 제 품	
TBN	250	252	
Viscosity	100°C (cSt)	133.2	96.55
	40°C (cSt)	7843	4130
Viscosity Index	72	76	
Flash Point (°C)	186	185	
Demulsibility	40/37/3 (55)	12/0/68 (60)	
Rust Preventive	Pass	Pass	
RBOT (min)	81	80	
Copper Corrosion	1 b	1 b	
Foam Tendency (ml)	10	360	
Foam Stability (ml)	0	0	
Appearance	Dark reddish brown	Dark reddish brown	
Ca %	9.1	9.1	
S %	3.1	3.2	
CO <sub>2</sub> %	4.8	4.6	

Table. 5 Overbased Ca-phenate (low TBN)의 외제품과의 물성비교

분석 항목	OR-218A	시 제 품	
TBN	140	168	
Viscosity	100°C (cSt)	45.80	24.69
	40°C (cSt)	1424	225.4
Viscosity Index	56	122	
Flash Point (°C)	208	205	
Demulsibility	35/0/45 (60)	28/0/52 (60)	
Rust Preventive	Moderate	Pass	
RBO T, min	66	64	
Copper Corrosion	1 b	1 b	
Foam	기포도 ml	30	100
	기포안정도 ml	0	0
Appearance	Dark reddish brown	Dark reddish brown	
Ca %	5.3	5.8	
S %	3.4	4.2	
CO <sub>2</sub> %	2.5	2.3	

Ca(OH)<sub>2</sub>/alkylphenol의 mole비가 2.5~3.0, ethylene glycol/Ca(OH)<sub>2</sub>는 0.5~0.7인 경우 TBN 값이 250~270에 달하는 overbased Ca-alkylphenate를 얻을 수 있었다.

지금까지의 연구결과로 TBN 값이 150 및 250에 해당하는 overbased Ca-alkylphenate를 재현성있게 제조할수 있었으며 합성한 phenate와 외제시료와의 물성치를 분석하여 다음 Table 4와 5에 수록하였다.

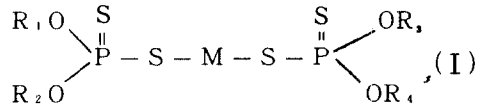
### 3. Zn - dialkyldithiophosphate (Zn - DTP)의 제조

#### 3-1. 서론

현대 기계공업의 발달과 함께 내연기관의 열효율 증대를 위하여 기관내부에는 고온 고압의 가혹한 조건이 요구되고 있으며, 이같은 고온 고압하의 내연기관에 대한 윤활작용을 증가시키고 윤활유 자체의 산화를 극소화시킬 수 있는 산화방지제가 요구된다. 최근들어 세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 산화방지제로는 Zinc dialkyl dithiophosphate [Zn - alkyl DTP]가 있으며, 그 효능이 널리 인정되고 있다.<sup>3)</sup>

Sulfur 및 phosphorous를 함유한 첨가제는 1920년 이전 부터 사용되어 왔으나 Zn - alkyl DTP가 산화방지와 부식방지제 및 마모방지제로서 주목되기 시작한 것은 1950년대 부터이며<sup>4)</sup>, 현재 필수적인 윤활유 첨가제로 인정되고 있다.

Zn - alkyl DTP는 일반식 (I)로 표기되는 구조를 가지며, M으로는 Zn 외에 Ca, Ba, Ni, Co, Fe, Cd, Pd 등이 사용된 경우가 있으나<sup>5)</sup>, 현재는 대부분 Zn을 사용하고 있다.



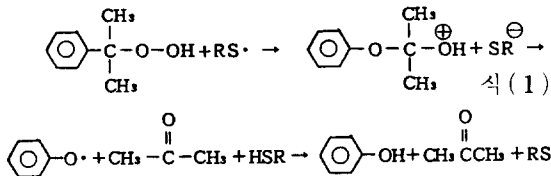
R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub>: alkyl group 혹은 alkyl aryl group.

#### 3-1-2. 산화방지제로서의 일반기능

윤활기유는 고온 및 용존산소와 기관내의 금속성분에 의해 hydro peroxy radical을 생성하고, 그에 의한 free radical transfer를 통해 산화반응이 진행된다.<sup>6)</sup> 이같은 산화반응의 진행을 억

제하기 위해, breaking agents로서 chain reaction을 저지 시키고 생성되는 peroxides 계통의 radicals을 제거하는 radical scavenger 역할을 할 수 있는 산화방지제가 요구된다.

Kennery와 Patterson<sup>7)</sup> 등은 여러가지 황화합물을 윤활기유에 첨가한 후, 임의로 cumene을 부가하고 hydroperoxidation의 속도를 측정하여 Zn-alkyl DTP가 다른 황화합물보다 뛰어난 산화방지 효과가 있으며, 사용된 alkyl group에 의한 산화방지 효능의 변화가 있음을 입증하였다. 식(1)에서 알 수 있는 바와 같이 Zn-alkyl DTP의 분해에 의해 radical이 제거된다. 따라서 분해되기 쉬운 Zn-alkyl DTP일수록 산화방지 효능이 우수하고, secondary alkyl group을 가진 Zn-alkyl DTP가 그렇지 않은 경우보다 우수하며 alkyl group의 branch 유무는 효능에 별 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup>



또한 alkyl group의 길이는 분해속도에 영향을 주지 않으나, 그 길이가 길 수록 윤활기유에 대한 용해도가 증가되며 반면 중량적으로 보아 저분자량의 Zn-alkyl DTP가 첨가효율이 우수하다.

### 3-1-3. 마모방지제로서의 기능

내연기관 내의 개폐장치, 오일펌프, timing gear 등은 그 접촉면에 과도한 하중과 shear가 작용하여 과도한 마모가 발생한다는 문제점을 갖고 있다. 내마모 효과에 관한 연구는 1950년대 이후 1960년대에 걸쳐 발전되었으며<sup>9),10)</sup> 일반적으로 Zn-alkyl DTP가 열분해 하여 olefin, mercaptan, H<sub>2</sub>S 등을 방출하고<sup>11)</sup> 불용성 분해물질 P, S, Zn 등이 금속표면과 [Fe-P-S-Zn] 피막을 형성하여<sup>12)</sup> 내연기관의 마모를 방지하는 것으로 알려져 있다. 이같은 효과는 solid lubricants의 윤활작용과 유사한 것으로 고압 활동 부분의 표면보호 및 윤활효과를 나타내는 extreme pressure additive의 부류로 취급되고 있다.<sup>13)</sup>

일반적으로 저분자량의 alkyl group을 가진 Zn-alkyl DTP는 내마모 효능이 우수하고, 고

분자량의 alkyl group을 가진 경우는 용해도가 증가하는 관계로, 실제로는 이들의 적절한 혼합 Zn-yl DTP가 널리 사용되고 있다.<sup>14)</sup>

### 3-2. Zn-DTP의 합성개요

Zn-DTP의 합성개요는 다음 Fig. 5의 block diagram과 같으며 단계별 반응식은 Fig. 6과 같다

본 연구에서는 alcohol로 i-octanol과 i-butanol을 혼합시켜 사용하였으며 혼합비에 따른 상변화 및 반응온도, 반응시간, 촉매의 양의 변화 등에 따른 합성 최적 조건을 선정하였다.

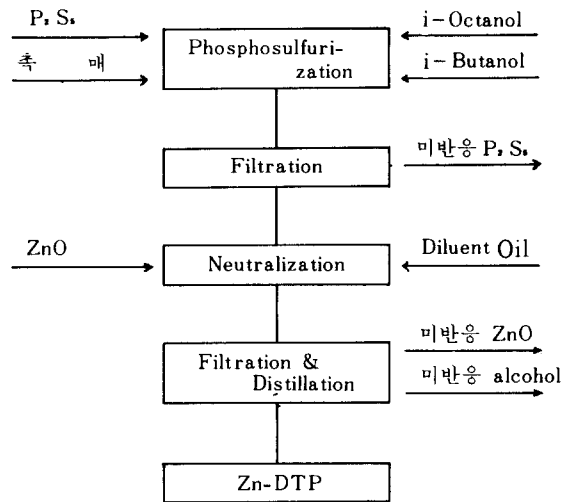
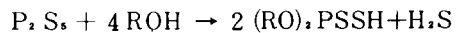


Fig. 5 Zn-DTP 합성 block diagram

- Phosphosulfurization 반응



Dialkyl Dithiophosphoric acid

R : C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> alcohol

- Neutralization 반응

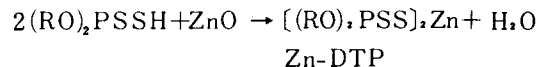


Fig. 6 Zn-DTP의 합성 반응식

#### 3-2-1. Alcohol 혼합비의 영향

Isooctanol과 isobutanol의 혼합비율을 바꾸어 가면서 80°C에서 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>와 2시간 반응시킨 다음 60°C에서 ZnO와 1시간 반응시켜 얻은 Zn-alkyl DTP의 수율과 생성물의 상변화를 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

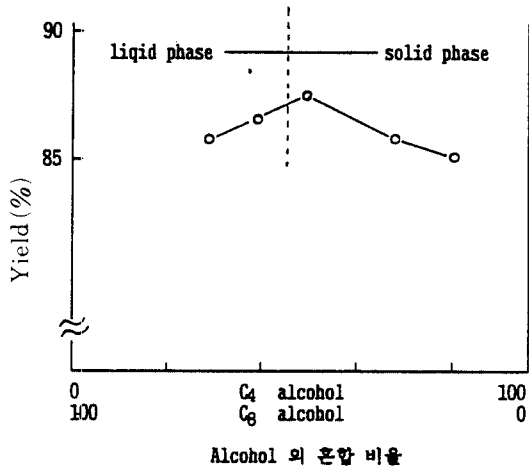


Fig. 7 Alcohol 혼합비에 따른 변화

Fig. 7에서 보는 바와 같이 *i*-butanol 만을 사용하였을 경우 상온에서 solid 가 되며 수율도 85% 정도이나 *i*-octanol 을 첨가함에 따라 수율이 향상되며 서서히 용액 상태로 변하게 된다. 이는 알킬기가 작으면 오일에 대한 용해도가 감소되어 일어나는 현상으로 용해도를 만족시키기 위해서는 최소한 *i*-butanol 과 *i*-octanol 의 혼합비가 1:1이 되어야 함을 알 수 있었다.

### 3-2-2. 촉매의 영향

Zn-DTP 제조시 반응 촉매로 triethylamine (TEA) 을 선정하고 TEA 촉매의 영향을 조사하였다.

#### (가) 반응시간에 대한 영향

촉매로 TEA 를 첨가한 후 반응시간 변화에 따라 Zn-alkyl DTP 의 수율변화를 알아보기 위하여 혼합알코올 (isooctanol:isobutanol = 1:1) 과 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 를 80°C 에서 0.5~5시간 반응시켜 alkyl DTP 를 얻고 이를 60°C 에서 ZnO 와 반응시켜 Zn-alkyl DTP 를 얻었다. TEA 의 첨가 유무에 대하여 반응시간에 따른 수율의 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에 의하면 TEA 를 사용함으로써 반응시간, 1시간내에 91% 이상으로 수율이 향상되는 것을 볼 수 있다.

#### (나) TEA 첨가량의 영향

TEA 첨가량이 Zn-alkyl DTP 수율변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 혼합알코올 부피의 0~4% 범위에서 각각 TEA 를 첨가하여 80°C 에서 2시간 반응시켜 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 의하면 TEA 의 첨가량은 혼합알코올 부피의 1% 가 적당함을 보여주고 있다.

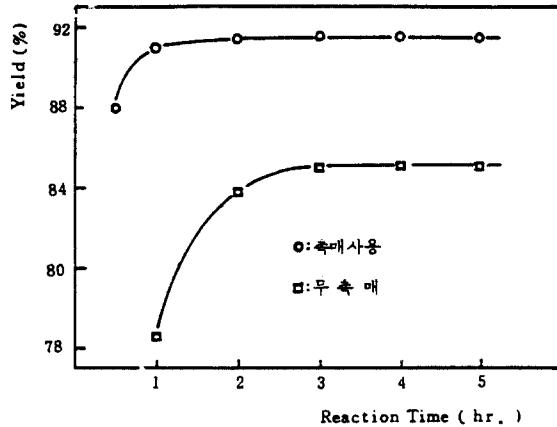


Fig. 8 반응시간과 Zn-alkyl DTP 합성수율과의 관계

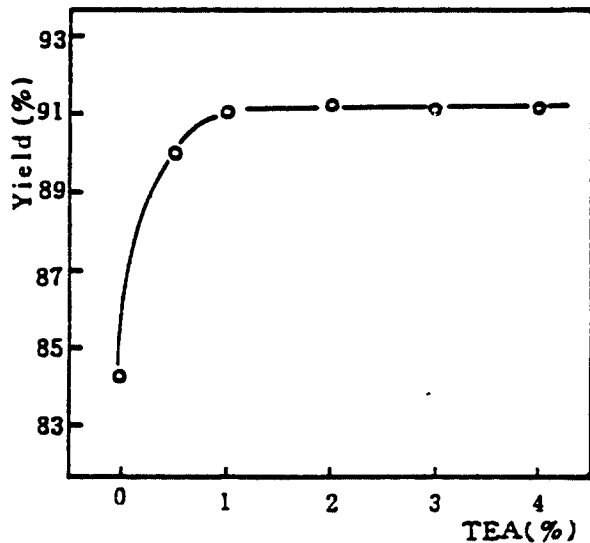


Fig. 9 사용촉매량과 Zn-alkyl DTP 합성수율과의 관계

### 3-3. Analysis

앞에서와 같은 방법으로 합성한 alkyl DTP 및 Zn-DTP를 IR 및 NMR spectroscopy에 의해 확인하였다. 먼저 Fig. 10은 합성한 alkyl DTP의 IR spectrum으로서  $2400\text{cm}^{-1}$ 의 S-H stretching,  $1000\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 의 강한 P-O bending,  $660\sim 680\text{cm}^{-1}$ 에서 P=S bending과  $530, 550, 590\text{cm}^{-1}$ 에서의 P-S bending이 나타나고, 알코올에서 기인하는  $3300\text{cm}^{-1}$  부근의 OH stretching이 보이지 않으며,  $1380\text{cm}^{-1}$  부근에서 iso-butanol의 gem methyl과 isooctanol의 mono methyl의 중첩에 의한 삼중선을 확인할 수 있었다. Fig. 11은 alkyl DTP의 NMR spectrum이다. 3.3ppm 부근의 S-H peak와 3.7~4.0 ppm 부근의  $\text{CH}_2\text{-O-P}$ 에 의한 doublet of

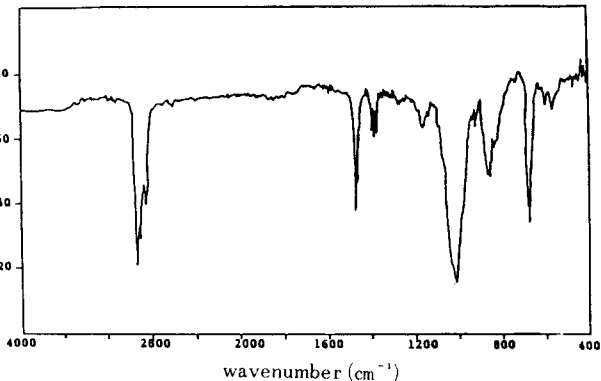


Fig. 12 Zn-DTP의 IR-Spectrum

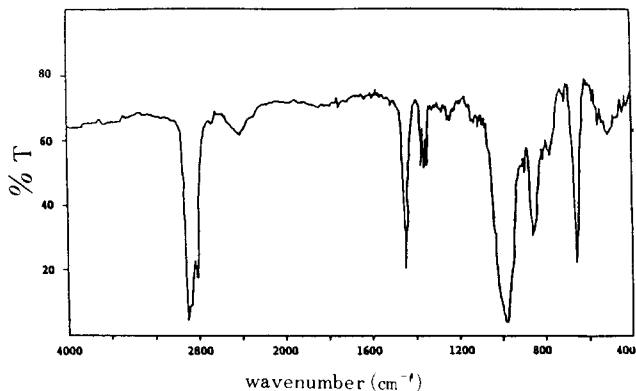


Fig. 10 DTP의 IR-Spectrum

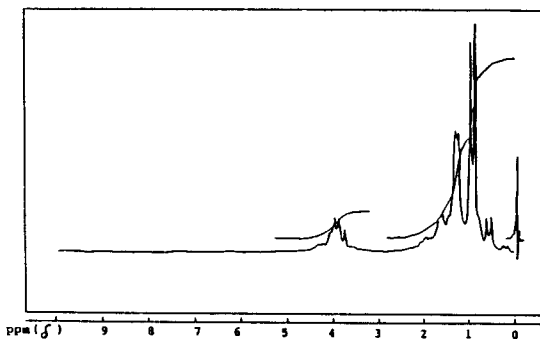


Fig. 13 Zn-DTP의 NMR-Spectrum

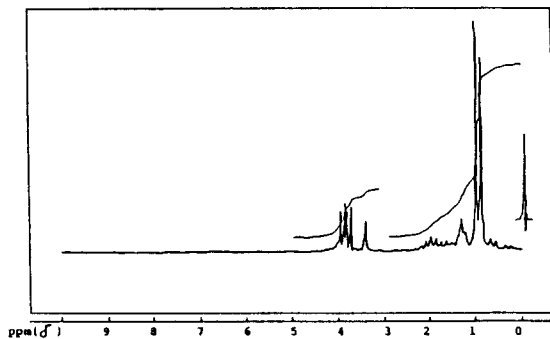


Fig. 11 DTP의 NMR-Spectrum

Table. 6 합성 Zn-DTP와 외제품과의 물성비교

분석 항목	Lz-677A	시제품
TBN	-	-
Viscosity	100°C (cSt)	27.50
	40°C (cSt)	410.5
Viscosity Index	8	99
Flash Point (°C)	179	208
Demulsibility	45/35/0 (60)	29/0/51 (60)
Rust Preventive	Severe	Pass
RBOT (min)	157	160
Copper Corrosion	1 a	1 a
Foam Tendency (ml)	360	460
Foam Stability (ml)	0	0
Appearance	Yellowish brown	Yellowish brown
P %	8.5	8.3
S %	17.8	16.8
Zn %	9.2	9.7

doublet의 특성 peak를 확인할 수 있다.

Fig. 12는 합성된 Zn-alkyl DTP의 IR spectrum으로  $2400\text{cm}^{-1}$  부근의 S-H stretching peak가 사라지고 나머지 peak들은 alkyl DTP의 peak들과 같으므로 Zn-alkyl DTP를 확인할 수 있다. Fig. 13은 Zn-alkyl DTP의 NMR spectrum이며 3.3 ppm 부근의 S-H singlet peak가 사라지고 나머지 peak들이 alkyl DTP의 peak들과 같으므로 Zn-alkyl DTP가 합성되었음을 알 수 있다.

또한 촉매로 사용한 TEA의 특성 peak가 IR NMR spectrum에서 발견되지 않으므로 TEA는 반응중에 촉매로써만 작용함을 알 수 있다.

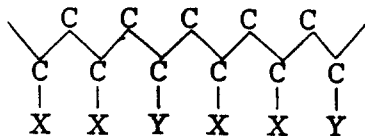
한편 최종적으로 얻은 Zn-DTP의 물성을 외제시료와 비교하여 Table. 6에 수록하였다.

## 4. Dispersant의 제조

### 4-1. 서론

Dispersant는 내연기관의 운전시 연료유의 연소부생물, 탄소잔유분, 또는 오일의 산화 등에 의해 생기는 sludge를 윤활유중에 미세한 suspension 상태로 분산시키므로써 기관내부에 침적되는 현상을 방지하며 엔진의 원활한 가동을 유지시키기 위해 첨가하는 첨가제이다.<sup>15)</sup>

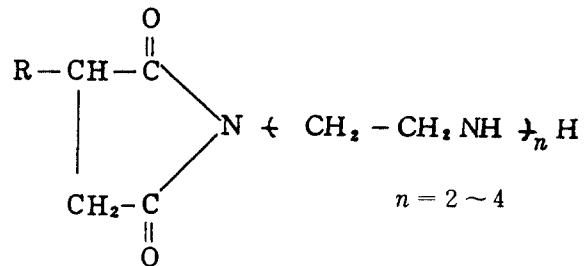
오래전부터 윤활유 제조업체에서는 내연기관내에 생성되는 sludge를 줄이기 위한 노력을 기울여 과량의 염기성 sulfonate detergent를 사용하는 경우 sludge의 침적현상을 줄일 수 있다는 것을 발견하였다. 그러나 sulfonate 같은 금속 함유 detergent를 과량 사용할 경우에 경제적인 면에서 바람직하지 않으며 또한 이들 detergent 자체의 분해물들이 sludge를 생성하게 된다는 것을 발견하여 사용을 기피하였다. 그후 많은 연구 노력 끝에 금속성분이 없는 ashless detergent type의 분산제가 개발되었다. Ashless detergent는 점도지수 향상제로 널리 사용되는 polymethacrylate에 polar group을 도입시켜 점도지수 향상제와 분산제를 겸하여 사용할 수 있는 화합물로 (I)의 일반 구조식을 갖고 있다.



구조식을 갖고 있다. 여기서 X는 oleophilic group으로 고급 alcohol이며, Y는 polar group으로 amine<sup>16)17)</sup>, amide<sup>18)19)</sup>, nitrile<sup>20)</sup>등이다.

그러나 이들 polymeric dispersant는 열안정성이 낮아 고온의 내연기관에는 적합치 않은 것으로 알려져 있다.

현재 dispersant로 널리 사용되고 있는 것은 N-substituted polyisobutenyl succinimide계 화합물로서 다음과 같은 일반 구조식을 갖는다.<sup>21), 22), 23)</sup>



여기서 R은 분자량 750-1400의 polyisobutene group이다. 이 polyisobutenyl succinimide는 polyisobutene과 maleic anhydride와의 반응에서 얻어지는 polyisobutenyl succinic anhydride에 다시 poly amine을 반응시켜 합성한 다.

사용하는 polyamine은 많은 종류의 것이 특히 보고되어 있으나 실제로는 ethylenepolyamine 종류가 사용되고 있다.<sup>24)</sup>

본 연구는 polyisobutenyl succinimide의 합성을 실시하여 최적 반응 조건 및 물성을 조사하였다.

### 4-2. Dispersant 합성 개요

Dispersant로 사용되는 polyisobutenyl succinimide의 합성 공정을 다음 Fig. 14에 나타내었으며 반응식은 Fig. 15와 같다.

Maleic anhydride에 polyisobutene의 alkylation은 Ene reaction이라 알려져 있는 반응에 의해 진행된다. 이 Ene reaction이란 유기반응중 가장 단순한 반응의 하나로 1930년대에 발견된 이래 Alder에 의해 연구되어 왔다.<sup>25)</sup>

Diels-alder Addition과 유사하게 ene과 enophile의 thermal addition reaction으로



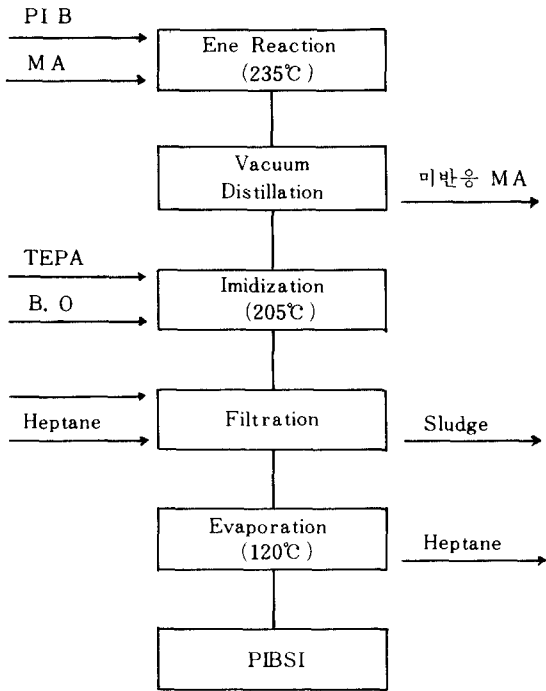
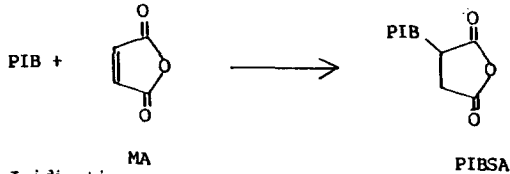
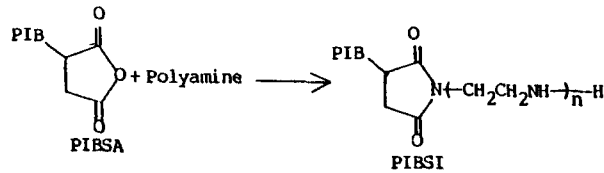


Fig. 14 Dispersant 합성 block diagram

o Alkylation (Ene Reaction)



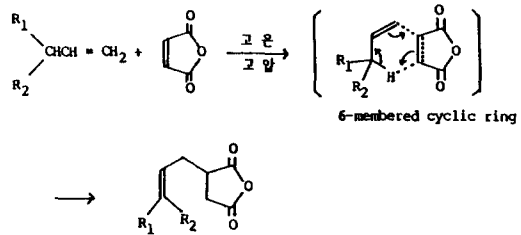
o Imidization



- PIB : Polyisobutene ( MW; 750-1400)
- MA : Maleic Anhydride
- PIBSA : Polyisobutenyl Succinic Anhydride
- PIBSI : polyisobutenyl Succinimide
- Poly amine: Tetra Ethylene Pentamine

Fig. 15 Dispersant의 합성 반응식

Koch, Arnold & Dowdall 등에 의해 4-center cyclic mechanism 이 주장되었으며 그 mechanism 은 다음과 같다.<sup>26), 27)</sup>



먼저 maleic anhydride 같은 전자가 부족한 enophile 이 alkene 의 π - electron 과 allylic - H 를 공격하여 cyclic transition state 를 거쳐 concerted reaction 이 빠르게 일어나게 된다.<sup>28)</sup>

이 반응은 촉매가 필요없는 thermal reaction 으로 고온하에서 진행된다. 이상과 같은 Ene reaction 의 성질을 이용하여 maleic anhydride 와 polyisobutene 의 alkylation 을 다음의 여러가지 방법으로 실시하였다.

4-3. Alkylation ( Ene reaction )

4-3-1. 상압하에서의 alkylation

Maleic anhydride 와 polyisobutene 의 반응 mole 비를 polyisobutene 1 mole 에 대해 maleic

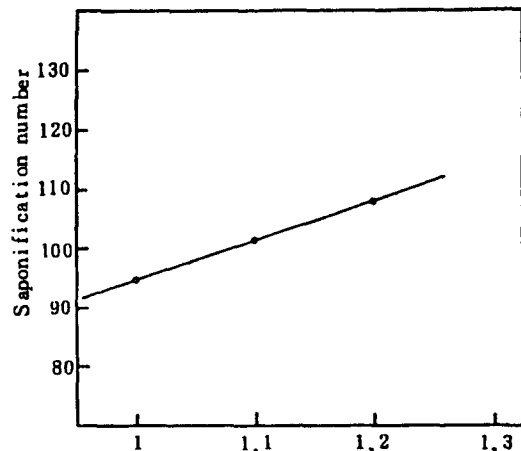


Fig. 16 Mole ratio 에 대한 saponification number 의 변화

anhydride 를 1.0, 1.1, 1.2로 바꾸어 가면서 상압 하에서 반응시켜 각각의 생성물을 얻고 이들의 saponification number 를 측정 한 결과 mole 비가 1 : 1인 경우 saponification number 가 95.3이고 mole 비가 1 : 1.2인 경우 108.3이었다.

한편 mole 비에 대해 saponification number 를 도 시 한 결과 Fig. 16과 같은 직선 관계가 얻어 졌다.

이와같이 polyisobutene 에 대한 maleic anhy- dride 의 mole 비가 증가됨에 따라 saponification number 가 커지는 것으로 미루어 보아 상압 반응 의 경우 maleic anhydride 가 고온의 반응온도하 에서 sublimation 되므로 화학 당량 이상이 소모 되는 것을 알 수 있었다.

4-3-2. 고압하에서의 alkylation

상압반응에서는 실제로 반응에 필요한 당량 이 상의 maleic anhydride 가 소모되므로 이를 당량 비로 반응시키기 위해 고압반응기를 이용하여 밀 폐된 상태로 반응을 시키면서 반응조건의 변화에 대한 생성물의 수율을 측정하였다.

Fig. 17에서 보는 바와 같이 반응온도의 경우 200℃ 이상이 되면 90% 이상의 수율을 얻을 수 있었 으며 maleic anhydride 와 polyisobutene 의 몰비 는 1.2 mole, 반응시간 12시간에 반응이 종료됨을 알 수 있었다.

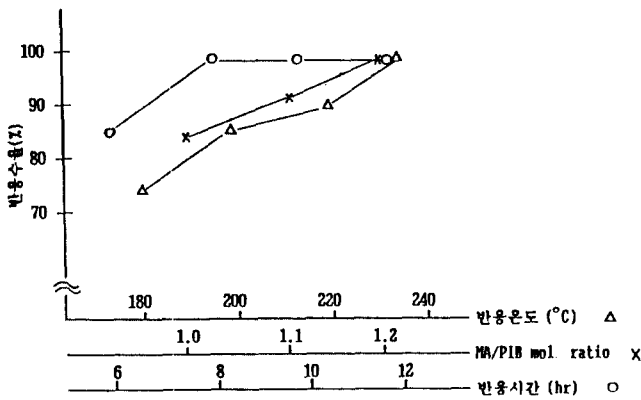


Fig. 17 반응 조건에 따른 Ene Reaction 수율 변화

4-4. Imidization

앞에서 얻어진 Ene reaction 의 최적 반응 조 건을 이용하여 polyisobutenyl succinic anhy- dride (PIBSA) 를 합성하고 이를 polyamine 인 tetraethylene pentamine (TEPA) 과 imidization 시켜 최종 생성물인 polyisobutenyl succinimide 를 합성하였다. 다음 Fig. 18에 tetraethylene- pentamin (TEPA) 과 polyisobutenyl succinic anhydride (PIBSA) 와의 몰비 변화에 따른 TBN 및 질소%를 측정하여 도 시 하였다.

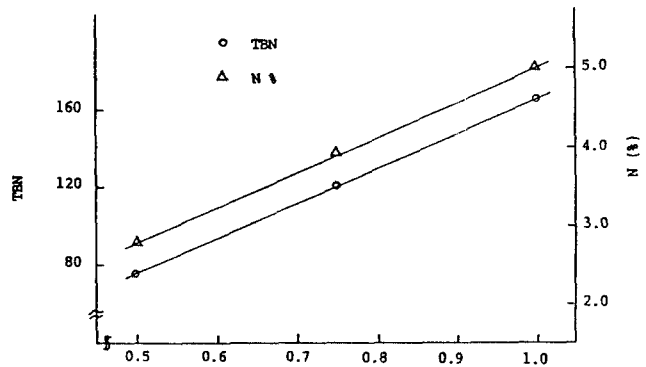


Fig. 18 TEPA / PIBSA 몰비변화에 따른 TBN, N % 변화

최종적으로 합성한 dispersant 의 물성을 외제품 과 비교한 결과는 Table. 7과 같다.

Table. 7 Dispersant 의 물성비교

분석 항목	OR-1200	시 제 품
TBN	37.5	61
Viscosity	100℃ (cSt)	181.6
	40℃ (cSt)	4425
Viscosity Index	114	-
Flash Point (°C)	195	232
Demulsibility	0/0/80 (60)	0/0/80 (60)
Rust Preventive	Pass	Pass
RBOT (min)	13	15
Copper Corrosion	1 a	1 a
Foam Tendency (ml)	390	40
Foam Stability (ml)	0	0
Appearance	Reddish brown	Reddish brown
N %	2.0	2.4

## 5. 결 론

지금까지 전호(윤활학회지 Vol. 3 No.2, 1987.10)에 이어 당 연구소에서 국산화시킨 6종의 내연기관용 윤활유 첨가제의 개요 및 합성방법을 간략하게 기술하였다. 이와같은 윤활유 첨가제의 제조기술은 국내에는 전무하였으며 외국의 석유메이저나 첨가제 전문 제조회사들이 독점하고 있으면서 특허에 의해 그 기밀을 보호받고 있는 실정이었다.

따라서 본 연구에서는 이들의 제조기술을 습득하기 위해 여러가지의 특허 문헌을 이용하였으나 특허자체가 비밀유지를 위해 정확한 조건을 밝히지 않고 있으므로 반복적인 실험을 통해 최적 합성조건을 확립하였다.

대부분의 첨가제 제조기술 및 윤활기유와의 formulation 방법등은 확실한 학문적인 근거가 미약한 상태로 이론적이라기 보다는 오랜기간 축적된 경험에 의해 개발되고 있다. 따라서 윤활유 첨가제 관련기술의 국산화를 위해서는 많은 경험을 토대로 착실한 기술 축적이 선행되어야 할 것이며 아울러 산업계와 연구소등이 보다 긴밀한 협조하여 기술정보의 교환, 분석장비의 확보 등 적극적인 기술개발 노력이 뒤따라야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

- G. A. Olah, "Friedel - Crafts Chemistry" John Wiley & Sons, N. Y., 1973
- U. S. Pat, 2,732,408 (1956)
- C. V. Smalheer, R. K. Smith, "Lubricant Additives", 2~12, The Lubrizol Co. Cleveland, Ohio, (1967)
- R. Larson, C. S. Scanley, Sci. Lub., 10, 12(1958); SAE Preprint 107 C (1958)
- U. S. Pat, 2,364,283; 2,838,555; 2,944,972; 2,983,742; 2,932,614
- R. B. Mersobian, A. V. Tobolsky, "Autoxidation and antioxidants" Vol. 1, 110 Interscience(1961)
- G. W. Kennerly, W. L. Patterson, Ind. Eng. Chem., 48, 1917 (1956)
- A. J. Bridgewater, M. D. Sexton, J. C. S. Perkin II., 530-536 (1978)
- E. H. Loeser, R. C. Wiquist, S. B. Twiss, ASLE Trans., 2 (1), 199 (1959)
- M. J. Furey, ASLE Trans., 2 (1), 91 (1959)
- J. S. Ashfold, L. Bretherick, P. Gould, J. Appl. Chem., 15, 170 (1965)
- J. M. Feng, W. L. Perilsten, M. R. Adams, ASLE Trans., 7 (1), 55 (1964)
- R. C. Coy, R. B. Jones, ASLE Trans., 24 (1), 77-90 (1981)
- F. C. Goldsmith, U. S. Pat., 2,838,555
- C. V. Smalheer, R. K. Smith "Lubricant Additives", The Lubrizol Co., Cleveland, Ohio(1967)
- The Shell Co., U. S. Pat., 2,957,854
- The Sun Oil Co., U. S. Pat., 3,038,857
- The Rohm & Haas Co., U. S. Pat., 3,067,163
- Esso Research Engineering Co., Brit. Pat., 866,498
- The Union Carbide, U. S. Pat., 3,108,967
- The Lubrizol Co., French Pat., 1,254,094
- The California Research Co., U. S. Pat., 3,018,250
- The Monsanto Chemical Co., U. S. Pat., 3,154,560
- The California Research Co., U. S. Pat., 3,110,673
- K. Alder, F. Pascher, A. Schmitz, Ber., 76, 27 (1943)
- H. P. Koch, J. Chem. Soc., 111(1948)
- R. T. Arnold, J. F. Dowdl, J. Am. Chem. Soc., 70, 2590 (1948)
- H. W. R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed. (Eng), 8, 556-577 (1969)