

특 활 연 구

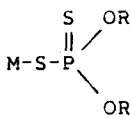


첨가제의 화학적 구조와 첨가제 작용의 메카니즘 (Ⅲ)

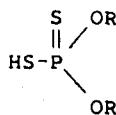
공군사관학교 교수 강 석 춘

7. Phosphorus(인) 과 다른 주요원소들 : Dithiophosphates(Phosphorodithioates) 등.

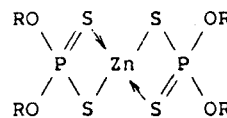
이번 절에서는 인(Phosphorus)이 산소와 직접 결합되어 있지 않고 다른 주요 원소들과 혼합된 첨가제에 관해서 살펴보겠다. 이들 원소 중에서 가장 중요한 것은 황이고 또 인과 황의 화합물중에서 가장 중요한 것은 dithiophosphoric acid (phosphorodithioates) diesters 금속염으로써 상업적으로 널리 사용되고 있다. 이들의 일반적인 식은



의 모양으로써 화학적 분류학상으로는 Phosphorodithioic acid의 O, O- diester 금속염으로 표시된다. 두 유황원자는 서로다른 특성을 갖인 결합으로 인과 연결되어 있고 thiolosulfur는 산을 내는 기능을 갖으며 금속과 결합되어 있다. 자유산은 다음



식으로써 높은 온도에서 불안정하다. 따라서 윤활에서는 Phosphorodithioate ester가 금속염의 형태로 사용된다. Zinc Salt(아연염)는 상업적으로 가장 광범위하게 사용되는 첨가제 형태이다. $Z_nP_2S_4O_4R_4$ 의 경험식은 다음 구조식으로 쓰일 수 있다.

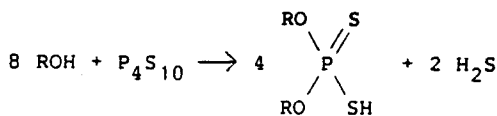


Zinc phosphorodithioate esters는 원래 산화 화방지제로 자동차 엔진오일로 혼합 사용되어왔고, 그들의 내마모, 내소부 첨가제 기능은 실제 사용시 경험적으로 발견되었다. 산화방지작용에서 연쇄의 길이가 $C_4 - C_6$ 의 범위를 갖는 dialkyl esters는 가장 유용하고 내마모 성능에 대한 경험에 의하면 일반적으로 Zinc dialkyl dithiophosphates 주변에 축적되어진다. 내마모 첨가제로 금속 diester phosphorodithioates에 대한 대부분의 기본 지식은 Zinc dialkyl dithiophosphates로 발전 되어진다는 것이다. 예를들면 Gallopoulos [19]는 유기 탄화수소용액에서 Zinc dialkyl dithiophosphates가 이온결합보다는 오히려 공유 결합 형태로 존재한다고 결론지었다. 또 다른 중

요한 발견은 유기 용액에서 dialkyl dithiophosphate의 금속 유기체와의 연결에 대한 Heilweil [20]의 보고이다. 벤젠용액의 삼투성이 dimers와 monomers와의 평형상태에서 Zinc dialkyl dithiophosphates의 trimers를 보여준다(주. monomers : 단량체, dimers : 2량체, trimers : 3량체). Cyclohexane에서 Barium di-n-dodecyl dithiophosphate는 분광법으로 측정될 수 있을 정도로 큰 micelles를 형성한다.

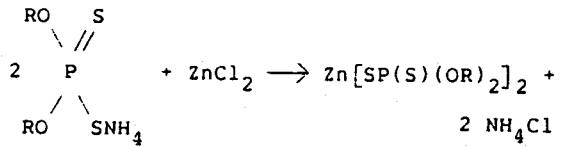
Phosphorodithioate esters의 금속염은 윤활유 첨가제로 가장 널리 연구되어온것중 하나다. 그러나 실제로는 이미 알려진 단순성분의 합성체로써 투명한 단일성분에서 부터 분리될수 없는 광유에서 만들어지는 이질물질의 혼합물등 여러가지가 있다. 상업화 과정에서 Phosphorodithioic acid의 diester는 소위 phosphorus pentasulfide (실제로 P₄S₁₀)와 함께 광유에 녹아있는 적당한 hydroxylic 성분(알콜이나 페놀)을 처리함으로써 얻어진다. Zinc 염은 천연 ester와 산화아연가루와의 반응에 의해 만들어진다. phosphorodithioic esters 순수염을 실험실에서 만드는 과정에서 각 중간생성물을 고집정제 및 정의할 수 있다.

Phosphorodithioic dister를 형성하기 위하여 P₄S₁₀과 hydroxylic화합물사이의 반응은 다음의 식으로 쓸 수 있다.



그러나 실제로는 약간의 (RO)₂P(S)·SR인 triester와 Polymeric 생성물이 형성된다. 합성 과정에서 에스테르화는 hydroxylic 화합물 ROH에 P₄S₁₀의 이론치를 천천히 첨가함으로써 이루어진다. 만약 hydroxylic 반응물이 액체라면 그것은 반응할때 자신이 용매로써 작용한다. 순수한 phosphorodithioic esters를 만드는 중에 유용한 중간 생성물은 암모니움염이고 그것은 초기 에스테르화된 생성물에 가스상태의 암모니아와 반응함으로써 형성되는 고체로 정의된다. 이

염은 벤젠같은 용매에 의해 재 결정화 함으로써 정제된다. 금속염은 조심스럽게 조절된 산도(Ph)에서 수용액 중에서 치환함으로써 만들어진다. 예를 들면 다음과 같다.



수용액에서 만들어진 아연염의 경우 생성물질에서 기본 아연염인 Zn₂[SP(S)(OR)₂]₃OH가 생기지 않도록 하는 것은 실제로 불가능하다. 만약 중성 Zinc phosphorodithioate ester는 기본 화합물로부터 분리하기에 충분한 적당한 용매를 사용하여 결정화 시킨 고체이다. Zinc di-n-butyl phosphorodithioate같은 경우처럼 결정으로 분리하는 것이 곤란한 것이 있다. 기본 Zinc dibutyl dithiophosphate는 메타놀을 첨가함으로써 선별적으로 침전시킬 수 있다. 상업적인 경우 중화 반응물질이 산화아연 가루이고 산 반응 혼합물의 혼합비가 정확히 알려지지 않으며 기초 아연염이 최종 생성물의 구성물질이 된다.

높은 순도의 dialkyl dithiophosphates의 열분해에 대한 연구가 Luther와 Sinha [21]와 Dicker와 Rowe [22]에 의해 수행되었다. 일반적으로 이 두사람의 연구결과는 일치하였다. 표17은 455-523K (180-250C)의 온도 범위에서 Zinc di-n-butyl phosphorodithioate와 Zinc diisobutyl Phosphorodithioate의 균일한 열분해하는 동안 기화(증기) 물질로 고립되고 정의됨을 보여준다.

표17 Di-n-butyl과 Diisobutyl Zinc phosphorodithioates의 열분해 생성물.

Di-n-butyl	Diisobutyl
Di-n-butyl sulfide	Diisobutyl sulfide
n-Butyl mercaptan	Di-t-butyl sulfide
Butene-1	t-Butyl isobutyl sulfide
Butene-2	isoButyl mercaptan
Hydrogen Sulfide	isoButene
Non-volatile residue	Hydrogen sulfide
	Non-volatile residue

※453-523K에서 3 시간 동안 가열하였음.

그림 9는 구조의 영향이 분명한 생성물의 정량적 분포를 보여준다.

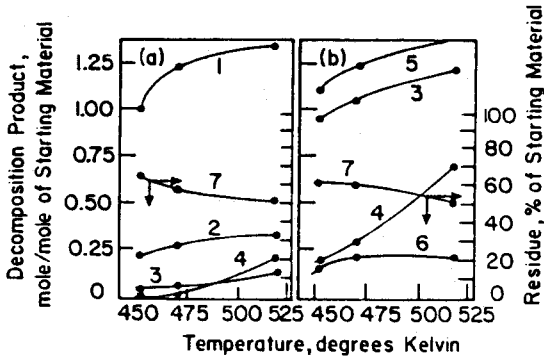
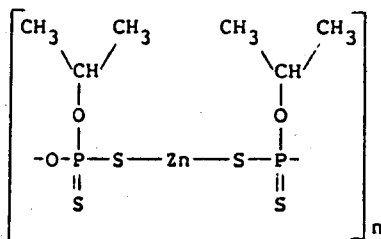


그림9. Di-n-butyl과 diisobutyl Zinc dithiophosphates의 열 분해.
 (a) Zinc di-n-butyl dithiophosphate. (b) Zinc diisobutyl dithiophosphate. Three hours reaction at temperature indicated. 1 : Di-n-butyl sulfide. 2 : n-Butyl mercaptan. 3 : Butene. 4 : Hydrogen sulfide. 5 : isoButyl mercaptan. 6 : Dibutyl sulfide. 7 : Residue.

그러나 비기화성 잔류물질의 양은 에스테르그룹이 n-butyl이거나 isobutyl이든 별로 영향을 미치지 않는것 같다. Luther 등(21)은 비기화성 잔류물에 대해 $Z_nP_aS_bO_cH_e$ 의 형식으로 경험적 구조식을 만들었고 이때 a는 1.9~2.4, b는 1.7~2.6, c는 2.6~4.6, d는 3.2~10 그리고 e는 5.5~15.6의 범위로 잡았다. 온도가 높아지면 잔류물에서 유황, 탄소와 수소의 감소를 재촉한다. Dickert (22) 등은 428K에서 Zinc diisopropyl Phosphorodithioate의 고체 잔류물로부터 다음과 같은 핵심 구조에 대한 증거를 제시하였다.



dialkyl Phosphorodithioates의 금속염에 대한 분해의 화학적 메카니즘은 역시 Luther (21)와 Dickert (22)에 의해 자세히 설명되었다.

첨가제 작용으로써 가장 중요한 Organo Phosphorodithioate 염에대한 화학적인 양상은 금속과 그들과의 반응에 관계된다. Luther (21) 등은 철이나 은에대한 isomeric Zinc dibutyl phosphorodithioates의 열분해에서 모체(원래) 금속과 어떤 확실한 영향을 발견하지는 못하였다. 다른 한편으로 Baumgarten (23)에 의한 세심한 연구에서 분말가루이든 증착 피막이든간에 금속에 대한 dialkylphosphorodithioate 염의 화학적 탈착 (Chemidesorption)을 보여 주었다. 특히 흥미있는 것은 Zn^{65} , P^{32} 와 S^{35} 의 방사성 원소로 표시된 Zinc diisopropyl Phosphorodithioate에 대한 발견이다. 측정한계내에서 P^{32} 와 S^{35} 는 인 한개원자당 유황 2개 원자와 같이 dithiophosphate에 일치하는 비로 흡착(adsorption)되었다. 그러나 흡착 표면에서 Zn^{65} 의 비는 금속의 특성에 따라 인과 유황이 평형되는데 요구되는 양의 4배가 존재함을 발견하였다. Baumgarten은 이현상을 흡착표면층의 금속과 흡착물인 아연사이에서 이온의 교환으로 설명하였다. 그러나 이 설명은 산화물이나 수증기같은것으로 오염된 표면에는 적용될 수 있겠지만 깨끗한 표면은 적용되지 않을 것이다. 표면 반응은 흡착층에서 일반적으로 발견되는 물질에 약간 농축 될 수 있다. Francis (24) 등은 ZnO가 연마시킨 은과 철표면에서 basic Zinc diisopropyl dithiophosphate에 의해 흡착된 피막에 강력하게 농축되어 있음을 발견하였다. White Oil에 중성 Zinc diisopropyl dithiophosphate를 393-423K로 가열하면 연마 금속 표면에 dithiophosphate와 함께 분명히 정의할 수 없는 분해물질과 $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ 를 포함한 피막을 형성한다. Zinc dithiophate ester이 있는 곳에서 문지르기를 하면 연마된 금속에서는 역시 정의할 수 없는 물질을 형성한다.

화학적인 관점에서 Phosphorodithioate esters의 금속염에 관한 연구에 의하면 윤활유 첨가제로써 이들 물질에 대한 여러 작용 메카니즘을 알 수 있다. Baumgarten의 관점을 상당히 분명하다.

즉 dialkyl dithiophosphate의 화학적 흡착된 단일 분자층은 재빨리 형성된다. 그것으로부터 표면에서 Zinc와 금속과의 상호교환은 이온 확산에 의해 일어나고 문지르는 동안 흡착된 dithiophosphate가 보호층의 형태로 활성마찰 표면에 기계적으로 형성되는 것과 마찬가지로 열에 의해 분해 되어진다. 이러한 견해는 Feng [25] 등이 주장한 첨가제의 작용을 전체 윤활유층의 첨가제 Pyrolytic 반응에 의해 형성된 퇴적층으로 설명하는 것과 비슷하다. 그러나 Francis [24] 등은 첨가제 작용을 진실로 이해한 것으로 보지 않는다. Phosphorodithioic esters 중의 유황이 첨가제 작용에서 개별적으로 기여하는 것으로 기술적인 가정을 할 뿐이다. 그러나 Zinc di-n-butyl phosphate와 Zinc di-n-butyl dithiophosphate와의 내마모 작용을 Pin-on-disk 시험으로 414에서 1034Mpa (60,000~150,000psi) 범위에서 직접 비교하면 두 윤활유의 효과면에서 차이를 발견할 수 없었다 [26]. 이 사실에서 유황은 thiophosphate esters 중 Zinc Salt의 윤활 첨가제 작용에는 필요 불가결한 원소처럼 보이지 않는다. 다만 그것은 Zinc (아연) 이 필수적인지 혹은 Phosphate-thiophosphate 자체만으로 내마모 기능을 하는데 충분하지는 결정되어 있지 않다.

일반적으로 Phosphorodithioic diesters 특히 Zinc dialkyl dithiophosphates의 금속염이 내마모 및 내소부 첨가제로 효과적임을 실제 경험에서 잘 알려져 있다. 그러나 첨가제 성능과 그의 화학적 구조에 관련된 정연한 자료는 별로 없고 단지 사용중에 경험으로 얻어진 것이다. 표18은 4-ball 시험기로 Jayne [27] 등에 의해 얻어진 자료를 보여준다. 초기 소부 (Seizure) 하중은 정상마모에서 심한 마모상태로의 이전을 의미하고 70kg 하중의 값은 두 구역에서 마모의 상대적 크기에 관한 비교를 제시 하였다.

표18. Zinc phosphorodithioate esters의 4-ball 시험결과.

Ester group	Initial seizure load, kg (a)	wear scar at 70 kg, mm
Base oil	55	2.26
n-propyl	90	0.38
n-Butyl	70	1.83
isoButyl	75	---
isoButyl/Pentyl (b)	75	0.38
n-Octyl	65	1.71
2-Ethylhexyl	65	2.07
2,2,4-Trimethylpentyl (c)	55	1.80
isoPropyl	105	---
sec-Butyl	80	0.38
1,3-Dimethylbutyl (c)	70	2.08
1-Methylheptyl (c)	65	1.90
isoPropyl/1-methylheptyl (b)	85	0.37
2-Ethylhexyl/cresyl(b)	70	1.78
C ₄ - C ₁₀ paraffinic/cresyl (b)	85	0.37
isoPropyl/p-octylphenyl (b)	75	0.40
2-Ethylhexyl/p-octylphenyl (b)	70	1.85
p-Octylphenyl	75	0.40

Blends in mineral oil made up to contain 0.056 %P. (a) 1 minute at each load step. (b) Mixed ester groups. (c) Secondary alcohols.

Ester 그룹의 특성과 마모행위사이에 어떤 체계적인 관계가 나타나지 않는다. 이 용액에서 인의 양은 엔진오일에 대한 효과에 극히 낮은 수준에 있지만 유동 오일에 대한 첨가제 효과는 명백하다.

금속이온의 영향은 Allum [28] 에 의해 그림10으로 낮은 하중에서 4-ball 마모에 대한 자료를 보여준다. 그 결과는 크게 3개의 그룹으로 분류된다. 즉 Zn⁺⁺, Cd⁺⁺, Ni⁺⁺, Fe⁺⁺⁺와 Ag⁺에 관련된 낮은 마모 수준의 그룹, Pb⁺⁺, Sn⁺⁺와 Sb⁺⁺⁺와 관련된 중간 마모그룹 그리고 Bi⁺⁺⁺와 관련된 높은 마모그룹등이다.

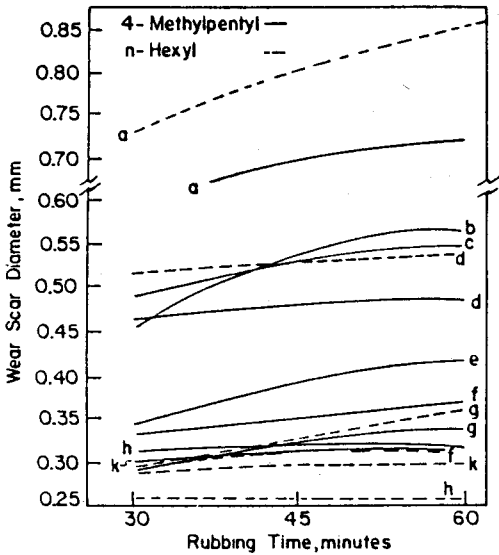


그림10. Dialkyl dithiophosphates의 첨가제 작용에서 금속이온의 영향.

Four-ball wear test at 15kg load, 1500 rpm. Additive furnishes 4 mmoles P per 100 gms white oil solution. a: Bi(III). b: Sn(II). c: Sb(III). d: Pb(II). e: Ag(I). f: Fe(III). g: Ni(II). h: Cd(II). k: Zn(II).

Alkyl 그룹의 효과에 대한 직접 비교가 가능한 경우 그들은 2 차알콜 4-methylpentanol-2의 에스테르가 n-hexanol의 ester보다 Nickel salts를 제외하고 더 강력한 내마모 기능을 갖고 있음을 보여준다. 이들 Phosphorodithioates의 첨가제 작용에 대해 충분한 설명과 함께 일관성 있는 경향을 마모/하중 계수로한 자료가 관찰 및 연구되어 있지 않다.

Rowe[29] 등은 열분해에 따른 0,0-dialkyldithiophosphates 금속염에 대한 내마모 기능과 Pin-on-disk 실험으로부터 마모율에 관한 자료를 제시하였다. Dickert[23] 등에 의한 별도의 연구로부터 취한 열 안정성에 관한 자료가 일종의 Zinc dialkyl dithiophosphates에 대한 H₂S의 형성율이나 혹은 금속 diisopropyl dithiophosphate 염에 대한 Propylene의 H₂S 형성율로부터 얻어진다. 열 분해율에 대한 마모율 도표가 그림 11

(3)에서 보여주고 있고 이때 log-log그림은 자료의 분산을 최소화 해 준다.

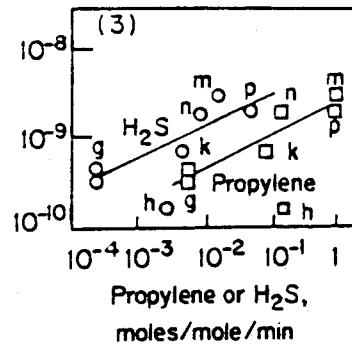
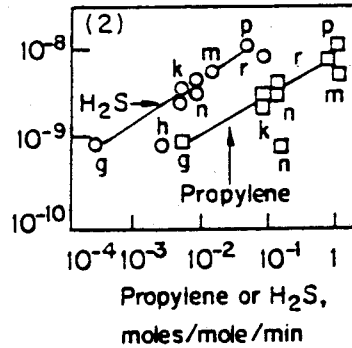
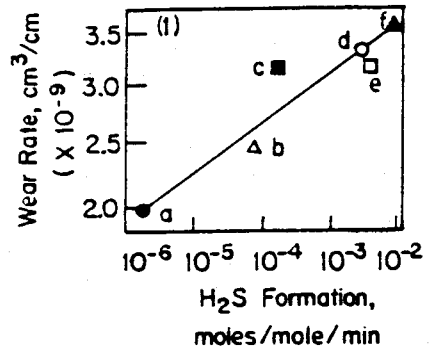
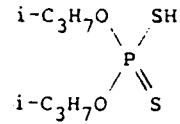


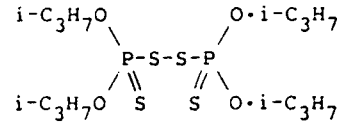
그림11. Metal dialkyl dithiophosphates의 열안정성과 마모시 현과의 관계.

(1) Wear of copper pin against steel disk: distance-dependent volume-rate, 8 kg load, 10 cm/s, 366 K, 5 hours. Additives: zinc dialkyl dithiophosphates in n-hexadecane, 0.04% P. a: :2,2-Dimethylpropyl. b: n-Propyl. c: Ethyl. d: 1,2,2-Trimethyl-

lpropyl. e:1,3-Dimethylbutyl^f:isoPropyl. (2) Wear of copper pin against steel disk:distance-dependent volume-rate. Metal salts of diisobutyl dithiophosphate. g:pb. h:Ag. k:Cd. m:Cu. n:Zn. p:Free diisobutyl dithiophosphoric acid. r:Corresponding disulfide. (3)Wear of steel pin against steel disk:distance-dependent volume-rate. Metal salts of diisobutyl dithiophosphate.



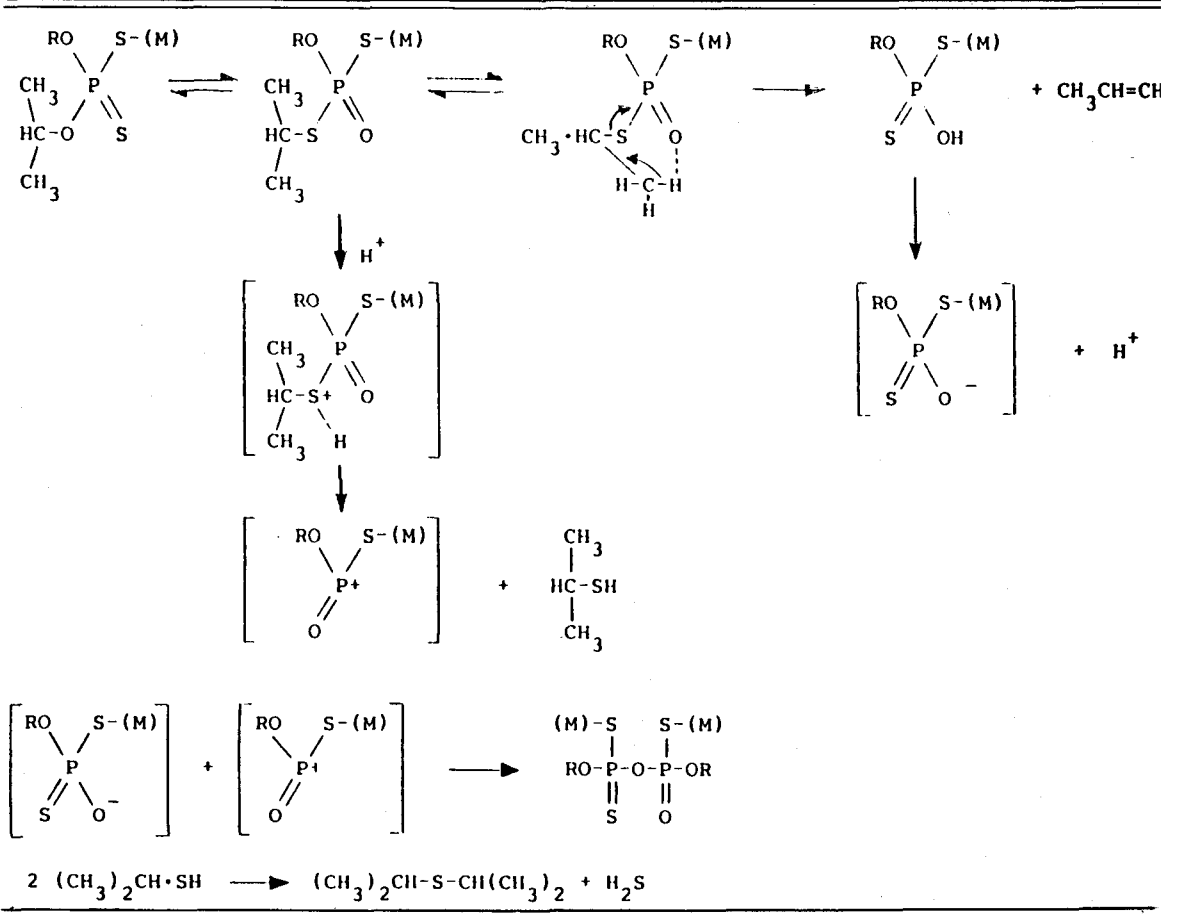
또 그에대한 disulfide의 경우는 다음과 같다.



Silver 염의 경우를 예외로하고 H₂S나 Propylene의 형성율과 rider (마찰자)의 마모율과 diisopropyl dithiophosphates에서 금속의 성질 사이에 체계적 관계가 그림 11(2)와 11(3)에서와같이 존재한다. Rowe[29]는 마모율이 log-log좌표에서 양이온의 이온반경에 대해 도시하였을때 낮은 마모율은 큰 양이온과 연관되어 있음을 발견하였다. 그림 11(2)와 11(3)은 다음과 같은 free diisopropyl dithiophosphoric acid에 대한 자료를 포함한다.

Dickert[22] 등은 dialkyl dithiophosphates 금속염의 열분해에 관해 표19에서 보여주는 것과같은 반응조직을 제시하였다.

표19. Dialkyldithiophosphates의 금속염의 열분



분해물에서 양이온의 영향은 ligand bonding 의 좌표특성에 의해 설명된다. Alkyl 그룹의 영향은 부분적으로 공간방향에서 또 다른 한편으로는 hydroxyl β -Carbon 원자에 붙어있는 수소의 숫자로부터 억제된다. 그러나 열분해 메카니즘은 내마모 메카니즘에서의 기능을 갖는 성분을 알아 내지 못한다. Sulfur/oxygen pyrophosphate 의 혼합 유기물 형성은 Orefin과 mercaptan 이 형성될때와 아주 비슷하다. 그러나 H₂S는 그림 11(2)나 11(3)에서 보듯이 Orefin보다 10~100배의 비율로 형성된다. 더욱이 열 변형에서 mercaptan 으로부터 H₂S의 생성은 표19에서 보여준 반응 메카니즘의 주요한 경향이 아니다. 마모물과 H₂S 형성사이의 관계가 경험적으로 얻어지므로 의심이 생겨난다. 내마모 작용에 관계된 종류는 어온의 중간체이거나 조성이 Orefin과 mercaptan 을 만드는 과정과 비슷한 율에 따르는 Polymeric thiophosphate derivatives 의 혼합물인것 같다.

유향에의해 phosphorus oxyacids 로부터 유도된 ester 의 구조에서 산소를 체계적으로 대체시켜주는 효과에 관해서는 Sahin [13] 등에의해 일종의 butyl ester 로 연구되었다. 100 g 당 0.06 몰 농도로 Oil에 첨가제를 넣은 용액이 600rpm 에서 4-ball 극압시험으로 평가되었다. 표20은 에스테르의 작용을 높은 마모, 응착현상으로 진이되는 임계하중에 대해 연구된것을 보여준다.

표 20. 첨가제 작용에서 Thiophosphite 와 Thiophosphate 의 구조중 유향의 영향.

Ester	Seizure transition, kg
(C, H, O) ₂ P	90
(C, H, S) ₂ POC, H ₂	108
(C, H, S) ₂ P	93
(C, H, O) ₂ P=O	102
(C, H, O) ₂ P=S	82
C, H, SP=S · (OC, H) ₂	78
(C, H, S) ₂ P=S · OC, H ₂	72
(C, H, S) ₂ P=S	68
Base oil	68

Additives: 0.006mole in 100 grams base oil. Four-ball test at 600 rpm.

phosphites 는 첨가제 작용에서 thiophosphites 와 크게 다르지 않은 것으로 나타난다. 완전히 산화된 tributyl phosphate 로부터 tributyl thiophosphate 로의 변화는 응착전이 하중을 33% 감소시키는 것으로 나타났다.

8. 복합성분의 첨가제 작용

복합첨가제의 가장 간단한 개념은 단순한 주요 작용성분을 포함한 각각의 첨가제를 직접 섞는것이고 실제로 많은 복합 첨가제가 그와 같다. 그러나 같은 분자로부터 주요 기능을 갖는 하나 이상의 형태를 갖는것이 가능하므로 이점이 고려되어야할 또 다른 중요한 점이다. 이런 종류의 여러기능 첨가제 화합물과 단순기능그룹인 Zinc dialkyl dithiophosphates Zn(SP(S) · (OR)₂)₂ 혹은 RS-P(S) · (OR)₂ 형태를 갖는 dithiophosphate ester 에서 발견되어지는 한개의 주요 요소보다 더 많은 요소를 갖는 첨가제 구조와는 근본적으로 차이가 있다.

8-1, 유향과 염소로된 복합성분 첨가제.

Prutton [7] 등이 자동차용 hypoid gear 시험연구에서 유향과 염소의 단순화합물을 혼합하면 복합첨가제로 다루어야한다는 실례를 제시하였다. Chlorinated paraffin wax 로써 3% 염소와 dibenzyl disulfide 로써 0.5% 를 포함한 윤활유는 기준시험에 통과되었다. 그러나 dibenzyl disulfide 로부터 0.5% 유향이나 단일 원소첨가제로 염소처리된 Wax 로부터 3% 염소를 포함한 윤활유 둘중 하나를 포함한경우 시험에서 손상이 발견되었다. 만약 복합요소 첨가제에서 3%의 염소가 Chlorinated diphenyl ether 에 의해 공급된다면 역시 시험에 통과하지 못하는데 이것은 복합 첨가제중 염소처리된 성분이 화학적 기능 및 반응을 조절하기 때문으로 추측된다.

그림 12는 두개의 서로다른 윤활첨가제 효용을 갖는 di-t-octyl disulfide 와 t-octyl chloride 의 협력작용에 관한 조사로써 Dorison [15]에 의해 얻어진 자료를 보여준다. 평가의 기준은 ASTM 방식의 4-ball 시험으로 10초에서의 초기 소부하중의 크기 그리고 소부하중의 마모과정등이다.

2%유황이나 2%염소를 윤활유에서 단일 첨가제 작용성분으로 할 경우 소부이후의 전이는 80~100kg 정도의 하중에서 일어나고 마모정도에 의해 판단된 소부정도는 심하지 않았다. 1%유황과 1%염소를 윤활유에서 함께 사용할 경우 초기 소부하중은 130kg으로 증가하고 소부전이 후 마모를 상당히 감소시키며 그에따른 마모/하중지수도 개선된다.

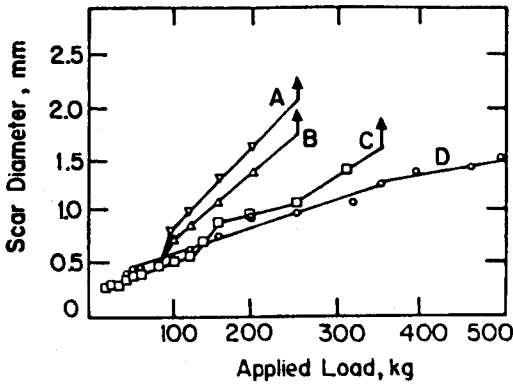


그림12. t-octyl chloride와 di-t-Octyl disulfide의 협력적인 첨가제 작용.

Four-ball test: 10 seconds at 1750rpm. Additives in white oil and wear/load index: A. 9.1% Di-t-octyl disulfide, 2.08% S: 48.0kg. B. 8.52% t-Octyl chloride, 2.05% Cl: 51.9kg. C. 4.55% Di-t-octyl disulfide + 4.53% t-octyl chloride, 1.06% S, 1.00% Cl: 81.0 kg. D. 9.1% Di-t-octyl disulfide + 8.52% t-octyl chloride, 2.1% S, 2.0% Cl: 112.1 kg.

혼합첨가제는 개별성분의 합으로 예측될 수 있는 것 이상 협력 혹은 공동기능을 보여준다. 2% 염소와 2%유황을 혼합한 경우 초기 소부 현상은 500kg 하중이상까지 일어나지 않는다.

비슷한 실험은 표11에서처럼 1분간 4-ball 시험을 이용하여 Mould (30) 등이 실시하였다. (표 21참조). 초기 소부하중은 좀 애매한 면이 있지만 마모/하중지수는 dibenzyl disulfide와 Chlorinated paraffin을 혼합한 경우 강한 협동 효과를 어느정도 보여준다. 첨가제의 화학적 반응은 6시간동안 473K (200°C) 에서 철가루와의 반응성에 의해 조사되었다. 이때 가열후에는 철가루를 용매로 세척한후 무기유황과 염소에 대해

분석하였다. 표22는 철과 반응된 복합윤활유에 기여한 황과 염소의 양으로써 첨가제의 역할을 보여준다. 혼합 첨가제인 경우 Chlorinated Wax나 benzyl chloride의 둘중 하나는 철과 di-t-nonyl polysulfide의 반응을 촉진하고 반면에 dibenzyl disulfide의 반응성에는 영향을 미치지 않는다.

표21. 혼합된 Organosulfur와 Organochlorine 첨가제의 4-ball 시험.

Additive (conc. S or Cl) (a)	Wear/load index, kg	Initial seizure load, kg
Di-t-nonyl polysulfide (0.030)	52.0	75
Dibenzyl disulfide (0.030)	48.8	70
Benzyl chloride (0.030)	56.7	65
Chlorinated paraffin (b) (0.030)	47.7	85
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	78.3	80
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	56.3	85
Dibenzyl disulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	64.8	80
Dibenzyl disulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	45.3	80

(a) Gram-atoms per 100 grams of white oil solution. (b) 51% chlorine.

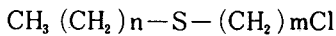
표22. Organosulfur와 Organochlorine 화합물이 철과의 화학적 반응성.

Additive (conc. S or Cl) (a)	% of Element reacted	
	Sulfur	Chlorine
Benzyl chloride (0.015)	..	51
Chlorinated paraffin (b) (0.015)	..	25
Di-t-nonyl polysulfide (0.015)	31	..
Dibenzyl disulfide (0.015)	17	..
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	44	62
Di-t-nonyl polysulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	69	28
Dibenzyl disulfide (0.015) + benzyl chloride (0.015)	17	51
Dibenzyl disulfide (0.015) + chlorinated paraffin (0.015)	25	23

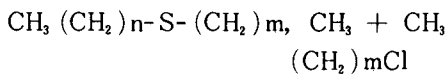
(a) Gram-atoms per 100 grams of white oil solution. (b) 51% chlorine.

Chlorine 합성물의 화학적 반응성은 작다. 표 22에서 화학적 반응성의 자료는 표21의 4-ball 시험과 비교적 비슷함을 보여주지만 표13에서 보여주는 협동효과는 Mould[30] 등이 얻은 결과에서 보여준것보다 훨씬 더 강하다.

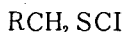
Organochlorine 과 Organosulfur 화합물 같은 단순한 혼합물의 첨가제작용으로부터 직접 발생하는 문제는 같은 분자로 돌아다니는 염소나 유황의 혼합물 행위가 평형상태의 두개의 혼합물 행위와 같을 것이냐 혹은 다를 것이냐이다. 부분적으로 그러한 문제들은 그에 관련된 화학적 구조를 조사함으로써 대답할 수 있다. 따라서 기본 화학적 바탕으로 다음과 같은 구조



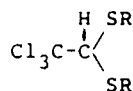
를 갖는 경우 다음과 같은 혼합물에 준하는 기능을 예측할 수 있다.



그러나



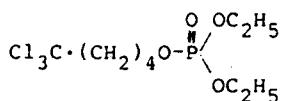
구조는 Sulfinyl/ chloride 이고 그로부터 예측될 수 있는 화학적 반응성은 alkyl sulfide와 alkyl chloride 의 혼합물 반응성과 완전히 다르다. 마찬가지로 Davey [31] 에 의해 만든



의 구조로된 trichlorothioacetals 은 sulfur bonding 의 형태에서 기본적인 차이때문에 비슷한 조성을 갖는 alkyl sulfide와 alkyl chloride 의 혼합물과는 비교될 수 없다.

8 - 2. Phosphorus (인) 과 Chlorine (염소) 의 복합첨가제.

상당히 많은 자료가 인을 포함한 첨가제중 염소의 효과에 관해 제시되었다. 이에 관련된 구조식은 아래와 같고 Phosphate ester 의 형식에 의해서 전형적으로 표시한다.



이것에 관련된 연구는 주로 Sanin [32] 등에 의해 연구되었다. 염소는 인의 구조식의 일부가 아니고 대신 ester 구조의 긴 alkyl group 의 끝이나 Phosphates에서 Phosphorus 에 연결된 alkyl 그룹에서 발견된다. 첨가제 작용의 평가는 4-ball 극압시험을 600 rpm에서 실시하고 소부형의 마모를 갖는 전이점을 손상의 기준으로 하여 얻은 자료가 표23으로 보여준다. 구조 형식의 범위는 Phosphate esters, thiophosphate esters (thiolic 과 thionic sulfur) 와 phosphonates를 포함하고 Chlorine (염소) 의 연쇄는 대략 $-CCl_3$ 의 형을 갖는다.

그림23. Phosphorus esters 의 첨가제 작용에서 Chlorine 의 구조적 영향.

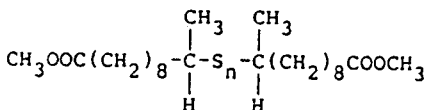
Additive formula	Seizure transition, kg
Phosphate esters	
$(CH_3)_2 CH(CH_2)_4 OPO \cdot (OC_2H_5)_2$	150
$Cl_3 CCH_2 OPO \cdot (OC_2H_5)_2$	200
$Cl_3 CCH_2 OPO \cdot (OC_2H_5)_2$	225
$Cl_3 C(CH_2)_4 OPO \cdot (OC_2H_5)_2$	230
$Cl_3 C(CH_2)_4 OPO \cdot (OC_2H_5)_2$	225
Thiophosphate esters (thiolic)	
$C_4 H_9 SPO \cdot (OC_2H_5)_2$	150
$C_4 H_9 SPO \cdot (OC_2H_5)_2$	140
$Cl_3 C(CH_2)_4 SPO \cdot (OC_2H_5)_2$	200
$Cl_3 C(CH_2)_4 SPO \cdot (OC_2H_5)_2$	210
$Cl_3 C(CH_2)_4 SPO \cdot (OCH(CH_3)_2)_2$	200
Thiophosphate esters (thionic)	
$C_4 H_9 OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	140
$C_4 H_9 OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	120
$Cl_3 CCH_2 OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	200
$Cl_3 C(CH_2)_4 OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	170
Phosphonate esters	
$CH_3 PO \cdot (OC_2H_5)_2$	138
$CH_3 PO \cdot (OC_2H_5)_2$	130
$Cl_3 CPO \cdot (OC_2H_5)_2$	190
$CH_3 PO \cdot (OCH_2 CCl_2)_2$... (a)
$CH_3 PO \cdot (O(CH_2)_4 CCl_2)_2$	190-300 (b)
$Cl_3 CPO \cdot (OCH_2 CCl_2)_2$	140-300 (b)

Thiolo-thionic ester	
Cl, C(CH ₃) ₄ , SPS·(OC ₂ H ₅) ₂	130
Base oil	80

(a) No seizure transition up to 300 kg. (b) No seizure transition: gradual increase of wear in load range shown. Additive: 0.06 mole per 100 grams oil. Four-ball test at 600 rpm.

O, O-diethyl-S-(W-trichloroamyl) Phosphorodithioate를 제외하고 ester 그룹에서 Chlorine의 존재는 비치한 esters의 첨가제 작용을 증대시켜 준다. Lozovoi [18] 등은 Phosphonate esters C₆H₅PO·(OC₂H₅)₂, C₆H₅PO·(OCH₂CCl₃)₂와 C₆H₅PO·(OCH₂CH₂Cl)₂의 직접비교에서 최종 monochlorinated 구조를 -CH₂Cl로 하는 것이 소부 전이하중을 증가시키는데 trichlorinated 구조인 -CCl₃와 마찬가지로의 효과가 있음을 보여주었다. 또 전이후 마모를 감소시키는 특별한 효과는 C₆H₅PO·(OC₂H₅)₂(OCH₂CH₂Cl)에서 나타남을 보여 주었다.

8-3. 복합 첨가제로써 Sulfur와 FattyEsters. Dorison [33]은 산업계에서 가장 광범위하게 사용되는 복합 첨가제중 하나인 Sulfurized fatty 물질의 기초화학과 첨가제 작용간의 관계를 다루었다. 황화처리된 ethenoid fatty esters는 복합 성분의 성질에 2 가지 측면을 갖는다. 그 하나는 황화처리의 복잡성 때문으로 처음에 순수한 fatty ester이라 하더라도 최종 황화처리된 물질은 여러종류의 혼합물이 된다. 그러나 황화처리된 지방산 물질의 구조에서 가장 중요한것은 비록 단일 성분물질이었다 하더라도 본래 여러기능을 갖일 수 있다는 것이다. 예를들면 Dorinson [33]은 Methyl W-undecenoate의 황화처리된 생성물이 다음과같은 성분을 최소한 50% 포함하고 있음을 보여준다고 보고하였다.



이때 n은 1 이나 2 이고 복합 기능은 monosulfide나 disulfide이든 간에 (a) 긴체인(fatty)의 특성, (b) carboxylic moieties와 (c) 유기황 구조로부터 생겨난다.

n-aliphatic hydrocarbon으로 예를 들 수 있는 긴연쇄구조 그자체로는 극압첨가제의 기능을 보여주지 않는다. 즉 첨가제 작용은 Carboxylate ester와 sulfide structure로 연결 되어있고 이것을 보여주기 위해서 Dorinson은 sulfurized methyl undecylenate로부터 ester/sulfide성분을 분리 정의 하였으며 이 구조로써 Organo sulfide-ester를 합성하고 윤활 첨가제의 작용이 methyl undecylenate로 분리된 합성물질과 같음을 보여주었다. 그림13에 요약된 자료는 마찰시편을 경화시킨 철로 Pin-on-disk마모시험한 것이고 마모율에서 접촉압력이 효과를 나타낸다. 특징으로는 낮은 마모율이(0.276~1.724 Gpa 범위내에서 비교적 무감각함) 1.724 Gpa와 그 이상에서 압력증가에 민감하게 마모율을 증가시키는 변화과정이다.

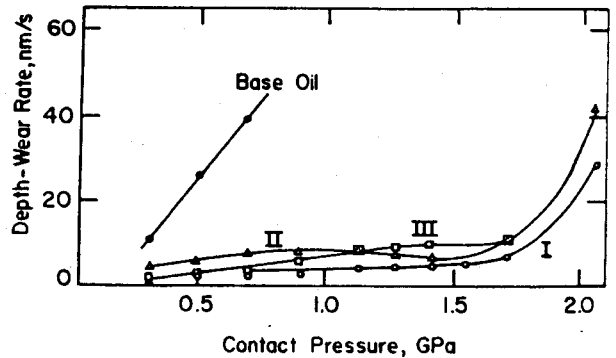


그림13. 극압 첨가제로써 sulfurized fatty ester의 영향

Pin and disk wear test at 85.85cm/s with hardened steel.
 I: Sulfurized methyl undecylenate, 1.22% S in lubricant.
 II: Sulfurized methyl undecylenate fraction, 1.00% S in lubricant.
 III: Synthetic 1, 20-dicarbomethoxy-9, 12-dimethyl-10, 11-dithiaieicosane, 1.13% S in lubricant.

Organosulfide-ester 구조에서 organosulfur 성분과 ester 성분의 분리작용은 대략 di-sec-disulfide와 methyl laurate로 연구되었다. 그 결과는 그림 14의 I 과 II 곡선으로 주어지고 실험장치의 한계하중까지 di-sec-octyl disulfide 용액은 혼합되지 않은 기유(base oil)의 마모곡선과 비교하여 어떠한 개선 효과를 보여주지 않는다. Methyl laurate는 접촉압력 1.379 Gpa 까지 마모율에 효과를 미치고 그 후에는 마모율은 상당히 증가하고 마찰시편의 심한 마모로 시험이 끝난다.

9. 복합 성분 첨가제들간의 상호 간섭효과

복합 첨가제의 혼합물은 상호협력뿐 아니라 상호 간섭작용도 가능하다. 청정제 혹은 부식방지제로 오일에 첨가한 것이 다른 성분에 의해 유효 유로써 내마모와 내 소부성에 간섭하는 것을 상업용 유회에서 경험적으로 자주 관찰된다. 실험 결과는 대부분이 경험에 의한 것이며 자세한 이론 혹은 기초적인 간섭기능에 관한 연구는 별로 없다.

첨가제 기능을 억제하는것의 설명은 내마모 첨가제가 마찰표면에 흡착하는 것을 흡착성이 더 강한 다른 첨가제에 의해 억제 되기 때문으로 보고 있다. Spikes [34] 등은 그러한 효과에 대해 납득할만한 입증자료를 제시하였다. 그림 15a의 커브 I 은 스테인레스 강철판에 n-hexadecane의 용액으로부터 S³⁵로 표시된 dibenzyl disulfide의 흡착에 관한것을 보여준다. 온도 383K (110°C)에서 약40Kj/mole의 활성화에너지로 화학 반응에 관련된 전이가 존재한다. 그림 15a의 커브 II는

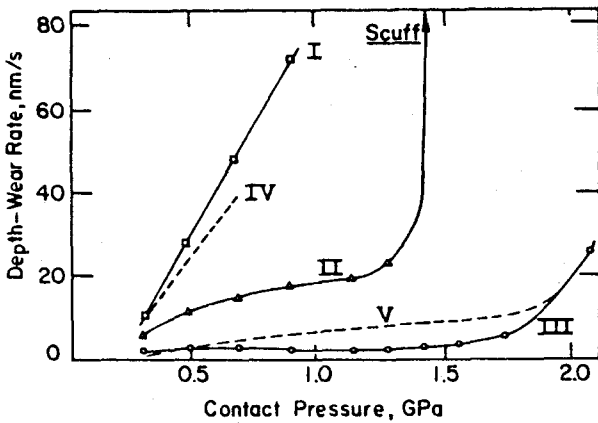


그림14. 극압 첨가제로써 Organosulfides 과 fatty esters의 상호작용.

Pin and disk wear test at 85.85cm/s with hardened steel. I:Di-sec-octyl disulfide, 1.17% S in lubricant. II:Methyl laurate, 8.8% in lubricant. III:Di-sec-octyl disulfide (17 mmoles/100gm) +methyl laurate (33 mmoles/100 gm), 1.06% S+7.2% ester in lubricant. IV:Base oil. V:Synthetic 1,20-dicarbomethoxy-9, 12-dimethyl-10, 11-dithiaicosane (18 mmoles/100gm).

그러나 di-sec-octyl disulfide 나 methyl laurate가 각물의 ester에 lgr 원자의 유회비율로 섞여지면 상호 공동작용에 의해 낮은 마모율 수준으로 마모율을 감소시키고 혼합물의 성능이 Synthetic ester-disulfide의 두가지 기능을 갖는것과 같은 정도로 전이하중을 증가시킨다.

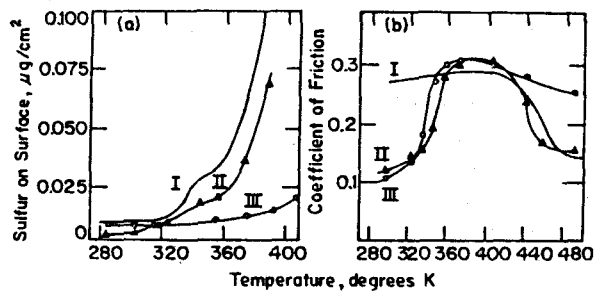


그림15. Dibenzyl disulfide의 첨가제 작용에서 상호간섭.

(a) Adsorption on stainless steel. (b) Friction of stainless steel. I:Dibenzyl disulfide only in n-hexadecane. II:Dibenzyl disulfide plus n-octadecylamine. III:Dibenzyl disulfide plus calcium salt of petroleum sulfonate.

100gr 당 0.036mole의 n-octadecylamine과 0.0033 mole의 disulfide를 갖는 용액에서 dibenzyl disulfide의 흡착에 관해 보여준다. Disulfide의

흡착은 낮은 온도에서 강력히 억제되어지지만 전이온도이상에서는 amin의 상대적 효과가 떨어진다. 이것은 4.5Wt-%의 농도에서 Petroleum Sulfide의 칼슘염이 0.8Wt-%의 dibenzyl disulfide와 함께있을경우 293-433K의 온도범위에 걸쳐서 disulfide의 흡착을 강력히 억제한다.

흡착실험과 마찬가지로 낮은 속도의 마찰시험의 결과가 그림 15b에서 보여준다. 커브 I은 dibenzyl disulfide가 윤활유중의 유일한 첨가제 일때 계의 온도에 따른 마찰의 반응을 보여준다. 403-473K의 온도 범위에서 마찰계수가 갑자기 낮아지는 경향은 화학적으로 반응된 유허피막의 증가로 설명된다. Octadecylamine 이든지 혹은 Calcium petroleum sulfonate 중 하나가 두-성분 첨가제중 하나로 사용될때 333K 이하에서 마찰계수가 크게 떨어지는것은 흡착된 amine 이나 sulfonate 가 내 마찰효과에 기여함이 분명하다. 온도가 증가됨에따라 amine 이 흡착되고 온도가 Sulfide 반응필름이 적절한 두께로 성장할 수 있는 수준에 도달할 수 없다면 마찰은 증가하다가 충분한 필름 두께에 도달하는 온도가 되면 다시 감소하기 시작한다. 그러나 calcium sulfonate는 마찰의 증가를 가져올 정도로 충분히 탈착되지만 온도가 임계 전이값에 도달하면 sulfide 반응 필름은 마찰증가를 허용하지 않는다. 그러나 상업용 Petroleum sulfonates는 순수한 물질이 아니므로 이상에서 관찰되는것과 같은 복합성분의 성질해석을 복잡하게 한다.

참 고 문 헌

1. C. D. Trivette, jr., and A. Y. Coran, J. Org. Chem., 31 (1965) 100-104
2. A. Dorinson and V. E. Broman, ASLE Trans., 5 (1962) 75-90.
3. E. S. Forbes and A. J. D. Reid, ASLE Trans., 16 (1973) 50-60.
4. T. Sakurai, K. Sato and K. Ishida, Bull. Japan Pet. Inst., 6 (1964) 40-49.
5. T. Sakurai and K. Sato, ASLE Trans., 9 (1966) 77-87.
6. R. W. Mould, H. B. Silver and R. J. Syrett, Wear, 22 (1972) 269-286.
7. C. F. Prutton, D. Turnbull and G. Dlouhy, J. Inst. Petroleum, 32 (1946) 90-118.
8. T. Sakurai, K. Sato and Y. Yamamoto, Bull. Japan Pet. Inst., 7 (1965) 17-24.
9. A. Dorinson, ASLE Trans., 16 (1973) 22-31.
10. H. R. Gamrath, R. E. Hatton and W. E. Weesner, Ind. Eng. Chem., 46 (1954) 208-212.
11. E. S. Forbes and H. B. Silver, J. Inst. Petroleum, 56 (1970) 90-98.
12. H. E. Bieber, E. E. Klaus and E. J. Tewksbury, ASLE Trans., 11 (1968) 155-161.
13. P. I. Sanin, E. S. Shepeleva, A. V. Ulyanova and B. V. Kleimenov, Wear, 3 (1960) 200-218.
14. I. L. Goldblatt and J. K. Appeldoorn, ASLE Trans., 13 (1970) 203-215.
15. A. Dorinson, ASLE Trans., 13 (1970) 215-224.
16. W. Davey, Ind. Eng. Chem., 42 (1950) 1841-1847.
17. E. S. Forbes and J. Battersby, ASLE Trans., 17 (1974) 263-270.
18. Yu. A. Lozovoi, E. S. Shepeleva and P. I. Sanin, Petroleum Chemistry USSR, 7 (1968) 241-247.
19. N. Gallopoulos, Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Preprints, 11 (1966) No. 3, 21-38.
20. I. J. Heilweil, Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Preprints, 10 (1965) No. 2, D19-D31.
21. H. Luther and S. K. Sinha, Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem., 17 (1964) 91-97.
22. J. J. Dickert, jr. and C. N. Rowe, J. Org. Chem., 32 (1967) 647-653.
23. E. Baumgarten, Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem., 25 (1972) 28-32, 577-582, 718-722.

24. S. A. Francis and A. H. Ellison, *J. Chem. Eng. Data*, 6 (1961) 83-86.
25. I-M. Feng, W. L. Perilstein and M. R. Adams, *ASLE Trans.*, 6 (1963) 60-66.
26. A. Dorinson, *ASLE Trans.*, 22 (1979) 190-192.
27. G. J. J. Jayne and J. S. Elliott, *J. Inst. Petroleum*, 56 (1970) 42-49.
28. K. G. Allum and E. S. Forbes, *Proc. Inst. Mechanical Engrs.*, 183 (1968/1969) Part 3p, 7-14.
29. C. N. Rowe and J. J. Dickert, jr., *ASLE Trans.*, 10 (1967) 85-90.
30. R. W. Mould, H. B. Silver and R. J. Syrett, *Wear*, 26 (1973) 27-37.
31. W. Davey, *J. Inst. Petroleum*, 33 (1947) 527-530.
32. P. I. Sanin, E. S. Shepeleva, A. O. Mannik and B. V. Kleimenov, *J. Basic Eng. (Trans. ASME)*, 87D (1965) 771-777.
33. A. Dorinson, *ASLE Trans.*, 14 (1971) 124-134
34. H. A. Spikes and A. Cameron, *ASLE Trans.*, 17 (1974) 283-289.