



첨가제의 화학적 구조와 첨가제 작용의 메카니즘 (II)

공군사관학교 교수 강 석 춘

4. 염소 화합물 : 화학적 반응

염소 화합물은 극압 첨가제로써 잘 알려져있고 또 오래동안 사용되어온것 중 하나이다. 염소 화합물 중에서 첨가제로 널리 연구 되어온 종류로는 alkyl chlorides, chloro-olefins, chlorine-substituted fatty acids, acid chlorides, chlorine-substituted heterocycles 등이 있다. 그중에서 기술적으로 중요한 형태로는 매우 단순한 구조를 갖는 alkyl과 alkyl chlorides이다.

단순 alkyl chlorides는 적당한 촉매제에 의해 쉽게 Orefinic hydrocarbon과 hydrogen chlorides의 평형상태인 혼합물, 예를 들면 t-butyl chloride와 평형상태인 isobutene, isopropyl

표8. 철과 Organic chlorides oil 용액과의 반응성

Compound (a)	% Reaction	C-Cl bond dissociation energy, KJ/mole
Benzyl chloride	51	291
t-Butyl chloride	49	329
t-Pentyl chloride	47	--
Cyclohexyl chloride	30	335
Chlorinated paraffin (51%Cl)	25	---
sec-Butyl chloride	23	334
Carbon tetrachloride	15	306
n-Butyl chloride	15	339
n-Hexyl chloride	9	---
Chlorobenzene	0	371

(a) oil 용액 100gr 당 Chlorine 0.015gr 원자 (gram-atom)

chlorides와 평형인 propylene 및 ethyl chloride와 평형인 ethylene으로 분해된다. 이때 촉매제로는 유리솜(glass wool)이나 Nickel, cobalt와 cadmium chlorides의 혼합물이 사용된다. 금속이 chloride 촉매제에 의해 치환되거나 olefin의 제거에 의해 평형이 깨어지면 관찰되는 순수 결과는 금속과 HCl의 반응이다. MOULD【6】등은 organo chloride 화합물 용액에 철(iron)가루를 넣고 6시간동안 473 k (200°C)로 가열한 후 oil을 씻어내고 inorgano chloride를 분석하였고 그 결과를 반응성 정도에 따라 표8에 제시하였다. 이들 반응성에 대한 결과는 유기 화학자들이 HCl 제거 반응에서 기대하던 것과 같다.

열역학적으로 계산된 C-Cl 결합강도는 상대적인 반응성을 나타내는데 민감하지 못하다. 예를 들면 benzyl chloride와 t-butyl chloride에 대한 C-Cl 결합강도의 차이는 반응에 의해 기대할 수 있는 것보다 차이가 더 크다. 또 primary chloride에 관하여 secondary chloride의 상대적 반응성은 C-Cl 결합에너지보다 더 넓게 분포됨을 보여준다. 그러나 일반적으로 C-Cl 결합에너지는 reactive benzyl chloride에 대한 화학적으로 불활성인 chlorobenzene과 비교에서 나타났던 것과 철과의 반응성 정도가 유사하다.

Prutton【7】등은 철가루(iron powder)가 있는 곳과 없는 곳에서 염소 첨가제가 들어 있는 oil 용액의 열 분해에 관하여 연구하였다. 그들 실험 결과에 대한 요약이 표9에 나타나 있다.

표9. Organic chloride의 Oil 용액에 대한 반응과 열분해

Additive	Temperature, deg. K	% of Cl in additive decomposed to HCl in absence of Fe	% of Cl in additive decomposed in the presence of Fe		
			to HCl	chloride	total iron
Chlorinated paraffin wax	473	0.5	---	---	2.5
Chlorinated paraffin wax	523	2.4	4.3	6.4	10.7
Chlorinated diphenyl ether	523	0.2	0.04	0.02	0.06

※표시된 온도로 15분동안 가열하였고 Oil 용액에 3 Chlorine이 있음.

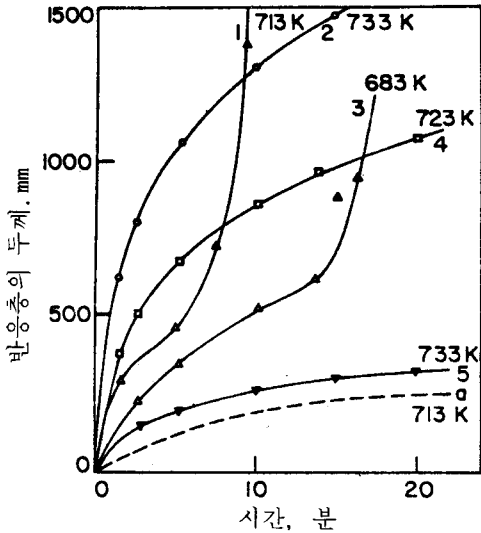


그림 3. 열선방법에 의한 염소화합물의 반응정도

1, 3: 1% Benzyl chloride. 2: 1% Hexachlorethane. 4: 1% Chlorinated paraffin. 5: 1% Pentachlorodiphenyl. a: Carrier oil without additive.

염소처리된 Paraffin wax로부터 염소의 손실을 촉진하는데 철의 효과는 473 k 나 523 k의 경우 명백하고 523 k에서 더욱 현저히 나타난다. 다른 한편으로 철은 chlorinated diphenyl ether와 같은 방향족 핵으로 단단히 결합된 chlorine의 분해에는 영향을 주지 못하였다.

그림3은 Sakurai【8】등에 의해 얻어진 자료로써 열선방법에의해서 염소처리한 첨가제의 반응성에 대한 C-Cl 결합 성질의 영향을 보여준다.

pentachlorodiphenyl에서 방향족 ring-carbon에 직접 결합된 염소의 반응성이 hexachloroethane이나 benzyl chloride처럼 non-ring carbon으로 결합된 염소의 반응성보다 적은 분명하다.

5. 염소 화합물 : 윤활 첨가제 작용

염소 화합물의 화학적 구조나 반응성 정도와 윤활 첨가제로의 성능사이에 관한 조직적인 연구 자료는 별로 없다. 표10은 Mould【6】등에 의해서 얻어진 4-ball 시험 자료로서 마모/하중 계수로 표시하여 효과가 증가되는 순서로 열거한 것이다.

표 10. organochloric 화합물에 대한 4-ball 시험자료

Additive	Wear/load index, kg (a)	Wear scar diameter, mm (b)
None	14.4	0.77
n-Hexadecyl chloride	16.2	0.64
n-Butyl chloride	17.8	0.70
Chlorobenzene	22.5	0.73
1,4-Dichlorobenzene	25.8	0.74
Carbon tetrachloride	29.9	0.65
n-Hexyl chloride	30.4	0.75
1,4-Dichlorobutane	31.5	0.73
sec-Octyl chloride	31.6	0.74
Cyclohexyl chloride	34.4	0.69
sec-Butyl chloride	35.9	0.73
Chlorinated paraffin (51%Cl)	37.8	0.60
t-Butyl chloride	46.1	0.74
Benzyl chloride	46.6	0.66
t-Pentyl chloride	52.8	0.70

(a) 1500rpm : 시험은 매하중에서 60초동안 시험함.
 (b) 1500rpm : 15kg 하중에서 1시간동안 시험함.
 ※ 윤활유에 chlorine 0.53%를 첨가제로 첨가함.

그 결과는 화학적 구조를 바탕으로한 예측과 상당히 차이를 보여준다. 예를들면 2개의 중요한 염소인 n-hexadecyl (16.2kg)과 n-hexyl (30.3kg)의 마모/하중 계수 차이가 n-hexyl chloride와 t-butyl chloride (46.1kg)와의 차이와 비슷함을 알 수 있다. 1차(primary)와 3차(tertiary) alkyl chlorides의 첨가제 효과 사이에 많은 차이

가 화학적 반응성을 바탕으로 예측될 수 있었다. 그러나 단지 2개의 primary aliphatic chlorides 에만 약간 차이가 있을 뿐이다. 또 전반적인 경향은 primary 와 aromatic chlorides 는 secondary chlorides 보다 덜 효과적이고 tertiary alkyl chlorides 와 benzyl chlorides 만큼 좋지 못하다. 그러나 표8에서 발견된 organic chlorides 의 구조와 화학적 반응성 사이의 관계는 화학적 구조와 표 10의 마모/하중 계수관계보다 더욱 분명히 구분된다. 15kg 하중에서 1시간 마모시험과 화학적 구조 혹은 organic chlorides 의 화학적 반응사이에는 표8과 10사이에서 보듯이 의미있는 관계는 없다.

4-ball 시험 해석을 복잡하게 하는 요소에 관하여 Dorison [9] 등은 n-octyl chloride 와 tertiary octyl chloride 4-methyl-4-chloroheptane 을 섞은 white oil 을 사용하여 연구하였다. 하중의 영향을 알아보기 위하여 마찰시간을 2초 및 10초로 하였고 그 결과는 그림4에서 보듯이 화학적 반응성이 큰 t-octyl chloride 가 n-octyl chloride 보다 더 좋은 극압첨가제라는 가정과 일치 하였다. 낮은 하중에서 내 마모 작용에는 별 차이가 없다.

그것은 표10의 15kg 하중에 대한 마모 결과로 설명할 수 있으나 부하하중(applied load)이 충분히

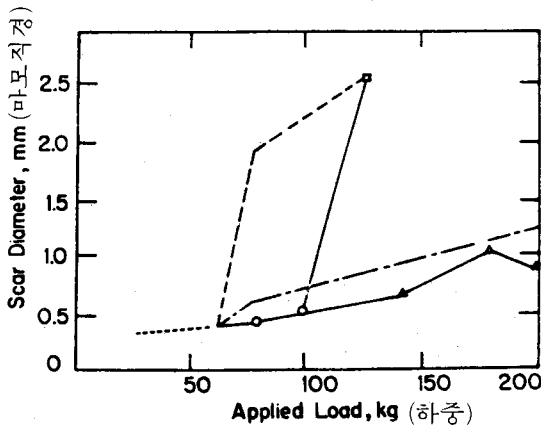


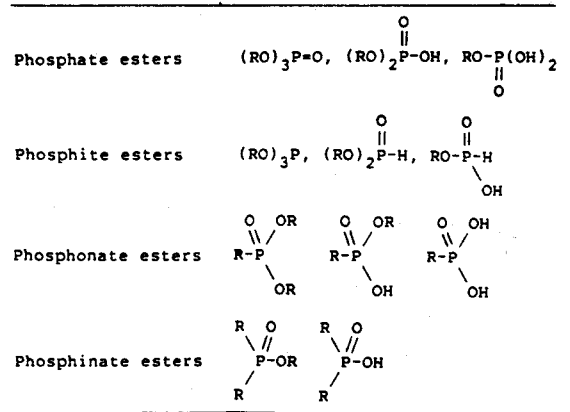
그림 4. octyl chlorides 에 대한 4-ball 시험결과
 8.52% t-Octyl chloride: 2 seconds - Δ, 10 seconds - - - - -
 8.48% n-Octyl chloride: 2 seconds - □, 10 seconds - ·····
 Both chlorides: 2 seconds - ○, 10 seconds - ×
 Data by Dorison

증가해지면 첨가제로써 primary chloride 의 부적격성이 마모량의 갑작스런 증가에 의해서 분명해진다. 마찰시간을 2초에서 10초로 증가시키면 전반적으로 마모전이(mild wear → severe wear)는 낮은 하중으로 옮겨진다. 요약하면 4-ball 극압 첨가제시험 결과는 마모/하중 계수보다 하중과 마찰시간에 따른 전이현상으로 판단하는것이 바람직스럽게 생각된다.

6. 인화합물 : 화학적 반응과 첨가제 작용

인의 화합물은 극압첨가제로써 그 역할 및 작용에 관하여 널리 연구되어온 화합물로서 그 종류가 상당히 많다. 그러나 그들 중 극히 일부만이 유용한 것으로 드러났고 이들은 주로 phosphoric acid 나 티오인산(thiophosphoric acid)의 유도체들이다. 이번 절에서는 주요 구성 성분으로써 산소와 화합되어있는 인의 혼합물만을 다루고 dithosphates 와 그에 관계된 유도체는 다음 절에서 취급하겠다. 이번 절에서 취급하고자 하는 phosphorus oxyacid esters 의 4가지 주요 형태가 표11에 제시되어 있다. phosphoric 과 phosphorous acid 는 세가지 유기인 구조 즉 neutral triester, monoacidic diester 와 diacidic monoester 의 종류로 구분 고려되고 각기 다른 기능을 보유하고 있다.

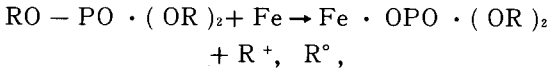
표11. phosphorus oxyacid derivatives 의 구조식



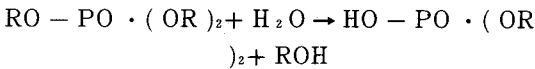
※ R 은 유기그룹의 일반화된 표기임.
 구조식속의 R 은 서로다를 수도 있음.

유기인을 첨가제 (organophosphorus additive) 로 사용하여 윤활하면 철 표면에 인과 철의 작용 피막이 남는다.

phosphorus oxyacids 의 esters 에 적용할 수 있는 메카니즘은 두가지로 구분할 수 있다. 그 하나는 활성 금속표면에 의한 촉매작용으로 ester 연쇄가 열분해 하는것 즉



이고 다른 또 하나는 대기중에서 수증기와 관련된 가수분해 메카니즘인



이다. 이때 acid phosphate diester 는 철 표면과 반응한다.

원칙적으로 두 메카니즘은 Organic moiesters 의 추적에 의해 구분할 수 있다. 열 반응은 궁극적으로 carbonium - ion intermediate R^+ 로부터 orefin 을, free radical R° 로부터 dimer $R \cdot R$ 을 만들어 낼 것이다. 가수분해 메카니즘의 생성물은 수산기 유도체 ROH 이다. 그러나 윤활 시험으로는 첨가제 분해 물질을 분명히 정의할 수 있도록 되지 않으므로 유기인 화합물의 작용에서 확실한 메카니즘의 증거를 찾기는 힘들다. aryl phosphates 의 윤활 작용에서 열 분해에 대한 역할의 직접적인 추측은 R 이 alkyl group 일때 $PO - R$ 연쇄가 쉽게 분열된다는 이론적 근거를 바탕으로 한다. Gamrath [10] 등은 2-ethylhexyl diphenyl phosphate 가 2-ethyl-1-hexene 과 diphenyl phosphate 로 열 분해된다는 자료에 관해 인용한바 있다. Triphenyl phosphate 를 철 가루와 함께 진공에서 473 k (200°C)로 가열 하였을때 휘발성의 변화는 없었다. 만약 열 분해가 이루어 졌다면 예측되는 휘발물질은 biphenyl 일 것이다. 따라서 neutral phosphate ester 의 첨가제 작용이 열 분해 메카니즘에 의해 이루어진다면 alkyl phosphates 는 aryl phosphates 보다 더 효과적일 것이다.

이와같은 논리를 이용하는데에 문제는 첨가제로서의 효용성이 이론적인 근거가 있어야 하는데 실제로는 경험적이라는데 있다. 문헌상에 나와있는 organophosphates 와 그와 관련된 화합물에 대한

표12. Alkyl 및 Aryl phosphate의 4-ball 시험 평가

Ester	Wear/load index, kg (a)	Initial seizure load, kg	Wear scar diameter, mm(b)		
			30min	45min	60min
Tri-n-butyl phosphate	13.8	40	0.39	0.42	0.47
Tricresyl phosphate	14.1	40	0.25	0.27	0.28
Di-n-butyl phosphate	-	-	0.37	0.39	0.43
Base oil	10.4	30	0.25 (c)	-	0.76

0.124% P in white oil (16.21 cs/37.8 C). (a) 60 second runs at 1500 rpm. (b) 15kg load at 1500 rpm. (c) 20 minutes.

첨가제의 유용성 비교는 4-ball 시험에 의해 이루어 졌기 때문에 설명이 빈약하다.

Forbes [11] 등은 alkyl ester tri-n-butyl phosphate 와 aryl ester tricresyl phosphate 에 대한 직접적인 비교자료를 발표하였다. 표12은 acid ester di-n-butyl phosphate 에 대한 마모자료와 함께 이들을 비교한 것이다. 마모/하중 지수와 초기 용착 (Seizure) 하중에서 tributyl phosphate 와 tricresyl phosphate 사이에는 실질적인 차이가 없고 base oil 에 비해 첨가제가 혼합된 오일이 약간 더 나을 뿐이다. 낮은 하중에서의 마모 시험은 분명히 tricresyl phosphate 이 더 좋은 성능을 갖는다. di-n-butyl phosphate 에 대한 자료는 acid esters 의 가수분해작용이 neutral phosphate ester 의 내 마모 작용에 첫단계라는 가정과는 일치하지 않는다. 그 대신 Bieber [12] 등은 preparative chromatography (색층분석기)에 의해 상업용 tricresyl phosphate로부터 acidic 성분을 분리하였고 원래의 tricresyl phosphate 에 이 성분을 섞은후 4-ball 시험을 한 결과 그림5와 같이 내 마모 작용이 생겨남을 관찰하였다. 이때 Beiber 등이 윤활유에서 0.051% 인으로 시험하였다는것은 그들이 관찰한 산의 불순물이 어떤 기여를 하였을것으로 설명될 수 있다.

상업용 tricresyl phosphate 는 순수한 물질이 아니고 부분적으로 Cresyl-phenyl esters 의 혼합물로 되어있다. 역시 Beiber 는 0.3% 가량의 diaryl acid phosphate 이외에 불순물로 0.3% 가량의 diaryl chlorophosphate 가 포함됨을 보여주었다. 상업용 tricresyl phosphate 에 불순물로 들어있는 Chlorine (염소)이 첨가제 효과에 관여하였을 가능

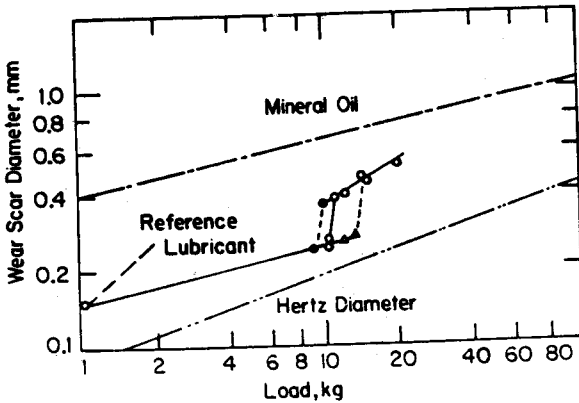


그림 5. tricresyl phosphate의 첨가제 작용에서 acidic 성분의 영향.

4-ball 시험으로 620rpm에서 마모시험함.

rpm. Reference lubricant: 0.065% tricresyl phosphate in rust-inhibited mineral oil. < 0.02 Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate ●. 0.1% Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate ○. 0.3 Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate △.

표13. 4-ball 시험에서 De-acidified 및 untreated tricresyl phosphate의 비교

% Additive in white oil	Wear scar diameter, mm			
	10kg	15kg	20kg	25kg
1% Untreated TCP	0.20	-	0.32	Scuff
1% De-acidified TCP	0.21	-	0.33	Scuff
0.1% Untreated TCP	0.25	0.30	Scuff	
0.1% De-acidified TCP	0.25	0.28	Scuff	
0.01% Untreated TCP	Scuff			
0.01% De-acidified TCP	Scuff			

* Dry argon이 있는 곳에서 1200rpm으로 15분동안 시험함.

* Untreated TCP : 0.038%Mole의 dicresyl phosphate.

성도 있다. Sanin [13] 등은 phosphorus나 chlorine을 포함한 유기화합물이 4-ball 극압시험에서 높은 하중을 받을 때 마모를 감소시킨다고 보고하였다. 초기 응착(seizure) 하중은 unchlorinated ester 보다 diethyl (trichloromethyl) phosphate가 40kg 정도 더 무거움다는 것을 발견하였다. 더 강한 효과는 dicresyl chlorophosphate 같은 acid chloride 로써 기대할 수 있다.

Goldblatt [14] 등은 silica gel을 통한 삼투압에 의해 acidic 오염이 안된 neutral tricresyl phosphate를 만들고 철 가루와의 흡착에 관해 acid

표14. Phosphate와 Phosphite triesters의 첨가제 작용 비교

Additive	%P	Wear scar diameter, mm		Scuff load, kg	
		Wet air	Dry argon	Wet air	Dry argon
None	0	0.49	0.32	30	30
phosphates					
Allyl	0.43	0.38	0.33	60	70
Butyl	0.35	0.34	0.33	60	50
Phenyl	0.39	0.35	0.30	60	50
Cresyl	0.25	0.36	0.29	70	60
Phosphites					
Allyl	0.47	0.30	0.32	60	60
Butyl	0.38	0.41	0.42	60	45
Phenyl	0.31	0.35	0.28	60	45

* White oil(35.8cp at 25°C). 4-ball 시험을 1200rpm에서 15분간 한 자료임.

phosphate와 비교하였다. 운반유체중 phosphorus의 농도는 15~30PPM 정도로 극히 낮고 철 가루의 양은 만약 첨가제의 단일층이 흡착된다면 용액에서 phosphorus 중 50%를 제거할만큼 충분하였다. neutral tricresyl phosphate는 용액에서 제거되지 않았고 반면에 acid phosphate 중 2/3가 철로 전이되어졌다. 다른 시험에서 light white oil에 silica-gel 처리된 tricresyl phosphate의 첨가제 작용을 처리안된 tricresyl phosphate와 비교하였고 그 결과를 표13에 제시하였다. 이때 실험은 산소와 수증기의 영향을 받지않는 dry argon 분위기에서 실시하였다.

시험결과 어떤 농도나 사용 하중에서 처리안된 tricresyl phosphate와 deacidified tricresyl phosphate와는 구분할 수 없다. 농도에 따른 전반적인 반응은 첨가제의 영향이 있을 뿐이라는 정도이다. 이들 결과로부터 acidic 분해 생성물의 흡착(adsorption)보다 오히려 마찰면과 직접반응으로 4-ball 시험에서 Organophosphate esters가 첨가제 기능을 갖는다고 결론지을 수 있다.

Dorinson [15]은 낮은 마모상태(mild wear)에서 neutral과 acid phosphate esters인 triphenyl phosphate와 diphenyl phosphate에 관한 첨가제 작용을 해석하는 방법으로 pin-on-disk 시험기를 낮은 속도의 마찰상태로하여 이용하였다. 이들 둘다 고체이고 재결정으로 쉽게 정제되며 용융점, phosphorus의 함량 및 산도에 의해 분명히 정의된다. 유효유로써 0.002그램분자의 triphenyl

표15. Dialkyl phosphites 와 dialkyl phosphates 의 내마모작용비교

Additive	Initial seizure load, kg (a)	Wear scar diameter, mm (b)
Diethyl phosphite	225	0.70
Diethyl phosphate	160	0.43
Dibutyl phosphite	135	0.64
Dibutyl phosphate	85	0.42
Di (2-ethylhexyl) phosphite	125	0.36
Di (2-ethylhexyl) phosphate	80	0.29
Dilauryl phosphite	130	0.32
Dilauryl phosphate	80	0.32

※100gr white oil에 p 0.04Mole 을 섞음

(a) 4-ball 시험 : 각하중에서 1500rpm으로 60초간 마찰시험

(b) 4-ball 시험 : 15kg 하중에서 60분간 마찰시험.

phosphate 를 포함한 white oil 용액으로써 Stick - slip (매끈하지 못한마찰)마찰은 마찰자 (rider) 가 새 disk 표면에 마찰을 시작할때 관찰되어지고 속도가 0.423cm/s 일때까지 계속된다. 같은 농도의 diphenyl phosphate 가 들어있는 white oil 의 경우 새 disk 표면에서 stick - slip 현상이 존재 하지만 낮은 속도에서도 곧 사라져 버린다. 이 결과와 4-ball 마모 및 scuffing (부분 용접형 마모)현상의 차이는 부분적으로 stick - slip 과 smooth sliding 으로 전환되는 마찰반응으로 설명 될 수 있다. 낮은 속도의 초기마찰에서 stick - slip 을 주는 triphenyl phosphate 용액으로 윤활된 경우 마찰자 (rider) 가 30.48cm/s 에서 30분동안 마찰한후 0.017~0.212cm/s 로 다시 마찰하면 마찰계수는 일정하고 stick - slip 현상은 없어진다. 이 실험은 22-24°C 온도와 상대습도 25-35% 인 대기중에서 실시 하였다.

앞에서 설명한 저속 마찰현상은 acid esters 에 대한 neutral phosphate esters 의 화학적 불활성과 일치한다. 30.48cm/s 로 마찰한후 triphenyl phosphate 의 마찰특성 변화는 금속 표면과 triphenyl phosphate 와의 직접반응이나 대기중에서 수증기에 의한 가수분해에 의한 것으로 설명될 수 있다.

다른 phosphorus oxyacids (인 산소산)으로된 esters 즉 phosphites, phosphonates 및 phos-

phinites 와 phosphate esters 를 비교하여 보자. phosphites 는 낮은 원자가(기본적으로 서로 다른 구조를 가짐)에 의해 phosphites 로부터 구분하고 반면에 phosphonates 와 phosphinites 에서 phosphorus 는 phosphates 에서와 같이 5가 (pentavalent)이다. phosphonates 와 phosphinites 는 직접 탄소 phosphorus bonding 을 갖고 반면에 phosphate esters 에서 유기그룹 연쇄는 탄소-산소-인 형태이다.

Neutral phosphates 와 phosphites 의 첨가제 역할에 대한 직접적인 비교를 Goldblatt [14]는 4-ball 시험에서 비교적 낮은 하중으로 실시하였고 그 결과가 표14에 제시하였다. 습한 공기에서 모든 인 (phosphates)은 기유 (base oil)에 비해 10kg 하중의 경우 같은 정도의 마모량 감소를 보여 준다. 그러나 dry argon 에 대해서는 큰 차이가 없다.

Tributyl phosphite 는 triallyl 이나 triphenyl phosphite 보다 좋지않은 효과를 보여주고 또 phosphites 와 큰 차이가 없다. 모든 첨가제는 scuffing 시험에서 기유의 성능을 개시시킨다. Dry argon 에서 tributyl 과 triphenyl phosphites 는 약간 효과를 보일뿐 큰 변화를 주지 못한다. 유기그룹이나 Valence state 의 영향에 대해서는 결론을 내릴수 없다. 또 여러 시험 oil 에서 phosphorus 함량의 차이에 대한 영향도 애매하다.

반면에 Davey [16]는 그림6에서 제시한 것처럼 높은 하중에서 4-ball 시험한 결과 neutral phosphate 와 phosphite esters 의 첨가제 작용에 분명한 차이점을 발견하였다.

각 시험하중에서 phosphate esters 에 의한 마모자국(량)은 크고 마모 형태는 용착 (seizure) 형이며 첨가제 농도나 ester group 의 성질과는 무관하였다. 그러나 tributyl phosphite 를 첨가제로 한 경우에는 비교적 농도가 낮은 수준인 1.0~1.5% 까지 농도가 증가됨에 따라 마모가 상당히 감소하고 그 이상 5% 까지의 농도변화에는 영향의 변화가 별로 없었다. Forbes [17] 등은 dialkyl phosphites 가 상응하는 dialkyl phosphates 보다 내용착 마모제 (antiseizure agents) 로써 더 효과적임을 표15와같이 발견하였다. Acidic dialkyl phosphates 및 phosphites 의 초기 용착하중의 영향에

표16. Dialkyl phosphites의 첨가제 작용

Phosphite ester	Molal concentration	Wear/load index, kg (a)	Initial seizure load, kg (a)	Wear scar mm (b)
Base oil	0	10.4	30	0.72
Diethyl	0.001	16.0	45	0.52
	0.010	24.6	70	0.57
	0.040	79.0	225	0.70
Dibutyl	0.001	13.5	40	0.43
	0.010	23.8	70	0.44
	0.040	50.2	155	0.64
Di(2-ethylhexyl)	0.001	11.6	35	0.67
	0.010	19.7	55	0.40
	0.040	40.9	125	0.36
Dilauryl	0.001	13.5	40	0.69
	0.010	33.3	100	0.32
	0.040	46.5	130	0.32
Distearyl	0.001	13.4	40	0.73
	0.010	27.8	80	0.35
	0.040	51.9	145	0.29
Dicyclohexyl	0.01	14.1	40	-
	0.010	18.1	50	-
	0.040	33.4	95	0.31

(a) 4-ball 시험 : 각각의 하중에서 1500rpm으로 60초동안 시험함

(b) 4-ball 시험 : 15kg 하중에서 1500rpm으로 60분간 시험함

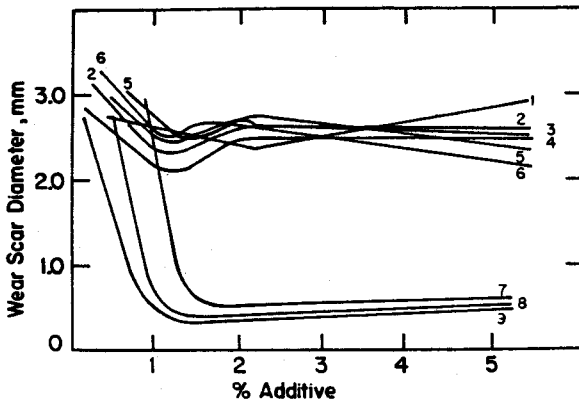


그림 6. 첨가제로서 phosphate와 phosphite triesters의 비교
기유는 solvent-refined mineral oil.
1500rpm에서 60초간마찰.

- 1: Tributyl phosphate, 120kg. 2: Tricresyl phosphate, 120kg. 3: Tricresyl phosphate, 100kg.
- 4: Tributyl phosphate, 100kg. 5: Trixylenyl phosphate, 120kg. 6: Trixylenyl phosphate, 100kg. 7: Tributyl phosphite, 140kg. 8: Tributyl phosphite, 120kg.
- 9: Tributyl phosphite, 100kg.

대한 Forbes의 연구와 neutral triesters에 대한 Davey의 높은 하중에서의 시험 결과는 서로 일치한다. 그러나 Forbes [17]이 시험한 낮은 하중에서의 60분간 마모시험결과는 더 짧은 연쇄를 갖는 dialkyl phosphites가 dialkyl phosphates보다 더 큰 마모자국(마모량)을 남기고 dilauryl에서는 차이가 거의 없다.

Forbes [17]의 연구는 dialkyl phosphites의 화학적구조, 철에대한 흡착 및 반응, 4-ball bench test에 의한 윤활 첨가제 효과에 관한 복합적인것에 관한 내용이다. 표16에서 white oil에 첨가제를 넣어 4-ball 시험한 결과는 마모/하중지수(평균 Hertz load)와 초기 용착하중이 농도에 따라 결정적으로 영향을 주고 특히 농도가 0.01~0.04 molar (0.031~0.124 %P)로 증가할 때 영향이 크게 미침을 보여준다. 초기 용착하중은 직접 해석하기에는 불완전한 기준이 되지만 마모/하중계수는 개념적으로나 성능면에서 그런대로 설명이 가능하다.

403 k (130°C)에서 tetradecane에 0.025 molar dialkyl phosphate 1cm³를 섞은 용액을 1gr의 철가루와 접촉 시킨 결과가 그림7에 제시되어 있다. 여기에서 용액중 phosphorus가 시험하는 동안 감소되고 있음을 알 수 있다. 이때 흡착과 동시에 화학반응이 일어나는 것이다. 왜냐하면 용해된 철이 di dilauryl 및 distearyl phosphites의 용액에서 발견되었기 때문이다. 접촉한후 용액에 대한 chromatography에 의하면 많은 양의 알콜이 나타

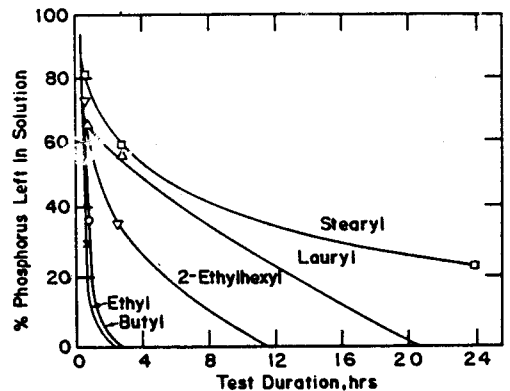
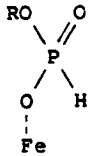


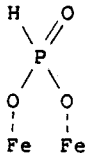
그림 7. 철가루에 대한 dialkyl phosphites의 반응흡착현상.

난다. dibutyl phosphite와 di(2-ethylhexyl) phosphite는 24시간후 이론치의 92-97% 가량 알콜을 만든다.

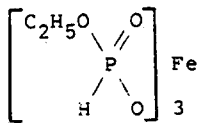
Forbes [17] 등은 가수분해가 phosphite esters의 첨가제 작용 메카니즘의 중요한 역할을 하는것으로 가정된다. 그러나 대기중의 산소에 의한 phosphate의 산화작용은 큰 역할을 하지 못하는것 같다. 철이 있는곳에서 tetradecane 작동유체에 대한 dibutyl phosphite 6.5% 용액에 의해 흡수할수 있는 산소의 최대량은 20% 가량 된다. phosphites의 가수분해가 쉽게됨은 잘 알려져있다. 부분적 가수분해는 다음과 같은 형식의 흡착피막을 만드는 것으로 생각된다.



또 완전 가수분해의 결과는 다음과 같다.



Forbes 등은 철가루와 diethyl phosphite을 453k (180°C)로 가열한후 수소인 가연성 가스와 성분과 성질이 다음식과 같은 고체를 생성함을 발견하였다. 긴 연쇄의 dialkyl phosphites는 더 쉽게 반응하고 특기할만한 생성물은 찾을 수 없었다.



비교 목적으로 이용될 수 있거나 첨가제작용에 대한 추측을 위해 사용될 수 있는 phosphonate나 phosphinate esters에 관한 첨가제 작용의 자료는 별로 없다. Sanin [13] 등은 약간의 Organophosphonates의 내용착(seizure)작용을 설명하는 4-ball 시험결과를 보고 한 바 있다. 즉 기유의 초기 용착하중이 69kg인 윤활유 100g r에 dibutyl methylphosphonate나 dibutyl butylphosphonate

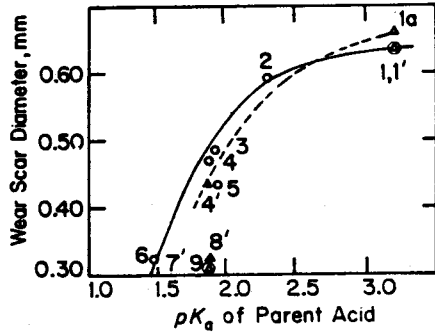


그림 8. 윤활첨가제로서 organic phosphates, phosphonates와 phinates의 비교. 1500rpm, 15kg하중, 60분간마찰시험 (100gm white oil 용액에 4 moles 첨가제 첨가)

Neutral esters o. Acids or acid esters Δ . 1:n-Butyl di-n-butylphosphinate. 1':Di-n-hexylphosphinic acid. 1a:Di-n-octylphosphinic acid. 2:Di-n-butyl-n-hexylphosphonate. 3:Di-n-butyl phenylphosphonate. 4:Tri-n-butylphosphate. 4':Di-n-butyl phosphate. 5:Diethyl benzylphosphonate. 6:Diethyl o-nitrophenylphosphonate. 7':Di(2-ethylhexyl) phosphate. 8':8':Dilauryl phosphate. 9:Tricresyl phosphate.

0.06몰을 첨가함으로써 108-110kg까지 용착하중을 증가시켰다. Lozovoi [18] 등은 diethyl phenylphosphonate나 diethyl tolylphosphonate를 100g 당 0.06 moles 첨가함으로써 84kg의 용착하중을 120-125kg으로 증가시킴을 보고한 바 있다.

Forbes [11] 등은 4-ball 마모시험기로 1500 rpm · 15kg에서 60분간 시험한 결과로 organic Phosphonates, Phosphates와 Phosphinates를 체계적으로 비교하였다. 이온화된 상수에 대한 모산(parent acids, Pka로 표시)에서 n-butyl di-n-octylphosphinate, di-n-butyl n-hexylphosphonate, di-n-butyl phenylphosphate, diethyl benzylphosphonate, diethyl o-nitrophenylphosphate와 tri-n-butyl phosphate에 관한 마모자료가 그림8의 곡선과 같이 얻었다. 이것은 첨가제 작용으로써 phosphonates와 phosphinates의 결합이 쉽게 깨어짐에 원인이 되는 것이 아니라 organophosphorus acid의 이온화상수의 영향이라는 것을 추측하게 한다. Di-n-octylphosphinic acid, di-n-hexylphosphinic acid와 di-n-butyl phosphate에 대한

자료는 비교적 neutral esters 의 폭선과 접근한다. Dibasic organophosphonic acids 는 oil 에 불용성 때문에 시험될 수 없었다. Diethyl benzylphosphonate 는 커브와 상당히 떨어져 있다. Tric-

resyl phosphate, di(2-ethylhexyl) phosphate 와 dilauryl phosphate 는 전혀 커브근처에 접근한 자료가 없다.

(다음호에 계속)

知性人을 위한 名言·名句

*민심을 모으기는 어렵지 않다. 사랑하면 가까워지고 이익을 주면 모여 들고, 칭찬해 주면 무지런히 일하고 비위를 거슬리면 흩어진다.
— 장자(중국의 철학자) <

*화가 나면 열까지 세어라, 더 화가 나면 백까지 세어라.
— <체퍼슨(미국의 정치가) >

*여자의 눈물처럼 더 빨리 마르는 것은 없다 — <T. 풀러(영국의 경구가) >

*있는 것은 오직 목표뿐이다. 길은 없다. 우리가 길이라 부르는 것은 망설임에 불과하다 — <카프카(유대인 작가) >

*성공에는 어떤 트릭도 없다. 나는 나에게 주어진 일에 전력을 다해 왔을 뿐이다 — <카네기(미국의 실업가) >

*행복은 항상 그대가 손을 잡고 있는 동안에는 작게 보이지만, 놓쳐 보라. 그러면 그것이 얼마나 크고 귀중한가를 알 것이다.
— <M. 고리키(러시아 작가) >