

윤활유 첨가제의 개발. Polyisobutenylsuccinic Anhydride의 합성

김택현·정찬호

전남대학교 공과대학 정밀화학과
(1997년 1월 10일 접수, 1997년 3월 20일 채택)

Development of Lubricating Oil Additives. Synthesis of Polyisobutenylsuccinic Anhydride

Taek Hyeon Kim and Chan Ho Jeong

Department of Fine Chemical Technology, College of Engineering, Chonnam National University, Kwanju 500-757
(Received January 10, 1997, Accepted March 20, 1997)

요약 : 윤활유 첨가제 중간체인 polyisobutenylsuccinic anhydride(PIBSA)를 polyisobutylene(PIB)과 maleic anhydride(MA)을 이용하여 합성하였다. PIB-a 와 MA의 결합반응은 각각의 이중결합사이의 반응을 통하여 이루어지는데 반응조건에 따른 결합도를 측정하였다. 용매를 사용하지 않고 190 °C로 12시간 반응한 경우는 결합도가 0.98을 보였으며 같은 온도에서 벤질알코올 용매를 사용한 경우는 0.21, 그리고 루이스 산촉매인 $AlCl_3$ 및 $SnCl_4$, Et_2AlCl , $TiCl_4$ 을 사용한 경우는 0.03~0.20을 보였다. 또한 PIB의 종류에 따라 결합도의 차이를 보였다. MA의 결합도는 PIB에 α -올레핀(exo)형이 많이 포함될 수록 증가함을 확인하였다. PIB과 MA가 결합된 PIBSA의 구조는 FT IR과 1H NMR을 통하여 결정하였다. 결합된 MA의 anhydride IR 흡수대가 1782 및 1855 cm^{-1} 에서 강하게 나타나며, 1639 및 897 cm^{-1} 에서 보인 PIB의 이중결합의 흡수대가 사라진 것으로부터 알 수 있다. 1H NMR을 통하여 결합된 MA를 확인하는 것은 상대적으로 anhydride peak의 양이 적어 거의 불가능하지만, 확대된 5.5~2.5영역에서 PIB과 다른 peak를 확인할 수 있다. 제조한 PIBSA와 diaminoethane를 반응시켜서 윤활유첨가제인 polyisobutenylsuccinimide(PIBSI)을 제조하였다.

Abstract : Polyisobutenylsuccinic anhydride(PIBSA), an intermediate for the lubricating oil additive, was prepared by the reaction of polyisobutylene(PIB) with maleic anhydride (MA). The functionality, which indicates the extent of reaction of PIB-a and MA, was determined in the various reaction conditions: functionality was 0.98 under the reaction conditions of no solvent for 12 hours at 190 °C, 0.21 in benzyl alcohol solvent for 12 hours at 190 °C, and 0.03~0.20 with various Lewis acids such as $AlCl_3$, $SnCl_4$, Et_2AlCl , and $TiCl_4$. The functionality also depended on the structure of PIBs. As α -olefin content (exo-form) in PIB increased, the functionality had a higher value. The structure of PIBSA prepared from PIB and MA was determined with FT IR and 1H NMR spectroscopy. Two strong anhydride IR bands at 1782 and 1855 cm^{-1} were observed and two IR bands at 1639 and 897 cm^{-1} for unsaturated groups of PIB disappeared. The presence of the anhydride was difficult to find by 1H NMR spectroscopy because the anhydride protons gave relatively small peaks over a 2.0~3.0 range. Polyisobutenylsuccinimide (PIBSI), a lubricating oil additive, was prepared by the reaction of PIBSA with diaminoethane.

1. 서론

자동차엔진오일은 기유와 첨가제를 배합하여 제조되는 성능을 증시하는 화학제품(performance chemicals)이다. 첨가제의 성능은 윤활작용에 있어서 매우 중요한 역

할을 한다.

윤활유 첨가제는 분산제 및 청정제, 산화방지제, 부식방지제, 녹방지제, 점도지수향상제 등을 포함한다. 분산제는 자동차유에서 높은 비중 및 함량의 증가에 따른

성장성, 큰 시장규모, 연료유 청정제로의 기술적 파급효과 등 때문에 다른 첨가제에 비하여 많은 관심을 받고 있다. 분산제는 자동차의 운전시 연료유의 연소 부생물, 탄소잔유물, 오일의 산화에 따라 발생한 스러지를 현탁(suspension)상태로 분산시켜 기관내로 침적되는 것을 방지하여 엔진의 원활한 가동을 유지토록 하는 역할을 수행한다.

분산제의 제조에 관한 연구는 150여편의 특허가 이미 등록되어 있으며 많은 연구가 진행되고 있다. 청정 분산제는 1930년대 디젤엔진의 고출력화에 따라 발생된 문제의 해결을 위해 사용한 것이 최초이다. 당시에는 금속비누가 사용되었지만, 산화안정성에 문제가 있어 개량한 제품으로 숄포네이트 및 페네이트가 있다. 1950년대에 이르러 가솔린 엔진의 보급에 따라 저온스러지가 문제였는데 1960년대에 개발된 polyisobutenyl succinide(PIBSI)계 분산제가 이의 문제를 해결하여 주었으며 현재까지 가장 많이 활용되고 있다[1]. PIBSI계 화합물은 polyisobutenylsuccinic anhydride(PIBSA)와 아민계통의 화합물을 이용하여 합성한다.

그러므로 중간체인 PIBSA를 유용하게 제조하는 공정을 개발하는 것이 중요하다[2, 3]. PIBSA의 제조는 oligomeric polyisobutylene과 maleic anhydride(MA)를 결합시키는 방법이 사용되는데, 최근에 Gaymans와 공동연구진은 양이온 중합에 의해 합성한 chlorine terminated oligomers를 MA와 반응하여 PIBSA를 합성하였다[4]. 또한 Tessier와 Marechal은 α -methyl- ω -anhydride oligoisobutylene 및 α -phenyl- ω -anhydride oligoisobutylene, α , ω -anhydride oligoisobutylene 등의 다양한 종류의 PIBSA를 해당하는 ω -chloro-oligoisobutylene 및 α , ω -dichloro-oligoisobutylene과 MA를 이용하여 합성하였다[5-7]. 기술한 것처럼 주사슬의 변형연구에 따른 MA의 결합도를 향상시키기 위한 연구가 최근까지도 많이 시도되고 있다.

본 논문에서는 반응온도 및 Lewis acid 촉매에 따라 polyisobutylene(PIB)과 MA의 반응 정도를 살펴보고 결합도를 높이기 위한 최적조건을 기술하고자 한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

^1H NMR 스펙트럼은 Bruker사의 ARX-R300 제품으로 300MHz에서 tetramethyl silane을 표준으로 하여 기록하였다. 적외선 스펙트럼은 Nicolet사의 기기를 사용하여 측정했다. 루이스산 촉매인 AlCl_3 및 SnCl_4 , Et_2AlCl , TiCl_4 는 Aldrich사의 제품을 그대로 사용하였으며 poly-

isobutylene은 BASF사(PIB-a 및 PIB-b) 및 대림산업(PIB-c)의 제품을 사용하였다.

2.2. 일반적 PIBSA 합성과정

2.2.1. Bulk 상태

PIB-a(1.5g, Mn = 1,300)와 MA(0.6g)의 혼합물을 N_2 gas 하에서 190°C 로 12시간 동안 반응시킨다. 반응후 실험용기를 상온으로 식힌다음 hexane에 녹인다. 타거나 미반응 MA는 hexane에 녹지 않으므로 여과하여 제거한다. 회전증발기를 이용하여 hexane을 증발시킨 다음 진공오븐에서 110°C 로 16시간 동안 말린다.

2.2.2. 루이스산 촉매

Methylene chloride(25 ml)에 PIB-a(1.5 g, Mn = 1,300)와 MA(0.6g)를 넣은 다음 Lewis acid로 TiCl_4 (0.2 mmol)를 첨가한다. N_2 gas 하에서 45°C 로 16시간 동안 반응시킨다. Methylene chloride를 증발시킨후 생성물을 hexane에 녹인다. 촉매와 미반응 MA는 여과에 의해서 제거한다. 회전증발기를 이용하여 hexane을 증발시킨 다음 진공오븐에서 110°C 로 16시간 동안 말린다.

AlCl_3 를 사용한 경우는 반응시킨 후 methylene chloride를 증발시킨후 hexane에 녹인다. 여과 후 0.1 N NaOH (20 ml \times 3)로 추출하여 남아있는 AlCl_3 를 제거한다. 회전증발기를 이용하여 hexane을 증발시킨 다음 진공오븐에서 110°C 로 16시간 동안 말린다.

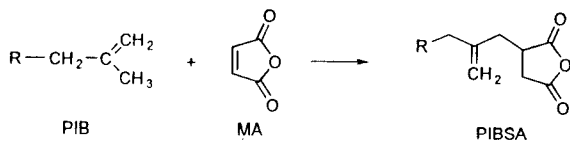
2.3. 적정방법

PIBSA를 tetrahydrofuran(THF)에 녹인 다음, 지시약으로 thymol blue를 첨가한 후, sodium methoxide를 조금씩 첨가하면서 노란색이 청색으로 변하는 점을 당량점으로 잡는다. 그리고 이 적정값을 결합도(functionality)로 정한다.

2.4. 일반적 PIBSI 합성과정

Toluene(80 ml)에 PIBSA(1.5 g)을 녹인 다음, 이를 diaminoethane(2.1 g)을 포함하고 있는 toluene(60 ml) 용액에 천천히 첨가한 다음 질소하에서 2시간 동안 환류시킨다. 그리고 회전증발기를 이용하여 toluene을 증발시킨다. 생성물을 hexane에 녹인 다음 미반응 diaminoethane은 증류수를 첨가하여 세척함으로써 제거한다. Hexane은 회전증발기를 이용하여 증발시킨다.

감압하(3 mmHg)에서 110°C 로 24시간 동안 반응시켜 물을 제거하면서 고리화반응을 시킨다.



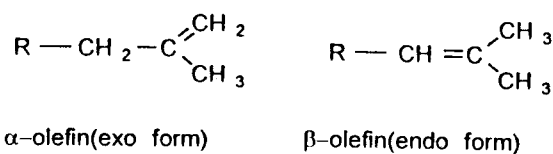
Scheme 1. The preparation of PIBSA.

3. 결과 및 고찰

3.1. PIBSA의 합성 및 분석

PIBSA의 합성은 PIB과 MA를 반응하여 수행하였다 (Scheme 1).

이 반응은 PIB의 이중결합과 MA의 이중결합이 Diels-Alder 반응형태인 ene 반응을 통하여 이루어진다고 보고되었다[8]. 본 연구에서는 온도와 루이스산 촉매가 PIB-a와 MA의 결합도에 미치는 영향을 조사하였다. 결합도는 sodium methoxide가 PIBSA의 anhydride 말단기와 1:1 당량비로 반응한다는 사실에 기초한 적정을 통하여 결정하였다. 이 결과는 Table 1에 나타내었다. 용매를 사용하지 않고 190 °C로 유지한 반응조건이 가장 좋은 결합도인 0.98를 보였으며(entry 1) 용매로 benzyl alcohol(Bz-OH)을 사용한 경우는 0.21의 낮은 결합도를 보였다(entry 2). 이는 PIB와 MA의 농도가 높을수록 반응을 concerted하게 진행하도록 일조하는 것으로 예상할 수 있다. 루이스 산촉매로는 AlCl₃ 및 SnCl₄, Et₂AlCl, TiCl₄를 사용하였다(entry 3-6). 일반적으로 alkene과 methyl acrylate는 루이스 산 촉매에서 만족할 만한 수율로 결합하는 것으로 보고된 바 있으나[9], 본 실험에서 MA는 낮은 결합도를 보였다. 촉매의 양을 2배의 당량비로 사용한 AlCl₃ 경우에도 수율의 향상은 보이지 않았다. 그러나 산촉매의 종류에 따라 약간의 결합도의 차이가 나타남을 알 수 있었다. AlCl₃ 및 TiCl₄등의 산도가 강한 곳에서 다른 루이스산에 비하여 약간 높은 결합도를 보인다. 따라서 PIB과 MA의 결합은 용매를 사용하지 않은 열반응을 통한 반응조건이 가장 유리한 조건임을 알 수 있다.



PIB의 구조에 따라서 PIB과 MA의 결합도는 상당한 영향을 받는다[10]. PIB은 이중결합의 위치에 따라 α-

Table 1. Reaction of PIB (Mn = 1300 g mol⁻¹) with MA under Various Reaction Conditions

No	Solvent	Catalyst	Temperature(°C)	Functionality
1	None	None	190	0.98
2	Bz-OH	None	190	0.21
3	CH ₂ Cl ₂	AlCl ₃	45	0.14
4	CH ₂ Cl ₂	SnCl ₄	45	0.03
5	CH ₂ Cl ₂	Et ₂ AlCl	45	0.11
6	CH ₂ Cl ₂	TiCl ₄	45	0.20

Table 2. Preparations of PIBSA Using Various PIBs in the Bulk

Starting material	Mn	Viscosity	α-Olefin content (exo)	β-Olefin content (endo)	Functionality
PIB-a	1030	230	85	7	0.98
PIB-b	1300	520	81	8	0.97
PIB-c	730	150	30	40	0.47

올레핀(exo)형 및 β-올레핀(endo)형으로 구분할 수 있다. PIB의 제조방법에 따라 여러 형태의 구조를 포함하게 되며 본 실험에서 사용한 PIB은 3종류로서 BASF사에서 제조한 2종류(PIB-a 및 PIB-c) 및 대림산업(주)에서 제조한 1종류(PIB-c)이다. 이 3종류 PIB에 대한 올레핀 구성성분은 Table 2에 나타났다. MA의 결합도는 Table 2에 보이는 것처럼 용매없이 열반응으로 수행시, α-올레핀(exo)형이 많을수록 증가함을 알 수 있다.

생성물의 확인은 FT IR과 ¹H NMR을 통하여 확인하였다. PIB의 IR spectra를 Fig. 1에 나타내었다. PIB-a의 주사율은 2953 및 1475, 1379, 1228 cm⁻¹에서 강한 흡수대를 보이며 말단의 이중결합은 1639 및 897 cm⁻¹에서 흡수한다. PIB-b 및 PIB-c도 유사한 결과를 준다. ¹H NMR spectra는 Fig. 2와 같다. PIB-a의 경우 두 개의 주 peak가 1.41과 1.10에 singlet으로 보이며 그 주위에 조그만 peak가 나타난다. 그리고 1.99 및 1.78의 조그만 peak는 α-올레핀(exo)형의 이중결합에 치환된 두 탄소 각각의 수소에 해당된다. 면적비도 2:3을 보인다. 그리고 4.85 및 4.64에 보이는 peak는 말단의 이중결합에 치환된 수소에 해당한다. PIB-b 및 PIB-c도 이와 유사한

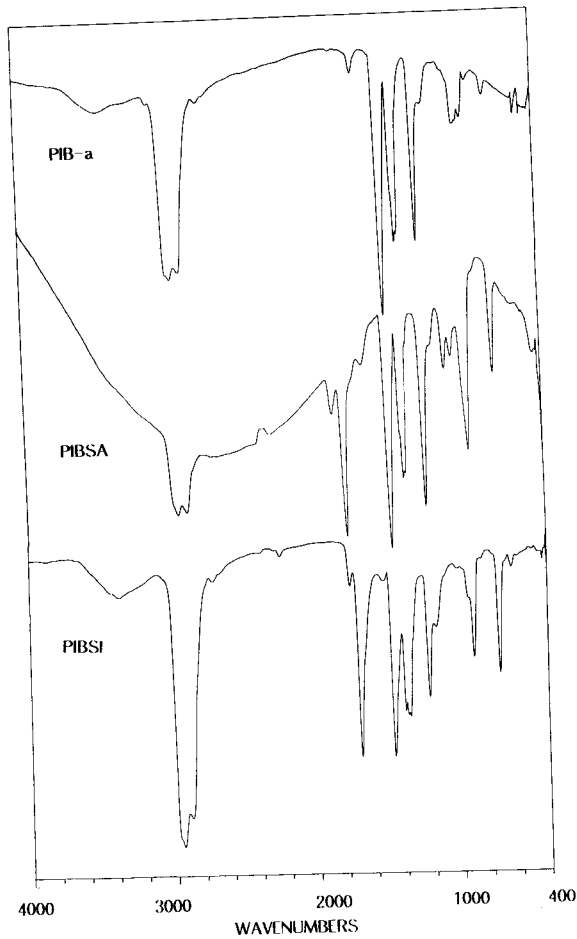


Fig. 1. IR spectra of PIB-a, PIBSA, and PIBSI.

결과를 보이지만 특히 5.50-4.50 영역에서는 포함된 올레핀의 형에 따라 peak의 모양이 상당히 다를 수 있다. 즉, PIB-a 및 PIB-b는 α -올레핀(exo)형이 주로 포함되어 두 개의 singlet으로 나타나지만 PIB-c는 다양한 형의 이중결합을 포함하기 때문에 복잡한 peak 모양이 나타난다. PIB-a와 MA의 반응생성물인 PIBSA의 구조는 Fig. 1.에서 보이는 것처럼 anhydride IR 흡수대가 1782 및 1855 cm^{-1} 에서 강하게 나타나며, 결합되지 않은 MA의 anhydride IR 흡수대는 1800 및 1850 cm^{-1} 에서 나타나기 때문에 MA가 결합된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 1639 및 897 cm^{-1} 에서 보인 이중결합의 흡수대는 사라진 것을 알 수 있다. PIB과 MA의 반응은 반응기구에 의하면 새로운 이중결합이 형성되지만 IR spectrum에는 나타나지 않았다. ^1H NMR을 통하여 결합된 MA를 확인하는 것은 상대적인 peak의 양이 적어 거의 불가능하지만, Fig. 2.에서 보이는 것처럼 확대된 5.5~4.5 영역에서 PIB과 다른 형태를 확인할 수 있었다.

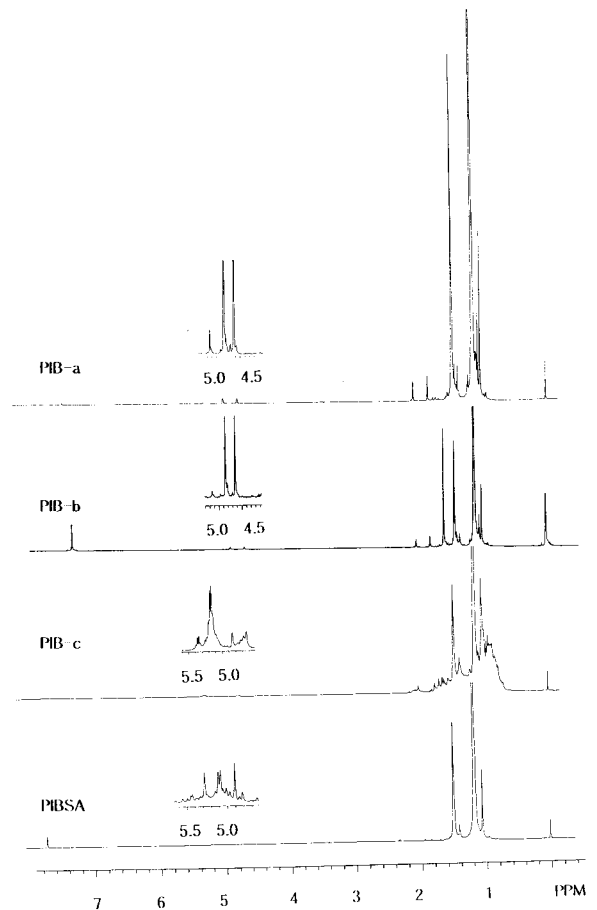
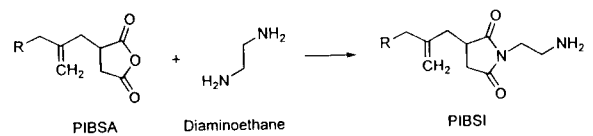


Fig. 2. ^1H NMR spectra of PIB-a, PIB-b, PIB-c, and PIBSA.



Scheme 2. Preparation of PIBSI.

3.2. PIBSI 합성 및 분석

PIB-a로부터 제조한 PIBSA와 diaminoethane을 개환 반응하여 amic acid를 만든 후 열을 가하여 물을 제거하면서 다시 고리화합물인 윤활유 분산첨가제로 사용되는 가장 단순한 PIBSI를 합성하였다(Scheme 2).

PIBSI에 대한 분석은 FT IR을 이용하였다. IR 스펙트럼을 통하여 anhydride 결합에 해당되는 1782 및 1855 cm^{-1} 흡수대가 imide bond에 해당되는 1680 cm^{-1} 로 전환되었음을 알 수 있다(Fig. 1). 이 반응을 통하여 MA가 PIB에 결합된 것을 재확인할 수 있었다.

4. 결 론

PIBSI의 제조는 두단계 합성공정으로 구성되는데 먼저 PIB과 MA를 반응시켜 PIBSA를 합성하고 이를 diaminoethane과 반응시켜 PIBSI를 합성하였다. PIBSA 및 PIBSI 합성에 대한 결과는 다음과 같다.

1) PIBSA합성시는 용매를 사용하지 않고 190 °C로 12시간 반응한 경우는 MA의 결합도가 0.98을 보였으며 같은 온도에서 용매를 사용한 경우는 0.21, 그리고 루이스 산촉매인 AlCl₃ 및 SnCl₄, Et₂AlCl, TiCl₄을 사용한 경우는 낮은 결합도 0.03~0.20을 보였다.

2) PIB의 종류에 따라 결합도의 차이가 나타났다. MA의 결합도는 α-올레핀(exo)형이 많이 포함될 수록 증가함을 확인하였다. PIB과 MA가 결합된 PIBSA는 FT IR과 ¹H NMR을 통하여 확인하였다. 결합된 MA의 anhydride IR 흡수대가 1782 및 1855 cm⁻¹에서 강하게 나타났으며 1639 및 897 cm⁻¹에서 보인 PIB의 이중결합의 흡수대가 사라졌다.

3) PIBSI는 PIBSA와 diaminoethane을 반응하여 제조하였으며 IR 스펙트럼을 통하여 PIBSA의 anhydride기에 해당되는 1782 및 1855 cm⁻¹ 흡수대가 imide기에 해당되는 1680 cm⁻¹로 전환되었다.

감 사

본 연구는 전남대학교 자동차연구소의 1995년도 자동

차연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. D. Lee, *Chemworld*, **35**, 39(1995).
2. E. I. Clocker, *US Pat.* 2 188 882(1940).
3. R. Hill and H. Barger, *J. Org. Chem.*, **30**, 2558 (1965).
4. E. Walch and R. J. Gaymans, *Polymer*, **35**, 1774 (1994).
5. M. Tessier and E. Marechal, *Eur. Polym. J.*, **20**, 269(1984).
6. M. Tessier and E. Marechal, *Eur. Polym. J.*, **20**, 281(1984).
7. M. Tessier and E. Marechal, *Eur. Polym. J.*, **26**, 499(1990).
8. S. H. Nahm and H. N. Cheng, *J. Org. Chem.*, **51**, 5093(1986).
9. B. B. Snider "Comprehensive Organic Synthesis, Combining C-C π Bonds", ed. S. L. Schreiber, 5, pp. 1-25, Pergamon Press, Oxford(1991).
10. H. M. R. Hoffman, *Angew. Chem.*, **81**, 597(1969).