

ZnDTP의 산화방지기능에 관한 연구

김 영 환

재능대학 공업화학과

Anti-Oxidation Property of Oil-Soluble Zinc-dialkyldithiophosphate

Young Hwan Kim

Department of Industrial Chemistry, Jaenung College

Abstract—In this paper, the function of Zinc-dialkyldithiophosphate (ZnDTP) as an oxidation inhibitor of mineral oils was investigated and compared with 2,6-Di-tert-Butyl-4-Methylphenol (DBMP). Oxidation tests were conducted using an oxygen absorption apparatus. ZnDTP showed anti-oxidation property, and length of induction period prolonged by increasing ZnDTP concentration. The anti-oxidation property of ZnDTP was similar to that with DBMP. The amount of hydroperoxide decomposition ability with ZnDTP was much greater than that with DBMP. But the rate constant of radical scavenging with ZnDTP was less than that with DBMP. The anti-oxidation property of ZnDTP seems to be by both synergy effect of hydroperoxide decomposition ability and radical scavenging ability.

Key words—anti-oxidation, hydroperoxide decomposition, radical scavenging.

1. 서 론

자동차 산업을 비롯한 각종 윤활유를 소비하는 산업 분야에서는 될 수 있는 한 장시간 사용할 수 있는 윤활유가 필요하다. 즉 소비자 입장에서는 윤활유를 사용할 시간이 길어지면 질수록 경제성이 높아져 비용절감의 효과는 커진다. 이와같이 윤활유를 장시간 사용할 수 있도록 하기 위하여 산화안정성이라는 요소는 모든 윤활유에 있어서 그 중요성이 더욱더 요구된다. 윤활유의 주성분은 탄소와 수소로 이루어진 탄화수소 화합물이기 때문에, 고온분위기속에서는 쉽게 산화되기 마련이다. 이 산화과정에서 생성되는 산화생성물이 금속에 대해 유해작용을 하거나, 윤활유 그 자체의 점도 상승으로 인한 마찰저항을 증대시킬뿐만 아니라 물리화학적 변화에 따라 전체적인 윤활성능의 저하를 초래한다. 따라서 모든 윤활유에는 산화방지제를 일정량 첨가해 줌으로써 일정시간 산화안정성을 유지시키고 있다.

본 논문은 자동차 엔진유를 비롯한 각종 윤활유에 산화방지 및 마모방지제로 첨가[1-7]되고 있는 Zinc

Dialkyl Dithiophosphate(이후로는 ZnDTP로 명함)의 성능 중 산화방지기능에 주목하여 산화방지 메커니즘을 검토하였다. 또한 전형적인 산화방지제인 2,6 Di-tert-Buthyl-4-Methylphenol(이후로는 DBMP로 명함)와의 산화방지기능 및 메커니즘도 비교 검토하였다.

2. 실험 장치 및 실험방법

2-1. 산화실험

산화실험은 산소흡수장치(Fig. 1)를 이용하여 행하였다. 이 실험 장치의 특성은 상압하에서 산화실험을 할 수 있으며 산화에 따른 산소 소비량이 시간적 경시변화를 자동적으로 기록할 수 있도록 되어있다. 시료유는 반응관에 넣어 온도를 일정하게 유지시킨 Oil Bath에 침적시켜 실험을 행하였다. 소비되고 남은 산소는 순환 Pump를 이용하여 화살표 방향으로 순환할 수 있도록 하였다. 산화 실험 중에 생성된 저비점 화합물은 얼음-물 Trap과 Dry Ice-Ethanol Trap을 이용하여 분리시키고 탄산가스는 수산화나트륨을 이용하여

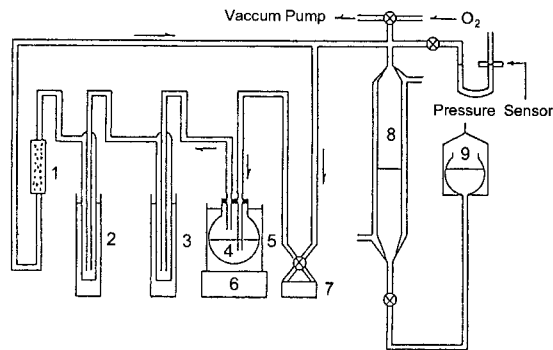


Fig. 1. Oxygen absorption apparatus.

1. CO₂ Absorber, 2. Dry Ice-Ethanol Trap, 3. Ice-Water Trap
4. Sample Oils, 5. Oil Bath, 6. Hot Stirrer, 7. Circulating Pump
8. Gas Burette, 9. Liquid Paraffin Reservoir.

흡수시켰다. 또한 실험장치 내부의 압력은 압력검출기의 작동에 의해 유동파라핀 Reservoir의 상하이동에 의하여 일정한 상압을 유지시켰다. 산소의 소비량은 유동파라핀 Reservoir의 자동이동에 의한 기록장치를 통하여 자동적으로 기록되게 하였다.

실험은 시료유를 30 ml로 하였으며 산소유량은 35.7 ml/min로하여 실험을 행하였다. 산화실험 시작전에 산소 흡수장치의 계 내부를 진공 Pump를 이용하여 감압시키고 난 후 산소 통으로부터 산소를 유입시켰다. 이 과정을 3회 행함으로써 산소흡수장치내부를 완전히 산소분위기로 모두 치환하였으며 이 상태에서 산화실험을 행하였다.

2.2. 과산화물 분해능력 실험

실험 모델로 사용한 과산화물로서는 비교적 안정한 Cumene Hydroperoxide(이후에는CHPO로 명함)를 사용하였으며, 용매로서는 Chlorobenzene을 이용하였다. 첨가제(ZnDTP,DBMP)가 용해되어 있는 Chlorobenzene용액 50 ml와 과산화물(CHPO)이 용해되어 있는 Chlorobenzene용액 50 ml를 200 ml의 등근플라스틱 반응용기속에 넣어 반응용기를 Oil Bath속에 침적시켜서 과산화물 분해능력 실험을 행하였다.

실험 중 산소의 영향을 방지하기 위하여 질소분위기속에서 실험을 행하였다. 실험에 있어서 적절한 반응속도를 얻기 위하여 반응온도를 80°C에서 행하였다. 또한 시료용액이 Oil Bath의 온도와 일치되는 5분후를 반응개시 시간으로 정하고, 일정시간(20분 간격)후 시료용액 2 ml를 채취하여 시료용액중에 남아 있는 CHPO의 존재량을 요소적정법[8]에 의하여 첨가

Table 1. Properties of mineral oil

Specific gravity (15/4°C)	0.8621
Viscosity (cSt)	40°C: 30.47, 100°C: 5.323 120°C: 4.198
Viscosity index	107
Sulfur (ppm)	5
Mean molecular weight	410

Table 2. Elemental analysis ZnDTP (theoretical value)

Zn	7.93% (8.46%)
S	15.3% (16.6%)
P	8.1% (8.02%)

ZnDTP [(RO)₂PS₂]₂Zn R: 2-ethylhexyl

제의 과산화물 분해능력을 측정하였다.

2.3. Radical Scavenging 성능측정

시약 Radical로서는 비교적 안정한 Di-Phenyl Picolyl Hydrazyl(이후에는 DPPH로 명함)을 사용하였다. 실험장치 및 실험조건은 과산화물분해성능 실험장치와 동일하다. 시약 그 자체가 Radical이기 때문에 빛에 의한 Radical 불활성을 방지하기 위하여 빛이 들어가지 않는 암소에서 행하였다. DPPH의 농도는 UV스펙트럼의 흡수가 최대인 523 nm에서 흡광도측정에 의한 정량분석으로 행하였다.

2.4. 시료유 및 첨가제

산화방지능 측정의 시료유는 Paraffine계 정제광유 (Table 1)를 사용하였다. 또한 사용한 첨가제의(시판품) 분자구조 및 원소 분석치는 Table 2에 나타내었다.

3. 실험결과

3-1. 산화방지능 측정

시료유(무첨가제유)만의 산화실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시료유만의 산화실험결과는 산화반응 시작부터 산소의 흡수가 일어남을 알 수 있다. 또한 온도의 상승에 따라 산소흡수속도가 급속히 상승곡선을 나타내고 있음을 알 수 있다. 산화실험후 시료유를 IR 분석한 결과 1720 cm⁻¹ 부근에 Carbony기의 흡수가 나타나 산화생성물의 존재를 확인할 수 있었다. 이후 산화방지능 실험에서는 실험조건이 적당하다고 생각되

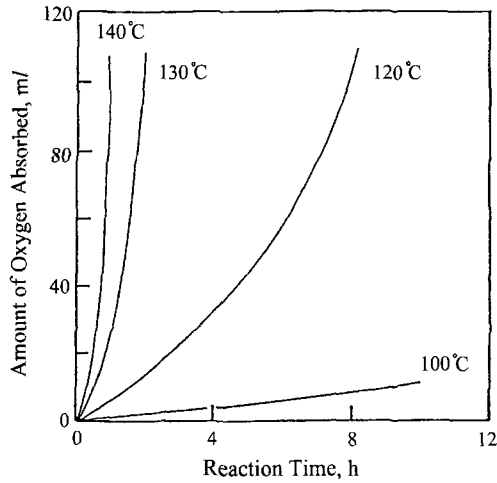


Fig. 2. Autoxidation of mineral oil at various temperatures.

는 온도 120°C에서 산화실험을 행하였다. ZnDTP 첨가유의 산화방지능 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가제가 들어있지 않는 시료유의 경우는 산화반응실험 시작부터 산소의 흡수가 일어나지만, ZnDTP 첨가유의 경우는 산소 흡수가 일어나지 않는 유도기간(Induction Period)이 확실하게 나타남을 알 수 있다. 또한 ZnDTP의 첨가 농도가 증가함에 따라 Induction Period가 길어져 ZnDTP의 산화방지능이 길어짐을 알 수 있다. ZnDTP의 산화방지능이 소멸되는 시점에서는 농도와 관계없이 모든 산소흡수곡선이 수직적으로 급속히 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

다음은 전형적인 산화방지제인 DBMP첨가유의 산화방지능측정에 있어서도 동일한 조건하에서 실험을

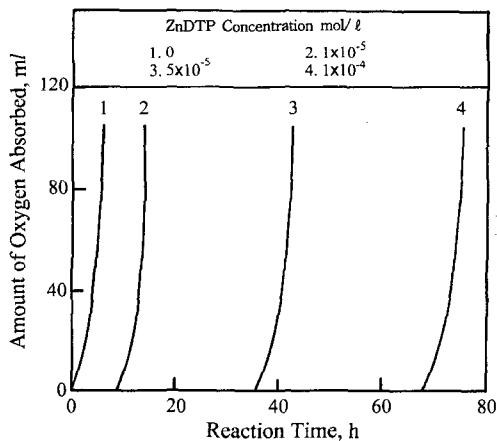


Fig. 3. Oxidation of mineral oil with ZnDTP at 120°C.

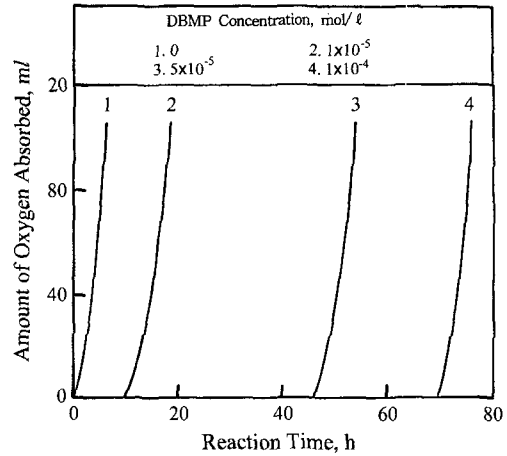


Fig. 4. Oxidation of mineral oil with DBMP at 120°C.

행하였다. 그 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험결과에서 알 수 있듯이 DBMP의 경우도 ZnDTP 첨가유의 결과와 비슷하게 첨가농도의 증가와 함께 유도시간이 증가하고 산화방지능이 소멸되는 시점에서 수직적인 산소흡수를 나타내고 있다. Fig. 5에서는 ZnDTP 첨가유의 산화방지 실험결과와 DBMP 첨가유의 산화방지 실험결과를 유도시간(Induction Period)로서 비교 분석한 것이다. ZnDTP의 산화방지능은 전형적인 산화방지제인 DBMP와 그의 유사함을 알 수 있었다.

산화방지를 억제하는 산화방지제의 작용메카니즘은 2가지 Type으로 구분할 수 있다. 산화초기에 생성되는 Hydroperoxide를 분해하는 과산화물분해형과 연쇄반응중에 생성되는 Radical을 수소이동 혹은 전자이

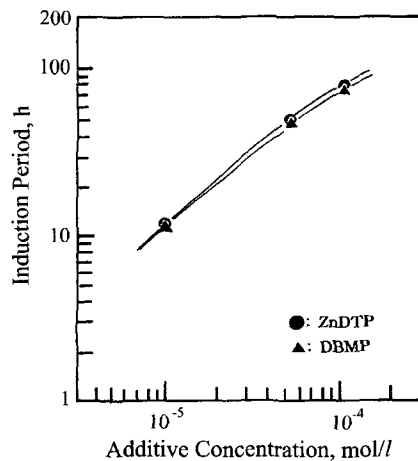


Fig. 5. Relationship between induction period and additive concentration.

동에 의한 Radical Scavenging형을 들 수 있다. 본 실험에서 ZnDTP의 산화방지메카니즘을 해명하기 위하여 과산화물 분해실험 및 Radical Scavenging 실험을 통하여 ZnDTP의 작용효과를 검토하였다.

3-2. 과산화물 분해능력 측정

모델 과산화물로서는 Cumene Hydroperoxide(CHPO)를 사용하여, CHPO의 초기농도를 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (초기농도:[CHPO]₀)로 일정하게 하였으며 ZnDTP의 농도 변화에 따라 실험을 행하였다. 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 첨가제가 들어있지 않는 CHPO의 경우는 분해가 일어나지 않았으며 ZnDTP를 첨가함에 따라 CHPO의 감소가 일어났다. 또한 ZnDTP의 농도증가는 CHPO의 분해속도를 상승시킴을 알 수 있었다. 그리고 일정시간 경과 후 ZnDTP의 산화방지기능이 소멸됨과 동시에 CHPO의 감소농도는 일정치에 도달하였다. ZnDTP과 비교하기 위하여 전형적인 Radical Scavenging기능을 갖고있는 DBMP의 경우도 똑 같은 실험조건하에서 실험을 하였다. 실험결과는 Fig. 7에 나타내었다. 실험결과로 부터 알 수 있듯이 DBMP의 농도가 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 높은 농도에서도 CHPO를 분해가 거의 일어나지 않으므로 과산화물 분해제로서의 기능이 없음을 알 수 있었다.

실험결과로 부터 DBMP가 높은 농도에서도 CHPO

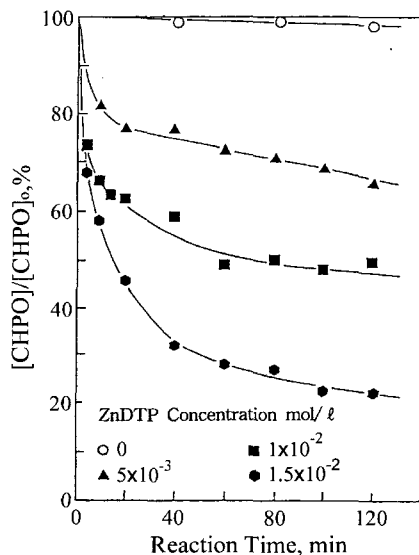


Fig. 6. Decomposition of CHPO in chlorobenzene at 80°C under nitrogen in the presence of ZnDTP ([CHPO]₀: $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$).

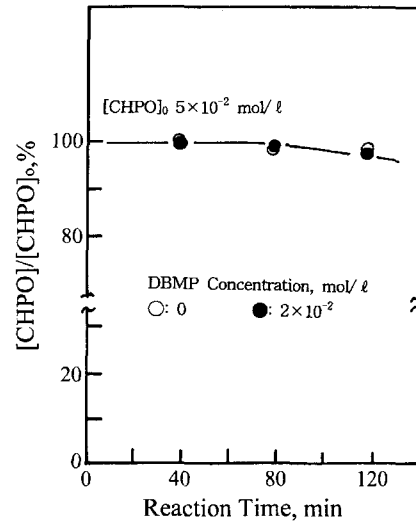


Fig. 7. Decomposition of CHPO in chlorobenzene at 80°C under nitrogen in the presence of DBMP.

를 분해시키지 않으므로 DBMP에 비해 상대적으로 우수한 분해능을 가졌다는 것을 알 수 있다.

3-3. Radical Scavenging능력 측정

ZnDTP와 DBMP Radical Scavenging 능력측정에 있어서는 DPPH 초기농도를 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 로 일정하게 하였고 ZnDTP, DBMP의 농도를 변화시켜 실험을 행하였다. 실험결과를 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다. ZnDTP의 radical scavenging 능력은 실험결과(Fig. 8, 9)에서 알 수 있듯이 DPPH단독의 경우는 변화가 나타나지 않지만 ZnDTP 및 DBMP의 첨가함을서 DPPH의 감

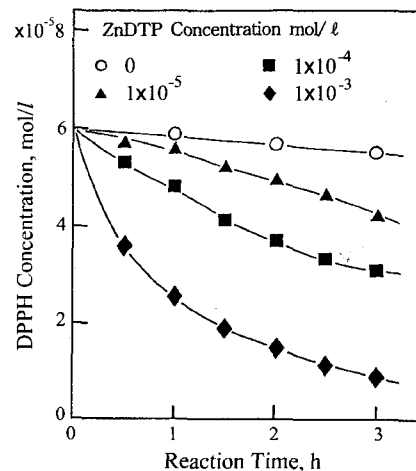


Fig. 8. Radical scavenging ability of ZnDTP at 120°C.

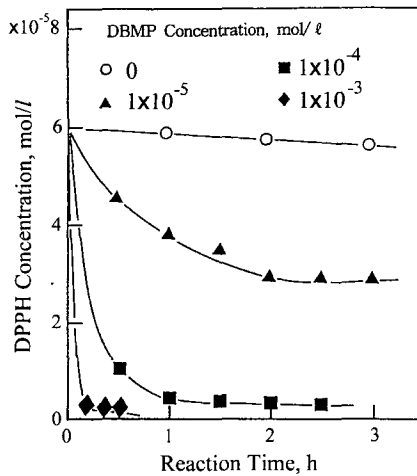


Fig. 9. Radical scavenging ability of DBMP at 120°C.

소현상이 확실히 나타내고 있다. 또한 첨가제의 농도가 증가함에 따라 DPPH의 감소량도 증가하였다. 그러나 ZnDTP의 경우는 전형적 Radical Scavenger인 DBMP보다 Radical Scavenging능력이 다소 떨어짐을 알 수 있다.

4. 결과 및 고찰

이상과 같이 산소흡수장치를 이용한 산화방지능 측정, 과산화물분해능 측정 및 Radical Scavenging 측정을 통하여 산화방지 메커니즘을 확인하였다.

ZnDTP의 경우는 시료유에 있어서 산화방지능은 DBMP와 그의 비슷한 산화방지능력을 발휘하고 있음을 알 수 있었다. 또한 과산화물분해에는 DBMP의 경우는 분해능력이 없는 것에 반하여, ZnDTP는 과산화물 분해능력을 매우 높게 나타내고 있음을 실험을 통하여 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과에 의하면 ZnDTP의 경우는 Radical Scavenger로서의 기능보다는 과산화물 분해제로서의 역할이 더 크다고 생각되어진다. 그러나 Radical Scavenging 실험결과에 의하면

ZnDTP의 경우도 Radical Scavenger로서 역할을 하고 있으나 전형적인 Radical Scavenger인 DBMP보다는 능력이 떨어짐을 실험결과를 통하여 알 수 있었다. 이상과 같이 ZnDTP의 종합적인 산화방지능력은 산화초기단계에 생성되는 과산화물분해기능과 Radical Scavenger로서 능력을 소유함으로써 두 기능의 상승 효과에 의하여 DBMP와 유사하게 나타났다고 생각되어진다.

5. 결 론

본 실험에서는 ZnDTP의 산화방지능 측도를 산화방지유도기간으로 측정하였으며, 또한 산화방지 Mechanism을 확인하기 위해 Radical Scavenging 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) ZnDTP의 산화방지능력은 전형적인 Radical Scavenger인 DBMP와 비슷하였다.
- 2) ZnDTP에 의한 산화방지는 산화초기에 생성되는 과산화물의 분해능과 Radical Scavenging기능의 상승 작용에 기인하는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Kennely, G. W. and Patterson, W. L., *ibld* 48, (1956).
2. Colclough, T. and Cunneen, J. I., *J. Chem. Soc.*, 4790 (1964).
3. Burn, A. D., *Advan. Chem. Ser.*, 75, 323 (1968).
4. Yoshida, T., Inoue, H. and Watanabe, H., *J. Jap. Petro., Inst.*, 6 (1984).
5. 大勝清一, 吉川和美, 長哲朗: *日本石油學會誌*. 23(1), 16 (1980).
6. Burn, A. D., Ceil, R. and Young, V. O., *J. Int. Petro.*, 31, 319 (1970).
7. 柳田祥三: *日本油化學會誌*. 28(11), 816 (1979).
8. Bolland, J. L. and Ten Have, P., *Trans. Faraday Soc.*, 43, 201 (1947).