

환경친화적인 극성기유와 첨가제(TCP)의 상호작용모델로부터 해석된 Polyalkylene glycol 및 Polyolester Base Oil의 윤활작용

한두희[†] · Masabumi Masuko*

한국화학연구원, *동경공업대학

Lubricating Performance of Polyalkylene Glycol and Polyolester Base Oils analyzed from the Model of Interaction between Environmentally adapted Polar base oils and Additive (TCP)

Du Hee Han[†] and Masabumi Masuko*

Korea Research Institute of Chemical Technology P.O.BOX 107, Yusong, Taejon 305-606, Korea

*Tokyo Institute of Technology Department of Chemical Engineering

12-1 O-Okayama 2-chome, Meguro-Ku, Tokyo 152-8552, Japan

Abstract – Environmentally adapted synthetic base oils of polyalkylene glycols (PAGs) and polyol esters (POEs) show a high polarity because of their functional groups containing oxygen atom. The lubricating performance of these polar base oils was investigated by using a four-ball tribometer under boundary lubrication condition. Four polyalkylene glycols and five polyol ester base oils were used as sample base oils of high polarity. A mineral oil (MO) and alkylnaphthalene (AN) were used as low polarity base oils. Tricrecylphosphate (TCP) was added to all the base oils, in the range of 10 mmol/L-2000 mmol/L, as an antiwear additive. All the TCP-formulated base oils showed optimum concentration characteristics for minimizing wear. The order of optimum concentration of all the base oils was in a good accordance with the order of relative stability of TCP in base oils. The interaction model on solvation between additive and different polar base oils can expect the stability order of TCP. Thus, the model on solvation can explain well the order of optimum concentration of all the base oils, by using the effect of polarity (dielectric constant, ϵ) and molecular size (molecular weight, MW) of them on stability of TCP in polar base oils. Finally, a good correlation of the optimum concentration for all the base oils was obtained when it was arranged as a function of $C \propto (MW_{Base\ Oil}/MW_{TCP})^{-2.71} \cdot (\epsilon_{Base\ Oil})^{3.38}$ by these two parameters.

Keyword – additive, stability, solvation, optimum concentration, polar base oil, dielectric constant, molecular weight, cloud point, polarity.

1. 서 론

과학기술의 발전에 따른 급속한 경제성장은 우리의 생활수준을 비약적으로 향상시켜 왔으나 한편으로, 공

장 및 자동차의 배출가스에 의한 지구의 온난화, 프레온 등에 의한 오존층의 파괴, 사막의 급격한 확대, 열대 우림의 감소, 산성비에 의한 환경파괴 등과 같은 심각한 지구규모의 환경문제를 야기시켰다. 따라서 이에 관한 논의를 위하여 1987년 캐나다의 몬트리얼에서 오존층 보호를 위한 기존 냉매의 사용규제에 관

[†]주저자 · 책임저자 : dhhan@pado.kriict.re.kr

한 의정서가 채택되었고, 1992년 6월 브라질의 리오 데자네이로에서는 UN 환경개발회의(UNCED)가 개최되었다. 이와같은 지구환경 보전에 관한 국제협약에 따라 유탄유 분야에서는 오존층 보호를 위한 대체냉매용 냉동기유 및 수질과 토양의 오염방지를 위한 생분해성 유탄유에 대한 요구가 크게 증대되었다 [1~4]. 그 이후 많은 연구자들에 의해 polyalkylene glycol(PAG) 및 polyolester base oils (POE) 등과 같은 합성유탄유가 위의 요구에 적합한 유탄유로서 인정되어 주목 받게되었다. 실제로, PAG 및 POE는 새로운 대체냉매(HFC -R134a)에 대한 상용성(miscibility)이 우수하여 HFC-134a를 사용한 가정용 냉장고 및 자동차에어컨용 냉동기유로 사용되게 되었다. 그리고 이들은 분자내에 ether 및 ester와 같은 환경친화적인 작용기를 포함하므로 미생물에 의해 쉽게 분해되어 수질 및 토양의 오염을 방지하는 생분해성 유탄유로서도 이용될 전망이다. 그러나 PAG 및 POE는 분자내에 전기음성도가 큰 산소 원자들을 포함하므로 이들에 의한 분극현상 때문에 높은 극성을 갖게되며, 이와같은 높은 극성때문에 첨가제에 의한 마모방지 성능이 광유에 비해 크게 감소하게 된다. 그 원인으로서는 극성기유에 대한 첨가제의 용해도가 광유에 비해 크게 증가하므로 실제의 마찰면에 작용하는 첨가제의 농도가 작아지기 때문인 것으로 알려져 있다. 저자는 PAG 및 POE와 같이 극성이 높은 유탄유들에 대하여 TCP의 마모방지효과가 서로 다르게 나타나는 실험결과를 보고하였다[5,6]. 이와 같은 현상은 극성기유와 TCP의 상호작용에 의한 기유중의 첨가제의 안정도차이 때문이며, 안정도에 영향을 미치는 변수를 사용하여 최소마모를 위한 TCP의 최적첨가량이 정량화될 수 있음을 설명하였다. 그러나 보고된 논문[6]의 정량화 관계식은 solubility parameter의 편차에 따른 최적첨가량의 차이가 너무 커서 실제로 사용하기에는 한계가 있다.

본 연구에서는 4종의 polyalkylene glycol(PAGs) 과 5종의 polyolester(POEs)에 첨가된 TCP의 안정도 차이를 하나의 상호작용 모델로부터 종합적으로 해석할 수 있는 방법을 모색하였다. 동시에 제시된 모델에 사용된 2개의 변수만을 사용하여 TCP의 최소마모를 위한 최적첨가량을 새로이 정량화하되로서 실제로 이용할 수 있는 관계식을 도출하고자 시도하였다.

2. 실험

2-1. 마찰시험기

직경 8.73 mm의 bearing steel (SUJ2) ball을 사용한 four-ball tribometer를 이용하였다. 축하중은 289N (29.5 Kgf), 속도는 0.134 m/s, 온도 50°C에서 실험하였다. 1회의 마찰시간은 30 min으로 하고 동일한 조합의 ball을 사용하여 연속적으로 10회, 총5시간 동안 마찰 시험을 수행하였다. 매 30분마다 wear scar를 측정하고 측정된 wear scar로부터 기하학적으로 wear volume을 계산하여 마모진행 곡선을 얻었다. 그리고 각각의 마모진행 곡선의 기울기로부터 wear rate를 구하였다 [7,8]. 마모진행 곡선이 TCP의 흡착량의 증가에 따라 중간에 구부러지는 경우는 후기 마모영역의 기울기로부터 마모율을 구하여 비교하였다. 다음의 Fig. 1에는 마모진행곡선의 예로서 TCP 농도 증가에 따른 PAG55의 마모진행곡선을 나타내었다.

2-2. 시료유 및 첨가제

polyalkylene glycol base oils (PAG)은 propylene oxide의 중합체인 polypropylene glycol (PPG-1000, PPG-2000)과 ethylene oxide와 propylene oxide의 혼합물을 단량체로 사용하여 얻은 중합체인 polyethylene-propylene glycol (PAG-91, PAG-55)를 사용하였다. PPG-1000, PPG-2000은 각각의 분자량이 1000, 2000인 시료유이며, polyethylene-propylene glycol의 PAG-91, PAG-55는 원료 단량체인 propylene oxide와 ethylene oxide의 혼합비가 각각 9:1 및 5:5인 시료유이다. Polyolester계 시료유(POE)로서는 Trimethylol pro-pane ester(TMP)로서 3종의 Trimethylol propane tri 2-ethyl

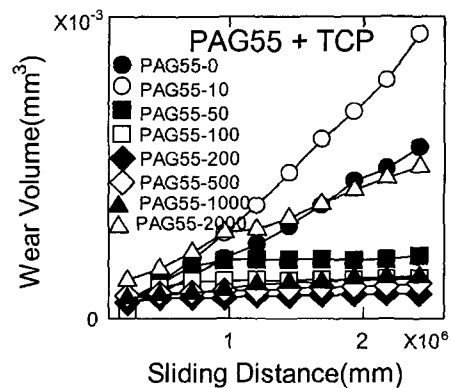


Fig. 1. Wear proceeding curves of PAG-55.

Table 1. List of base oils and additives

TYPE	시료유	점도, mm ² /s		분자량	Dielectric constant	Solubility parameter (δ)	Surface tension	Density
		40°C	100°C					
지방족 탄화수소	MO	31.45	5.35	450	2.034	-	-	-
방향족 탄화수소	AN	33.80	5.20	410	2.241	-	-	-
Polyalkylene Glycol	PAG-55	49.28	10.85	1300	5.909	-	-	-
	PAG-91	47.04	10.25	1100	4.922	-	-	-
	PPG-1000	33.1	7.81	1000	4.798	-	-	-
	PPG-2000	97.9	19.4	2000	4.859	-	-	-
Polyol Ester	TMP-iC6	18.68	3.58	428	3.722	7.56	31	0.9705
	TMP-iC8	24.82	4.30	512	3.456	7.27	30.5	0.947
	TMP-iC9	51.52	6.97	554	3.263	6.91	28	0.937
	PE-iC6	45.40	6.00	528	3.042	7.19	30	0.982
	PE-iC9	112.9	11.41	696	2.767	6.626	27.5	0.9514
첨가제	TCP	-	-	368	7.285	7.97	-	-

butanoate(TMP-iC6), Trimethylol propane tri 2-ethyl hexanoate(TMP-iC8), Trimethylol propane tri 3,5,5-trimethyl hexanoate(TMP-iC9)을 사용하였고, Pentaerythritol ester(PE)로서, 2종의 Pentaerythritol tetra 2-ethyl butanoate(PE-iC6), Pentaerythritol tetra 3,5,5-trimethyl hexanoate(PE-iC9)을 사용하였다. 그리고 비극성기유로서 수소화정제 파라핀계 광유(MO)와 알킬 나프탈렌(AN)을 사용하였다. 내하중 첨가제로서는 Tricrecyl phosphate(TCP)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 시료유 및 첨가제의 물성은 다음의 Table 1에 나타내었다.

2-3. dielectric constant (ϵ)의 측정

polyalkylene glycol 및 polyol ester base oil과 TCP의 dielectric constant는 impedance analyzer를 이용하여 측정하였다.

2-4. solubility parameter(δ)의 측정

solubility parameter는 TCP의 경우 증발열의 문헌치로부터 계산에 의해 구하고[9], polyol ester base oil의 경우는 표면장력을 측정하여 경험식으로 부터 계산하였다[10]. 측정된 표면장력과 solubility parameter의 계산에 필요한 밀도를 Table 1에 수록하였다.

2-5. 최적첨가량의 결정

각 시료유에 대하여, Fig. 1에 예시한 바와 같이, TCP의 서로 다른 농도에서의 마찰시간의 경과에 따른

마모체적(wear volume)의 변화곡선을 얻은 후, 이 곡선의 기울기로 부터 마찰시간의 증가에 따른 마모체적의 증가율, 즉 wear rate를 구한다. 이와같은 방법으로 얻은 각 시료유에 대한 wear rate를 TCP의 농도에 대하여 도시하면 Fig. 2,4,5와 같이 TCP의 첨가량의 증가에 따른 wear rate의 변화를 관찰 할 수 있다. 모든 시료유에 대하여 wear rate는 일정농도에 이르기까지 감소하여 최소점에 이르게 되고, 농도를 더욱 증가시키면 오히려 증가한다. 따라서 이로부터 각 시료유에 대하여 최소마모에 필요한 TCP의 최적 첨가량을 확인할 수 있다. Fig. 2,4,5에는 본 연구에서 사용한 9종의 PAG 및 POE에 대하여 wear rate가 최소점에 이르는 TCP의 농도, 즉, 최소마모에 필요한 TCP의 최적첨가량을 화살표로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 극성기유종의 첨가제의 마모방지효과

기유종의 첨가제는 농도가 증가함에 따라 기유에 대한 용해도가 점차로 감소한다. 즉, 포화농도에 가까워 지므로 용해되어 있는 첨가제의 에너지 상태가 높아져서 마찰면에 쉽게 흡착되어 급격히 마모를 감소시킨다. 그러나 필요량 이상으로 첨가된 첨가제는 마찰면을 부식시켜 결합이 약화된 마모분이 기계적 힘에 의해 표면으로부터 이탈되는 부식마모를 촉진하며 따라서 오히려 마모가 증가하게 된다. 실제로 TCP의 농도를 증가시켜 가면서 마찰시험을 수행하면 최소마모에 필

Table 2. Cloud Points of sample oils

Base Oils	CLOUD POINT, (°C) (기유:TCP=1:1 혼합물)
MO	Insoluble
AN	-40
PAG-91	lower than -50
PAG-55	lower than -50
TMP-iC9	lower than -50
TMP-iC6	lower than -50

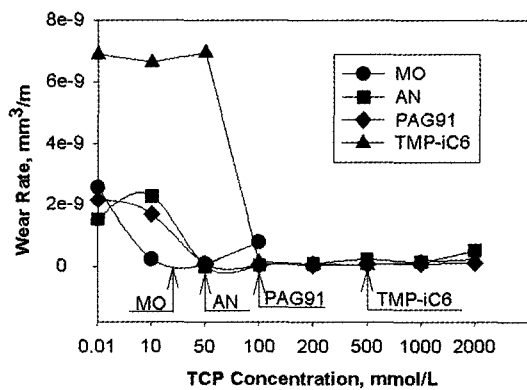


Fig. 2. Optimum concentrations of TCP in different base oils.

요한 TCP의 최적 첨가량이 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 그런데 이 최적 첨가량은 기유 및 첨가제의 종류에 따라 서로 다르며 이때의 최적첨가량의 차이는 기유중의 첨가제의 안정도 즉, 이들의 상호작용의 결과이다. 첨가제가 기유중에서 안정하게 존재하면 최소마모에 필요한 첨가량은 많아져야 하며 반대의 경우라면 적은량으로도 최적첨가량에 도달하게 될 것이다. 결국 첨가제의 기유중에서의 안정도의 차이에 의해 최적 첨가농도가 결정되고 이 최적 첨가농도의 차이는 상호작용의 결과이므로 이로부터 기유와 첨가제의 상호작용을 예측할 수 있을 것이다. 실례로, 다음의 Table 2에서와 같이, TCP와의 1:1 혼합물에 대하여 광유(MO)의 경우는 용해성이 없으며 알킬나프탈렌(AN)의 경우는 저온영역(-40°C)에서 cloud point를 나타낸다. 그러나, PAG 및 POE는 -50°C 이하의 저온영역에서도 용해도의 차이를 나타내지 않는다. 광유(MO) 및 알킬나프탈렌(AN) 중의 TCP는 PAG 및 POE 중의 TCP 보다 불안정하여 용해도가 낮으며, Table 2의 결과는 MO < AN < 극성기유(PAG, POE)의 순으로 TCP의 안정도가 증가함을 나타낸다. 이순서는 Table 1에서

dielectric constant가 증가하는 순서인 MO(2.034) < AN(2.241) < 극성기유(PAG, POE(2.767-5.090))의 순서와 잘 일치한다. 이는 기유의 극성이 커질수록 TCP가 안정하게 존재함을 나타내며, 따라서 MO < AN < PAG, POE의 순서로 최적첨가량도 많아질 것으로 예상된다. 그러나, PAG 및 POE를 상호간의 비교에 있어서는 안정도의 차이를 예측할 수 없다. 다음의 Fig. 2에는 MO, AN, PAG91, TMP-iC6에 대한 TCP의 최적첨가량의 차이를 나타내었다. Fig. 2에서 보면 cloud point에 의해 예측되는 안정도의 순서인 MO < AN < PAG91, TMP-iC6의 순으로 최적 첨가량이 증가하며 PAG91와 TMP-iC6의 비교에 있어서는 PAG91 < TMP-iC6의 순서로 최적 첨가량이 증가한다. 이는 용해도의 차이에 따른 안정도는 예측할 수 없지만 TCP는 PAG91 보다 TMP-iC6중에서 안정하게 존재함을 알 수 있으며 이는 Table 1로부터 단순히 극성(dielectric constant)에 의한 영향만으로는 설명할 수 없다는 것을 확인할 수 있다.

3-2. 극성기유와 TCP의 상호작용 모델

극성기유중의 TCP는 기유의 극성, 분자량, 수소결합의 가능여부 등의 상호작용에 영향을 미치는 인자들에 의해 서로 다른 안정도를 갖는다. 본 연구에서는 TCP를 안정화 시키는 상호작용의 모델로서 용매화(solvation) 현상을 제안하고자 한다[11]. 용매화에 의해 용질(TCP)이 안정화되려면 용매(기유)의 극성이 높을수록 TCP와의 정전기적인 인력이 강하므로 용질(TCP)의 안정도를 증가시킨다. 이와 함께 Fig. 3에 나타낸 것처럼 용질을 안정화시킬 수 있는 또다른 인자로서 용매(기유)분자의 크기를 들 수 있다. 용질(TCP)이 안정화되기 위해서는 용매분자의 크기가 작을수록 유리하다. 용매분자의 크기가 작아지면 용질을

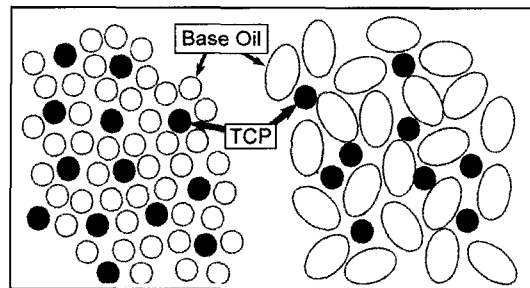


Fig. 3. The effect of molecular size on solvation between base oils and additive.

에워싸는 용매분자의 수가 많아지므로 용질(TCP)은 더욱 안정하게 존재할 수 있게 된다. 결국 이 모델에 의하면 기유의 극성이 높고 동시에 기유분자의 크기가 작을수록 TCP는 안정하게 존재할 수 있다. 따라서 극성이 서로 유사한 합성기유라면 Fig. 3의 왼쪽의 그림과 같이 분자의 크기가 작아질수록 TCP를 안정하게 하며 점점 분자의 크기가 커져서 오른쪽의 그림과 같이 TCP를 에워싸는 분자의 수가 적어지면 TCP는 불안정하게 존재한다. 그러나 분자의 크기의 차이가 그다지 크지않고 극성의 차이가 큰 경우라면 분자의 크기에 의한 영향이 적어지고, 극성의 영향을 더 크게 받아 분자의 크기가 약간 크다 하더라도 극성이 높은 오른쪽의 합성기유가 TCP를 더욱 안정화시킬 수도 있을 것이다.

3-3. PAG중의 TCP의 안정도 및 최적첨가량

Fig. 4에는 PPG-1000, PPG-2000, PAG-55, PAG-91의 각각의 마모진행곡선으로부터 마모율을 구해 TCP의 농도에 대하여 도시한 곡선을 나타내었다. TCP의 최적 첨가량은 PPG-2000 < PAG-55 < PAG-91 < PPG-1000의 순서로 증가한다. 이 순서는 TCP가 PPG-1000 중에서 가장 안정하게 존재하며 PPG-2000 중에서는 불안정하게 존재한다는 것을 의미한다. 위의 순서는 Table 1의 분자량의 크기를 비교하여 알 수 있듯이 PPG 및 PAG의 분자크기가 작아질수록 TCP는 안정하게 존재한다는 것을 나타낸다. Table 1에서 4종의 PAG의 dielectric constant는 4.8-5.9로서 매우 고극성이지만 상호간의 극성의 차는 그다지 크지 않으므로 PAG 상호간의 비교에 있어서는 극성의 영향을 배제할 수 있으며 따라서 위의 모델에서 분자의 크기에 의해 TCP의 안정도가 결정되었다고 생각할 수 있다. 결국, TCP는 PPG-2000 < PAG-55 < PAG-91 < PPG-1000의 순서로 안정도가 증가하고 이 순서에 따라 최소마모에 필요한 TCP의 최적첨가량이 증가하게 된다.

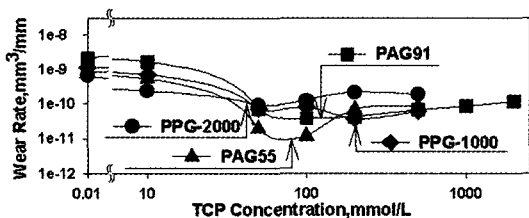


Fig. 4. Optimum concentrations of TCP in PAGs.

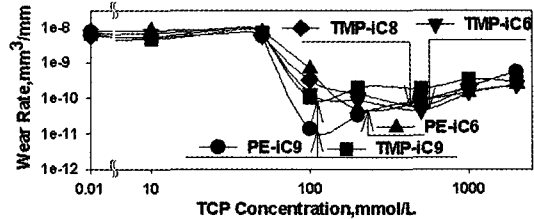


Fig. 5. Optimum concentrations of TCP in POEs.

3-4. POE 중의 TCP의 안정도 및 최적첨가량

Fig. 5에는 PE-iC9, TMP-iC9, PE-iC6, TMP-iC8, TMP-iC6의 마모율을 TCP의 농도에 대하여 도시한 그림을 나타내었다. Fig. 5로 부터 TCP의 최적 첨가량은 PE-iC9 ≃ TMP-iC9 < PE-iC6 < TMP-iC8 < TMP-iC6의 순서로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 TCP가 TMP-iC6 중에서 가장 안정하게 존재하며, PE-iC9 및 TMP-iC9 중에서 불안정하게 존재한다는 것을 나타낸다. 저자는 이미 발표된 논문[5]에서, POE 중의 TCP의 안정도의 순서를 설명하기 위해 아래의 식을 이용한 바 있다.

$$\Delta G_{mix} = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 - RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (1)$$

윗식 (1)은 $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ 의 Gibbs의 혼합자유에너지에 대한 관계식을 Solubility parameter라는 액체의 특성치를 사용하여 전환한 식으로써, V는 total volume, δ 는 Solubility parameter, Φ 는 volume fraction, X는 mole fraction을 나타낸다.

윗식 (1)로 부터 용질(TCP)와 용매(POE)의 solubility parameter(δ) 값의 차이가 작아질 수록 TCP의 POE 중에서의 안정도는 증가하며 이는 위의 최적첨가량의 실험치의 순서와 일치 함을 보고하였다. 이와 같은 해석의 배경이 되는 모델로서도 용매화에 의한 안정도의 차이를 생각할 수 있다. 먼저, 어떤 물질의 solubility parameter(δ)는 단위부피당 분자간의 인력을 끌어내고 증발하는데 필요한 에너지로 정의된다. TCP는 극성이 POE 보다 매우 크므로 TCP 분자간의 인력이 강하고 따라서 solubility parameter 값이 POE들 보다 크다. 그러므로 POE의 solubility parameter 값이 커질수록 TCP의 solubility parameter 값과의 차이가 작아져서 TCP를 더욱 안정화시킨다. 한편, POE 분자에 대한 solubility parameter는 아래의 경험식으로부터 계산할 수 있는 바, 여기서 γ 는 표면장력, V는 몰당 volume(분자량/밀도)을 나타낸다.

$$\delta = 4.1(\gamma V^{1/3})^{0.43} \quad (2)$$

윗식 (2)와 Table 1에서, 분자량이 작아짐에 따라 1mole당의 Volume 값은 작아지고, 표면장력은 커지므로, 결국 분자량의 감소에 따라 POE의 solubility parameter는 커지고 식①에서 TCP와의 solubility parameter 값의 차이는 작아지므로 TCP를 더욱 안정화시킬 수 있게 된다. 여기서, 결국 TCP와 POE의 상호작용의 결과도 극성과 분자량(분자의 크기)이 변수이며 극성의 차이가 그다지 크지않은 POE들 끼리의 비교에 있어서는 이들에 의한 영향은 배제되고 분자량이 감소하는 순서(solubility parameter가 커지는 순서)인 PE-iC9 < TMP-iC9 < PE-iC6 < TMP-iC8 < TMP-iC6의 순서로 TCP를 안정화시킨다. 이순서는 마찰시험에 의한 최적첨가량의 증가 순서와 일치한다. 그리고 이때의 상호작용의 모델은 PAG의 경우에서와 같이 Fig. 3의 용매화 안정도에 미치는 분자의 크기의 영향으로 해석할 수 있다.

3-5. PAG 및 POE에 대한 TCP의 최적첨가량의 순서 비교

이미 기술한 9종의 PAG 및 POE에 대한 TCP의 최적 첨가량의 차이를 함께 비교하면 다음과 같이 정리할 수 있다. 즉, PPG-2000 < PAG-55 < PE-iC9, TMP-iC9 < PAG-91 < PAG-1000 < PE-iC6 < TMP-iC8 < TMP-iC6의 순서로 TCP의 최적 첨가량이 증가한다. PAG와 TCP 그리고 POE와 TCP에 대한 각각의 상호작용에 있어서는 용매화현상에 미치는 분자크기의 영향으로부터 TCP의 안정도를 설명하였다. 그러나 PAG와 POE들의 모든 극성기유에 대한 종합비교에 있어서는 분자량 및 극성의 차이가 뚜렷하여 어느 한쪽의 영향을 배제할 수 없으며 따라서 이 변수들에 의해 동시에 영향을 받아 안정도의 순서가 결정되어야 한다고 생각된다. 실제로 위의 순서를 보면 분자량의 순서가 아니며, 또한 dielectric constant의 순서도 아니다. 이 순서를 작용기별로 묶어보면 PAG-91과 PAG-1000이 PE-iC9 및 TMP-iC9 보다 최적 첨가량이 많은 경우를 제외하고는 전체적으로 PAG 보다는 POE가 TCP를 더욱 안정화시키는 것으로 나타났다(PAG < POE). 그리고 PAG 가운데 분자량이 작은 PAG-91과 PAG-1000의 경우는, 지방산이 bulky하여 분자량에 의해 예측되는 것보다 더욱 분자의 크기가 클것으로 생각되는 PE-iC9, TMP-iC9 보다 최적 첨가량이 많다(PAG > POE). 먼

저, 전자의 경우(PAG < POE)에 대한 해석으로서는 지금까지 설명해 온 용매화에 미치는 용매분자의 크기에 의한 영향으로 해석할 수 있다. Table 1에서 알 수 있듯이 PAG의 경우가 POE의 경우보다 분자의 크기가 크다. Fig. 3에서 TCP가 큰 원형의 분자에 의해 둘러쌓여 있는 경우가 PAG의 경우 이고, 작은 원형의 분자에 의해서 둘러쌓여 있는 경우가 POE의 경우라면, PAG는 POE 보다 극성이 높기 때문에 한분자의 PAG와 TCP 간의 인력은 TCP와 POE 한분자 간의 인력 보다 강하지만 PAG는 분자의 크기가 크기 때문에 TCP의 주변을 둘러싸는 분자의 수가 적으므로 최종적인 상호작용에 의한 TCP의 안정도는 PAG 보다 POE의 경우가 크다고 설명 할 수 있다. 따라서 TCP는 PAG 보다 POE 중에서 더욱 안정화되므로 최적 첨가량이 PAG < POE의 순으로 증가하게 된다. 그러나, 부분적으로 최적첨가량의 순서가 반전되는 PAG > POE의 경우에 대한 해석으로서는 PAG 분자의 크기가 점점 작아져서 PAG-91, PAG-1000(Mw 1100-1000) 정도가 되면 POE 가운데 비교적 분자의 크기가 큰 iC9산 ester인 PE-iC9 및 TMP-iC9과는 분자크기에 의한 영향이 작아지고 극성에 의한 영향이 증가하여, 극성이 높은 PAG의 경우가 POE 보다 TCP를 안정화시킨다고 해석할 수 있다.

따라서, 분자량이 작은 PAG는 분자량이 큰 POE 보다 TCP를 더욱 안정화시킬 수 있으며 결국 PAG > POE의 순으로 TCP의 안정도의 순서가 반전되는 현상이 나타났다고 해석할 수 있다.

3-6. 상호작용 모델의 정량적 해석

TCP와 PAG 및 POE의 상호작용에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 극성과 분자량(분자의 크기)이다. 기유 분자의 분자량이 작아지고 극성이 커질수록 TCP를 안정화시킨다. dielectric constant와 분자량을 변수로 하는 TCP의 안정도 차이에 의한 최적첨가량의 차이를 입체적으로 이해하기 위하여 Fig. 6에 3차원의 그래프를 나타내었다. 모든 시료유는 dielectric constant가 증가하고 동시에 분자량이 감소함에 따라 최적첨가량이 증가하는 현상을 나타낸다. dielectric constant의 차이가 그다지 크지않은 같은 작용기를 갖는 시료유들 끼리의 비교에서는 분자량의 영향을 크게 받아 분자량이 작을수록 최적첨가량이 증가하며, 분자량이 큰 PAG는 최적 첨가량의 증가폭이 적으나 저분자량의 POE의 경우는 분자량의 감소에 따른 최적 첨가량의 증가폭이

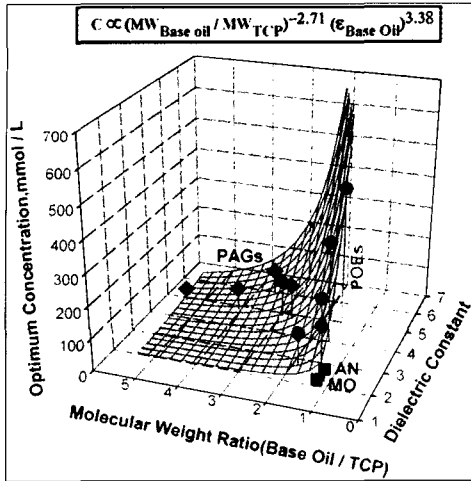


Fig. 6. 3-dimensional as a function of optimum concentration of TCP.

크게 나타난다. 한편, MO 및 AN은 분자량은 작으나 극성도 작으므로 상호작용에 의해 TCP를 안정화시키는 효과를 기대할 수 없으며 따라서 최적첨가량도 가장 적다. Fig. 6의 그래프는 dielectric constant와 분자량에 의해 지배되는 용매화현상에 의한 위의 상호작용의 모델을 잘 설명해 준다. 이 그래프로 부터 극성기유중의 TCP의 최적 첨가량의 변화는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$C^{CC}(MW_{Base\ Oil} / MW_{TCP})^{-2.71} \cdot (\epsilon_{Base\ Oil})^{3.38}$$

여기서, C 는 TCP의 최적첨가량, $MW_{Base\ Oil}$ 은 기유의 분자량, MW_{TCP} 은 TCP의 분자량, $\epsilon_{Base\ Oil}$ 은 기유의 dielectric constant이다.

4. 결 론

윤활기유에 첨가제를 혼련하여 필요한 기능성을 갖춘 윤활유제품을 제조하는 일은 현재까지도 거의 전적으로 경험에만 의존하는 작업이다. 즉, 첨가되는 첨가제의 종류 및 첨가농도에 따른 윤활제품의 성능의 차이는 매우 크게 나타나지만 그 원인에 관하여 알려진 이론이나 참고가 될 만한 자료를 찾기는 어렵다. 본 연구에서는 최근, 환경친화적인 윤활기유로서 주목받고 있는 PAG 및 POE에 TCP를 첨가 하였을 때, 서로 다르게 나타나는 TCP의 최적첨가농도의 차이는 극성기유와 TCP와의 상호작용에 의한 안정도의 차이 때문이며, 이 안정도의 차이는 용매화(solventation)현상에 근

거한 상호작용의 결과로 해석할 수 있다는 것을 발견하였다. 이와 함께, 제시된 모델에 사용된 변수들만을 사용하여 최소마모를 위한 TCP의 최적첨가량을 새로이 정량화하였다. 즉, TCP의 최적 첨가량은 극성기유의 분자량과 dielectric constant에 의존하며 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$C^{CC}(MW_{Base\ Oil} / MW_{TCP})^{-2.71} \cdot (\epsilon_{Base\ Oil})^{3.38}$$

본 연구에 의해 제시된 상호작용 모델과 새로이 정량화된 관계식은 극성기유에 TCP를 혼련하여 사용하고자 하는 연구자들에게 유용하게 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Johnston, G.E., Shim, J. and Brechot, P.D., "Refrigeration Oils for Use with non-CFC, non-Ozone-Depleting Refrigerants-Key Performance and Retrofitting Issues," *Jour. of Synth. Lubri.*, 11, 4, pp234-265 (1995).
2. 北村奈美 : 트라이보로지스트, 38, No.5, 427-433 (1993).
3. 神原 周, 北野 大 : 化學と工業, 31, 901 (1978).
4. 須藤隆一, 八木修身 : 環境研究, 22, 19 (1978).
5. D.H. Han, M. Masuko, "Elucidation of the antiwear performance of several organic phosphates used with different polyol ester base oils from the aspect of interaction between additive and base oil," *STLE/Tribology Transactions*, Vol.41, No.4, p600-604 (1998).
6. D.H. Han, M. Masuko, "Comparison of antiwear additive response among several base oils of different polarities," *STLE/Tribology Transactions*, Vol.42, No. 4, p902-906, (1999).
7. Masuko, M., Hirose, S. and Okabe, H., "Boundary Lubrication Characteristics of Polyol Ester-Class Synthetic Lubricants Applied to Silicon Nitride at High Temperature up to 280°C," *Lubr. Eng.*, 52, 8, pp641-647 (1996).
8. Masuko, M., Takeshita, N. and Okabe, H., "Evaluation of Anti-wear Performance of PFPE-Soluble Additives under Sliding Contact in High Vacuum," *Trib. Trans.*, 38, 3, pp679-685 (1995).
9. Dobry, A. and Keller R., "Vapor Pressure of Some Phosphate and Phosphonate Ester," *Jour. of Phys. Chem.*, 61, pp1448-1449 (1957).
10. Shinoda, K. "Solutions and Solubility (Yoeki to Yokaito, in Japanese)," Maruzen, Tokyo, p 103 (1977).
11. Peter Sykes, "A guide book to mechanism in organic chemistry" 2nd Ed. p56.