

## 윤활제 및 첨가제의 응용

최 응 수\*

### 1. 윤활제의 기능과 종류

#### 1.1. 윤활제의 기능

기계적 메커니즘에 의해 힘의 전달 또는 방향을 전환할 때 상대적으로 움직이는 두 면에서는 필연적으로 마찰이 뒤따르게 된다. 이 때 발생하는 마찰을 감소시키는 작용을 윤활이라 하며 여기에 사용되는 물질을 윤활제라 한다. 모든 기계요소의 윤활 시스템에서 윤활제의 적용은 그 기계의 수명에 직결되는 것으로서 매우 신중하게 고려해야 한다. 윤활제의 기능으로서 가장 중요한 인자는 두 마찰부위에서의 마찰과 마모를 감소시키는 작용이며, 이외에 3가지 이차적인 기능도 함께 작용한다.

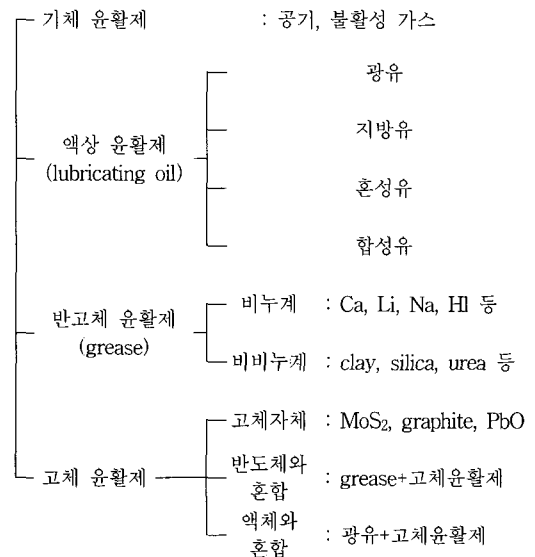
- i) 냉각제로서의 기능: 마찰부위에서 생성되는 국부적인 열로 인해 윤활제의 기능을 저하시키는 물론 기계장치의 응축 현상까지 야기하게 되는데 장치특성상 냉각장치를 설치할 수 없는 경우에는 윤활제의 마찰부위에서 발생하는 열을 냉각하는 매개체로서 작용한다.
- ii) 마모입자 및 다른 오염물질을 제거하거나, 또는 외부로부터의 이물질이 윤활 시스템 내에 혼입되는 것을 방지하는 기능을 갖는다.
- iii) 금속의 부식을 방지하는 기능: 윤활 시스템 내에 수분 또는 생성된 가스로 인해 유막을 형성하여 이들과 금속간의 접촉을 방지함으로써 부식을 방지시키는 기능을 갖는다.

이 외에도 부수적인 기능으로서 국부압력을 윤활제 전체에 분산해서 균등하게 하여주는 응력분산 작용과 실린더 윤활 등에서 볼 수 있는 고압가스의 누출을 방

지하는 밀봉작용 등이 있다.

따라서 윤활제들 중 앞서 언급한 기능을 모두 소유하는 것도 있지만, 단일 특성기능만을 지니고 있는 것도 있으므로 기계장치의 요구특성에 적합한 윤활제를 선정하는데 있어 사전에 세부적인 검토 및 실험을 통한 정확한 평가가 이루어져야 한다.

현재 사용되고 있는 윤활제들은 많은 종류가 있으나 형태별로 분류하면 기체상, 액상 윤활유, 그리이스 및 고체 윤활제로 대별된다. 이들은 기계장치의 특성에 따라 선정되어 사용된다.



#### 1.2. 윤활제의 종류

윤활제 중 주로 많이 사용되는 것이 액상 윤활제이다. 이들은 비교적 사용이 용이하고 성능효과가 크며 순환 급유식 윤활제로서 이용이 가능하며, 동시에 냉

\* KIST, 트라이볼로지 연구센터, 책임연구원  
E-mail : uschoi@kist.re.kr

각효과가 큰 장점을 지니고 있다. 액상 윤활제는 동식물유, 팜유, 합성유의 세 가지로 구분되며 이들의 특성은 다음과 같다.

- i) 동식물유: 윤활제의 기원상 가장 오래전부터 사용된 것으로서 식물의 열매나 씨 또는 동물의 지방분에서 추출한 것을 윤활유로 사용된 것이다. 이러한 오일은 다량의 지방산 에스테르의 혼합물로 구성되며, 대부분 윤활성이 우수한 반면 화학안정성이 낮아 약간 높은 온도에서도 대기 중의 산소에 의해 쉽게 산화되어 이물질질을 생성하며 비교적 값이 비싼 단점을 지니고 있다. 식물성유로 대표적인 것은 castor oil 과 palm oil 등이 있으며, 동물성유로서 sperm oil, lard oil, fish oil 등이 사용된다. 이들 지방산으로서 윤활제로서의 적절한 성능을 나타내지 못하므로 팜유와 혼합하여 사용하는 경우가 많다. 오늘날 이들은 윤활유의 유성향상 첨가제와 유화제로서 많이 사용되고 있다.

Table 1 SAE Automotive - Lubricant Viscosity Classifications

| SAE viscosity grade                           | Viscosity range                           |                          |        |
|---|---|--------------------------|--------|
|   | mPa · s(=cP)<br>(at -18°C)<br>max         | mm <sup>2</sup> /s(=cSt) |        |
|   |   | Min                      | Max    |
| <i>Engine oil</i>                             |   |                          |        |
| 5W  | 1,250                                     | 3.8                      |        |
| 10W   | 2,500                                     | 4.1                      |        |
| 20W <sup>a</sup>                              | 10,000                                    | 5.6                      |        |
| 20  |   | 5.6                      | < 9.3  |
| 30  |   | 9.3                      | < 12.5 |
| 40  |   | 12.5                     | < 16.3 |
| 50  |   | 16.3                     | < 21.9 |
| <i>Axle and manual transmission lubricant</i> |   |                          |        |
|   | Max temp for<br>150Pa · s <sup>b</sup> °C |                          |        |
| 75W   | -40                                       | 4.1                      |        |
| 80W   | -26                                       | 7.0                      |        |
| 85W   | -12                                       | 11.0                     |        |
| 90  |   | 13.5                     | < 24.0 |
| 140   |   | 24.0                     | < 41.0 |
| 250   |   | 41.0                     |        |

<sup>a</sup> SAE 15W may be used to identify SAE 20W oils which have a maximum viscosity at -18°C of 5.00 Pa · s(50P)

<sup>b</sup> 150Pa · s = 1500P

Table 2 Viscosity Ranges for AGMA Lubricants

| AGMA lubricant no. | Rust and oxidation inhibited gear oils | EP gear lubricants | Viscosity range<br>(at 40°C),<br>mm <sup>2</sup> /s(=cSt) |      | Equivalent ASTM/ISO grade |
|--------------------|--|--------------------|---|------|---------------------------|
|                    |  |                    | Min   | Max  |                           |
|                    |  |                    | 1   |      |                           |
| 2                  |  | 2 EP               | 61.2  | 74.8 | 65                        |
| 3                  |  | 3 EP               | 90.0  | 110  | 100                       |
| 4                  |  | 4 EP               | 135   | 165  | 150                       |
| 5                  |  | 5 EP               | 198   | 242  | 220                       |
| 6                  |  | 6 EP               | 288   | 352  | 330                       |
| 7 comp ·           |  | 7 EP               | 414   | 506  | 460                       |
| 8 comp ·           |  | 8 EP               | 612   | 748  | 680                       |
| 8A comp ·          |  | 8A EP              | 900   | 1000 | 1000                      |

· Compound with 3~10% fatty or synthetic fatty oils.

Table 3 ASTM Viscosity System for Industrial Oils

| Viscosity grade | Midpoint viscosity<br>(at 40°C) |                           | Viscosity limits<br>(at 40°C),<br>mm <sup>2</sup> /s(=cSt) |      |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------|--|------|
|                 | mm <sup>2</sup> /s<br>(=cSt)    | Approx. SUs<br>equivalent | Min  | Max  |
|                 |                                 |                           | ISO VG2  | 2.2  |
| ISO VG3         | 3.2                             | 36                        | 2.88   | 3.52 |
| ISO VG5         | 4.6                             | 40                        | 4.14   | 5.06 |
| ISO VG7         | 6.8                             | 50                        | 6.12   | 7.48 |
| ISO VG10        | 10                              | 60                        | 9.00   | 11.0 |
| ISO VG15        | 15                              | 75                        | 13.5   | 16.5 |
| ISO VG22        | 22                              | 105                       | 19.8   | 24.2 |
| ISO VG32        | 32                              | 150                       | 28.8   | 35.2 |
| ISO VG46        | 46                              | 215                       | 41.4   | 50.6 |
| ISO VG68        | 68                              | 315                       | 61.2   | 74.8 |
| ISO VG100       | 100                             | 465                       | 90.0   | 110  |
| ISO VG150       | 150                             | 700                       | 135  | 165  |
| ISO VG220       | 220                             | 1000                      | 198  | 242  |
| ISO VG320       | 320                             | 1500                      | 288  | 352  |
| ISO VG460       | 460                             | 2150                      | 414  | 506  |
| ISO VG680       | 680                             | 3150                      | 612  | 748  |
| ISO VG1000      | 1000                            | 4650                      | 900  | 1100 |
| ISO VG1500      | 1500                            | 7000                      | 1350   | 1650 |

<sup>a</sup> ASTM D 2422

ii) 광유: 광유는 다른 윤활유에 비해 값이 저렴할 뿐만 아니라 그 용도가 다양하고 우수한 특성을 지니고 있기 때문에 윤활제로서 가장 많이 사용되고 있다. 원유로부터 정제된 광유는 탄화수소의 혼합물로서 구성되어 있으며 파라핀계, 방향족계 탄화수소로 구분된다. 이들은 일반적으로 저점도의 분자량 250인 화합물로부터 고점도인 분자량 1000 정도의 범위 내에 있으며, 기유의 특성은 윤활유가 구성되어 있는 탄화수소의 화학구조에 의존한다. 윤활유를 구성하고 있는 3가지 탄화수소계의 구성비는 원유의 산지와 정류방법에 따라 다르며, 이 구성비에 따라 윤활기유의 특징이 결정되어진다. 파라핀계 윤활유는 온도에 따른 점도특성이 우수하여 고온에서도 윤활

기능이 양호하나 저온에서는 왁스분이 석출되어 윤활유로서의 기능을 발휘하지 못한다. 따라서 윤활기유로서 파라핀계 윤활유를 사용할 경우에는 직쇄탄화수소 화합물보다 안정성과 온도특성이 우수한 측쇄탄화수소 화합물을 사용한다. 나프탄계 윤활유는 저온 유동성이 우수하나 온도에 따른 점도 특성이 불량하며 산화 안정성이 떨어지는 편이다. 방향족계 윤활유도 온도에 따른 점도 변화가 심하며, 비중이 크며, 색이 짙은 편이다. 또한 산화안정성이 우수하지만 고온에서 불용성 물질을 생성시키는 단점이 있다. 오늘날 윤활기유로서는 파라핀계 기유가 많이 사용되고 있으며, 사용목적에 따라 첨가제들을 혼합하여 기유의 물리화학적 특성을 향상시킨다.

Table 4 Typical Uses and Performances of Synthetic Fluids

| Type                    | Viscosity, mm <sup>2</sup> /s(=cSt) |        |         | Pour point | Flash point | Typical uses   |
|-------------------------|-------------------------------------|--------|---------|------------|-------------|--|
|                         | at 100℃                             | at 40℃ | at -54℃ | ℃          | ℃           |  |
| silicones               |                                     |        |         |            |             |  |
| SF-96(50)a              | 16                                  | 37     | 460     | -54        | 316         | hydraulic and dmping fluids<br>aircraft and missiles   |
| SF-95(1000)a            | 270                                 | 650    | 7,000'  | -48        | 316         |  |
| F-50a                   | 16                                  | 49     | 2,500   | -74        | 288         |  |
| organic esters          |                                     |        |         |            |             |  |
| MIL-L-7808              | 3.2                                 | 13     | 12,700  | -62        | 232         | jet engines  |
| MIL-L-23699             | 5.0                                 | 24     | 65,000  | -56        | 260         | jet engines  |
| MIL-L-6085              | 3.2                                 | 12     | 10,000  | -68        | 232         | aircraft hydraulic and instruments                     |
| Synthetic 68b phosphate | 7.5                                 | 65     |         | -34        | 266         | air compressors  |
| tricresyl phosphate     |                                     |        |         |            |             |  |
| Fyrquel 150c            | 4.3                                 | 31     |         | -26        | 240         | fire-resistant fluids                                  |
| Fyrquel 220c            | 4.3                                 | 29     |         | -24        | 236         | for die casting, air compressors and hydraulic systems |
|                         | 5.0                                 | 44     |         | -18        | 236         |  |
| Skydrol 500B-4d         | 3.8                                 | 11     | 3,100   | -65        | 182         | aircraft hydraulic fluid                               |
| synthetic hydrocarbons  |                                     |        |         |            |             |  |
| Mobil 1e                | 7.3                                 | 42     |         | -54        | 236         | auto engines   |
| SHC 824e                | 6.0                                 | 32     |         | -54        | 249         | gas turbines   |
| SHC 629e                | 19                                  | 141    |         | -54        | 238         | gears  |
| polyglycols             |                                     |        |         |            |             |  |
| LB-300-Xf               | 11                                  | 60     |         | -40        | 254         | rubber seals   |
| 50-HB-2000f             | 70                                  | 398    |         | -32        | 226         | water solubility                                       |
| polyphenyl ether        |                                     |        |         |            |             |  |
| OS-124d                 | 13                                  | 373    |         | 4          | 288         | radiation resistance and high temp.                    |
| silicate                |                                     |        |         |            |             |  |
| Coolanol 45d            | 3.9                                 | 12     | 2,400   | -68        | 188         | aircraft hydraulic and cooling                         |
| fluorochemical          |                                     |        |         |            |             |  |
| 11-21g                  | 3.7                                 | 30     |         | -18        | none        | oxygen compressor, liquid oxygen systems               |

광유의 분류는 윤활유의 가장 중요한 성상인 점성에 의하며, 각종 용도에 따라 점도를 기준으로 분류하고 있다. SAE, AGMA, ISO 점도 분류는 Tables 1, 2, 3에 수록하였다.

iii) 합성 윤활유: 1929년에 광유의 성상을 향상시키기 위한 연구수행 중 최초로 올레핀계 합성 윤활유가 개발되었고, 그 후 1940년경 에스테르계 합성 윤활유가 독일에서 생산되었으며 poly glycol과 silicone 계 합성윤활유는 1943년 미국에서 만들어졌다. 합성 윤활유의 특징은 광유로서 사용상에 제한을 갖는 고온, 저온용으로서 우수한 성질을 지닌은 물론 기계장치의 특성에 적합하게끔 물성을 조절할 수 있는 이점이 있다. 그리고 광유에 사용되는 첨가제의 대부분이 합성 윤활유에도 사용이 가능하며 내화성 및 온도에 따른 점도의 안정성 등의 독특한 성상을 지닌다. 이와 같이 우수한 물리화학적 성상을 지닌 윤활기유를 제조할 수 있으나 생산 단가가 매우 높고 실제 사용상 경제성이 없으므로 과거에는 우주선 및 항공기 등의 특수용으로만 사용되었으나 점차적으로 증가 추세에 있다. 각종 합성유의 물성과 용도를 Table 4에 나타내었다.

## 2. 윤활유 첨가제

### 2.1. 첨가제의 정의

내연 기관에 사용되는 가솔린 및 디젤엔진, 항공기용 가스터빈 등을 비롯하여 많은 산업용 기계들은 제각기 요구되는 성상이 다르므로 기유 (base oil) 자체만으로 이들의 요구 성능을 충족시킬 수 없기 때문에 이들의 기능을 보다 강화하고 다기능화시키기 위해 사용되는 물질이 첨가제이다. 즉 첨가제는 윤활제 (윤활유, 그리이스)에 분산되거나 혹은 용해되어 이의 물리적, 화학적, 기계적인 제요소들의 성상을 증진시켜주는 역할을 한다. 윤활제에 첨가되는 첨가제의 종류는 다양하며, 그 특성이나 작용 기구는 다르지만 대부분 극성 화합물로 구성되어 있으며 계면화학적 성상과 bulk 성상에 작용하는 것으로 대별된다. 전자는 극압 및 내마모 첨가제, 부식 및 녹 방지제, 유화제, 소포제, 유동성 강화제, 청정분산제 등이고 후자의 경우는 산화방지제, 점도지수 향상제 등이다.

Table 5 Fields of Application of E.P. Additives

| High Activity Additives  | "Moderate" or Intermediate Activity Additives         | "Mild" or Low Activity Additives |
|--------------------------|---|----------------------------------|
| Straight cutting oils    | Hypoid gear oils (e.g. multi-purpose gear lubricants) | Worm gear oils                   |
| Drawing compounds        | Industrial gear oils (e.g. "open gear" oils)          | Spiral bevel gear oils           |
| Metal-forming lubricants | Industrial gear oils for general application          | Manual gear box oils             |
| Some hypoid gear oils    |   | Motor oils                       |
|                          |   | Steam turbine oils               |
|                          |   | Jet aircraft turbine oils        |
|                          |   | Gas turbine oils                 |
|                          |   | Automatic transmission fluid     |

## 2.2. 첨가제의 종류 및 작용 효과

### 2.2.1. 극압 첨가제 (Extreme Pressure Additives)

극압 첨가제는 일반적으로 'E.P.' 첨가제로 명명하며, 윤활 시스템에서 두 금속의 치명적인 접촉을 방지하기 위해 사용된다. 극압 첨가제가 포함되지 않은 기유는 유체윤활 영역에서 양호한 윤활조건을 유지하나, 하중과 압력이 증가함에 따라 유압이 파괴되어 스카핑 (scuffing) 현상이 발생된다. 이러한 윤활영역을 계면윤활 (boundary lubrication)이라 하며, 접촉하고 있는 금속 표면 사이의 마찰계수, 금속 전단응력, 표면 마무리 (surface finish) 등과 같은 변수들에 의해 영향을 받는다. 따라서 이와 같은 윤활조건에서 두 금속 표면에 강한 흡착막 (또는 극압막)과 아울러 화학반응에 의한 보호막을 형성시켜 양호한 윤활 시스템을 유지시키는 것이 극압 첨가제의 역할이다. 극압막은 고체 윤활제처럼 행해지며, 기유가 더 이상 윤활능력을 제공해주지 못하는 계면윤활 영역에서의 윤활효과에 크게 기여한다.

일반적으로 극압 첨가제는 황, 염소, 인 및 카르복실염의 화합물로 구성되어 있으며 계면윤활 영역 하에서 금속표면과 쉽게 반응하며 Table 5에서 나타내듯이 이들의 상대적인 활동도 (relative activity)에 따라 적용 범위가 구분된다.

- i) 기어유의 극압 첨가제 (intermediate activity): 기어유는 worm, spiral bevel 혹은 자동차의 hypoid gear 등의 윤활에 만족스러운 성상을 제공하고 있으며, 과거에서 현재에 이르기까지 매우 다양한 극압 첨가제가 사용되어 왔다. (본 고에서는 자세한 소개 생략)
- ii) 터빈유의 극압 첨가제: 스팀터빈, 가스터빈, 항공기용 터빈엔진 등에서 발생하는 계면윤활에 대한 문제점의 해결책으로써 터빈엔진에서 심한 마모 및 스카핑을 방지하기 위하여 “low activity” 극압 첨가제가 개발되어 왔으며, 이러한 극압 첨가제는 높은 온도에서 견디어야 하며, 아울러 스팀터빈의 경우에는 물로 인해 발생하는 엔진요소의 부식을 방지해야 한다. 스팀터빈에 첨가되는 극압 첨가제는 대부분 인 화합물이며, 아울러 가수분해에 안정한 염소 화합물과 황-인계 화합물들도 사용된다. 가스터빈의 경우에도 인 화합물로서 phosphite, phosphate 화합물들이 사용된다.
- iii) 절삭유의 극압 첨가제: 절삭 작업 시 국부적으로 높은 압력과 온도가 발생되므로 소위 “straight cutting oil”이 냉각작용과 윤활작용에 광범위하게 사용되며, 여기에 적당한 극압 첨가제가 첨가된다. 절삭작업의 윤활조건은 계면윤활 영역 하에서 행해지므로 황 화합물과 같은 고회동도 (high activity)를 지닌 극압 첨가제가 광범위하게 사용되고 있다.

**2.2.2. 내마모 첨가제 (Antiwear agents)**

일반적으로 내마모 첨가제는 인 화합물이 주종을 이루며 주로 인산에스테르 ((RO)PO, R: alkyl, allyl), Tricresyl Phosphate, Dilauryl Phosphate, Didodecyl Phosphite 등이 사용된다. 그러나 자동차엔진의 valve train 요소에서 마모와 스카핑 현상을 감소시키기 위해 유기 금속계 화합물인 ZDDP (Zinc dialkyl dithio phosphate)가 개발되어 왔으며, 아울러 유압 작동유와 mild E.P. 기어유에서도 중요한 역할을 한다. ZDDP 첨가제에서 치환된 alkyl group은 가솔린 엔진, 유압 장치 등에서 우수한 산화안정성을 제공하여 준다. 따라서 ZDDP 첨가제는 극압성, 내마모성, 산화 안정성 면에서 우수한 성상을 지니므로 다목적용 첨가제로 사용된다.

Table 6 Relative Performance of Zinc Dithiophosphates

| Substrate   | Performance |               |                      |                              |
|-------------|-------------|---------------|----------------------|------------------------------|
|             | Alcohol     | Anti-Oxidancy | Hydrolytic Stability | Anti-Wear Bearing Protection |
| Secondary-1 | 2           | 2             | 2                    | 2                            |
| Secondary-2 | 1           | 1             | 1                    | 1                            |
| Primary-1   | 4           | 4             | 4                    | 4                            |
| Primary-2   | 3           | 3             | 3                    | 3                            |
| Aromatic-1  | 5           | 5             | 5                    | 5                            |
| Aromatic-2  | 5           | 5             | 5                    | 5                            |

ZDDP 첨가제의 알킬기에 따른 특성은 Table 6에 수록하였다.

**2.2.3. 부식 및 방청 첨가제 (Corrosion & rust inhibitors)**

기계요소의 부식이나 녹말 발생 등으로 인하여 마모가 증대되어 닳는 손실이 초래되므로 이의 생성을 방지해야 한다. 부식은 연료나 윤활유에 생성되는 산화물 즉 SO나 유기카르복실산에 의해서 화학적으로 발생되며 철이 이온으로 되어 용해하고 공기와 접촉해서 수화물 상태로 침적한다. 따라서 부식이나 녹의 발생을 방지하기 위해 사용되는 첨가제는 부식 및 방청 첨가제로 이들은 금속 표면과 강한 흡착막을 형성하여 금속의 표면을 보호한다.

초기의 부식 방지제는 organic phosphites 화합물들이 사용되어 왔으나 현재 주로 사용되고 있는 부식 방지제는 다음과 같다.

- i) Dithiophosphates: metal diorgano dithiophosphates
- ii) Dithio carbamates: metal diorganodithio carbamates
- iii) Sulphur products: sulphurized terpenes (sulphurized dipentene)
- iv) Phosphorus-sulphur products: phospho-sulphurized - terpenes(phosphorus pentasulphide-treated turpentine)
- v) Triazoles and chelating agents: Benzotriazole, Benzothiazole 등
- vi) Dimercapto thiadiazole derivaaditives

Triazole compds와 dimercapto thiodiazole 유도체들은 부식에 저항하는 보호막을 형성하기 위해 금속성분

(engine copper-lead 혹은 lead-bronze bearing)의 비철표면 (Non-ferrous surface)과 화학적으로 반응하는 기능을 갖는다. 이러한 보호막은 베어링 표면 및 엔진 내부의 표면에 강하게 흡착되어 청정 분산제나 산화물 질에 의해 제거되지 않게 고착되어져야 한다.

녹 방지제는 다른 표면활성화 화합물, 즉 내마모 및 극압 첨가제들이 화학적, 물리적인 작용에 의해 강한 흡착막을 형성하는데 있어서 수분에 의해 제한을 받으므로 이러한 기능을 보완시키는 기능을 하며, 이들 선택 시 다른 첨가제와의 compatibility를 고려할 필요가 있다.

- I) Alkenyl succinic acids and derivatives
- ii) Alkyl thioacetic acids and derivatives
- iii) Substituted imidazolines
- iv) Amine phosphates
- v) Sulphonates, neutral or low base

#### 2.2.4. 유화제 (Emulsifier)

일반적으로 유화제는 water in oil 또는 oil in water의 두 가지 형태의 에멀전 (emulsion)으로 분산시키는데 사용되는 화학물질이다. 전자는 작동액의 경우 사용되며 aleknyl succinimide type, fatty ester 등의 유화제가 사용된다. 후자는 절삭유 및 압연 윤활제의 경우이며 대부분의 유화제가 이에 해당한다. 유화제는 이온화특성, 염이나 에스테르, 페놀 에스테르 및 oxygenated chemicals 등과 같은 nonionic compds들 중 용도에 따라 선택되는 것이 바람직하다. 그리고 유화제는 유화안정성을 평가함으로써 얻어지는 HLB (Hydrophlic-Lipophlic Balance)의 값에 따라 분류된다. 주로 많이 사용되는 유화제들은 다음과 같다.

- i) Sodium sulphonates
- ii) Tall oil amides
- iii) Ethanol amines
- iv) Quaternary ammonium salts
- v) Poly alkylene phenol ethers and associated oxygenated products
- vi) Ethoxylated fatty acids

#### 2.2.5. 유동점 강하제 (Pour point depressants)

일반적으로 윤활유는 crude oil로부터 제조되므로

정제 시 저온에서 윤활유 응집의 어려움이 발생된다. 즉, 저온에서 윤활유 분별증류 시 존재하는 파라핀왁스의 결정화가 증가되므로 윤활유의 유동에 제한을 받는다. 따라서 윤활유로서 저온 유동성유를 제조하기 위해서는 파라핀 왁스를 심냉 결정화 분리 (Deep dewaxing) 공정을 거치면 가능하지만 윤활유의 수율을 저하시키므로 저온에서 윤활유가 유동할 수 있는 방법으로 왁스결정화 공정을 보완시키기 위해 사용되는 것이 유동점 강하제이다. 유동점 강하제는 왁스구조와 거의 유사한 탄화수소계로서 폴리머들이 주로 사용된다.

- i) Alkyl methacrylate polymers and copolymers
- ii) Vinyl carboxylate-dialkyl fumarate copolymers
- iii) Alpha-olefin polymers and copolymers
- iv) Friedel-crafts condensation products of chlorinated wax and aromatic compds such as naphthalene or phenol
- v) Products as polymers: others maintain that they are relatively low molecular weight polymers having a plurality of aromatic rings and paraffin wax radicals.

유동점 강하제로 효과적인 폴리머의 분자량 범위는 일반적으로 점도지수 향상제로 사용되는 폴리머 이하며 보통 500~100,000 정도이다.

유동점 강하제의 기능은 침전되는 왁스에 흡착되거나 혹은 상호 결정화 (co-crystallizing)함으로써 lateral crystal growth를 금지시켜주는 역할을 한다. 이것은 유동점 강하제가 존재하지 않은 상태에서 형성된 platelet보다 작은 결정 성장을 촉진시킨다. 이러한 변화는 윤활유의 유동을 방해하는 왁스의 응집체를 형성하기 위하여 overlapping 혹은 interlocking하기 위해 왁스결정의 능력을 감소시킨다.

#### 2.2.6. 청정제 (Detergents)

청정제의 기능은 엔진 내부의 오염물질을 청정시키는 작용 외에 생성된 산화물을 중화시켜 이를 기유 속으로 분산시키는 역할도 한다. 일반적으로 청정제는 분자량이 큰 탄화수소 꼬리 (tail) 부분과 'polar group'의 머리 (head) 부분으로 구성되어 있으며, 꼬리 부분은 기유 (base oil)에 용해제 (solubilizer)로 작용하는

반면 polar group의 머리 부분은 윤활유 속의 오염물질을 견인하는 역할을 한다. 현재 주종을 이루고 있는 organo metallic compds로 sulphonates, phenates 등이 있으며 여기에 neutral barium, calcium과 magnesium salts 등이 포함된다. 아울러 금속을 포함한 phosphonate, salicylates 등도 많이 사용된다.

- i) sulphonates: "mahogany" acid (the mahogany-coloured petroleum sulphonic acids obtained as a by product during white oil manufacture)의 유도체로 metal sulphonates는 2차 세계대전 동안 크랭크 케이스유의 청정제로 사용되었으며 sulphonates에 포함되는 금속은 barium, calcium이다. 이들은 청정제로서 우수할 뿐만 아니라 부식방지제로서 우수한 기능을 지니고 있다.
- ii) phenates: 청정제 역할뿐만 아니라 산화안정제 기능도 우수하다. 종류는 다음과 같다.
  - calcium and barium phenates of tertiary phenol sulphide and tertiary-amy lcohol sulphide
  - calcium phenates of tertiary-amy l phenol-formaldehyde condensatian products
  - calcium and barium phenates of paraffin wax substituted phenol

광유와 같은 비수용액 매체에서 청정제의 반응기구는 완전히 해석할 수는 없을지라도 비수용액 용매에서 soap micelles의 존재로 이해될 수 있다. 그 이유로서 광유 속에 첨가되는 청정제는 aqueous soap sol'n과 유사한 방법으로 작용될 수 있다. basic and over-based 청정제는 윤활 과정에서 크랭크 케이스 안에 축적된 슬러지 (inorganic and organic acid)들을 중화시키는 능력을 지니고 있다.

### 2.2.7. 분산제 (Dispersants)

분산제는 비교적 낮은 벨크 크랭크 케이스 유운에서 작동되는 엔진에서 형성된 'cold sludge'를 분산시키는 역할을 한다. 윤활유에서 fine suspension을 유지할 수 없으면 이러한 슬러지는 오일필터, 밸브 트레인 요소, 오일링 등에 축적되어 엔진의 윤활을 방해한다. 일반적인 금속을 포함하는 청정제로는 cold sludge 문제를 해결할 수 없으므로 ashless detergent로 metal-

free organic compds이 개발되었으며, 이는 윤활유 속에 포함되어 있는 불용성 물질들을 분산시키는 작용을 한다. 분산제는 분자량이 큰 탄화수소 고리에 polar group이 interlocking되어 있으며 polar group은 단일 혹은 2개 이상의 질소, 산소, 인 등이 포함된다.

- i) Copolymers: Carboxylic ester-function과 amine, amide, hydroxyl, ether, epoxide phosphorus ester, carboxyl, anhydride 및 nitrile 같은 polar function을 포함하는 copolymer는 분산제의 성질을 지닌다. 그리고 이러한 폴리머들은 점도지수 향상제 (viscosity improvers)의 성상을 지니므로 다목적용 첨가제로 사용된다. 현재 사용되고 있는 점도지수 향상제용 분산제는 poly methacrylates, styrene-maleic ester copolymer, ethylene-propylene copolymer 등이다.
- ii) Substituted succinimides: 이 첨가제는 크랭크 케이스용 윤활유에 주로 많이 사용된다.
- iii) Amides: 고분자량을 가지는 amides와 poly amides는 폴리알킬렌아민과 지방산의 반응에 의해 제조된다. 이들은 대부분 2행정 엔진용 윤활유에 사용된다.

### iv) 기타

- Poly and benzyl amines
- High molecular weight esters which used for emulsification purposes
- amine salts of high molecular weight acids

### 2.2.8. 산화 안정제 (Anti oxidants)

산화안정제는 다른 종류의 첨가제보다 광범위하게 사용되는 첨가제로 크랭크 케이스 오일, 스팀터빈 오일 이외에 가스터빈 오일, 자동차 트랜스미션 오일, 기어 오일, 절삭유, 그리이스 및 유압작동유 등에 사용된다. 산화안정제의 작용은 윤활제가 산소에 의해 발생하는 산화 및 노화를 방지하기 위한 역할을 한다. 즉, peroxides로 유도된 free radicals 혹은 peroxides를 파괴하는 기능을 갖는다.

윤활제에 주로 많이 사용되는 산화안정제는 페놀화합물, sulphurized polyolefins 및 ZDDP 등이며, 페놀화

합물은 연쇄정지제 (chain breaking agent)의 기능을 갖는 반면 다른 첨가제들은 과산화 분해제 (peroxides)를 파괴하는 기능을 지닌다. 연쇄정지제는  $R \cdot + O \rightarrow ROO \cdot$ ,  $ROO \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$ 의 연쇄 생성반응을 방해하며, 과산화 분해제는 hydro peroxide와 신속히 반응하여 free radical이 없는 불활성 화합물을 생성한다.

- i) Dithiophosphates: zinc diorganodithio phosphates
- ii) Hindered phenol:
  - 2,6 di-tertiary-butyl-methyl phenol
  - 4-4' methylene bis (2, 6-di-tertiary butyl phenol)
  - 4-4' thiois (2-methyl-6-tertiary butyl phenol)
- iii) Nitrogen Bases:
  - N-phenyl-alpha-naphthyl azine
  - N-phenyl-beta-naphthyl amine
  - Tetramethyl diamino diphenyl methane
  - Anthanilic acid
  - Zinc phenothia and alkylated derivatives
- iv) Sulphurised polyolefines

일반적으로 산화안정제 중 ZDDP가 내마모성과 산화안정제의 이중 기능을 지니므로 크랭크 케이스유, 유압작동유, 기어유 등에 광범위하게 사용되며 폐놀화합물도 장기 사용이 가능한 이점으로 유압작동유, 터빈오일 등에 많이 사용된다.

### 2.2.9. 점도지수 향상제 (viscosity improvers)

점도지수 향상제는 윤활제의 점도-온도관계를 증진시켜주는 물질이며, 일반적으로 50,000~100,000 범위의 유용성 폴리머들이다. 폴리머 분자는 윤활유와 상호작용을 하며 윤활유의 점도에 영향을 준다. 윤활 시스템의 온도가 높으면 높을수록 폴리머 부피가 크면 클수록 윤활유의 "thinning" 경향은 증가되는 온도에 기인되지 않는다. 즉 온도상승에 의한 점도 변화는 가능한 것이 바람직하며, 이론 이유로 점도지수가 높아야 한다. 그리고 점도특성 이외에 전단 안정성 (shear stability)에 영향을 준다. 전단 안정성은 폴리머의 분자량이 증가함에 따라 감소된다. 이는 폴리머가 전단에 의해 mechano chemical reaction을 받아서 C-C 등의 결합이 절단되기 때문이다. 따라서 폴리머의 전단 안정성은 분자량과 분자량 분포에 의존하며 분자량이 감소함으로써 증가한다. 그러므로 윤활유 정제 시 수소화 분해법에 의해서 고점도지수를 갖는 기유를 얻을 수 있지만 경제적으로는 점도지수 향상제를 첨가하는 것이 이점이 있다.

현재 많이 사용되고 있는 점도지수 향상제는 다음과 같다.

- i) Polyisobutene
- ii) Alkyl methacrylate and acrylate copolymer
- iii) Rubber type chemicals such as olefine copolymers and butadiene-styrene copolymer