

윤 활 기 술

윤활유 첨가제(V)

최 주 환(이학박사)

고분자의 thickening 능력과 점도지수 향상제로서의 그것의 유용한 효과는 고분자의 분자량에 대략 비례한다. 그러므로 점도지수 개선을 위해서 적은 양의 고분자량의 물질만이 필요하다. 그러나 고분자량은 내연기관 엔진에서의 높은 전단조건 하에서 매우 감소될 수 있다. 그러므로 고분자량의 고분자물질의 사용으로 인한 점도지수 향상은 실제 사용함에 따라 빠르게 감소할 수 있다. 전단안정도는 분자량에 따라 반비례적으로 변화함으로 수용할 수 있는 성능을 얻기 위해서 전단안정도와 점도지수 향상 사이의 절충이 이루어져야 한다. 고분자의 분자량은 감소되며 사용되는 양은 증가된다.

점도는 윤활유의 중요한 성질이며 미국 자동차 공학회(SAE)는 윤활유의 점도만으로 윤활유를 분류하기 위한 시스템을 개발하였으며 그 분류는 특정 ASTM 시험방법에 의해 측정된 점도들과 다른 성질들에 기초하고 있다. SAE 점도번호는 점도가 증가할 때 증가한다. 점도번호 5W, 10W 그리고 20W는 자동차 엔진에 대한 저온 크랭킹 조건들과 관련한 측정들에 기초하고 있다. 점도번호 20, 30, 40, 그리고 50은 정

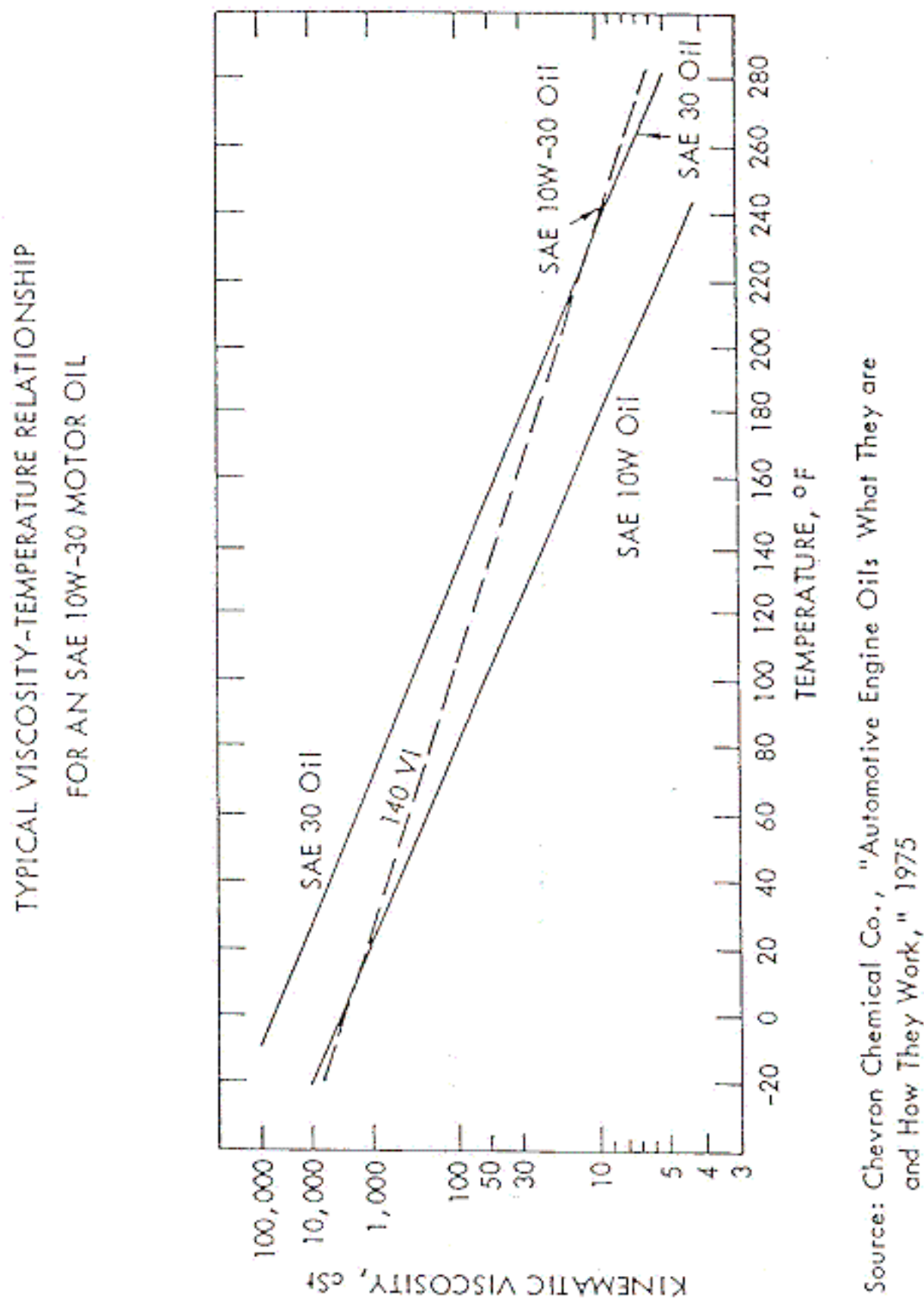
상 가동온도들에서의 오일소비와 다른 성능적인 특성들과 관련된 점도 범위들을 나타낸다.

점도지수 향상제로 배합된 오일은 저온에서 W-급 오일처럼 행동하도록 제조될 수 있으며 고온에서 더 무거운 즉 점성이 큰 비-W급 오일처럼 행동하도록 만들어질 수 있다. 이들의 배합 기법에 의한 오일은 다중점도 혹은 다급 오일이며 SAE 10W-30처럼 두 개의 점도번호로 보통 표현된다. 점도지수 향상제의 효과는 그림에 나타내었다. 다급오일들은 대부분의 자동차 제조자들에 의해 현대적 엔진들을 위해 추천되고 있다. 이들 오일들은 약 0.6~1.5%의 점도지수 향상제로써 혼합, 배합된다. 그리고 이들은 오일에 점성이 큰 높은 농도의 제품으로서 보통 정상적으로 공급되며 7~15%의 고분자 고체들을 포함하고 있다.

SAE 10W-30 모터오일에 대한 전형적인 점도-온도 관계는 <그림 7-7>에 나타내고 있고 <그림 7-8>은 EPDM 점도지수 향상 및 분산제의 제조에 있어서 전체 고정자본에 미치는 생산용량의 효과를 나타내고 있으며 <그림 7-9>는 생산비에 미치는 가동수준과 생산용량의 효과를

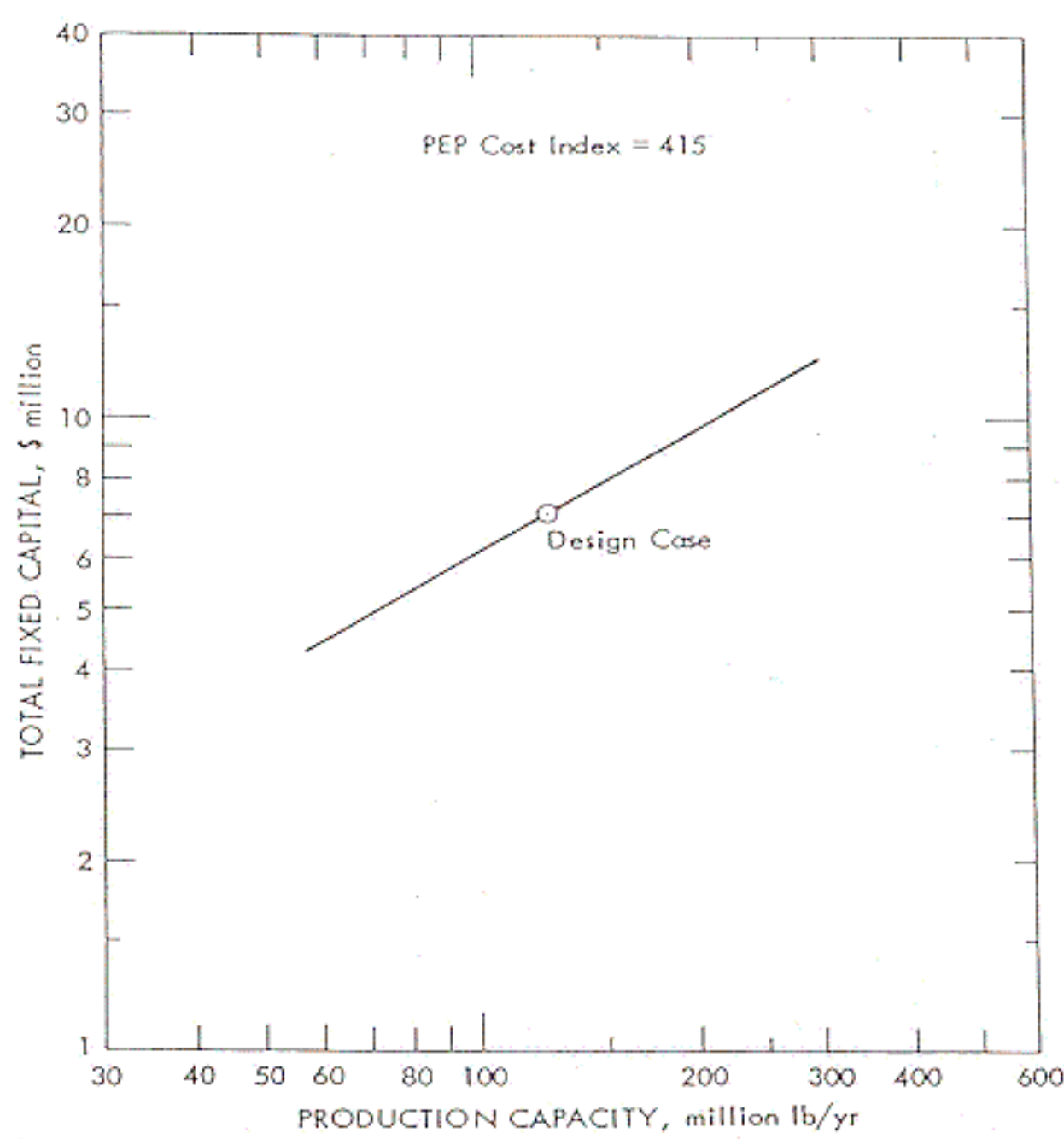
나타내고 있다.

<그림 7-7>



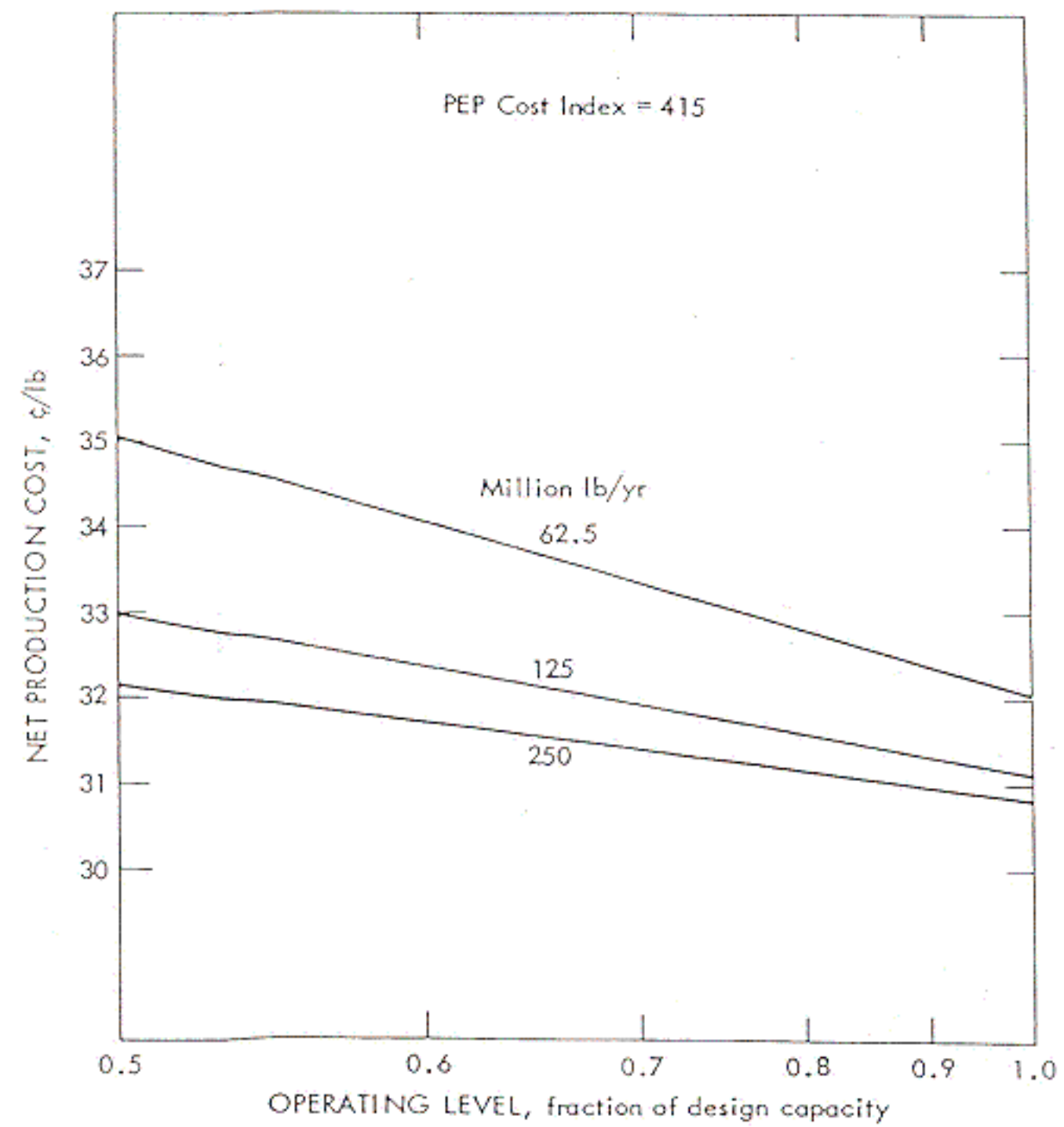
<그림 7-8>

MANUFACTURE OF EPDM VI
IMPROVER-DISPERSANT EFFECT OF PRODUCTION
CAPACITY ON TOTAL FIXED CAPITAL



<그림 7-9>

MANUFACTURE OF EPDM VI
IMPROVER-DISPERSANT EFFECT OF OPERATING
LEVEL AND PLANT CAPACITY ON PRODUCTION
COST



1) 특허검토

윤활유 첨가제로서의 사용을 위한 EP와 EPDM 고분자 물질들에서의 특허들은 “특허정보분석”의 표에 잘 요약해 놓았다. 수록된 특허들의 주된 대상은 다기능성 제품들의 제조와 고분자 분자량의 감소이다. 대부분의 다기능성 제품들은 질소원자를 포함하는 화합물, 폴리히드록시 화합물 혹은 분산기능을 제공코져 EP 고분자의 주결합축 뒤로 부가적으로 어떤 다른 물질이 결합된 형태의 분산제-점도지수 향상제들이다. EP 고분자와 반응한 물질들은 “특허정보분석”표의 반응물란에 나타낸 것들이 있다.

여러 가지의 특허들은 EP 공중합체가 아민과

의 반응에 의해 수반되는 부틸리튬과의 반응으로 금속원자를 포함하는 유도체로의 전환을 기술하고 있다. 다른 방법들은 고분자들을 아민과의 반응에 수반되는 니트로케톤, 염소화 혹은 P₂S₅와의 반응 생성물들로 전환시키는 것들을 포함하고 있다.

산화반응 전 후 EP 공중합체에 maleic anhydride를 접목시키고 이 반응 후 접목된 고분자를 아민이나 알코올과 반응시키는 것은 역시 가능하다.

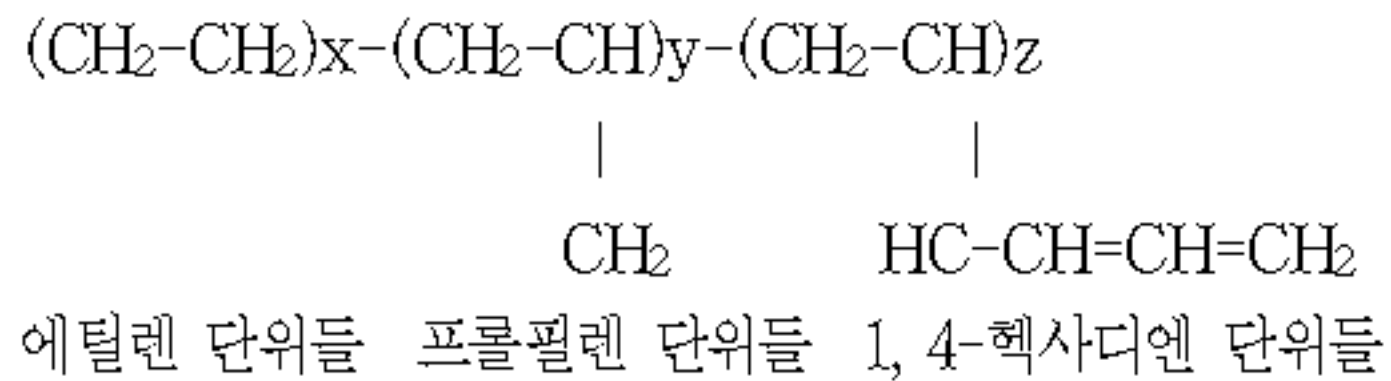
Rohm & Haas사 특허는 분자량을 감소시키기 위해 기계적인 나눔에 수반되는 질소원자를 포함하는 모노머(예를 들면, 2-vinylpyridine)를 EP 공중합체에 대한 자유라디칼 첨가 중합반응을 기술하고 있다. 다른 특허들은 앞서의 저급의 EP 공중합체와 N-포함하는 모노머의 첨가중합반응을 다루고 있다.

분자량 감소에 관한 특허들은 기계적, 열적 그리고 화학적인 방법들은 단독으로 그리고 서로 혼합하는 방법을 기술하고 있다. 열분해는 감압하에서 자유라디칼 스캐빈저 혹은 공기 존재 하에서, 150°~380°C로 가열함으로써 이뤄진다. 기계적인 방법들은 산화 반응, 추출 그리고 균일화 등과 병행하여 Banbury 형태의 혼합기에서의 저작공정 등을 포함하고 있다. Chevron사 특허는 자유라디칼 개시제로 공기에 의한 과산화 수소화반응을 다루고 있다.

2) 화학

일반적으로 점도지수 향상제들을 위해 사용되는 EP backbone 고분자들은 가지화가 적거나 없는 포화된 사슬들을 갖는다. 비록 개개의

에틸렌과 프로필렌 homopolymers는 결정성 일지라도 공중합체들은 Ziegler-Natta 촉매들(보편적으로 바나듐화합물과 염화알킬 알루미늄)과 적절한 에틸렌-프로필렌 비율들로 만들어질 때 비정질이며 고무와 같은 형태를 갖는다. 대부분의 상업적인 EPDM 고분자 제품은 비 conjugated 디엔을 5~10% 포함하고 있으며 그것은 대부분 트랜스-1, 4-헥사디엔, 5-ethylidene-2-nor-borne 혹은 다시클로펜타디엔이다. 디엔은 포화된 고분자 결합축에 불포화된 쌍들로된 기들을 제공하며 고무의 가황경화작용을 촉진한다. EPDM 고분자 구조는 다음과 같이 대표적인 디엔으로서 1, 4-헥사디엔과 함께 계통적으로 표현된다.



여기서 x, y 그리고 z는 1과 약 100 사이의 수들이며 이수는 고분자 사슬에서 다른 단위체가 나타나기 전까지 어떤 주어진 단위체가 반복되는 배수를 나타낸다.

고분자량의 EP와 EPDM 고분자들은 효과적인 점도지수 향상제들이다. 그러나 이들은 전단 안정도에 있어서 불완전하고 결함이 있다. 그러한 문제점은 더 낮은 분자량의 고분자 물질들을 사용함으로써 부분적으로 해결되지만 이들에 대한 사용량은 증가한다. 높은 분자량의 고분자 물질들은 동시 산화반응과 함께 혹은 이 반응 없이 기계적인 전단에 의해서 혹은 가열에 의해서 더 낮은 분자량으로 분해될 수 있다.

여러 가지의 특허들의 분자량들은 약 10,000에서 백만 이상까지의 범위를 갖는다. 적절한 범위들은 고분자의 조성, 뒤이어 일어나는 화학적이고 물리적인 처리 그리고 제품의 응용영역에 의존하여 상당히 변화한다. 낮은 분자량 제품들은 분산제로서 효과적이지만 높은 분자량들은 점도지수 향상을 위해 바람직하다.

약 40,000~200,000(수평균 분자량)의 범위 안에서 적절한 제품의 평균 분자량에서의 변화가 역시 있다. 많은 특허들은 분자량을 200,000 혹은 그 이하로 감소시키기 위한 여러 가지 종류들의 고분자 분해를 기술하고 있다. Rohm & Hass사 특허는 점도지수 향상제-분산제 제품에 대하여 30,000~80,000 사이의 적절한 분자량 범위를 제안하고 있다.

EP 혹은 EPDM 고분자들에서의 에틸렌-프로필렌 비율은 어떤 범위에 걸쳐서 역시 변화하지만 에틸렌양이 80몰%에 도달하면 공중합체들은 부분적으로 결정성이 되며 오일에 대한 용해도를 감소시킨다. 보편적인 에틸렌 양은 50%와 70% 사이의 값이다.

많은 양의 EP와 EPDM 공중합체는 단일작용의 점도지수 향상제로서 이들이 매우 효과적으로 작용하는 응용분야에 사용된다. 원래의 공중합체의 화학적인 변형에 의한 다기능의 첨가제를 제조한다는 것은 가능하다. 가장 보편적으로 분산제로서의 기능은 backbone 공중합체에 질소원자를 포함하는 단위체를 부가하거나 다른방법으로 첨가하는 것으로 부가될 수 있다. 어떤 경우들에서는 바람직한 성능은 이들 작용들을 위해 각각 분리된 단독의 첨가제들을 사용함으로써 단지 얻어질 수 있다.

EP 점도지수 향상제-분산제를 제조하기 위해 사용되었거나 혹은 제안된 방법들은 다음과 같은 사항들을 포함한다.

- 질소원자를 포함하는 단위체들으로써 EP 단위체들의 직접적인 공중합반응
- EP 고분자에 대한 질소원자를 포함하는 단위체의 자유라디칼 첨가반응
- EP 고분자는 중합반응전에 산화되고 분해되거나 그렇게 되지 않을 수도 있다.
- 아민 혹은 다른 작용 단위체와의 반응에 수반된 EP 고분자 backbone의 화학적인 변형. 예를 들면, EP 고분자(분해되거나 분해되지 않는)는 maleic anhydride와 반응하여 아민, 페놀 혹은 다른 기능적인 단위체들과 반응한다.

대부분의 이 방법들에 대한 최근의 특허들은 “특허정보분석”의 표에 잘 나타나 있다.

<계속>