

티오카바메이트 그룹을 함유하는 올레인산 에스테르계 내마모제의 합성

황도혁 · 김영운[†] · 정근우 · 양태균

한국화학연구원 신화학연구단 유제화학연구센터
(2007년 9월 11일 접수, 2008년 1월 8일 채택)

Synthesis of Oleic Acid Esters containing Thiocarbamate Group as Anti-wear Additives

Do-Huak Hwang, Young-Wun Kim[†], Keunwo Chung, and Tae-Kyun Yang

New Chemistry Research Division, Surfactant & Lubricant Research Team, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 305-600, Korea

(Received September 11, 2007; accepted January 8, 2008)

내마모제로 사용하기 위하여 mercaptobenzothiazole 및 디알킬렌디티오카바메이트 그룹을 함유하는 환경친화적인 올레인산 에스테르를 디알킬아민과 이황화탄소의 치환반응, 디클로로아세톤과의 치환반응, NaBH₄을 사용한 환원반응 및 올레인산과의 축합반응 등의 과정을 행하여 90% 이상의 수율로 합성하였다. 중간 생성물 및 내마모제의 구조적 특성은 FT-IR, ¹H-NMR 스펙트럼 및 원소분석으로 분석하였으며 광유계 오일(100 N) 및 식물유에서의 용해성을 1 중량%에서 평가한 결과 잘 용해되었다. 또한, 합성한 내마모제의 열 안정성을 TGA로 분석하였으며 초기 5 wt% 분해온도가 구조에 따라 192 °C에서 217 °C의 안정성을 나타내었다. CEC L-33-A-93 방법으로 생분해도를 평가한 결과 89%에서 99%의 생분해도를 나타내어 환경친화적인 내마모제임을 확인하였다. 내마모제의 윤활특성을 100 N 윤활기유 및 식물유에 첨가하여 4구 마모시험기를 사용하여 평가한 결과, 100 N BO에서 4-ball 마모흔의 직경은 Bz-thia-OE < C4-DTC-OE < Pyrro-DTC-OE < C8-DTC-OE의 순으로 큰 값을 나타내어 내마모성능이 나쁘게 나타났다. 한편, 식물유에서는 4-ball 마모흔의 직경이 0.8260 mm에서 0.9637 mm를 나타내어 내마모제의 첨가효과가 나타나지 않았다.

A series of oleic acid esters containing mercaptobenzothiazole and dialkylenedithiocarbamate, which are potential environmentally friendly lubricating grease additives, were synthesized as 90% yield through several method such as nucleophilic substitution of dialkyl amine and carbon disulfide, reduction reaction, and condensation reaction. The structures of the additives were confirmed by ¹H-NMR, FT-IR and EA analysis. The additives (1 wt%) were soluble in 100 N BO except C4-DTC-OE and soluble in soybean oil. The tribological properties as lubricating additives in 100 N BO were evaluated using 4-ball tester and the results showed as follows: Bz-thia-OE < C4-DTC-OE < Pyrro-DTC-OE < C8-DTC-OE. Whereas, the 4-ball anti-wear properties were not shown in soybean oil.

Keywords: oleic acid esters, mercaptobenzothiazole, dialkylenedithiocarbamate

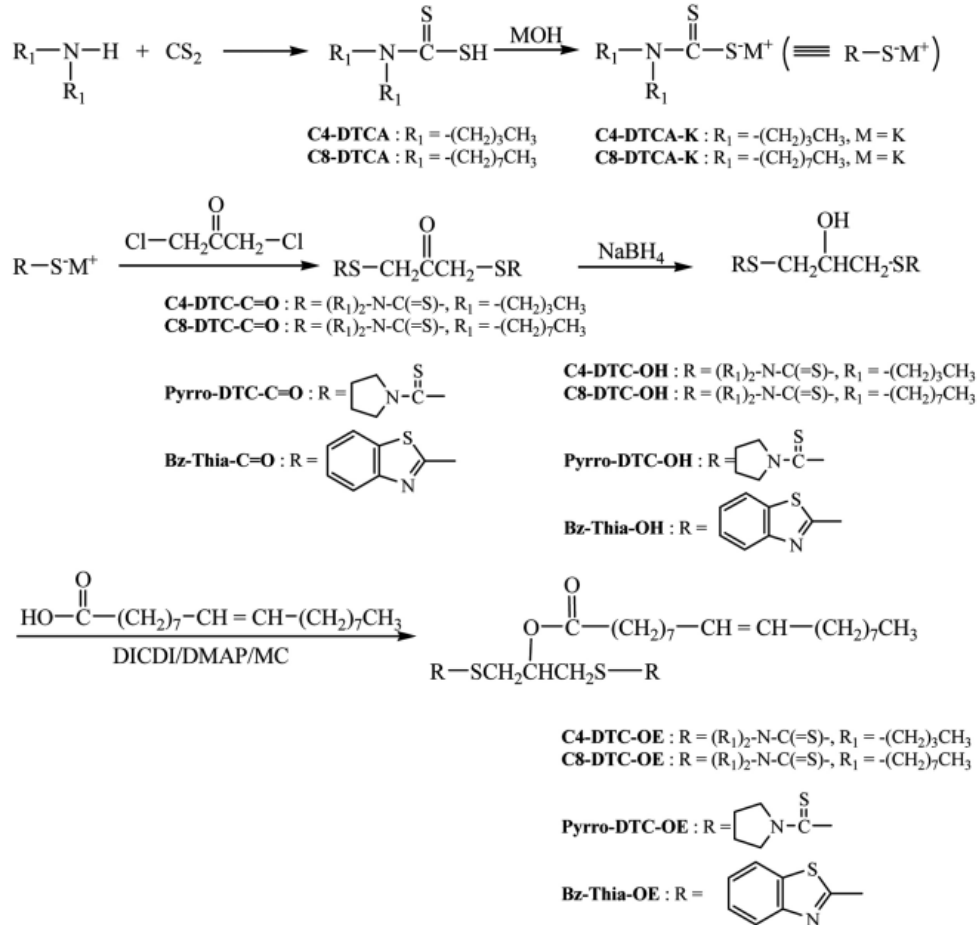
1. 서 론

윤활유에 내마모제를 첨가하면 피삭재 표면의 윤활피막으로 인하여 피삭재 사이에서 발생하는 마찰과 마모를 감소시킴으로써 기계의 효율을 증대시킬 수 있다. 이러한 마찰과 마모의 감소로 생기는 기계의 효율은 연료소비를 줄여 주게 되어 에너지 절감효과를 얻을 수 있는 장점이 있다. 경계윤활지역에서 마찰과 마모를 감소시키는 중요한 원인은 내마모제와 피삭재 표면과의 화학적 결합에 의한 윤활피막을 얼마나 효과적으로 형성하느냐에 의존한다. 즉, 윤활피막은 내마모제의 화학적 구조에 의하여 좌우되며 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 내마모제는 Mo-DTC, Zn-DTP와 같이 분자 내에 Mo, Zn 등의 중금속을 함유하고 있거나 염소화 화합물, 붕소 화합물 등이 내마모제

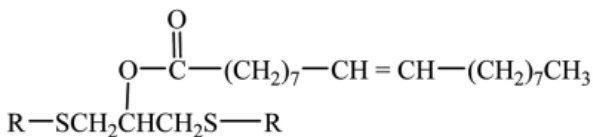
(Antiwear Additive) 및 극압제(Extreme Pressure Additive)로 가장 많이 사용되고 있는 첨가제이다[1-4]. 하지만, 이러한 첨가제는 Mo와 Zn와 같은 중금속과 내연기관의 배기가스 촉매의 피독현상이 있는 P를 함유하고 있어서 환경오염을 유발할 가능성이 있다. 따라서, 마모 특성이 Mo-DTC, Zn-DTP와 비슷하면서 분자 내에 P와 Cl을 함유하지 않아 환경오염을 유발하지 않는 새로운 개념의 차세대 내마모제의 개발이 절실히 요구되고 있으며 여러 연구자들의 의해 연구가 진행되고 있다[5-9].

본 논문에서는 Zn, Mo와 같은 중금속을 함유하지 않으면서 Mo-DTC나 Zn-DTP를 대체할 목적으로 아래에서 보는 바와 같이 thiocarbamate 그룹을 함유한 올레인산 에스테르형(DTC-T) 내마모제를 합성하여 광유계 오일(100 N BO), 식물유에 첨가하여 윤활성능을 평가하였다.

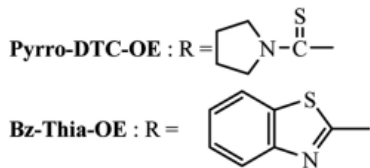
[†] 교신저자(e-mail: ywkim@pado.kRICT.re.kr)



Scheme 1. Schematic description of the synthesis for oleic acid esters.



C4-DTC-OE : R = (R₁)₂-N-C(=S)-, R₁ = -(CH₂)₃CH₃
C8-DTC-OE : R = (R₁)₂-N-C(=S)-, R₁ = -(CH₂)₇CH₃



2. 실험

2.1. 시약

DTC-T형 내마모제를 합성하는데 사용한 dibutylamine, dioctylamine, ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, 2-mercaptobenzothiazole, carbon disulfide (CS₂), 1,3-dichloroacetone, sodium borohydride (NaBH₄), oleic acid, diisopropylcarbodiimide (DICDI), 4-(dimethylamino)-pyridine (DMAP)는 Aldrich사의 시약급을 정제없이 사

용하였다. 또한, 반응에 사용한 용매는 HPLC급의 용매를 정제없이 사용하였다.

2.2. 기기분석

중간체 및 최종 에스테르의 구조는 Digilab사의 FT-IR, Bruker사의 DPX-300 300 MHz FT-NMR을 사용하여 확인하였으며 조성분석은 FISON사 EA1108 Elemental Analyzer로 분석하였다.

에스테르 내마모제의 열안정성은 Universal V4.0C TGA 열분석기를 사용하여 분석하였으며 생분해도는 CEC L-33-A-93 방법으로 시험하였다. 마찰마모 특성은 영국 Cameron Plint사의 4-Ball 마모시험기를 사용하여 ASTM D2266법을 기준으로 마찰마모시험을 행하였다.

2.3. 올레인산 에스테르의 합성

윤활유 내마모제로 티오카바메이트 그룹이 함유되어 있는 올레인산 에스테르는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 1,3-bis(dibutylidithio) carbamoyl-2-propanoyl oleate (C4-DTC-OE), 1,3-bis(dioctylidithio) carbamoyl-2-propanoyl oleate (C8-DTC-OE), 1,3-bis(dipyrrolidinedithiocarbamoyl)-2-propanoyl oleate (Pyrro-DTC-OE), 1,3-dimercaptobenzothiazolyl-2-propanoyl oleate (Bz-thia-OE) 등 4종류를 합성하였으며 합성과정을 설명하면 다음과 같다.

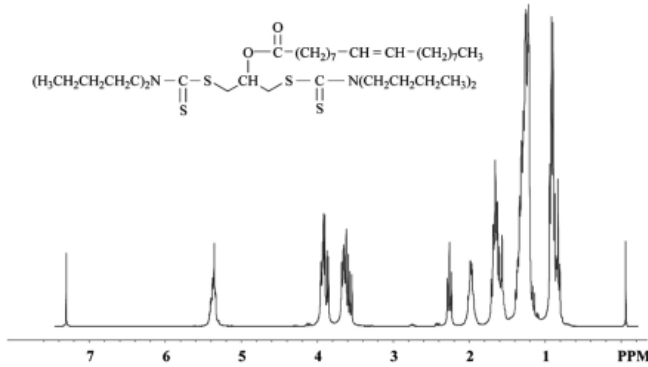


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of C4-DTC-OE.

2.3.1. 1,3-bis(dibutylthio)carbonyl-2-propanoyl oleate (C4-DTC-OE)의 합성

potassium dibutylthiocarbamate (C4-DTCA-K)

250 mL 1-neck round-bottom flask를 ice-bath 위에 준비한 후, dibutylamine 8.5 mL (50 mmol)를 THF에 녹여서 넣고 교반하였다. 여기에 KOH 3.55 g (60 mmol)을 넣고 약 30 min간 유지하였다. 둥근 바닥 플라스크에 100 mL dropping funnel을 장치하고 CS_2 3.29 mL (55 mmol)를 천천히 1 h 동안 dropping 하였다. 30 min 더 유지시킨 후, ice-bath를 제거하고 1 h 동안 상온에서 반응하였다. 반응이 완결된 후, evaporator로 solvent를 제거하고 진공 oven에서 dry하여 생성물 12.5 g (수율 98%)을 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.93 (6H, 2CH_3), 1.33 (4H, 2CH_2), 1.69 (4H, 2CH_2), 3.97 (4H, 2CH_2).

1,3-dibutylthiocarbonylacetone (C4-DTC-C=O)

100 mL round-bottom flask에 potassium dibutylthiocarbamate 1 g (4.11 mmol)과 THF를 넣고 교반하였다. 여기에 1,3-dichloroacetone 0.25 g (1.85 mmol)을 가하여 반응하였으며 반응이 완결된 후 EtoAc/물(1/1 vol ratio)로 추출하였다. EtoAc층을 분리하여 MgSO_4 로 탈수반응하고, 여과, 감압증류하여 생성물 0.8 g (수율 95%) 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.95 (12H, 4CH_3), 1.36 (8H, 4CH_2), 1.70 (8H, 4CH_2), 3.68 (4H, 2CH_2), 3.88 (4H, 2CH_2), 4.42 (4H, 2CH_2).

1,3-bis(dibutylthio)carbonyl-2-propanol (C4-DTC-OH)

1,3-dibutylthiocarbonylacetone 0.86 g (1.86 mmol)을 MeOH/THF (10 mL/10 mL)에 녹이고 stirring하면서 NaBH_4 35.31 mg (0.92 mmol)를 넣고, 약 15 min간 유지하였다. 반응이 완결된 후에 포화 NH_4Cl 를 가하고 EtoAc로 추출하고 EtoAc층을 감압증류하고, 진공 오븐에서 dry하여 생성물 0.83 g (수율 98%)을 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ 로 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 1.23 (12H, 4CH_3), 1.34 (8H, 4CH_2), 1.70 (8H, 4CH_2), 3.67 (4H, 2CH_2), 3.75 (4H, 2CH_2), 4.10 (1H, CH).

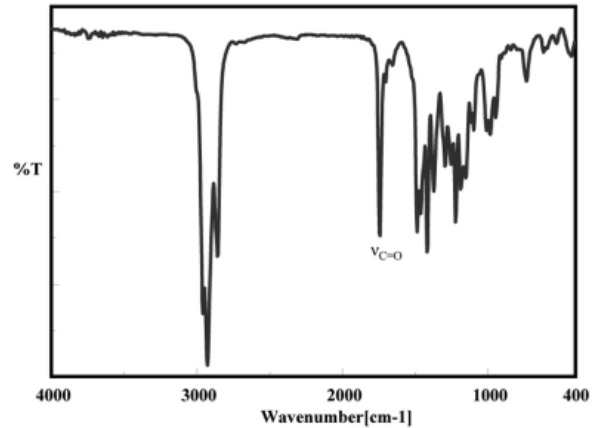


Figure 2. FT-IR spectrum of C4-DTC-OE.

1,3-bis(dibutylthio)carbonyl-2-propanoyl oleate (C4-DTC-OE)

둥근 플라스크에 oleic acid를 정량해서 dry CH_2Cl_2 와 함께 넣고 여기에 2 eq diisopropylcarbodiimide, DMAP를 정량해서 넣고 oleic acid가 투명하게 될 때까지 교반해준다. 여기에 2 eq 1,3-bis(dibutylthio)carbonyl-2-propanol을 정량해서 넣고 약 3 h 반응을 행한다. 반응 후 1 N NaHCO_3 와 EtoAc로 추출한 후 EtoAc층을 감압 증류 후 진공 오븐에서 dry하여 생성물 7.37 g (수율 95%)을 얻었다. 구조는 $^1\text{H-NMR}$ (Figure 1), FT-IR (Figure 2) 및 EtoAc로 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.95 (15H, 5CH_3), 1.37 (30H, 15CH_2), 1.67 (12H, 6CH_2), 2.00 (4H, 2CH_2), 2.29 (2H, CH_2), 3.66 (4H, 2CH_2), 3.91 (4H, 2CH_2), 5.36 (3H, 3CH).

FT-IR 1741cm^{-1} (C=O stretching).

EA 분석 : Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$: C, 64.05; H, 10.20; N, 3.83; O, 4.38; S, 17.54 found(%): C, 63.13; H, 11.04; N, 3.96; O, 4.75; S, 17.12.

2.3.2. 1,3-bis(dioctylthio)carbonyl-2-propanoyl oleate (C8-DTC-OE)의 합성

potassium dioctylthiocarbamate (C8-DTCA-K)

250 mL 1-neck round-bottom flask를 ice-bath 위에 준비한 후, dioctylamine 15.7 mL (50 mmol), KOH 2.98 g (60 mmol) CS_2 4.98 mL (55 mmol)를 사용하여 C4-DTCA-K의 합성방법과 동일하게 반응하여 생성물 17.5 g (수율 98%)을 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.93 (6H, 2CH_3), 1.33 (20H, 10CH_2), 1.69 (4H, 2CH_2), 3.97 (4H, 2CH_2).

1,3-dioctylthiocarbonylacetone (C8-DTC-C=O)

100 mL 둥근 플라스크에 potassium dioctylthiocarbamate 1 g (1.45 mmol)을 넣고 THF에 녹인다. 여기에 1,3-dichloroacetone 0.25 g (1.92 mmol)을 가하여 반응하였다. 반응 후 1 N NaHCO_3 수용액을 넣고 EtoAc/물(1/1 vol ratio)로 추출하여 EtoAc층을 감압증류하고 진공 오븐에서 dry하여 생성물 1.26 g (수율 99%)을 얻었다. 구조 분석은 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.96 (12H, 4 CH_3), 1.37 (40H, 20 CH_2), 1.68 (8H, 4 CH_2), 3.69 (4H, 2 CH_2), 3.90 (4H, 2 CH_2), 4.43 (4H, 2 CH_2).

1,3-bis(dioctylthio)carbamoyl-2-propanol (C8-DTC-OH)

1,3-dioctylthiocarbonylacetone 0.86g (1.25 mmol)을 MeOH/THF (10 mL/10 mL)에 녹이고 stirring하면서 NaBH_4 35.31 mg (0.924 mmol)를 넣고, 약 15 min간 유지하였다. 반응이 완결된 후에 EtoAc/물(1/1 vol ratio)를 넣고 포화 NH_4Cl 를 가하고 EtoAc층을 분리한 후 EtoAc층을 감압증류하고, 진공 오븐에서 dry하여 생성물 0.84 g (수율 98%)을 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ 로 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.87 (12H, 4 CH_3), 1.26 (40H, 20 CH_2), 1.70 (8H, 4 CH_2), 3.67 (8H, 4 CH_2), 3.90 (4H, 2 CH_2), 4.10 (1H, CH).

1,3-bis(dioctylthio)carbamoyl-2-propanoyl oleate (C8-DTC-OE)

등근 플라스크에 oleic acid를 정량해서 dry CH_2Cl_2 와 함께 넣고 여기에 2eq diisopropylcarbodiimide, DMAP를 정량해서 넣고 oleic acid가 투명하게 될 때까지 교반해준다. 여기에 2eq 1,3-bis(dioctylthio) carbamoyl-2-propanol을 정량해서 넣고 약 3 h 반응을 행한다. 반응 후 1 N NaHCO_3 수용액을 가하고 EtoAc로 추출한 후 EtoAc층을 감압 증류 후 진공 오븐에서 dry하여 생성물 7.27 g (수율 95%)을 얻었다. 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.88 (15H, 5 CH_3), 1.28 (66H, 33 CH_2), 1.70 (8H, 4 CH_2), 2.10 (4H, 2 CH_2), 2.15 (2H, CH_2), 3.65 (4H, 2 CH_2), 3.87 (4H, 2 CH_2), 5.28 (3H, 3CH).

EA 분석 : Calcd(%) for $\text{C}_{55}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$: C, 69.12; H, 11.18; N, 2.93; O, 3.35; S, 13.42 found(%): C, 67.94 H, 12.485; N, 2.98; O, 3.744; S, 12.847.

2.3.3. 1,3-bis(dipyrrolidinedithiocarbamoyl)-2-propanoyl oleate (Pyrro-DTC-OE)의 합성

1,3-bispyrrolidinedithiocarbonylacetone (Pyrro-DTC-C=O)

100 mL 등근 플라스크에 ammonium pyrrolidinedithiocarbamate 2.73 g (16.54 mmol)을 넣고 THF에 녹인다. 여기에 1,3-dichloroacetone 1 g (7.87mmol)을 가하여 반응하였다. 반응 후 EtoAc/물로 추출하여 EtoAc층을 감압증류하고 진공 오븐에서 dry하여 생성물 2.69 g (수율 98%)을 얻었다. 구조 분석은 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 2.05 (8H, 4 CH_2), 3.71 (4H, 2 CH_2), 3.88 (4H, 2 CH_2), 4.45 (4H, 2 CH_2).

1,3-bis(dipyrrolidinedithiocarbamoyl)-2-propanol (Pyrro-DTC-OH)

1,3-bispyrrolidinedithiocarbonylacetone 2.33 g (6.68 mmol)을 MeOH/THF (30 mL/30 mL)에 녹이고 stirring하면서 NaBH_4 126.4 mg (3.33 mmol)를 넣고, 약 15 min간 유지하였다. 반응이 완결된 후에 포화 NH_4Cl 를 가하고 EtoAc로 추출하고 EtoAc층을 감압증류하고, 진공 오븐에서 dry하여 생성물 2.29 g (수율 98%)을 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ 로 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 2.02 (8H, 4 CH_2), 3.68 (8H, 4 CH_2), 3.89 (4H, 2 CH_2), 4.20 (1H, CH).

1,3-bis(dipyrrolidinedithiocarbamoyl)-2-propanoyl oleate (Pyrro-DTC-OE)

등근 플라스크에 oleic acid를 정량해서 dry CH_2Cl_2 와 함께 넣고 여기에 2eq diisopropylcarbodiimide, DMAP를 정량해서 넣고 oleic acid가 투명하게 될 때까지 교반해준다. 여기에 2eq 1,3-bis(dipyrrolidinedithio)carbamoyl-2-propanol을 정량해서 넣고 약 3 h 반응을 행한다. 반응 후 1 N NaHCO_3 와 EtoAc로 추출한 후 EtoAc층을 감압 증류 후 진공 오븐에서 dry하여 생성물 8.38 g (수율 95%)을 얻었다. 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 0.88 (3H, CH_3), 1.254 (20H, 8 CH_2), 1.59 (4H, 2 CH_2) 1.95 (10H, 5 CH_2), 2.31 (2H, CH_2), 3.59 (6H, 3 CH_2) 3.92 (6H, 3 CH_2), 5.36 (3H, 2 CH + 1 CH).

EA 분석 : Calcd(%) for $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$: C, 60.54; H, 8.85; N, 4.55; O, 5.20; S, 20.85. found(%): C, 57.01; H, 9.082; N, 4.543; O, 12.127; S, 17.235.

2.3.4. 1,3-dimercaptobenzothiazolyl-2-propanoyl oleate (Bz-thia-OE)의 합성

2-mercaptobenzothiazole-1,3-dichloroacetone (Bz-Thia-C=O)

3구 등근 플라스크에 2-mercaptobenzothiazole 11 g (2.1 eq)을 넣고 THF에 녹인다. 여기에 NaH 2.1 eq 넣고 1,3-dichloroacetone 1.5 eq를 가하여 반응하였다. 반응 후 EtoAc와 증류수로 추출하여 감압증류하고 진공오븐에서 건조하여 생성물 13.17 g (수율 99%)를 얻었다. 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 4.50 (4H, 2 CH_2), 7.33 (4H, 2 CH_2), 7.76 (4H, 2 CH_2).

1,3-dimercaptobenzothiazolyl-2-propanol (Bz-Thia-OH)

2-mercaptobenzothiazole-1,3-dichloroacetone 1.17 g (3.01 mmol)을 MeOH/THF (8 mL/8 mL)에 녹이고 교반하면서 NaBH_4 79 mg (2.07 mmol)을 넣고 약 15 min간 유지하였다. 반응이 완결된 후 포화 NH_4Cl 을 가하고 EtoAc로 추출하였다. 유기층의 용액을 감압증류 후 생성물 1.16 g (수율 99%)을 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ 로 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ δ in (CDCl_3 , ppm): 3.67 (4H, 2 CH_2), 4.52 (1H, OH), 7.43 (4H, 4CH), 7.86 (4H, 4CH).

1,3-dimercaptobenzothiazolyl-2-propanoyl oleate (Bz-thia-OE)

등근 플라스크에 dry CH_2Cl_2 30 mL, oleic acid 20 g (99.8 mmol)를 넣고 2eq diisopropylcarbodiimide, DMAP을 정량하여 oleic acid가 투명하게 녹을 때까지 교반한다. 용액이 투명해지면 1,3-dimercaptobenzothiazolyl-2-propanol 20 g (47.5 mmol)을 넣고 약 3 h 정도 반응한다. 반응 후, 1 N NaHCO_3 와 EtoAc로 2~3번 추출하고 물을 제거한 후 감압 증류하여 생성물 31 g (수율 95%)을 얻었으며 $^1\text{H-NMR}$ (Figure 3) 및 FT-IR (Figure 4)로 확인하였다.

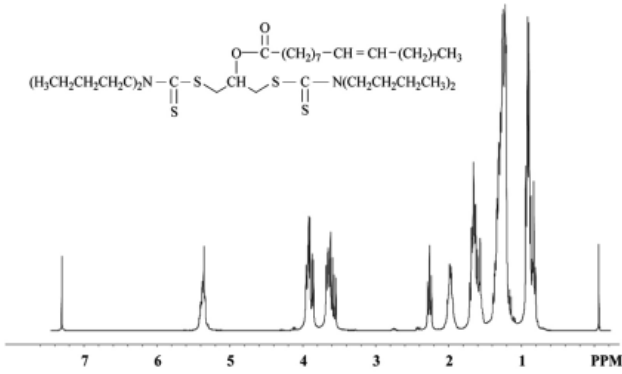


Figure 3. ¹H-NMR spectrum of Bz-thia-OE.

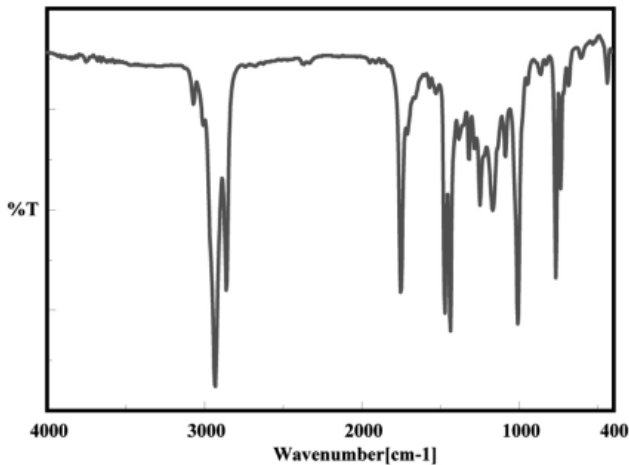


Figure 4. FT-IR spectrum of Bz-thia-OE.

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm) 0.88 (3H, CH₃), 1.2 (22H, 11CH₂), 2.0 (4H, 2CH₂), 2.2 (2H, CH₂), 3.7 (2H, 2CH), 3.95 (2H, 2CH), 5.34 (2H, 2CH), 5.62(1H, CH), 7.3(4H, 2Ar-CH), 7.7 (4H, 2Ar-CH).

EA 분석 : Calcd(%) for C₃₅H₄₆N₂O₂S₄ : C 64.18; H 7.08; N 4.28; O 4.89; S 19.58. found (%) : C 63.00; H 7.61; N 5.96; O 4.84; S 18.59.

3. 결과 및 고찰

3.1. 올레인산 에스테르의 합성

윤활유 내마모제로 사용하기 위하여 티오키아바메이트 그룹을 함유하는 올레인산 에스테르를 치환반응, 환원반응 및 축합반응 과정을 행하여 합성하였다. C4-DTC-OE의 합성과정은 디부틸아민과 CS₂의 친핵성 반응을 행하여 디부틸디티오키아바민산(C4-DTCA)을 합성한 다음 KOH와 중화반응하여 디부틸디티오키아바민산 potassium salt (C4-DTCA-K)를 합성하였다. 디티오키아바메이트 그룹을 갖는 케톤(C4-DTC-C = O)의 합성은 C4-DTCA-K을 1,3-dichloroacetone과 치환반응하여 합성하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이, 합성 후 FT-IR을 통하여 케톤의 카르보닐기(C = O)에 기인한 1730 cm⁻¹의 피크가 생성됨을 통하여 합성을 확인하였다. ¹H-NMR 스펙트럼의 -NC(=S)S-CH₂-C(=O)- 프로톤에 기인한 4.42 ppm 피크로부터 합성을 확인하였다(Figure 6). C4-DTC-OH의 합성은 C4-DTC-C = O을 NaBH₄를

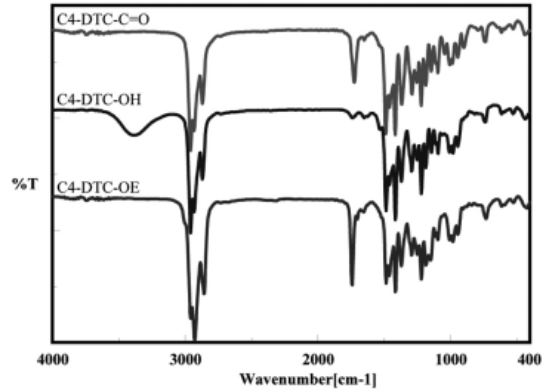


Figure 5. FT-IR spectra of C4-DTC-C=O, C4-DTC-OH and C4-DTC-OE.

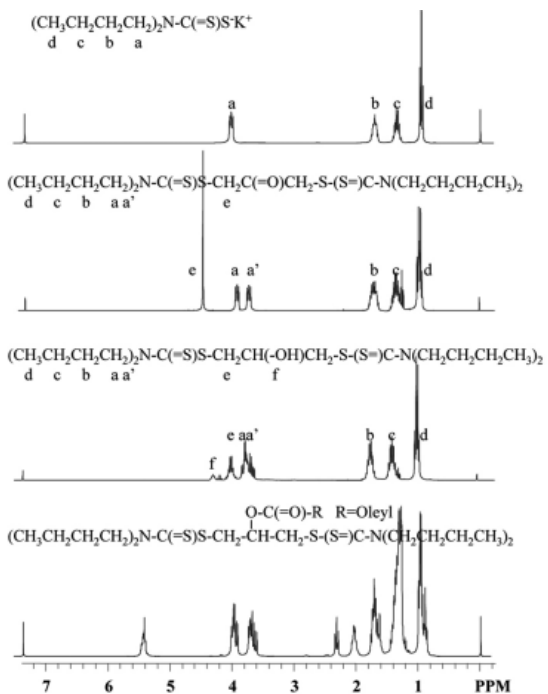


Figure 6. ¹H-NMR spectra of C4-DTCA-K, C4-DTC-C=O, C4-DTC-OH and C4-DTC-OE.

사용하여 환원반응을 통하여 합성하였다. 합성 후 FT-IR에서 카르보닐기에 기인한 1730 cm⁻¹ 피크가 사라지고 수산화기(-OH)에 기인한 3500 cm⁻¹의 피크로부터 반응이 종결되었음을 확인하였으며 ¹H-NMR에서 4.10 ppm에서 수산화기의 생성에 의한 메틸렌 프로톤(-CH-OH)의 피크로부터 합성을 확인하였다. 디티오키아바메이트 그룹을 갖는 올레인산 에스테르(C4-DTC-OE)는 앞에서 합성한 알콜과 올레인산과의 축합반응을 통하여 95%의 수율로 합성하였다.

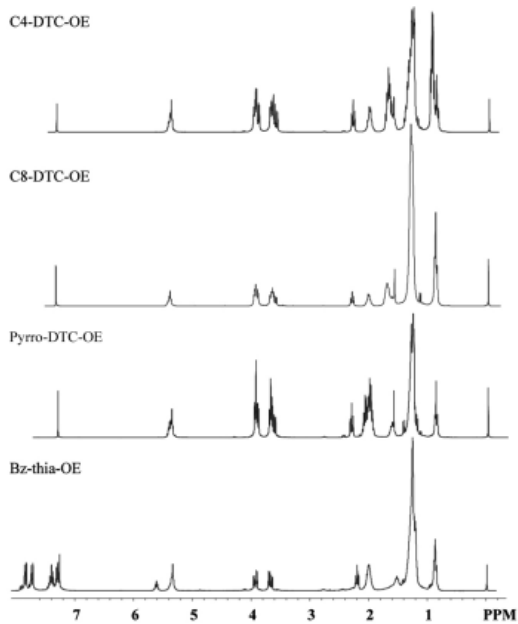
C8-DTC-OE, Pyrro-DTC-OE 및 Bz-thia-OE의 합성은 출발물질을 달리하는 것을 제외하고는 C4-DTC-OE의 합성과 동일한 방법으로 합성하였으며 ¹H-NMR (Figure 7) 및 FT-IR (Figure 8) 분석을 행하여 구조를 확인하였다.

3.2. 올레인산 에스테르의 열안정성

Figure 9와 Table 1에 올레인산 에스테르의 열안정성에 대한 분석

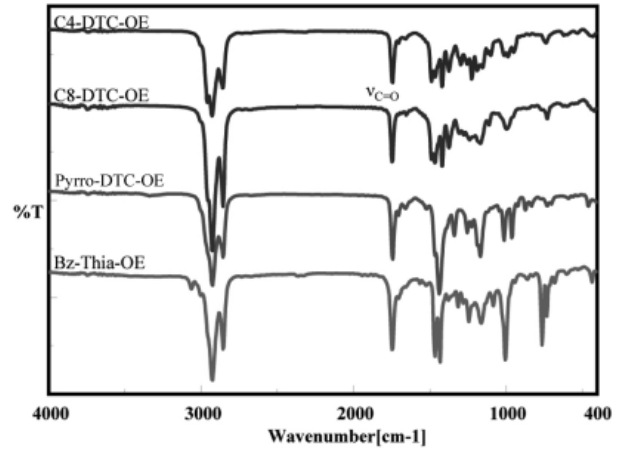
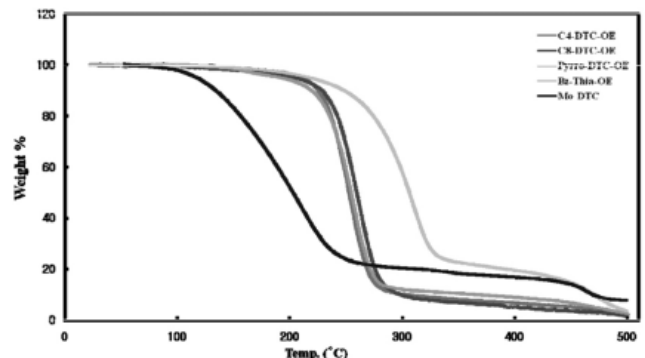
Table 1. Thermal Properties of Oleic Acid Esters and Mo-DTC

Esters	TGA results, °C	
	TD ₅	FDT
C4-DTC-OE	212	254
C8-DTC-OE	205	264
Pyrrro-DTC-OE	192	257
Bz-Thia-OE	217	311
Mo-DTC (Sakura-165)	117	214

**Figure 7. ¹H-NMR spectra of C4-DTC-OE, C8-DTC-OE, Pyrrro-DTC-OE and Bz-thia-OE.**

을 TGA로 시험한 결과를 나타내었다. 현재 내마모제 및 극압 첨가제로 많이 사용되는 유용성 Mo-DTC (Sakura 165)를 기준 물질로 비교 평가하였다. 열안정성은 초기 5 wt% 감소 온도(TD₅)와 급격한 분해 온도(Fast Degradation Temperature, FDT)로 지정하여 평가하였다. Figure 9에서 보는 바와 같이, 올레인산 에스테르의 구조에 따라 열안정성의 차이를 관찰할 수가 있었다. TD₅의 경우, C4-DTC-OE 212 °C, C8-DTC-OE 205 °C, Pyrrro-DTC-OE 192 °C, Bz-Thia-OE 217 °C를 나타내어 Bz-Thia-OE >> C4-DTC-OE > C8-DTC-OE > Pyrrro-DTC-OE의 순으로 우수하였으며 Bz-Thia-OE의 열안정성이 가장 우수한 이유는 분자 내에 benzothiazol 방향족의 구조를 가지고 있기 때문이라 사료되며 사이클 링의 구조를 갖는 Pyrrro-DTC-OE의 열안정성이 가장 열악하였다. FDT의 경우, C4-DTC-OE 254 °C, C8-DTC-OE 264 °C, Pyrrro-DTC-OE 257 °C, Bz-Thia-OE 311 °C를 나타내어 Bz-Thia-OE >> C8-DTC-OE ≅ Pyrrro-DTC-OE ≅ C4-DTC-OE의 순이었으며 Bz-Thia-OE를 제외하고는 거의 비슷한 FDT 값을 나타내었다.

일반적으로 첨가제의 금속 표면에서의 윤활작용은 Figure 10에서와 같은 메카니즘으로 진행된다고 알려져 있다. 즉, 하중이 낮은 영역에서는 첨가제의 열분해에 의해서 금속 표면에 열에 의한 thermal 필름이 형성되어 마모기능을 하고 하중이 높은 영역에서는 내마모제에 함유되어 있는 S, P 등의 일정 원소에 의한 화학결합이 형성되므로 마

**Figure 8. FT-IR spectra of C4-DTC-OE, C8-DTC-OE, Pyrrro-DTC-OE and Bz-thia-OE.****Figure 9. TGA thermograms of Oleic Acid Esters and Mo-DTC.**

모기능을 한다. 따라서, 하중이 낮은 영역에서의 내마모제는 내마모제의 열안정성이 마모기능을 좌우하는 중요한 인자이고 하중이 높은 영역에서는 금속 표면에 형성된 윤활막의 안정성이 중요한 인자라고 생각된다. 올레인산 에스테르의 열안정성 결과에 의하면, 초기 thermal film은 분해온도가 낮을수록 잘 형성할 것으로 생각되는 바, Mo-DTC, Pyrrro-DTC-OE, C8-DTC-OE, C4-DTC-OE, Bz-Thia-OE의 순으로 우수할 것이고 이들 thermal film의 안정성은 Bz-Thia-OE, C8-DTC-OE, Pyrrro-DTC-OE, C4-DTC-OE, Mo-DTC의 순서가 될 것으로 생각된다.

3.3. 올레인산 에스테르의 생분해도

DTC-T형 내마모제의 생분해도를 CEC L-33-A093 방법으로 평가한 결과, C4-DTC-OE 92%, C8-DTC-OE 91%, Pyrrro-DTC-OE 99%, Bz-thia-OE 89%를 나타내어 생분해도가 매우 우수하였다.

3.4. 올레인산 에스테르의 용해성 및 윤활성능

DTC-T형 내마모제의 N 및 S 함량, 오일 및 식물유의 용해성 등의 기본물성은 Table 2와 같다. Table 2에서 보는 바와 같이 N의 함량은 2.98~5.96%, S의 함량은 12.85~18.59%이었으며 C4-DTC-OE를 제외하고는 100 N BO에 용해되었으며 식물유에는 잘 용해되었다.

DTC-T형 내마모제를 100 N BO와 식물유에 1% 첨가하여 4-ball 내마모기능을 평가한 결과, Table 3과 같았으며 시험 후 마모흔의 사진을 Figures 11 및 12에 나타내었다. 100 N BO에서 4-ball 마모흔의 직경은 Bz-thia-OE < C4-DTC-OE < Pyrrro-DTC-OE < C8-DTC-OE

Table 2. Elemental Analysis and Solubility Results of Antiwear Agents

DTC-T	EA (%)		Solubility*	
	N	S	100 N BO	Rapeseed Oil
C4-DTC-OE	3.96	17.12	ins	sol
C8-DTC-OE	2.98	12.85	sol	sol
Pyrr-DTC-OE	4.54	17.24	sol	sol
Bz-thia-OE	5.96	18.59	sol	sol

*1% 첨가시 solubility (ins: insoluble, sol: soluble)

Table 3. 4-ball WSD Results

DTC-T	4-ball WSD, mm	
	100 N	Soybean oil
C4-DTC-OE	0.6028	0.8776
C8-DTC-OE	0.9317	0.9190
Pyrr-DTC-OE	0.6530	0.8260
Bz-thia-OE	0.5499	0.9637
Mo-DTC	0.5351	-

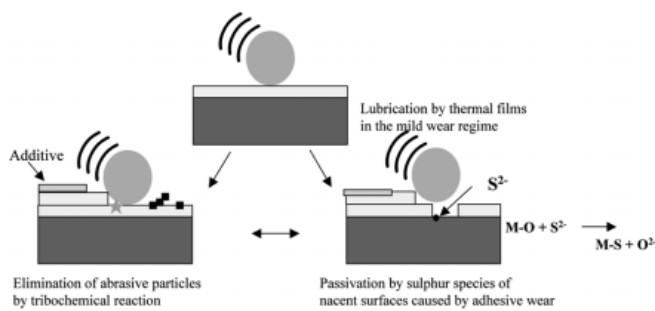


Figure 10. Schematic function of lubricant film formed from chemical reaction of additives and metal surface.

의 순으로 큰 값을 나타내어 내마모성능이 나쁘게 나타났다. 즉, 분자 내에 함유되어 있는 N과 S의 함량이 클수록 4-ball 내마모능이 우수함을 알 수 있었다. 한편, 식용유에서는 4-ball 마모흔의 직경이 0.8260 mm에서 0.9637 mm를 나타내어 내마모능이 우수하지 않았다. 100 N BO와 식용유에서의 4-ball 내마모능이 차이를 나타내는 것은 DTC-T형 내마모제가 분자 내에 에스테르 구조를 포함하고 있어서 식용유와의 상호작용이 100 N BO보다 크기 때문에 ball 표면과의 상호작용은 상대적으로 약하여 ball 표면과의 윤활피막을 적게 형성하기 때문이라 생각된다. 이와 같은 현상은 4-ball 마모흔 표면의 EDX 결과로부터 증명된다. 즉, 4-ball 내마모능이 우수할수록 EDX 스펙트럼으로부터 분석한 S/Fe의 비가 큰 값을 나타내어 표면에 존재하는 S의 함량이 많은 것을 알 수 있었다. 좀더 자세한 윤활성능은 추후 논문을 통하여 고찰할 것이다.

4. 결 론

Mo, Zn 등의 중금속을 함유하지 않으며 티오카바메이트 그룹을 함유하는 DTC-T형 내마모제를 2차 아민과 CS₂의 치환반응, 환원반응, 올레인산과의 축합반응으로 90% 이상의 수율로 합성하였다. 합성한 내마모제의 열안정성은 TD₅의 경우, C4-DTC-OE 212 °C, C8-DTC-OE

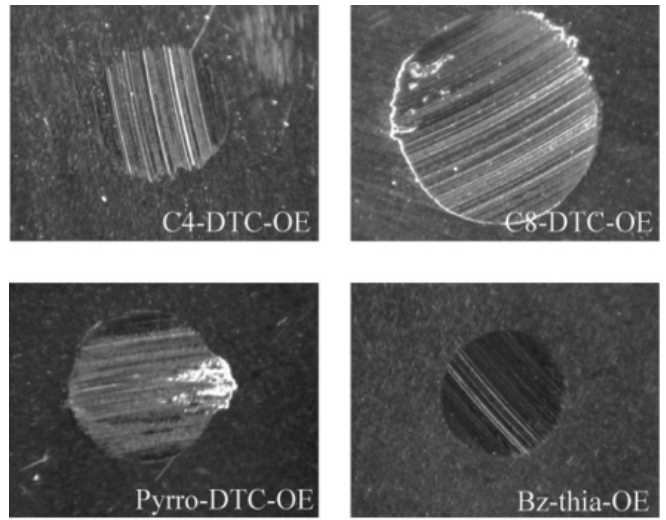


Figure 11. 4-ball wear scar worn surface in 100 N BO.

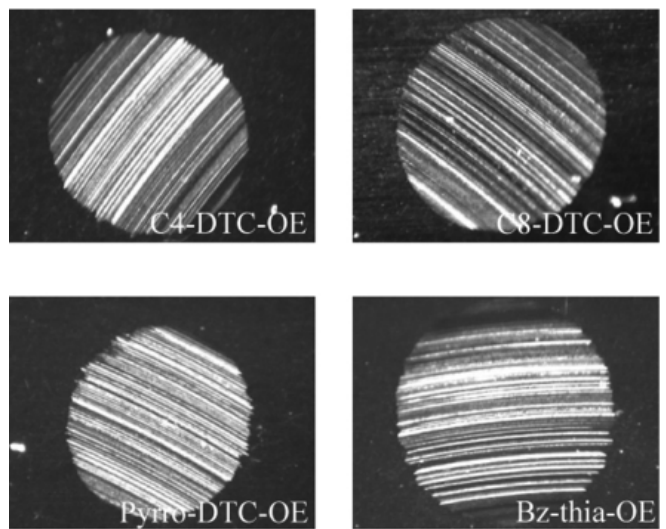


Figure 12. 4-ball wear scar worn surface in soybean oil.

205 °C, Pyrr-DTC-OE 192 °C, Bz-Thia-OE 217 °C를 나타내었다. DTC-T형 내마모제를 100 N BO 및 식용유에 일정량(1 wt%)을 첨가하여 용해성을 평가한 결과 마모성능을 평가한 결과, C4-DTC-OE를 제외하고는 100 N BO에 잘 용해되었으며 식용유에는 모든 내마모제 용해되었다. DTC-T형 내마모제의 생분해도를 CEC L-33-A093 방법으로 평가한 결과, C4-DTC-OE 92%, C8-DTC-OE 91%, Pyrr-DTC-OE 99%, Bz-thia-OE 89%를 나타내어 생분해도가 매우 우수하

였다.

DTC-T형 내마모제의 100 N BO과 식물유에서 내마모능을 평가한 결과, 100 N BO에서 4-ball 마모흔의 직경은 Bz-thia-OE < C4-DTC-OE < Pyrro-DTC-OE < C8-DTC-OE의 순으로 큰 값을 나타내어 내마모성능이 나쁘게 나타났다. 즉, 분자 내에 함유되어 있는 N과 S의 함량이 클수록 4-ball 내마모능이 우수하였다. 한편, 식물유에서는 4-ball 마모흔의 직경이 0.8260 mm에서 0.9637 mm를 나타내어 내마모제의 첨가효과가 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. S. Jahanmir, *Journal of Tribology*, **109**, 577 (1987).
2. A. M. Barnes, K. D. Bartle, and V. R. A Thibon, *Tribology International*, **34**, 389 (2001).
3. G. W. Canning, M. L. Fuller, G. M. Bancroft, M. Kasrai, J. N. Cutler, and G. Stasio, *Tribology Letters*, **6**, 159 (1999).
4. US Patent 4,098,705 (1978).
5. Y. Wan, W. Yao, X. Ye, L. Cao, G. Shen, and Q. Yue, *Wear*, **21**, 83 (1997).
6. J. Zhang, W. Liu, and Q. Xue, *Wear*, **231**, 65 (1999).
7. J. Li, T. Ren, H. Liu, D. Wang, and W. Liu, *Wear*, **246**, 130 (2000).
8. W. Zhan, Y. Song, T. Ren, and W. Liu, *Wear*, **256**, 268 (2004).
9. Z. He, J. Lu, X. Zeng, H. Shao, T. Ren, and W. Liu, *Wear*, **257**, 389 (2004).