

합성 폴리올에스테르류 기능성 윤활유의 제조 및 특성

이재덕[†] · 정노희

충북대학교 공업화학과
(2010년 10월 20일 접수 ; 2010년 12월 9일 채택)

Preparation and Properties of Functional Lubricant based Synthetic Polyolesters

Jae-Duck Lee[†] · Noh-Hee Jeong

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University
Cheongju, 361-763, Korea
(Received October 20, 2010 ; Accepted December 9, 2010)*

Abstract : We developed functional synthetic lubricant for internal combustion engine oil, which would improve engine oil performance for internal combustion engine and extend engine life. We made base oil by synthesizing nonanoic acid, 1,1,1-trimethylol propane (which has good bio-degradability) and pentaerythrytol ester. We synthesized catalyst using p-toluene sulfonic acid 0.15 wt% and coloring-prevention agent hypo-phosphorus acid 0.18 wt% at 180-190 °C. Reaction temperature was increased at the rate of 10 °C for every 1 hour. When acid value reached below 3, reaction was completed. After cooling and deoxidization, we washed it by distilled water two times. After dehydration and filtering, we obtained trimethylol propane tripelargonate (TMTP) and pentaerythrytol tetrapelargonate (PETP) at yields of 96 % and 98 % respectively.

Keywords : *Bio-technology, aircraft engine oil, Resistance operation oil,
Abrasion operation oil, Servo valve, Rolling oil*

1. 서론

요즘 급속한 산업발전에 따라 각종 기계나 내연기관의 운전조건이 점차 가혹해 짐에 따라 윤활유의 사용물성도 다변화되어 점차 고성능화 되는 추세이다. 즉, 석유제품에서 생산되고 있는 광유계 윤활유에서 찾아볼 수 없는, 우수한 화학적 안정성, 고점도성 및 저운유동성 등

의 윤활유로서 특성을 얻기 위해 다른 윤활유기유를 합성 원료를 기유로 사용한 합성 윤활유가 그 예이다. 합성기유는 작용기의 구조적 종류, 합성방법에 따라 폴리머 형(P형)과 비폴리머형(N형)으로 대별되는데 이들은 모두가 올리고머들이다. P형 합성 윤활기유에는 Polybutene, Poly- α -olefin(PAO), Polyalkylene glycol, perfluoro alkylpolyethen 및 silicon oil 등이 있으며 N형 합성윤활기유로는 alkyl benzene, alkylene diester, polyol ester 및

[†]주저자 (E-mail: leej2486@korea.com)

polyphenylene ether 등이 있다[1~3]. 일반적으로 내연기관용 합성윤활기유로 PAO와 alkylene diester가 주로 사용되고 있다. 합성윤활기유들의 특징은 광유계 윤활유에 비해 점도 지수가 높을 뿐만 아니라 유동점(pour point)이 낮기 때문에 낮은 저온유동성이 우수하며 합성화합물의 분자량 분포가 좁기 때문에 증류휘발성이 억제되고 오일소비량이 광유계 윤활유에 비해 현저히 적다. 또한 합성윤활기유는 산화 및 열안정성이 우수하며 내연기관의 기어에 대한 점도저하성이 적기 때문에 연비향상효과가 큰 것이 특징이다[4, 5]. 합성윤활기유의 발달과정을 살펴보면 1920년대 말에 처음 생산하기 시작하여 1930년대 초부터 1940년대에 걸쳐 Standard oil of Indiana사가 PAO를, 독일의 IG사가 같은 PAO와 에스테르오일을 생산한 것이 선구라 할 수 있다[6, 7]. 또한 U.C.C사는 Polyalkylene glycol을 생산하기 시작하였다. 1950년대에 들어서 켄트엔진유의 규격이 제정되어 Alkylene diester oil이 사용되기 시작하였으며 인산에스테르의 난연성을 이용하여 항공기 작동유로 사용하기 시작하였다. 1960년대에 Polyester가 군과 민간 항공기에 이용되며 합성윤활기유가 정착되기 시작하여 1970년대에는 에틸렌으로 부터 고품질의 알파올레핀이 제조되면서 우수한 물성의 항공유 및 긴 수명의 내연기관용 합성윤활기유로 개발되었다. 1980년대에 이르러서는 광유윤활유와 반합성 윤활유가 혼합된 범용윤활유가 터보엔진용으로 이용되었다. 향후 환경문제 및 연료비 절감 등의 이유로 완전한 합성윤활기유의 수요가 급증할 것으로 본다[8]

본 연구에서는 광유계 윤활유의 첨가제인 합성윤활기유를 폴리올류인 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨에 고급지방산인 펠라곤산의 에스테르화로 얻어 이들 분석결과로 구조적 물성과 물리화학적 특성을 확인하고, 광유계 윤활유의 혼련(Formulation)기술을 토대로 윤활유로서의 중요성능인 동점도성, 산화안정성, 열안정성, 내마모, 내마찰성 청정분산성 및 합성윤활유의 기본물성을 비교 검토하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

냉각기가 부착된 Dean and Stark 분리관, 기계식 교반기, 및 300 °C 온도계를 부착시킨 500 ml용 3구 둥근바닥플라스크에 용매로 n-헥산과 폴리올류로 1,1,1-트리메틸올프로판과 펜타에리트리톨에 고급지방산인 펠라곤산을 각각 당량 반응시켰다. 이때 촉매로 p-TsOH를 넣고 교반하면서 반응 온도를 150~160 °C 유지하며 에스테르 반응시켰다. 이 때 생성되는 물은 n-헥산과 공비점 혼합물을 형성하므로 Dean & stark 분리관을 이용하여 효과적으로 물을 제거하였다. 물이 정량적으로 제거되면 반응을 중지시키고 실온까지 냉각 하였다.

반응물 중에 남아있는 p-TsOH와 과잉량으로 남아있는 펠라곤산을 포화 Na₂CO₃ 수용액으로 제거하고 수세 후, 용매를 감압증류하여 최종생성물로서 합성폴리올 기유를 얻었다.

합성결과를 확인하기 위해 FT-IR(Bruker IFS 66, Bruker, Germany), ¹H-NMR (Varian Unity Plus 300, Varian, USA) 을 측정하였다. Trimethylol propane tripelargonate (이하 TETP로 약함); 수득율 96% Pentaerythritol tetra pelargonate (이하 PETP로 약함); 수득율 98%.

2.2. 물성실험

Lab glassware test와 Hardware test는 엔진 성능시험을 실시하기 전 윤활유를 선정하는 방법으로 일반적인 윤활기유에 요구되는 각종 성능 즉, 산화안정성, 고온열안정성, 청정성, 분산성, 방청성 및 내부식성 및 내마모성을 실험실적으로 simulation하는 방법이다.

본 연구에서 합성윤활기유는 polyol 에스테르류인 실험실에서 합성한 TETP 및 PETP를 사용하였으며, 청정제, 분산제, 산화방지제, 녹방지제 및 마찰안화제를 택하였다. 즉, overbased calcium sulfonate, neutral calcium sulfonate, overbased calcium phenate, Zn-DTPs, polyisobutenyl succinimide 등을 사용하여 DI package를 사용하였다. 또한 점도지수 향상제는 polymetacrylate를 사용하였다. 물성평가는 윤활유의 점도 조절, oxidation stability test, hot tube test, panel coker test 그리고 Friction ware test등으로 Lab glassware test 및 Hardware test를 실시하였다.

2.2.1. 동점도 조절 실험

동점도는 Köhler사의 K-234 Kinematic viscosity bare와 Cannon-Fensky capillary viscometer를 사용하여 점도지수 향상제 첨가량 변화 및 온도변화에 따른 동점도 변화성을 측정하였다.

2.2.2. 산화안정성 시험

합성 윤활기유의 산화 안정 성능을 측정하기 위하여 금속 촉매로써 Cu-Pb 합금 베어링 (bearing)을 사용하였으며 합성 윤활기유 200~250 ml가 들어있는 500 ml용 실린더를 항온조에 넣고 합성 윤활기유에 공기를 0.1 L/min의 유속으로 블로잉(blowing) 하면서 산화시간 및 온도를 변화시키면서 40 °C의 동점도와 전산값의 변화를 측정하였다.

2.2.3. 고온 열안정성 시험

Panel coker test는 앞에서 언급한 hot tube test와 더불어 윤활유의 고온열안정성을 시험하는 방법으로 Mobil Method 894-85의 Panel coker test를 이용하여 고온에서 윤활유의 Coking tendency를 측정하였다. 우선 금속 표면을 깨끗이 그라인딩(grinding)한 알루미늄 판의 온도를 250~350°C로 유지하면서 측정하고자 하는 합성윤활기유를 15초간 스프래쉬(Splash) 시키고 45초간 정지시키는 방법으로 일정시간 동안 실시하였다. 그 후 알루미늄 판에 생성된 퇴적된 (Deposit)무게를 달아 증가여부를 측정하였다. 또한 알루미늄 판 표면의 Varnish 상태를 비교하였다.

2.2.4. 마찰 및 마모시험

일반적 윤활유의 마찰마모 특성을 살펴보기 위한 마찰 시험은 영국 Cameron plint사 제품인 Four-ball E·P test machine을 사용하였으며 테스트 볼은 SKF사의 제품으로서 1/2 인치 직경을 가진 AISI 52100계열의 표준시험 베어링을 사용하였다. 시험기와 베어링의 세척은 n-헥산으로 매 시험전후에 실시함으로써 전 시험오일의 잔존물이나 외부오염을 제거하도록 하였다. 마찰시험은 ASTM D2266을 기준으로 표준온도 조건은 75, 120, 150°C로 임의 온도 변화에 회전속도 1200 rpm, 작용하중은 40 kg이고 마찰시간은 60 min으로 온도변화에 따른 마찰특성을 시험 관찰하였다. 마찰시험이 끝난 후

베어링에 나타난 마모의 직경의 크기를 광학현미경으로 ± 0.005 mm까지 정확히 측정하고 세개의 베어링에 대한 장경과 단경을 모두 측정 한 후 평균값을 시험 윤활유의 마모직경(WSD : Wear Scar diameter)으로 비교하였으며 시험한 후 사용 오일은 Ferrography와 AES(Aromic Emission Spectroscopy)를 이용하여 마모입자 분석과 마모된 금속농도를 측정하였다. 또한 마모된 표면이나 채취된 마모입자는 SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol JSM-840A)과 EDS(Electron Dispersive X-ray Spectrometry, Link System AN-10000/85S)를 이용하여 성분이나 조성들을 비교 검토하였다. 마찰계수의 측정은 Four ball wear 시험기에서 측정된 마찰력을 산정하여 비교하였으며, 또한 Four ball wear 시험기의 하중을 40 kg부터 매분당 10 kg씩 증가시키면서 윤활기유의 하중부담능력을 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성결과

폴리올에스테르류 합성에 있어 벤젠과의 공비점 혼합물을 Dean and stack 분리관을 통하여 효율적으로 생성된 물을 분리함으로써 trimethylol propane tripelargonate(TETP)와 pentaerythrytol tetrapelargonate(PETP)를 98%이상 높은 수율로 얻었다.

폴리올에스테르계 합성윤활기유인 정제된 에스테르 생성물인 TETP와 PETP에 대한 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었고, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 TETP는 1750 cm^{-1} 에서, 그리고 PETP는 1755 cm^{-1} 에서 카르보닐기의 특성 피크가 강하게 나타났으며, 1160 cm^{-1} 부근에서 C-O 피크가 나타나 에스테르화가 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 그리고 이들 각각에 대한 구조를 확인하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 Fig. 2, 에서 보는 바와 같이 0.87~0.90 ppm 범위의 피크는 고급 지방산의 말단 메틸기에 해당되고 1.26~2.25 ppm범위의 피크는 말단 메틸기의 인접 메틸렌기로부터 β 탄소 사이의 메틸렌기 탄소와 결합된 수소에 귀속되며, 4.00 ppm의 피크는 카르복실산의 α 탄소의 수소에 해당한다. 또한 3.30~4.28 ppm범위의

피크는 에스테르에 결합된 폴리올 골격탄소와 결합된 수소에 대한 피크로 목적인 폴리올에스테르 화합물이 얻어졌음을 확인하였다.

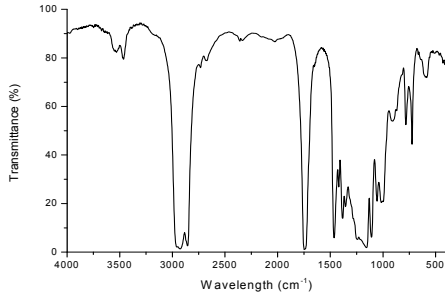


Fig. 1. FT-IR-spectrum of TETP.

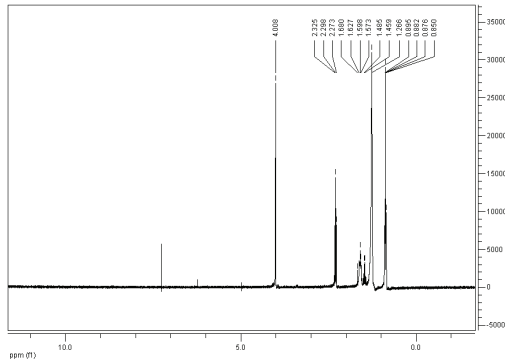


Fig. 2. ¹H-NMR-spectrum of TETP.

3.2. 물성 실험 결과

3.2.1. 합성 윤활기유의 혼련

합성윤활유의 혼련에 앞서 시판되는 합성윤

활유와 기존의 광유계 윤활유의 기본물성인 동점도, 점도지수, 인화점, 저온유동점 및 미네랄성분의 함량 등과 사용기유의 분석 결과를 Tab. 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 합성윤활유는 점도지수가 170~183 로 광유계 윤활유에 비해 20~30 이상의 높은 점도를 나타내고 있으며 저온유동점 또한 광유계 윤활기유가 -15~-20 °C인데 비해 합성 윤활기유는 -45 °C이상 이므로 이와 같은 점을 고려하면 윤활유의 수명을 연장시킬 수 있다.

3.2.2. 동점도의 조절

항공 내연 기관용 일반 윤활유에 있어서 점도 및 점도지수(Viscosity index;VI)는 가장 기본적이며 윤활유의 물성 중 매우 중요한 것으로 합성 윤활유의 혼련과정에 있어 윤활기유로 사용된 폴리올에스테르오일과 기타 첨가제들이 점도에 미치는 효과에 대하여 비교 검토 하였다. 이는 폴리올에스테르 오일의 점도지수가 150 이상으로 광유계 윤활기유에 비해 월등히 우수하여 다양한 다급점도 합성윤활유를 제조할 수 있다. 그리하여 점도지수 향상제를 첨가했을때 변화성을 살펴보았다. 점도지수 향상제의 종류 및 첨가량 변화에 따른 영향을 살펴보면 Fig.3에서 보는 바와 같이 OCP-1(Olefin copolymer), OCP-2(Dispersive olefin copolymer) 및 PMA(Polymetacrylate) 등 모두가 첨가량이 증가할수록 점도와 점도지수가 보다 증가하는 경향을 나타내었고, 또한 Fig. 3에서 보는바와 같이 PMA가 OCP에 비해서 온도 변화에 따라 동점도의 변화폭이 적음을 알 수 있다. 이는 PMA의 점도지수가 170~180으로

Table 1. Fundamental Properties of Polyol Ester and Mineral Oil

Fundamental Properties	Polyol ester		Mineral Oil
	TETP	PETP	
Viscosity 100 °C(cSt)	13.90	11.31	14.94
Viscosity 40 °C(cSt)	115.2	84.15	104.7
Viscosity Index	179	183	149
Flash Point (°C)	230	205	215
Pour Point (°C)	-55	-45.5	-25
TAN	0.8	0.95	1.23

OCP-1이 150~160, OCP-2가 155~165인데 비해서 점도지수가 매우 높아 엔진 내부에 있어서의 온도조건에서 적절한 점도를 유지하여 원활한 윤활 작용을 할 수 있으므로 높은 점도지수의 윤활유 혼련시에 유리한 것으로 판단되나 점도지수 향상제로서 갖추어야 할 중요한 성질 중의 하나는 전단안정성(Shear stability)은 OCP가 PMA에 비해 우수한 것으로 알려져 윤활유 용도 및 등급에 따라 적절히 조절하여 병행, 사용하는 것이 효과적이다.

3.2.3. 산화안정성의 시험결과

어떤 종류의 윤활유라도 가능한 한 수명을 연장시키고 싶은 것은 경제성의 관점에서 당연한 것이다. 따라서 품질면에서 요구되는 항목 중 산화안정성은 가장 중요한 성능이다. 이와 같이 산화안정성이 큰 문제로 대두되는 이유는 오일이 산화되는 과정에서 생긴 산화생성물이 금속에 유해한 작용을 할 뿐만 아니라, 점도 상승, 슬러지 생성들을 유발시켜 만족스러운 윤활 기능이 상실되기 때문이다.

윤활유의 주성분인 탄화수소는 산화되어 Hydroperoxide가 되며 이것은 열에 불안정하여 쉽게 분해되면서 알코올이나 케톤 등이 생성되며, 산화가 진행되면서 유기산 또는 축합중합물로 변하게 된다. 따라서 윤활유의 산화안정성은 일정온도에서 일정시간동안 공기나 산소를 주입하면서 산화 생성물, 즉 슬러지의 양과 전산가의 증감, 동점도의 증감을 측정하면서 실험실적으로 평가하는 것이 일반적인 방법이다.

본 연구에서의 폴리올에스테르 합성 윤활유 산화 안정도 시험결과는 윤활유의 혼련에 있어서 Zn-DTP (Zinc-dialkyl dithio phosphate)의 Phosphorous의 함량이 0.02~0.12 wt% 정도가 되도록 함량비를 조절한 후 알킬기의 구조변화에 따라 윤활유를 혼련하여 표준합성윤활유와 기존의 광유계 윤활유와의 산화안정도를 비교 검토하였다. 폴리올에스테르류를 혼련하여 얻은 표준합성윤활유와 광유계 윤활유의 온도를 40 °C 범위를 유지시키며 시험시간을 매 24시간마다 시험오일을 취하여 동점도 및 TAN의 변화 정도를 관찰한 결과를 Fig. 3, 에 나타내었다. Fig. 3, 에서 보는 바와 같이 폴리올에스테르계 합성윤활유의 산화안정도가 기존의 광유계 윤활유와 비교시 72시간 후의 동점도의 변화가 폴리올에스테르계 합성윤활유는 15~20 %인데

반해 광유계윤활유는 88 %가 증가했음을 볼 수 있으며 TAN의 증감정도 또한 합성윤활유는 50~75 % 증가한 반면 광유계 윤활유는 77.5 %로 증가했음을 볼 수 있다. 이는 폴리올에스테르계 합성윤활유가 기존의 광유계 윤활유와 비교 검토한 결과 매우 우수한 산화안정성을 갖고 있다는 것을 나타낸다..

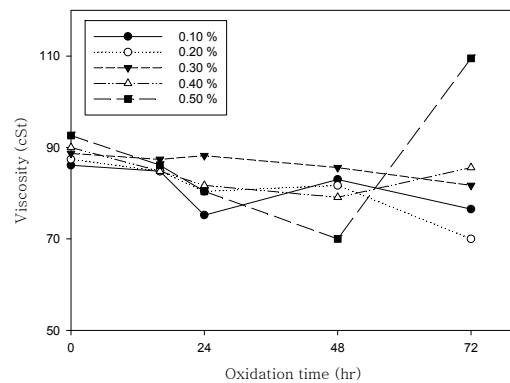


Fig. 3. Viscosity of oxidation time with addition of Zn-DTP at 40 °C.

3.2.4. 고온 열 안정성 시험결과

생성된 Varnish나 Deposit를 분산시켜주는 작용을 하는 첨가제인 분산제의 변화량에 따른 Deposit의 생성결과를 Fig. 4.에 나타내었다. Fig. 4.에서 보는 바와 같이 분산제의 첨가량이 1.0, 1.5, 2.5 wt% 증가할수록 생성되는 Deposit의 양이 감소할 수 있다. 이는 분산제가 고온에서 생성되는 Varnish나 Deposit를 윤활유내로 원활하게 분산시켜주는 작용을 하기 때문에 첨가량이 증가함에 따라 Deposit의 생성량이 감소하게 된다. 그러나 이러한 분산제는 앞의 Glass ware test 및 Hardware test 결과를 비교하여 볼 때, 윤활유의 점도조절에 있어서는 분산제의 첨가량이 증가함에 따라 윤활유의 점도지수가 낮아지는데, 이는 분산제의 고온 열안정성의 결과와는 상반되는 결과로서 이러한 상반되는 성능을 나타내는 각 첨가제들간의 배합비를 적절히 조합하여 윤활유로서의 모든 성능을 만족시킬수 있도록 조절하는 것이 혼련기술의 핵심이라 할 수 있다. 첨가량의 변화에 따른 최적조건을 확립하여 혼련된 합성윤활유인 KRICT-A, KRICT-B, KRICT-C와 기존의 광유계 윤활유간의 Panel coker test 결과를 Fig.

5.에 나타내었다. Fig. 5.에서 보는 바와 같이 혼련된 합성윤활유의 생성된 Deposit의 양은 70 mg, 50 mg 및 40 mg으로, 표준합성윤활유 Deposit의 양은 70 mg 및 40 mg 결과를 나타내었고 혼련된 합성윤활유의 고온 안정성능이 우수함을 알 수 있으며, 광유계 윤활유는 380 mg로 Polyol ester계 합성 윤활유가 보다 우수한 고온 열안정성을 나타냄을 알 수 있다.

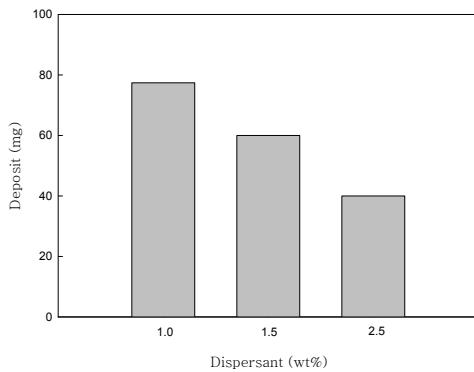


Fig. 4. Higher thermal stability with dispersants by panel coker test.

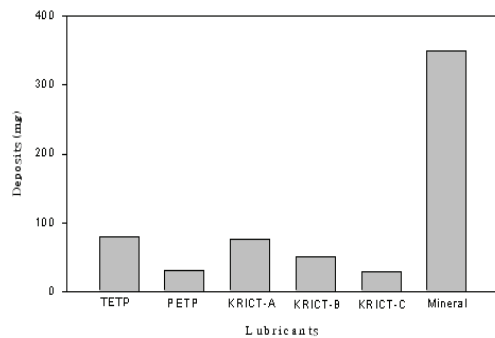


Fig 5. Higher thermal stability of synthetic lubricants by panel coker test.

3.2.5. 내마모 및 내마찰 실험결과

윤활이란 기계적인 메커니즘에 의해 힘의 전달 또는 방향전환 할 때 상대적으로 움직이는 두면에서 필연적으로 발생하는 마찰을 감소시키는 작용을 뜻하며, 이러한 목적으로 사용되는 윤활유의 기능은 크게 나누어 냉각기능, 마찰 및 마모기능, 용착 억제기능, 밀봉기능 그리고 방청 기능 등으로 분류할 수 있다. 이중 마찰, 마모기능이 매우 중요한 기능으로서 윤활유에

있어서 마찰, 마모를 방지해주는 첨가제로서는 마모, 극압 첨가제로 두 마찰면 사이에서 유막이 유지되어 두 마찰면이 직접 마찰되거나 마모되는 것을 방지할 수 있도록 거칠은 마찰면에 막을 형성 유지시켜주는 작용을 한다[9~15]. 그러나 하중이 증가하고 마찰면에서 온도가 상승하게 되면 유막이 얇아지며 심한 경우 유막이 파괴되어 두 마찰면이 직접 접촉하게 된다. 이러한 윤활조건하에서는 마모가 심하게 발생되며, 심한 경우 두 마찰면이 융착하게 된다. 이러한 경우 극압첨가제는 마찰표면에 무기코팅(Inorganic coating)막을 형성하여 마모의 진행을 중지시키고, 융착현상을 방지하는 작용을 한다[16,~18]. 이러한 마모방지제의 마찰 완화작용 메커니즘에 대한 연구가 많이 보고되어 있으나 아직까지 정확한 메커니즘은 규명되어 있지 않다.

본 연구는 마찰, 마모를 방지하는 작용을 하는 대표적인 첨가제인 Zn-DTP를 이용하여 Polyol ester 합성기유의 종류 및 첨가량 변화에 따른 내마모, 내마찰성에 관하여 비교검토하였다. 윤활유의 내마모성을 시험하기 위하여 4-Ball wear test를 사용하여 ASTM D2266 Method인 40 kg 하중, 1200 rpm 및 75 °C에서 마모시험을 하였으며,[19~20]. 온도변화에 따른 마모시험 경향을 보기위하여 시험온도를 75 °C와 임의로 120 °C, 150 °C로 온도를 변화시키며 각 윤활유의 종류에 따라 마모, 마찰 성능을 시험하였다. 혼련된 윤활유의 마모시험에 앞서 윤활기유들의 마찰, 마모 성능을 조사하기 위하여 Polyol ester계 합성윤활기유인 TETP와 PETP 그리고 광유계 윤활기유인 150N에 대한 각각의 마모시험결과를 Fig. 6.에 나타내었다. Fig. 6.에서 보는 바와 같이 표준온도 75°C에서는 광유계 윤활기유인 150 N 오일의 마모직경이 1.60 mm, Polyol ester계 합성 윤활기유는 각각 0.51 mm, 0.60 mm로 이는 내마모성이 우수하였다. 또한 시험온도를 120 °C로 올렸을 때의 마모량의 변화는 합성윤활기유 오일은 각각 0.53 mm, 0.63 mm, 150 °C에서 0.56 mm, 0.66 mm로 거의 변화가 없었으나 광유기유는 120 °C에서는 1.72 mm 이고 150 °C에서는 1.78 mm로 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 광유윤활기유에 사용된 오일은 고온에서 내마모성은 낮은 반면 윤활기유 자체마모성은 합성윤활기유가 우수한 것으로 나타났다. 다음은 이들 윤활기유들의 온

도변화에 따른 마찰계수의 변화성은 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 75 °C에서 마찰계수는 합성윤활기유 오일보다 광유기유가 크고

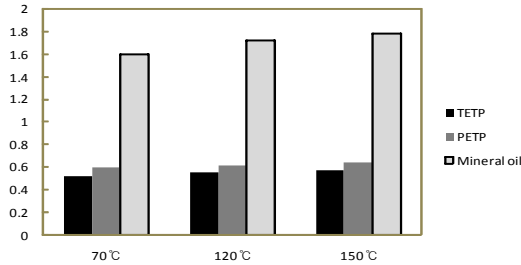


Fig. 6. Wear scar of synthetic oil and mineral oil with temperature.

Scuffing도 광유계 기유오일은 1분 후에 나타나는데 비해 합성기유는 6분 후에 발생하였다. 그러나 고온인 150 °C에서는 광유기유는 Scuffing이 발생한 이후에도 마찰계수가 계속 변함을 볼 수 있으나 합성계 기유는 Scuffing이 발생한 후에는 동일한 마찰상태를 유지함을 보여준다.

마모, 마찰 방지제인 Zn-DTP의 첨가량의 변화에 따른 마모, 마찰 성능 비교를 하기 위하여 표준조건인 75 °C에서 마찰시험을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 광유계 윤활기유는 Zn-DTP의 첨가량이 증가함에 따라 내마모성이 서서히 향상되어 첨가량이 0.3 wt%인 경우 마모직경이 0.400 mm로 최소의 마모직경을 나타내었고, 합성 윤활기유는 Zn-DTP가 첨가되지 않았을 경우 마모직경이 0.495 mm이나 Zn-DTP가 0.1 wt% 첨가 되면서 0.310 mm로 내마모성이 현저히 향상되고, 0.2, 0.3, 0.4 wt%로 증가됨에 따라서는 특별한 변화를 보이지 않다가, 0.6 wt%로 증가하면서 마모직경이 0.369 mm로 약간 증가하였다. 이 결과를 통하여 합성윤활유의 혼련과정에 있어서 내마모첨가제로 사용한 Zn-DTP의 첨가량이 광유계 윤활유에 비해 아주 소량을 첨가하고도 우수한 마모성을 가지나, 윤활유의 혼련에 있어서 내마모성 이외에도 산화안정성 및 고온 열 안정성 등을 고려하여 Zn-DTP첨가량이 적절히 배합되어야 함을 알 수 있다. 다음은 75 °C에서 혼련된 윤활유의 마찰계수 변화성 시험결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7에서 보는바와 같이 Zn-DTP만을 첨가한 합성윤활유는 마찰계

수는 거의 일정하였고 마찰계수도 0.065로 가장 작으나 광유계 윤활유는 마찰계수가 보다 높은 결과를 가져와 이에 대한 메커니즘은 다음과 같다.

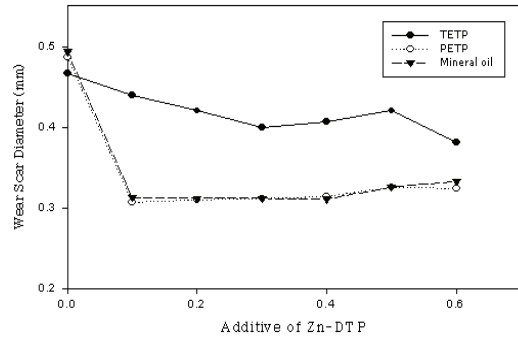


Fig. 7. Wear scar diameter of synthetic oil and mineral oil.

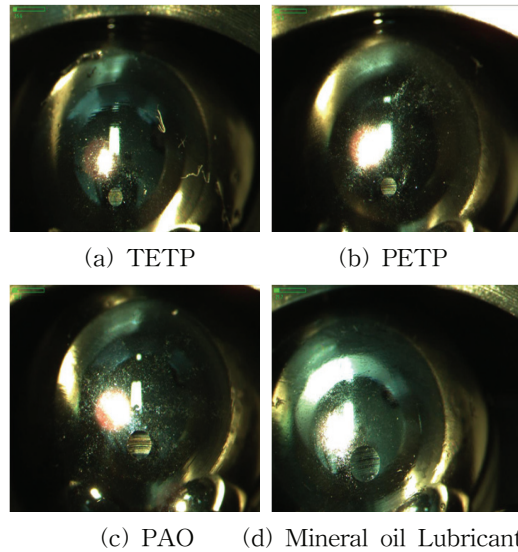


Fig. 8. Test Results of Abrasion Resistance. (a) TETP, (b) PETP, (c) PAO, (d) Mineral oil Lubricant.

4. 결론

내연기관의 엔진오일로 폴리올레스테르인 트리메틸올프로판 트리펠라고네이트와 펜타에리

트리톨 테트라펠라고네이트를 합성하여 합성폴리올 에스테르기유를 얻었다. 첨가제로는 기존에 사용한 청정제, 분산제, 부식방지제, 산화방지제 및 내마모·마찰 방지제 등을 사용하여 Di package를 제조하고 점도지수 향상제를 사용하여 합성윤활유를 혼련하여 Lab glassware test 및 Hardware test로 광유계 윤활유와 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 윤활유의 기본물성인 점도조절에서 기유로 사용되어진 폴리올에스테르계 합성윤활기유가 135 이상으로 우수하고 저온유동성(Pour point ; -55 ℃)이 우수하여 고품질의 윤활유를 제조할 수 있고, 점도지수 향상제의 점도특성은 PMA가 OCP보다 우수하나, 진단 안정성은 OCP가 우수하므로 특성에 따라 적절히 혼련하는 것이 바람직하다.
2. 산화안정제 및 내마모·마찰 첨가제로 사용한 Zn-DTP는 기존 광유계 윤활유와 본 연구에서 혼련된 폴리올에스테르계 합성윤활유에 첨가량 증가에 따라 내마모·마찰성능이 향상되는 결과를 나타내는 반면, 일정온도 동일 첨가량인 경우 폴리올에스테르 합성윤활유의 내마모·마찰성이 우수하였다.
3. 폴리올에스테르계 합성윤활유가 광유계 윤활유에 비해 산화안정성, 고온 열안정성 및 내마모·마찰성능이 우수하여 윤활유의 교환주기 및 연비향상에 큰 효과를 나타낼 것으로 기대된다.

참고문헌

1. W. A. Horne, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions., *A review Ind. Eng. Chem*, **20**, 1152 (1977).
2. J. Y. Song, S. H. Lee and K. H. Park, A Study on the Antimicrobial Activity of Copper Alloy Metal Fiber on Water Soluble Metal Working Fluids, *J. Kor. oil Chemists' Soc.*, **24**, 233 (2007).
3. J. Y. Song, S. H. Lee and J. H. Kim, A Study on the Antimicrobial Activity of Copper Alloy Metal Fiber on Water Soluble Metal Working Fluids, *J. Kor. oil Chemists' Soc.*, **26**, 69 (2009).
4. J. A. C. Krulish, H. W. Lowther and B. T. Miller, An Update on synthesized engine oil technology, *SAE paper*, 770634 (1977).
5. B. T. Miller, Effects of Oil Properties on spark-ignition gasoline friction, *SAE paper*, 741020 (1974).
6. M. Tokashiki, Synthesis and crystal structure of trans-bis(o,o-diisopropyl thiophosphoryl-1H-imidazole-N3)bis(o,o-diisopropylthiophosphate) mikel(II) complex, *Petrotech.*, **18**, 46 (1985).
7. F. W. Sullivan, Synthetic lubricating oil made out of paraffin wax, *Ind. Eng. Chem.*, **23** (6), 604 (1931).
8. W. A. Horne, Review of german synthetic lubricants, *Ind. Eng. Chem.*, **42** (12), 2428 (1950).
9. W. A. Bartz, Comparison of synthetic fluids, *J. of STLE*, **48**(10), 765 (1992).
10. A. A. Bondi, Physical chemistry of lubrication oils, *Feinhold* (1951).
11. C. E. Flank, Hydrocarbon autoxidation, *Chem. Rev.*, **46**, 155 (1950).
12. L. E. Lorensen, Division of petroleum chemistry, *Am. Chem. Soc. Prep. Div. Petrol. Chem.*, **7** (4), 8 (1962).
13. V. Horon, P. Refiner, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 952 (1945).
14. A. Schilling, Motor oils and Eng. Lub., *Scientific publication (G.B)*, Brosley, **28**, (1968).
15. C. B. Biswell, Stabilized fuel-oil compositions, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1958 (1945).
16. Richard Booster, E., CRC Handbook of Lubrication *CRC press, Ind. Boca Raton, Florida* **1**, 13(1983).
17. C. Xinde and Y. Yongjie, Commercial Experiment of Synthesis of 88 and 20# Aviation Engine Oils, *Petroleum refinery. Eng.*, **37** (2), 18 (2007).
18. D. Sier, T. Hongfei and Z. Yanwei,

- Determination of Constitutive Equation of Aviation Lubricating Oil HKO and Computation on Traction Force, *Lubrication Eng.*, **8** (180), 24 (2006).
19. W. Yanshuang, Y. Boyuan and W. Ligun, Establishment of Dynamic Database on Visco-temperature Performance of Aviation Lubricating Oils, *Lubrication Eng.*, **1** (173), 45 (2006).
20. Y. S. Wang, B. Y. Yang and L. Q. Wang, Determination of Eyring shear Stress and Pressure-Viscosity Coefficient for HKD-1 Aviation Lubricating oils, *Tribology*, **26** (1), 72 (2006).