

# 윤활유첨가제로써 마모억제 성능을 갖는 Dimethacryloyloxy Alkane 유도체에 관한 연구

한혜림<sup>\*,\*\*</sup> · 조정은<sup>\*,\*\*</sup> · 심대선<sup>\*,\*\*</sup> · 강충호<sup>\*,\*\*\*</sup> · 김영운<sup>\*,\*\*\*\*</sup> · 정노희<sup>\*\*</sup> · 강호철<sup>\*,\*\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국화학연구원 바이오화학 연구센터, <sup>\*\*</sup>충북대학교 공업화학과,  
<sup>\*\*\*</sup>공주대학교 화학과, <sup>\*\*\*\*</sup>과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학  
(2016년 8월 30일 접수, 2016년 9월 24일 심사, 2016년 9월 27일 채택)

## A Study on Dimethacryloyloxy Alkane Derivatives Having an Anti-wear Performance as Lubricating Oil Additives

Hye-Rim Han<sup>\*,\*\*</sup>, Jung-Eun Cho<sup>\*,\*\*</sup>, Dae-Seon Sim<sup>\*,\*\*</sup>, Chung-Ho Kang<sup>\*,\*\*\*</sup>,  
Young-Wun Kim<sup>\*,\*\*\*\*</sup>, Noh-Hee Jeong<sup>\*\*</sup>, and Ho-Cheol Kang<sup>\*,\*\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Center for Bio-based Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Gajeongro 141, Daejeon 34114, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chundaero 1, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Department of Chemistry, Kongju National University, Kongdaehakro 56, Kongju, Chungnam 32588, Korea

<sup>\*\*\*\*</sup>Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science & Technology, Gajeongro 141, Daejeon 34114, Korea

(Received August 30, 2016; Revised September 24, 2016; Accepted September 27, 2016)

### 초 록

Zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP)와 같이 금속을 포함한 윤활유 첨가제는 값이 싸다는 이점 때문에 널리 사용되고 있으나, 재와 같은 불순물이 발생한다는 단점이 있다. 본 연구에서는 ZDDP를 부분적으로 대체하여 zinc와 같은 금속을 포함하지 않는 구조인 알칸디올로부터 유래하는 bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl) thio-2-methylpropanyloxy] butane (BAP4)을 간편하고 효율적으로 합성하였고, 합성한 BAP4 화합물들에 따른 내 마모 특성을 살펴보았다. 여러 가지 알킬기가 있는 BAP4 화합물들이 4-ball 시험법에 의해 마모 직경(Wear scar diameter, WSD) 값이 측정되었다. BAP4 화합물에서 알킬기가 4에서 8로 증가함에 따라 WSD 값은 0.59 mm에서 0.45 mm로 급격히 감소했으나, BAP4의 알킬기가 8에서 14로 증가할 경우 WSD 값은 0.45 mm에서 0.50 mm로 서서히 증가했다. 따라서 BAP4 화합물 중 가장 WSD 값이 적게 나타난 것은 B8P4이었다. 윤활기유에 B8P4와 ZDDP를 0.50 wt%로 첨가하여 4-ball 시험을 실시한 결과, B8P4와 ZDDP의 WSD 값은 각각 0.45, 0.54 mm로 측정되었다. 또한, 열 중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA)를 통해 열안정성을 확인하였고, 에너지 분산형 X-선 분광분석기(Energy-Dispersive X-rays Spectroscopy, EDS)로 tribofilm이 제대로 형성되었는지를 측정하였다.

### Abstract

Lubricant additives including zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) containing metal have been widely used due to the advantage of very low cost, but they can generate impurities such as ash. In this work, ZDDP containing metals was partially replaced with bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl) thio-2-methylpropanyloxy] butane (BAP4s) which was synthesized conveniently and effectively from alkanediol without any metal components. Also, the wear resistance property of synthesized BAP4s were studied. Wear scar diameter (WSD) values of BAP4s with butyl, octyl, decyl, dodecyl or tetradecyl groups were also measured by four-ball test. As the length of the alkyl group increased from 4 to 8, the WSD value of BAP4s decreased rapidly from 0.59 to 0.45 mm, but from 8 to 14, the value increased very slowly from 0.45 to 0.50 mm. Thus, among all BAP4s, B8P4 having BAP4 with the octyl group, showed the lowest WSD value. Furthermore, the WSD values were measured in a lubricant base oil mixed with a 0.50 percent concentration (w/w) of either BAP4 or ZDDP. The former was 0.55 mm, and the latter was 0.45 mm. The thermal stability and tribofilm formation property were also measured by thermogravimetric analyzer (TGA) and energy-dispersive X-rays spectroscopy (EDS), respectively.

**Keywords:** bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane, alkanediol derivatives, lubricant additives, anti-wear properties, 4-ball test

## 1. 서 론

자동차 윤활유 첨가제는 마모를 최소화하고 효율성을 향상시키며, 자동차 엔진의 수명을 길게 연장시키기 위해서 붕소, 인, 황, 질소, 할로젠 및 금속을 포함한 다양한 화합물들이 사용되어 왔다[1].

† Corresponding Author: Center for Bio-based Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Gajeongro 141, Daejeon 34114, Korea  
Tel: +82-42-860-7624 e-mail: hckangaa@naver.com

현대사회의 엔진 오일은 윤활기유에 성능 요구 조건을 충족하여 완벽한 패키지를 이룰 수 있는 다양한 범위의 첨가제를 포함한다[2]. 이러한 다양한 목적으로 사용되는 엔진 오일의 첨가제들은 소포제, 점도지수 향상제, 유동점 강하제, 마모억제 첨가제, 극압 첨가제, 세정제, 분산제 등이 각각의 목적에 따라 사용되어진다.

특히 윤활유가 직면하는 주요 문제는 윤활유가 윤활유의 오염으로 이어질 연소 생성물과의 상호 작용을 하고, 산화되거나, 접촉되는 마찰 면에 퇴적물이 형성되는 등의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제는 결과적으로 부식과 마모에 심각한 영향을 초래하므로 근본적인 해결 방안이 필요하다[3-5].

이에 근거하여, 윤활유 첨가제가 갖는 기능 중에 중요한 요소 중 하나가 금속과 금속이 마찰하여 생기는 마모를 억제하는 작용이다. 이러한 마모 억제 기능을 갖는 윤활유 첨가제 중 지금까지 발명된 가장 성공적인 윤활유 첨가제로 일컬어지는 zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP)가 있다[6].

이러한 ZDDP는 1944년에 최초의 ZDDP 합성 특허권이 출원된 후로[4-5], 수십년 동안 값이 싸며 좋은 성능을 가진 윤활유 첨가제로써, 마모억제 첨가제, 산화방지 첨가제, 극압 첨가제, 부식방지제 등의 여러 가지 기능을 가지는 엔진 윤활유의 다기능성 첨가제로써[6] 사용이 되어왔다. ZDDP가 갖는 뛰어난 마모억제, 산화방지, 열 안정성 등의 기능들로 인하여 수년간에 걸쳐 다수의 논문과 특허에서 ZDDP에 대해 다루고[3-14], 이러한 마모억제 기능을 갖는 첨가제들의 작용 메커니즘이 어떻게 이루어지는지에 대해 연구해왔고 다루고 있다[15-22].

일반적으로 ZDDP와 같은 첨가제가 경계 또는 혼합 윤활에서 높은 부하 및 온도의 극단적인 조건 하에서 분해되면서, 분해생성물과 화학 반응 또는 흡착 프로세스에 의해 마찰이 발생하는 표면에서 경계면을 보호할 수 있는 마모억제 기능을 갖는 표면 막을 형성한다 [1,18,21-22]. 이러한 표면에 형성된 얇은 막인 tribofilm은 마모를 줄이기 위해 직접 금속이 접촉되는 표면에서 오일의 용착을 방지하는 기능을 한다[1].

엔진 배기가스 후처리 장치가 널리 사용됨에 따라 이러한 시스템의 장기적인 성능에 있어서 윤활유의 영향이 크다는 것에 대해 우려가 표명되고 있는 상황이다. 특히 엔진 오일의 첨가제에서 발생하는 금속에서 오는 재 등은 배기가스 후처리 장치에 사용되는 촉매의 효율성을 감소시키고, 필터를 막음으로써 연장된 엔진기관의 작동 시간 동안 배기가스 후처리 시스템이 질적으로 저하되는 결과를 초래한다.

그러나 분명한 것은 ZDDP가 마모억제, 산화방지, 극압제로써의 기능을 발휘하도록 하는 요소는 ZDDP를 구성하고 있는 4개의 S원자, 2개의 P원자, 1개의 Zn원자들이 기여를 한다는 사실이다[8].

따라서, 본 논문에서는 ZDDP를 부분적으로 대체하여 zinc와 같은 금속을 포함하지 않는 구조를 설계하였다. Zinc로부터 발생된 재들은 필터를 막아 결과적으로 성능 저하를 야기하기 때문이다. 이로써, 금속을 포함하지 않으므로 엔진기관의 배기가스 후처리 시스템이 작용함에 있어서 질적인 향상과 연장된 수명을 가질 것으로 예측할 수 있다.

또한, 본 논문에서 합성한 bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane 또한 ZDDP와 같이 4개의 S원자, 2개의 P원자를 포함하여 ZDDP와 동일하게 훌륭한 마모억제 기능을 갖는다는 것을 4-ball 시험을 통하여 확인하였다. 더 나아가, 시중에서 판매되는 ZDDP 완제품을 구입하여 bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane과 동일한 조건 하에서 최대 1 wt%부터 최저 0.2 wt%까지 비교하여 마모억제 첨가제로써의 성능을 평가하였다.

이외에도, 합성한 윤활유 첨가제가 점도지수와 유동점에 미치는 영

향이 있는지를 확인하였고, 극한의 온도까지 높여주었을 때의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA를 측정하였다. 마지막으로, 4-ball 시험을 실시한 후 얻은 ball에 생긴 마모 흔의 표면분석을 EDS로 실시하였고, 마모 흔의 퇴적물에 대한 표면 성분분석을 통해 마모 억제제의 작용을 하는 S원자와 P원자가 잔존하는지의 여부에 대해서 분석하였다.

## 2. 실험

본 실험에 사용된 1,4-부탄디올(1,4-butanediol, 99% purity), 메타크릴산(methacrylic acid, 99.5% purity), 하이드로퀴논(hydroquinone, 99% purity), 황산(sulfuric acid, 95% purity), 톨루엔(toluene, 99.5% purity), 부틸알코올(butyl alcohol, 99.5% purity), 옥틸 알코올(octyl alcohol, 99% purity), 2-에틸헥실 알코올(2-ethylhexyl alcohol, 99% purity), 도데실 알코올(dodecyl alcohol, 98% purity), 클로로포름(chloroform, 99.5% purity)은 삼전순약공업사에서, 1-테트라데실 알코올(1-tetradecyl alcohol, 98% purity), 트리에틸아민(triethylamine, 99% purity)은 Tokyo Chemical Industry사에서 구입하여 사용하였다. 또한, 오황화인(phosphorus pentasulfide, 99% purity)은 Sigma-Aldrich사에서, 데실 알코올(decyl alcohol, 99% purity)은 Acros organics사에서, 1-메틸노닐 알코올(1-methylnonyl alcohol, 98% purity)은 Hannong chemicals사에서 구입하여 사용하였다.

반응의 추적은 Agilent Technologies사의 6890 N 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)를 사용하였다. 컬럼은 J&W사의 DB-1HT (길이 : 30 m, 내경 : 0.32 mm, 필름: 0.01  $\mu$ L)을 사용하였고, 운반기체로 질소를 사용하였다. 또한 컬럼 압력은 55 kPa, 운반기체의 유량은 2.2 mL/min, split ratio는 20/1로 설정하였고, 오븐의 온도는 초기 60  $^{\circ}$ C에서 3 min간 대기 후, 분당 12  $^{\circ}$ C씩 360  $^{\circ}$ C까지 승온시켜 30 min간 대기하였다. 또한 생성물의 구조를 확인하기 위하여 Bruker사의 DPX 400 (400 MHz) 핵자기공명분광기(Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)를 사용하여 실온에서 측정하여  $\delta$  단위로 표시하였고, 푸리에 변환 적외선분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)는 Agilent Technologies사의 Cary 630 FT-IR Spectrometer를 사용하여 합성한 화합물의 특정 작용기의 잔존 여부를 확인하는데 사용하였다.

물성 측정 시에 점도 지수의 경우, HVM사의 472 Multirange 점도계(Viscometer)를 사용해 ASTM D2270-04 시험법에 기초하여 측정하였고, 또한 유동점은 HERZOQ사의 ASTM D950/D97에서 제시한 방법으로 만든 시험기인 ISL사의 MPP 5Gs를 사용하여 측정을 실시하였다. 4구 시험(4-ball test)는 영국 Stannhope-seta사의 4-ball 시험기를 사용하였고, ASTM D4172법으로 마모시험을 진행하였다. 시험 조건은 회전속도가  $1200 \pm 10$  rpm, 테스트 온도가  $75 \pm 1.7$   $^{\circ}$ C이며, 하중이 40 kg, 테스트 시간은  $60 \pm 1$  min으로 하였다. 4-ball 시험이 완료된 후에는, 아래쪽 3개의 ball의 마모 흔 직경을 측정하여 평균값으로 나타내었다. 열 중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA)는 Rigaku사의 Thermo plus EVO II TG8120 series 모델을 사용하여 측정하였다. 질소 가스를 사용하여 초기 온도 30  $^{\circ}$ C부터 분당 10  $^{\circ}$ C씩 승온시켜 최고 900  $^{\circ}$ C까지 온도를 올려준 후, 마지막 온도 900  $^{\circ}$ C에서 30 min간 온도를 유지시키며 열 중량 분석을 실시하였다. 에너지 분산형 X-선 분광분석기(Energy-dispersive X-rays spectroscopy, EDS)는 Bruker사의 Quantax 200 Energy Dispersive X-ray Spectrometer를 사용하였고, 검출기는 Si Drift Detector (SOD)를 사용하여 4-ball에 남아있는 마모 흔의 표면 성분 분석을 실시하였다.

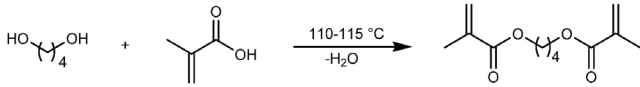


Figure 1. Synthesis of bis[methacryloyloxy] butane (BMOOB).

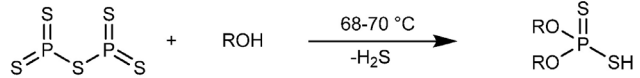


Figure 2. Synthesis of dialkyl dithiophosphoric acid (DDP) (R : butyl, octyl, ethylhexyl, decyl, isodecyl, dodecyl, tetradecyl).

2.1. Bis[methacryloyloxy] butane (BMOOB)의 합성(Figure 1)

1 L 3구 라운드 플라스크에 1,4-부탄디올 50 g (0.55 mol), 메타크릴산 124.14 g (1.44 mol), 아크릴레이트기에 의한 중합을 방지하기 위해 중합방지제로써 하이드로퀴논 1.22 g (0.011 mol)을 사용하였고, 촉매로써 황산 1.12 g (0.011 mol)을 사용하였다. 핫플레이트, 오일 베스, 온도계, 환류냉각기, 라운드 마그네틱 바, 유리마개를 설치하여 주었다. 내부온도를 110-115 °C로 유지하면서 dean-stark장치를 사용하여 에스테르화를 실시하였다.

반응의 추적은 30 min, 1, 3, 5, 6.5 h별로 샘플을 취한 다음 silylation으로 유도체화 하여 정성 및 정량 분석을 통하여 반응을 종결하였다. 반응 종료 후 남아 있는 메타크릴산을 제거하기 위하여 반응이 종료되어 얻어진 용액에 탄산나트륨을 과량으로 넣어 1 h 동안 교반시킨 후, 여과를 한 후 세척을 2-3회 실시하였다.

세척은 포화 염화나트륨 수용액을 사용하였고, pH 시험지로 pH를 측정하면서 탄산나트륨을 사용하였다. pH 시험지가 중성을 나타내었을 때, 세척을 종료하였고, 회전증발기를 사용하여 용매를 제거한 후, 최종 생성물을 수득하였다(yield : 92.8%, purity : 99.6%).

2.2. Dialkyl dithiophosphoric acid (DDP)의 합성(Figure 2)

• Dibutyl dithiophosphoric acid (D04DP)의 합성

500 mL 3구 라운드 플라스크에 오황화인 50 g (0.23 mol)을 넣고 핫플레이트, 오일 베스, 온도계, 환류 냉각기, 유리마개를 설치 해준다. 다음으로 비커에 부틸알코올 66.69 g (4 mol)을 준비한 후, 오황화인을 천천히 교반시키면서 준비해둔 부틸알코올을 서서히 첨가해준다. 반응기에 부틸알코올이 첨가되면서 황화수소 가스가 발생하니 안전에 유의하도록 한다. 부틸알코올의 첨가가 종료되었으면, 내부 온도가 68-70 °C가 되도록 외부온도를 설정하여 준다. 내부온도가 70 °C 부근에서 안정화된 상태에서 overnight시킨다. 처음에는 형광 빛을 띠는 노란색 투명 액체에 오황화인 고체입자가 떠다니는데, 반응이 진행될수록 반응물의 색상은 형광 빛을 잃고 옅은 풀색을 나타내며, 반응하지 않고 부유하던 오황화인 고체입자도 서서히 사라진다. 반응은 24 h이 된 후에 종료하였으며, 생성물은 별 다른 정제 없이 수득가능하다.

반응의 추적은 반응이 종료된 후에 NMR로 생성물의 정량 및 정성 분석을 실시하였고, 생성물의 수득률은 99.9%이다.

• Dioctyl dithiophosphoric acid (D08DP), di-2-ethylhexyl dithiophosphoric acid (Di8DP), didecyl dithiophosphoric acid (D10DP), dimethylnonyl dithiophosphoric acid (Di10DP), didodecyl dithiophosphoric acid (D12DP), ditetradecyl dithiophosphoric acid (D14DP)의 합성

각 DDP의 합성과정은 D04DP의 합성과정과 동일하며, 부틸알코올

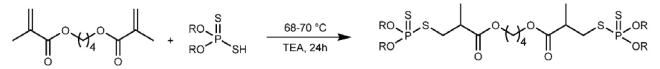


Figure 3. Synthesis of bis[3-(dialkylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (BAP4).

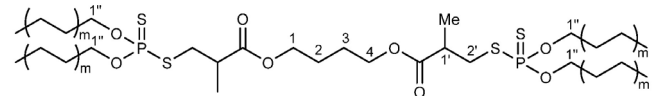


Figure 4. Mark the NMR assign as the number.

대신 옥틸 알코올, 2-에틸헥실 알코올, 데실 알코올, 1-메틸노닐 알코올, 도데실 알코올, 테트라데실 알코올을 사용하여 D08DP, Di8DP, D10DP, Di10DP, D12DP, D14DP를 얻었다(yield : 99.7-99.9%).

2.3. Bis[3-(dialkylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (BAP4)의 합성(Figures 3, 4)

• Bis[3-(dibutylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (B4P4)의 합성

50 mL 3구 라운드 플라스크에 합성한 BMOOB 5 g (0.022 mol), D04DP 13.39 g (0.055 mol)을 넣고 오일 베스, 핫플레이트, 온도계, 환류냉각기, 라운드 마그네틱 바, 유리마개를 설치해준다. 촉매로 트리ethyl아민 0.0045 g (0.00004 mol)을 넣어주고 원활히 교반을 시켜준다. 내부 온도가 68-70 °C가 되도록 외부온도를 설정해준다. 온도가 안정적이게 되었을 경우, overnight시켜준다.

반응이 종료된 후, 클로로포름 10 mL, 5% 염화나트륨 포화용액 5 mL, 과량으로 첨가된 D04DP를 제거하기 위해 탄산나트륨을 넣고 세척해준다. 세척을 2회 정도 실시한 후, 회전증발기를 사용하여 용매를 제거하고, 최종 생성물을 수득하였다(yield : 90.5%).

반응의 추적은 반응이 종료된 후에 NMR로 생성물의 정량 및 정성 분석을 실시하였고, 생성물의 수득률은 89.1%이다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m = 2) : 0.93-0.97 (12H, t, 4'), 1.24-1.35 (6H, d, Me), 1.36-1.48 (8H, m, 3'), 1.61-1.80 (12H, m, 2, 2'), 2.77-2.85 (4H, d, 2'), 2.88-2.98, 3.06-3.37 (2H, t, 1'), 4.01-4.26 (12H, t, 1, 1'), 4).

FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 2963, 2876 ν (C-H, CH<sub>3</sub> stretching), 1737 ν (C=O, stretching), 975 ν (P-OC, medium), 737 ν (P=S, medium), 664 ν (P-S, medium).

• Bis[3-(dioctylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (B8P4), bis[3-(diethylhexylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (Bi8P4), bis[3-(didecylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (B10P4), bis[3-(dimethylnonylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (Bi10P4), bis[3-(didodecylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (B12P4), bis[3-(ditetradecylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy] butane (B14P4)의 합성

각 BAP4화합물의 합성과정은 B4P4의 합성과정과 동일하며, D04DP 대신 D08DP, Di8DP, D10DP, Di10DP, D12DP, D14DP를 사용하여 B8P4, Bi8P4, B10P4, Bi10P4, B12P4, B14P4를 합성하였다(yield : 83.6-96.3%). 각 BAP4화합물의 NMR, FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다.

**Table 1. The Measured Value of Viscosity and Pour Point (1 wt% Additive)**

Name	VI	PP (°C)
150 N (base oil)	107	-20
B4P4	107	-20
B8P4	108	-20
Bi8P4	106	-20
B10P4	108	-20
Bi10P4	107	-20
B12P4	108	-20
B14P4	107	-20

B8P4 :  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m = 6) : 0.87-0.90 (12H, t, 8), 1.26-1.38 (46H, m, Me, 3'-4', 5-7), 1.63-1.79 (12H, m, 2, 3, 2''), 2.77-2.83 (4H, d, 2'), 2.89-2.98, 3.10-3.22 (2H, t, 1'), 3.99-4.29 (12H, 1, 4, 1'')

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2960, 2858  $\nu$  (C-H,  $\text{CH}_3$  stretching), 1737  $\nu$  (C=O, stretching), 983  $\nu$  (P-OC, medium), 723  $\nu$  (P=S, medium), 665  $\nu$  (P-S, medium).

Bi8P4:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m = 6; PO- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -에 ethyl) : 0.89-0.93 (24H, t, 6, 8), 1.26-1.43 (34H, m, Me, 2'', 3', 4', 5), 1.51-1.64 (8H, m, 7), 1.72-1.77 (4H, m, 2, 3), 2.77-2.83 (4H, d, 2'), 2.88-2.98, 3.10-3.38 (2H, t, 1'), 3.68-4.08 (8H, m, 1''), 4.10-4.34 (4H, t, 1, 4).

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2961, 2932, 2875  $\nu$  (C-H,  $\text{CH}_3$  stretching), 1737  $\nu$  (C=O, stretching), 995  $\nu$  (P-OC, medium), 730  $\nu$  (P=S, weak), 677  $\nu$  (P-S, medium).

B10P4 :  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m = 8) : 0.86-0.90 (12H, t, 10), 1.27-1.38 (54H, m, Me, 4', 5-9), 1.65-1.77 (20H, m, 2, 3, 2'', 3'), 2.77-2.83 (4H, d, 2'), 2.89-2.98, 3.10-3.19 (2H, m, 1'), 3.99-4.22 (12H, m, 1, 1'', 4).

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2927, 2856  $\nu$  (C-H,  $\text{CH}_3$  stretching), 1738  $\nu$  (C=O, stretching), 986  $\nu$  (P-OC, medium), 722  $\nu$  (P=S, medium), 665  $\nu$  (P-S, medium).

Bi10P4 :  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m = 8; R기 8번 C에 methyl) : 0.74-0.87 (24H, m, 9, 10), 1.08-1.42 (38H, m, Me, 4', 5-7), 1.51-1.79 (20H, m, 2, 3, 2'', 3'), 2.78-2.83 (4H, d, 2'), 2.90-2.99, 3.11-3.34 (2H, m, 1'), 3.8-4.29 (12H, m, 1, 4, 1'').

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2962, 2931, 2874  $\nu$  (C-H,  $\text{CH}_3$  stretching), 1738  $\nu$  (C=O, stretching), 990  $\nu$  (P-OC, medium), 725  $\nu$  (P=S, weak), 667  $\nu$  (P-S, medium).

B12P4 :  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m = 10) : 0.86-0.90 (12H, t, 12), 1.26-1.42 (70H, m, Me, 4', 5-11), 1.63-1.80 (20H, m, 2, 3, 2'', 3'), 2.77-2.83 (4H, d, 2'), 2.89-2.98, 3.10-3.34 (2H, m, 1'), 4.01-4.26 (12H, m, 1, 4, 1'').

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2927, 2856  $\nu$  (C-H,  $\text{CH}_3$  stretching), 1738  $\nu$  (C=O, stretching), 991  $\nu$  (P-OC, medium), 722  $\nu$  (P=S, medium),

666  $\nu$  (P-S, medium).

B14P4 :  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m = 12) : 0.86-0.90 (12H, t, 14), 1.26-1.42 (86H, m, Me, 4', 5-13), 1.61-1.80 (20H, m, 2, 3, 2'', 3'), 2.77-2.84 (4H, d, 2'), 2.89-2.98, 3.10-3.34 (2H, m, 1'), 3.99-4.25 (12H, m, 1, 4, 1'').

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2926, 2856  $\nu$  (C-H,  $\text{CH}_3$  stretching), 1739  $\nu$  (C=O, stretching), 986  $\nu$  (P-OC, medium), 722  $\nu$  (P=S, medium), 666  $\nu$  (P-S, medium).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 점도 지수 및 유동점(Viscosity Index and Pour Point)

Table 1의 윤활기유는 GS caltex사의 150N을 사용하고, 윤활기유를 기반으로 하여 합성한 첨가제를 1%의 농도로 혼합하여 사용하였을 경우, 점도 지수와 유동점에 어떠한 변화가 있는지를 확인하였다.

점도 지수는, 온도 변화에 따른 윤활유의 점성률(점도) 변화를 표시하는 지수로서, 변화가 작은 펜실베이니아계 오일의 점도지수를 100, 변화가 큰 걸프코스트계 오일의 점도 지수를 0으로 임의로 정하고, 100 °C에서의 점도가 시료와 동일한 표준 점도지수 오일에 대해 40 °C에서 측정된 점도의 차에서 일정한 계산식으로 구한다.

먼저, BMOOB에 DDP를 붙일 때, 알킬사슬에 따른 차이가 있는지 살펴보고자 하였다. 알킬사슬은 4, 8, i8, 10, i10, 12, 14로 합성을 하였고, 짧은 사슬인 4개짜리부터 긴 사슬인 14개짜리까지 변화를 주어 그에 따른 차이점이 발견되는지 관찰하였다. 알킬사슬이 18개짜리인 dioctadecyl dithiophosphoric acid를 합성하여 BMOOB에 합성시켜 보았으나, 핵산, 톨루엔, 클로로포름, DMSO, EA 등의 용매에 용해도 테스트를 해본 결과, 용매에 대한 용해도가 전반적으로 좋지 않았고, 상온에서 바로 응고되어 정제 시에 어려움이 있었다. 또한 윤활기유에 대한 용해도가 좋지 않아 가장 긴 사슬은 14개짜리로 정하여서 실험을 진행하였다.

BMOOB에 D04DP, D08DP, Di8DP, D10DP, D12DP, D14DP를 합성하여 점도지수를 측정된 결과 각각 107, 108, 106, 108, 107, 108, 107로 나왔고, 이는 윤활기유인 150 N의 점도지수인 107과 차이가 없는 값을 나타내었다. 이로써 DDP의 알킬사슬이 단쇄거나 장쇄의 경우에 따른 차이가 없다는 것을 확인하였다.

유동점은 일정한 속도로 시료를 냉각하면서 시료의 유동성이 관찰된 최저온도를 일컫는다. 시료를 규정한 속도로 냉각하여 2.5 °C 간격으로 유동성을 측정한다. 윤활기유만 유동점을 측정하였을 경우, 유동점은 -20 °C의 값으로 측정되었다. 이 값을 기준으로 하여 윤활기유에 합성한 첨가제를 1%의 농도로 첨가하여 유동점을 측정하였다. 먼저, BMOOB에 D04DP, D08DP, Di8DP, D10DP, D12DP, D14DP를 합성하여 유동점을 측정된 결과 모두 -20 °C로 측정되었고, 이는 윤활기유인 150 N의 유동점인 -20 °C과 차이가 없는 값을 나타내었다. 이로써 DDP의 알킬사슬에 따른 차이가 없다는 것을 확인하였다.

#### 3.2. 열 안정성(Thermal Stability)

합성한 첨가제의 열 안정성을 측정하기 위하여 TGA를 통하여 통제된 환경에서 극한의 온도 조건을 설정하여 온도의 함수로 시료의 중량 변화를 관찰하였다. 처음 시료의 mg 수를 제외하고 TGA를 실행함에 있어서 나머지 조건들은 모두 동일하게 진행되었다.

다음으로 BMOOB에 DDP를 합성하여 DDP의 알킬사슬에 따른

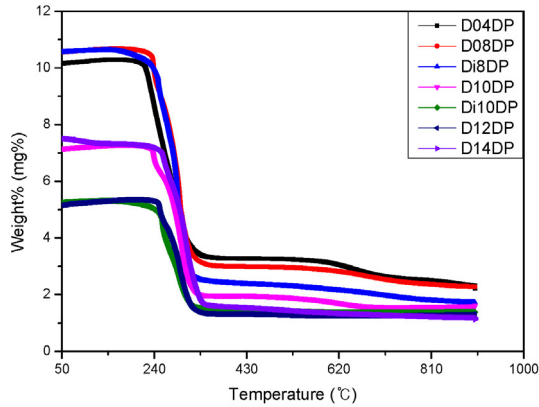


Figure 5. The TGA spectra of the bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl) thio-2-methylpropanoyloxy] butane (n = 4, 8, i8, 10, i10, 12, 14).

TGA 값의 변화가 있는지를 관찰하였다(Figure 5). B4P4, B8P4, Bi8P4, B10P4, Bi10P4, B12P4, B14P4의 열분해온도( $T_d$ )는 268, 275, 271, 270, 272, 277, 277 °C로 계산되었다. 이들 화합물들은 모두 열적으로 뛰어난 안정성을 가진다는 것을 확인하였다. 또한, DDP의 알킬 사슬에 따라서 열 안정성이나 열분해온도가 영향을 받지 않는다는 것을 확인하였다.

특히, TGA 결과값 모두에서 초기 시작된 시료의 중량 mg에 따라 적게는 1.30 mg에서 많게는 3.47 mg까지 잔여물이 남아있었는데, 이는 tribofilm으로 형상은 약하게 노란빛을 띄는 투명한 막처럼 알루미늄 나 팬에 남아있었고, TGA 측정 시 온도를 900 °C까지 승온시켜 30 min 동안이나 열을 가해주었는데도 얇은 막처럼 남아있는 것을 확인하였다. 이로써 열이 가해지면서 물질의 산화 또는 분해과정에서 tribofilm이 형성되는 것을 육안과 TGA 결과에서 타지 않고 남아있는 잔여물의 mg 값을 통해 알 수 있었다.

실제로 경계윤활 영역 하에서 합성한 첨가제 자체로는 윤활작용을 하지 못하고, 승온됨에 따라 분해되어 생성된 분해물이 윤활작용을 하는데 마찰과정에서 금속표면에서 bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl) thio-2-methylpropanoyloxy] butane가 분해되어 유기 황 화합물과 폴리인산 또는 티오 인산염 등으로 분해된 다음 금속 표면의 산화철에 의해 흡착되어 200-300 °C 정도에서 tribofilm을 형성한다. 이 형성된 tribofilm은 금속표면에서 윤활작용을 하며 오일 속에 녹아있는 유기 황 화합물이 산화철과 화학적으로 반응하여 황화철을 형성하고 이 형성된 황화철이 마찰표면에서 윤활작용을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 이들이 열적으로 굉장히 안정하며, 이 필름이 형성됨으로써 표면과 표면사이에 막처럼 생겨 직접적인 마찰을 줄여 결과적으로 마모를 방지하는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. 표면 분석(Surface Analysis)

4-ball을 진행한 후 얻어지는 데이터인 ball 3개 중 무작위로 하나를 취하여 마모의 표면 분석을 EDS를 통하여 실시하였고, ball의 표면에 남아있는 전체적인 tribofilm의 구성 성분을 알고자 하였다. 이러한 EDS 분석은 강철 표면에 있는 첨가제의 활성 구성요소의 전이 또는 흡착을 보여준다.

먼저, BMOOB에 DDP의 알킬사슬을 4, 8, i8, 10, i10, 12, 14로 변화를 주어 DDP의 알킬사슬 길이에 따른 마모 흔의 구성 요소 성분을 살펴보았다(Figure 6).

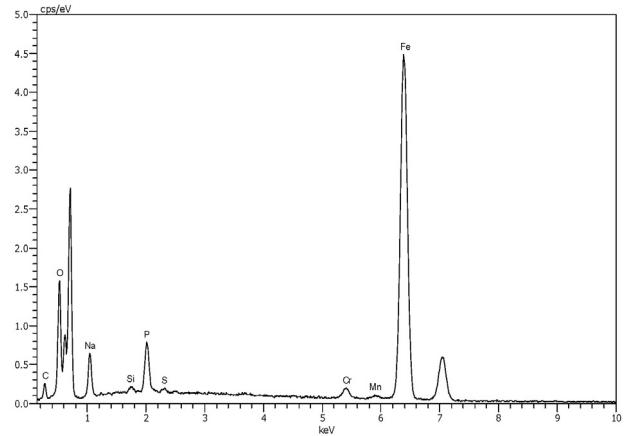


Figure 6. EDS spectra of tribofilms formed worn ball surfaces lubricated with base oil containing 1.0 wt% of B8P4.

모든 마모 흔에서 검출된 산소의 높은 구성비는 4-ball 시험을 실행하는 동안 강한 산화가 일어났다는 것으로 유추해볼 수 있다. 또한 매우 낮은 농도의 Si peak는 4-ball 시험시에 사용되는 강철 ball이 아주 적은 양의 Si를 포함하고 4-ball 시험을 실행하는 동안 생기는 마모 흔으로 전이되어 검출된 것이다. 이는 tribofilm이 부착되었다는 것으로 볼 수 있다. 특히 가장 알고자 했던 P와 S의 성분이 퇴적되어 검출된 것으로 보아 윤활피막이 제거되지 않고 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

마지막으로 윤활기유에 첨가된 B8P4의 농도에 변화를 주어 EDS 분석을 통해 마모 억제 성능을 갖는 tribofilm의 잔존 여부를 알 수 있는 P와 S의 성분이 검출되는지를 알아보았다.

모든 마모 흔에서 검출된 산소의 높은 농도 %는 4-ball 시험을 실행하는 동안 강한 산화가 발생했다는 증거이다. 매우 낮은 농도의 Si peak는 4-ball 시험 시에 사용되는 강철 볼이 아주 적은 양의 Si를 포함하고 있다는 사실을 알려주며, 이러한 약하게 검출된 Si peak는 tribofilm이 부착되었다는 것으로도 볼 수 있다. EDS로 알아낸 강철 볼에 새겨진 마모 흔의 구성 성분 중 가장 중요한 성분인 P와 S가 검출된 것으로 보아 tribofilm이 제거되지 않고 남아있다는 것을 알 수 있었다. 윤활기유에 0.2, 0.5, 1 wt%까지 첨가제를 첨가하여 EDS를 실시한 결과, 0.5 wt%로 첨가했을 때 가장 높은 농도 %의 P와 S가 검출되었으며, 이를 통해 tribofilm이 상대적으로 두껍게 생성되었다는 것을 확인하였다.

### 3.4. 내 마모 시험(Anti-wear test)

합성한 윤활유 첨가제로써 마모억제에 대한 물성 평가는 4-ball 시험을 통해 마모 시험을 실시하였다. 4-ball 시험은 윤활제의 경계 윤활 조건에서 1) 내하중성 또는 2) 내마모성을 알아보는 시험법으로 아래에 3개의 ball, 위에 1개의 ball을 테스트기에 설치한 후, ASTM D4172 방법으로 내 마모 시험을 진행하였다.

먼저 합성한 윤활유 첨가제들의 마모 억제 성능 비교 시험을 진행하였다. 그중 가장 성능이 좋다고 판단되는 물질을 하나 선정하여 완제품인 ZDDP와 같은 조건 하에서 윤활기유에 첨가하여 그에 따른 내 마모 성능을 비교하였다.

BMOOB에 D04DP, D08DP, Di8DP, D10DP, Di10DP, D12DP, D14DP를 합성하여 4-ball 시험을 진행하였다(Figure 7).

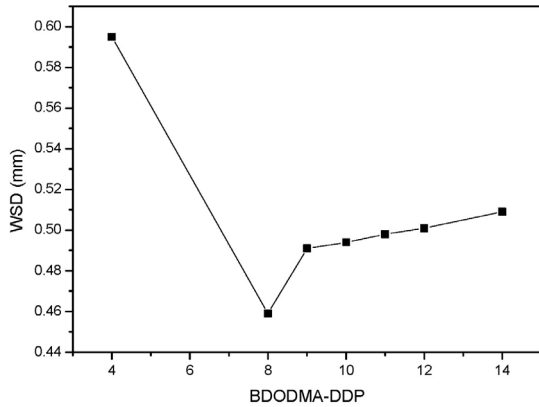


Figure 7. The WSD value of the bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl) thio-2-methylpropanoyloxy] butane (alkyl chain : 4, 8, i8 (mark 9), 10, i10 (mark 11), 12, 14).

B4P4는 0.595 mm, B8P4는 0.459 mm, Bi8P4는 0.491 mm, B10P4는 0.494 mm, Bi10P4는 0.498 mm, B12P4는 0.501 mm, B14P4는 0.509 mm의 WSD로 측정되었다. Figure 7을 보면 D04DP의 경우 WSD 값이 0.595 mm로 가장 큰 값을 가졌고, WSD 값의 수치가 D08DP에서 현저히 감소(0.459 mm)했다가 Di8DP부터 조금씩 증가(0.491 mm)하는 경향을 보였다. D04DP의 경우 DDP의 알킬사슬이 짧아 극성이며, 마모 억제 성능을 갖는 tribofilm의 두께가 얇게 형성되어 WSD가 큰 값으로 측정되었다. DDP가 옥틸기를 가지는 것이 가장 좋은 성능을 나타내었고 그것보다 알킬사슬의 길이가 더 길어질수록 비극성이 되지만 알킬사슬이 tribofilm이 두껍게 형성되는 것을 방해하여 WSD 값이 조금씩 증가하는 것을 알 수 있었다.

또한 알킬기가 normal형(octyl, decyl; 각각 가로축 8, 10)과 iso형(ethylhexyl, methylonyl; 각각 가로축 9, 11로 표기)의 경우, 구조 이성질체에 따른 내 마모 성능의 차이점이 존재하지 않는다는 것을 확인하였다.

이 중, 가장 작은 마모 흔 직경 크기로 측정된 B8P4를 사용하여 시중에서 판매되는 ZDDP와 농도별로 비교를 해보았다(Figure 8). 농도 %는 무게에 따른 것으로 적게는 0.2%부터 많게는 1%의 비율로 첨가하여 비교했다.

Figure 8에서 보이는 것과 같이 1%의 농도로 첨가되었을 경우에 각각의 WSD는 B8P4가 0.459 mm, ZDDP가 0.563 mm의 값을 나타내었다. 여기서 반으로 농도를 감소시켜 0.5%로 첨가되었을 경우에 B8P4는 0.45 mm, ZDDP는 0.597 mm의 값을 나타내었다. 여기서 반으로 농도를 더 감소시켜 0.2%로 첨가되었을 경우에 B8P4는 0.586 mm, ZDDP는 0.616 mm의 값으로 측정되었다. 이것으로 알 수 있는 사실은 ZDDP의 경우 첨가되는 농도 %가 감소할수록 마모 흔의 직경 크기가 증가한다는 것을 알 수 있었고, 실제로 윤활기유에 ZDDP를 0.5-3 wt%로 첨가하여 물성을 시험한 결과, WSD 값이 0.597에서 0.520 mm로 감소하는 경향을 보였다. 반면, 본 논문에서 합성한 B8P4의 경우, ZDDP와 비교하였을 때 저 농도의 첨가 시에도 전체적으로 더 뛰어난 마모 억제 성능을 가진다는 것을 알 수 있었고, 가장 적은 WSD 값으로 측정된 0.5%의 경우 뛰어난 마모 흔 직경 값으로 나타난다는 것을 확인하였다. 이로써, B8P4가 마모 억제 성능을 내기 위해 윤활기유에 첨가될 경우, 가장 적합한 농도 %는 0.5%인 것을 알 수 있었다.

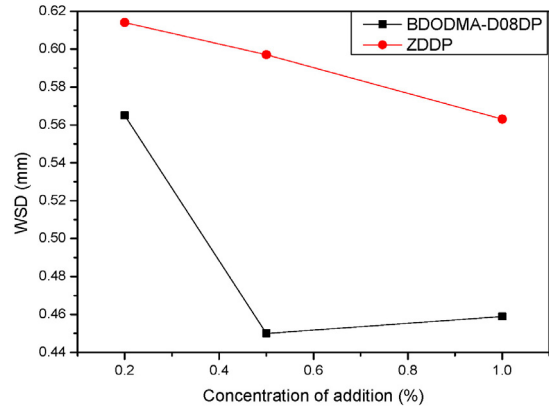


Figure 8. The WSD value of the B8P4 and ZDDP.

결론적으로, 본 논문에서 가장 중요하게 여겨지는 마모 억제 성능을 4-ball 시험을 통하여 진행하였다. 합성된 첨가제들은 비교적 경향성 있는 결과를 나타내었고, 여기서는 구조적 이성질체에 따른 결과 값의 차이가 나타나지 않았다. 다음으로 DDP에 변화를 주어 실험을 진행하였을 경우, D04DP의 경우 마모 흔의 크기가 크게 측정이 되었으나, D08DP에서 급격히 감소하였다가 알킬사슬의 길이가 길어질수록 완만하게 WSD 값이 증가하는 것을 알 수 있었다.

이 중, 가장 결과 값이 좋았던 B8P4를 사용하여 완제품인 ZDDP와 WSD 값을 비교한 결과, ZDDP보다 적은 농도에서 더 좋은 WSD 값을 가진다는 것을 확인하였다. 이로써, 처음 연구 목표로 설정하였던 저 농도의 첨가로도 ZDDP와 비슷한 우수한 마모 억제 성능을 내면서, zinc와 같은 금속을 함유하지 않는 윤활유 첨가제의 합성이 성공적으로 진행되었다는 것을 확인하였다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 ZDDP를 타깃으로 하여 zinc와 같은 금속을 포함하지 않음으로써 재를 발생시키지 않으며, ZDDP와 비슷한 마모억제 성능을 가지는 윤활유 첨가제를 합성하였다. BMOOB와 알킬사슬이 4, 8, i8, 10, i10, 12, 14를 갖는 DDP를 각각 합성한 후, BAP4를 합성하여 그 특성을 분석한 결과 아래와 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 윤활기유로 GS caltex사의 150N을 사용하여 합성한 7종의 첨가제를 1% 농도로 첨가시킨 후 물성 시험을 진행하였다. 각각의 마모 흔의 WSD는 0.595, 0.459, 0.491, 0.494, 0.498, 0.501, 0.509 mm의 값으로 측정되었다. 알킬사슬이 4개일 경우 마모 흔이 크게 나타났다가 8개에서 가장 적은 값으로 측정되었고, i8에서부터는 서서히 증가하는 경향성을 보였다.

2. 합성한 첨가제 중 가장 좋은 WSD 값을 나타낸 B8P4를 사용하여 ZDDP와 비교하였다. 윤활기유에 B8P4와 ZDDP를 0.2-1.0 wt%까지 변화시켜 관찰하였다. 윤활기유에 B8P4와 ZDDP를 각각 0.2, 0.5, 1.0 wt%의 농도로 첨가하였을 때, B8P4의 WSD는 0.565, 0.45 mm 및 0.459 mm로 측정되었고, ZDDP의 WSD는 0.614, 0.597 mm 및 0.563 mm로 측정되었다. 이로써 B8P4의 적합한 첨가 농도는 0.5 wt%이고, ZDDP와 비교하였을 때 더 우수한 마모 억제 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

3. TGA 분석을 실행한 결과, 합성한 첨가제들의 평균 열분해 온도가 268-302 °C로 높은 열분해 온도를 가진다. 또한, TGA 분석이 종료

된 후에도 알루미늄나 펜에 얇은 막이 형성되어 900 °C 의 온도에서도 타지 않고 남아있는 것을 확인하였다.

4. 4-ball을 진행한 후 얻은 3개의 ball 중 무작위로 하나를 선정하여 EDS를 실시하였다. 본 논문에서 합성한 첨가제들 모두에서 실질적으로 마모 억제 성능에 기여하는 P과 S이 표면 구성 성분 요소로 검출되어 윤활피막이 잔존해 있다는 것을 확인하였다.

5. 점도와 유동점 측정을 실시하여 윤활기유에 BAP4가 첨가되어도 모든 값이 윤활기유의 점도지수와 유동점 값과 차이가 없다는 것을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 산업핵심 기술개발사업의 일환으로 수행하였음[과제번호(10044645)].

## References

1. F. U. Shah, S. Glavatskih, E. Höglund, M. Lindberg, and O. N. Antzutkin, Interfacial antiwear and physicochemical properties of Alkylborate-dithiophosphates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 956-968 (2011).
2. P. A. Willermet, Some engine oil additives and their effects on antiwear film formation, *Tribol. Lett.*, **5**, 41-47 (1998).
3. M. A. Nicholls, T. Do, P. R. Norton, M. Kasrai, and G. M. Bancroft, Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates, *Tribol. Int.*, **38**, 15-39 (2005).
4. H. C. Freuler, Modified lubricating oil, *US Patent* 2,364,283 (1994).
5. H. C. Freuler, Modified lubricating oil, *US Patent* 2,364,284 (1944).
6. J. S. McQueen, H. Gao, E. D. Black, A. K. Gangopadhyay, and R. K. Jensen, Friction and wear of tribofilms formed by zinc dialkyl dithiophosphate antiwear additive in low viscosity engine oils, *Tribol. Int.*, **38**, 289-297 (2005).
7. H. Spikes, The history and mechanisms of ZDDP, *Tribol. Lett.*, **17**, 469-489 (2004).
8. H. Spikes, Low- and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils, *Lubrication Sci.*, **20**, 103-136 (2008).
9. A. M. Barnes, K. D. Bartle, and V. R. A. Thibon, A review of zinc dialkyl-dithiophosphates (ZDDPS) : Characterisation and role

- in the lubrication oil, *Tribol. Int.*, **34**, 389-395 (2001).
10. J. M. Martin, Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach, *Tribol. Lett.*, **6**, 1-8 (1999).
11. M. Fuller, Z. Yin, M. Kasrai, G. M. Bancroft, E. S. Yamaguchi, P. R. Ryason, P. A. Willermet, and K. H. Tan, Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray absorption spectroscopy, *Tribol. Int.*, **30**, 305-315 (1997).
12. Y. L. Wu and B. Dacre, Effects of lubricant-additives on the kinetics and mechanisms of ZDDP adsorption on steel surfaces, *Tribol. Int.*, **30**, 445-453 (1997).
13. I. Mahdi, R. Garg, and A. Srivastav, ZDDP- An inevitable lubricant additive for engine oils, *Int. J. Eng. Invent.*, **1**, 47-48 (2012).
14. P. A. Willermet, D. P. Dailey, R. O. Carter III, P. J. Schmitz, and W. Zhu, Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkyl-dithiophosphates, *Tribol. Int.*, **28**, 177-187 (1995).
15. M. N. Najman, M. Kasrai, G. M. Bancroft, and A. Miller, Study of the chemistry of films generated from phosphate ester additives on 52100 steel using X-ray absorption spectroscopy, *Tribol. Lett.*, **13**, 209-218 (2002).
16. Z. Yin, M. Kasrai, M. Fuller, G. M. Bancroft, K. Fyfe, and K. H. Tan, Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP. Part I : the effects of physical parameters, *Wear*, **202**, 172-191 (1997).
17. Z. Yin, M. Kasrai, M. Fuller, G. M. Bancroft, K. Fyfe, and K. H. Tan, Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP Part II : the effect of detergents and dispersants, *Wear*, **202**, 192-201 (1997).
18. S. M. Hsu and R. S. Gates, Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism, *Tribol. Int.*, **38**, 305-312 (2005).
19. M. L. S. Fuller, M. Kasrai, G. M. Bancroft, K. Fyfe, and K. H. Tan, Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy, *Tribol. Int.*, **31**, 627-644 (1998).
20. S. S. V. Ramakumar, A. M. Rao, and S. P. Srivastava, Studies on additive-additive interaction: formation of crankcase oil towards rationalization, *Wear*, **156**, 101-120 (1992).
21. K. Inoue and H. Watanabe, Interactions of engine oil additives, *ASLE Trans.*, **26**, 189-199 (1983).
22. Ph. Kapsa, J. M. Martin, C. Blanc, and J. M. Georges, Antiwear mechanism of ZDDP in the presence of calcium sulphonate detergent, *J. Lubrication Technol.*, **103**, 486-496 (1981).