

# Thiadiazole과 Dithiocarbamate 유도체의 내마모 특성

김성기 · 황국비엣 · 이주연 · 김영준<sup>†</sup> · 정근우\* · 김영운\*

충남대학교 자연과학대학 화학과, \*한국화학연구원 산업바이오화학연구센터  
(2016년 8월 1일 접수, 2016년 8월 12일 심사, 2016년 8월 12일 채택)

## Anti-wear Properties of Thiadiazole and Dithiocarbamate Derivatives

Sung-Ki Kim, Quoc-Viet Hoang, Ju-Yeon Lee, Yeong-Joon Kim<sup>†</sup>, Keun-Woo Chung\*, and Young-Wun Kim\*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

\*Green Chemistry Research Division, Surfactant & Lubricant Research Team, KRICT, Daejeon 34114, Korea  
(Received August 1, 2016; Revised August 12, 2016; Accepted August 12, 2016)

### 초 록

알킬그룹과 에스터, 싸이오에스터, 아마이드 등의 결합을 가지는 다양한 싸이아다디아졸과 다이싸이오카바메이트 유도체를 분자설계하고 합성하였다. 이들의 내마모제로써 사용 가능성 연구를 위하여 DB-51, 대두유, 100 N에 대한 용해도와 내마모 특성을 분자 구조 및 극성 비교에 따라 고찰하였다. 윤활기유에 대한 용해도는 다이싸이오카바메이트 유도체가 싸이아다디아졸 유도체 보다 좋았다. 싸이아다디아졸 유도체가 다이싸이오카바메이트 유도체 보다는 내마모 특성이 더 우수하였으며, 특히 알킬 그룹이 올레일 그룹일 때 가장 뛰어난 성능을 보여주었다.

### Abstract

Some thiadiazole and dithiocarbamate derivatives were designed and synthesized in order to study the potential use as anti-wear additives. Their anti-wear properties in three different base oils (DB-51, soybean, and 100 N) were evaluated using a four-ball wear tester (ASTM D4172). The solubilities of dithiocarbamate derivatives in the base oils were better than those of thiadiazole derivatives. The compounds containing oleoyl group rather than nonanoyl group gave good anti-wear properties. The solubilities and anti-wear properties were explained by the polarity of the compounds.

**Keywords:** lubricant additives, dithiocarbamate, 1,3,4-thiadiazole, anti-wear, solubility

## 1. 서 론

내마모제는 자동차, 기계, 금속가공 산업 등에 사용되는 오일이나 그리스 또는 연료유에 첨가되어 금속표면에서 윤활막을 형성함으로써 작동 중 금속 간의 직접적인 접촉을 막아주며 마모 및 마찰을 저감시켜 기계의 수명연장과 에너지 절약 등에 효과가 있는 기능성 화학물질이다[1].

과거에는 마찰저감소재 연구가 위의 기본적인 기능을 충족시키기 위한 것이었다면, 현재는 분자설계 기법을 활용하여 분자 내에 방청성, 극압성 등의 여러 기능을 부가하게 하는 새로운 형태의 화학물질 개발이 요구되고 있다. 앞으로는 각종 기계 부품의 성능이 고급화될 것이므로 마찰저감소재 역시 고급화가 필수적이며 또한, 환경에 미치는 영향이 중요하기 때문에 환경 친화형 소재를 사용한 다 기능성 마찰저감소재의 개발이 시급하다고 판단된다.

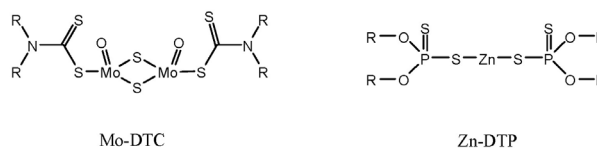


Figure 1. Chemical structures of Mo-DTC and Zn-DTP.

현재까지 가장 많이 사용되는 내마모제로는 Mo-DTC와 Zn-DTP가 있는데 (Figure 1), Mo-DTC는 자동차 엔진오일 등의 마찰완화제로 널리 사용되고 있는 첨가제로써 이들을 첨가하면 2-5%의 연료절약 효과가 있다는 보고가 있으나 몰리브덴과 같은 중금속 화합물을 포함하고 있으므로 친환경적이라고 할 수 없다. Zn-DTP는 인(P) 화합물을 포함하고 있어 자동차 배기가스 정화용 삼원촉매의 피독이 문제가 되고, 폐기물 발생 시에 인체 및 환경에 좋지 못한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 유럽을 중심으로 환경 친화형 생분해성 유체에 대한 정부 또는 민간차원에서의 요구가 거세어지면서 일부 제품은 이미 생분해도에 대한 인증을 필수적으로 요구하고 있다[2]. 그러므로 중금속을 포함하지 않고 피독 현상을 일으키지 않으면서 내마모 효과를 낼 수 있는 첨가제의 개발이 요구되고 있고 여러 연구자들에 의해 연구가 진행되고 있다[3-7].

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungnam National University,  
Department of Chemistry, Daejeon 34134, Korea  
Tel: +82-42-821-5476 e-mail: y2kim@cnu.ac.kr

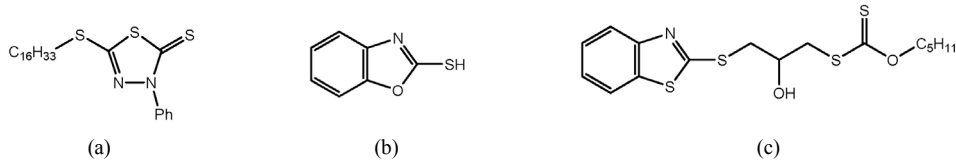


Figure 2. Examples anti-wear additives. (a) DHTT (5-cetyldithio-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione), (b) 2-mercaptobenzoxazole, and (c) S-[2-(2-hydroxygenacetyl)thiobenzothiazol-1-yl]pentanyl xanthate.

최근 연구를 보면 내마모 특성을 위한 첨가제로 싸이아다리아졸(thiadiazole), 벤조트리아졸(benzotriazole), 벤조싸이아졸(benzothiazole), 벤즈이미다졸(benzimidazole), 벤즈옥사졸(benzoxazole), 싸이아졸(thiazole), 트리아진(triazine) 유도체들과 같이 분자 내에 질소(N), 황(S) 원자를 함유한 이종고리(heterocyclic) 화합물과 다이싸이오카바메이트(dithiocarbamate) 유도체들이 많은 관심을 받고 있다[8-15]. 이에 대한 대표적인 예를 화학구조와 이름을 포함하여 Figure 2에 나타내었다. 이와 같은 화합물은 안정하며 금속을 포함하지 않으므로 연소 후 재가 발생하지 않고 우수한 극압, 표면보호(anti-wear) 그리고 내마모 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 부식방지제와 산화방지제와의 역할이 좋은 것으로 알려져 있다.

최근에 우리는 기존의 Zn-DTP와 Mo-DTC를 대체할 수 있는 친환경 첨가제로 덴드리머(dendrimer)에 연결된 싸이아다리아졸(thiadiazole)과 다이싸이오카바메이트(dithiocarbamate)에 대한 내마모 특성을 보고한 바 있다[16]. 본 논문에서는 싸이아다리아졸과 다이싸이오카바메이트에 여러 치환기를 바꾸면서 그들의 윤활기유(base oil)에 대한 용해도 변화와 내마모 특성에 대한 연구결과를 보여주고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 사용기기 및 시약

#### 2.1.1. 사용기기

본 실험에서 합성한 생성물의 구조 확인을 위해 사용된 기기는 다음과 같다. 핵자기 공명 스펙트럼은 JEOL JNM-AL400모델을 사용하였고, 화학적 이동은 tetramethyl silane (TMS)을 내부 표준물질로 하여 ppm ( $\delta$ ) 단위로 표시하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal 녹는점 측정기를 사용하였다. 마찰마모 특성은 영국 Cameron Plint사의 4-ball 마모시험기를 사용하여 ASTM D4172법을 기준으로 마찰마모시험을 시행하였다.

#### 2.1.2. 시약

Thiadiazole과 dithiocarbamate 유도체들을 합성하는데 사용한 시약은 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol(Aldrich), chloroacetone (Aldrich), oleoyl chloride (Aldrich), nonanoyl chloride (TCI), 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (TCI), 5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine (TCI), bismuthiol (TCI), 1-bromodecane (TCI), pyridine (Samchun), potassium carbonate (Samchun), sodium borohydride (Samchun), dibuthylamine (Kanto), Carbon disulfide (Junsei)를 정제없이 사용하였다.

### 2.2. 유도체의 합성

#### 2.2.1. 화합물 1과 2의 합성

Acetonitrile 25 mL와 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol 1 g을 넣고 10 min간 교반하였다. 이 용액에 pyridine을 넣고 30 min 더 교반하였다. 그 후 nonanoyl chloride를 넣어주고 3 h 상온에서 반응하였다.

Ethyl acetate : hexane = 1 : 1 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 노란색 오일 1.64 g (78%)의 1을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, J = 7.1, 3H), 1.3-1.4 (m, 10H), 1.75 (m, J = 7.6, 2H), 2.48 (s, 3H), 3.0 (t, J = 7.3, 2H).

같은 방법으로 nonanoyl chloride대신 oleoyl chloride을 사용하여 노란색 오일 2.59 g (85%)의 2를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, J = 7.2, 3H), 1.3 (broad, m, 22H), 1.74 (m, J = 7.1, 2H), 2.0 (m, 4H), 2.43 (s, 3H), 2.50 (t, J = 7.3, 2H), 5.38 (m, 2H).

#### 2.2.2. 화합물 3-6의 합성

DMF 25 mL와 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol 1 g을 넣고 10 min간 교반하였다. 이 용액에 pyridine을 넣고 30 min 더 교반하였다. 그 후 nonanoyl chloride를 넣어주고 3 h 상온에서 반응하였다. Ethyl acetate와 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. Ethyl acetate : hexane = 1 : 1 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 하얀색 고체 1.67 g (81%)의 3을 얻었다. 융점은 150-153  $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H) 1.28 (m, 10H), 1.75 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 11.5 (s, 1H), 13.5 (s, 1H).

같은 방법으로 nonanoyl chloride대신 oleoyl chloride을 사용하여 하얀색 고체 2.42 g (78%)의 4를 얻었다. 융점은 80-85  $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H) 1.28 (m, 20H), 1.75 (m, 2H), 2.0 (m, 4H), 2.50 (t, 2H), 5.38 (m, 2H), 11.5 (s, 1H), 13.5 (s, 1H).

3의 합성과 같은 방법으로 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol 1 g 대신 5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine 0.5 g을 사용하여 하얀색 고체 0.92 g (82%)의 5를 얻었다. 융점은 168-172  $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H), 1.3 (m, 10H), 1.78 (m, 2H), 2.70 (s, 3H), 2.73 (t, 2H) 13.5 (s, 1H).

5의 합성과 같은 방법으로 nonanoyl chloride대신 oleoyl chloride을 사용하여 하얀색 고체 1.31 g (76%)의 6을 얻었다. 융점은 130-135  $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H) 1.28 (m, 20H), 1.75 (m, 2H), 2.0 (m, 4H), 2.70 (d, 3H), 2.75 (t, 2H), 5.38 (m, 2H), 13.5 (s, 1H).

#### 2.2.3. 화합물 7과 8의 합성

DMF 25 mL와 bismuthiol 1.5 g을 넣고 10 min간 교반하였다. 이 용액에 pyridine을 넣고 30 min 더 교반하였다. 그 후 nonanoyl chloride를 넣어주고 50  $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 h 반응하였다. Ethyl acetate와 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. Ethyl acetate : hexane = 1 : 1 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 노란색 오일 2.28 g (78%)의 7을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H) 1.28 (m, 10H), 1.8 (m, 2H), 2.8 (t, 2H), 12.0 (s, 1H).

같은 방법으로 nonanoyl chloride대신 oleoyl chloride을 사용하여 노

란색 오일 3.42 g (82%)의 **8**을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H), 1.28 (m, 20H), 1.75 (m, 2H), 2.0 (m, 4H), 2.7 (t, 2H), 5.30 (m, 2H), 11.5 (s, 1H).

#### 2.2.4. 화합물 9의 합성

DMF 25 mL와 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol 1 g을 넣고 10 min 간 교반하였다. 이 용액에 pyridine을 넣고 30 min 더 교반하였다. 그 후 1-bromodecane 0.92 g을 넣고 50 °C에서 6 h 환류(reflux)하였다. Ethyl acetate와 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. Ethyl acetate : hexane = 1 : 4 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 투명한 오일 1.78 g (87%)의 **9**를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H), 1.23 (m, 12H), 1.41 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.78 (s, 3H), 3.3 (t, 2H).

#### 2.2.5. 화합물 10의 합성

DMF 25 mL와 bismuthiol 1 g을 넣고 10 min간 교반하였다. 이 용액에 pyridine을 넣고 30 min 더 교반하였다. 그 후 1-bromodecane 0.81 g을 넣고 50 °C에서 6 h 환류(reflux)하였다. Ethyl acetate와 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. Ethyl acetate : hexane = 1 : 4 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 노란색 고체 1.62 g (84%)의 **10**을 얻었다. 융점은 72-78 °C이었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.90 (t, 3H), 1.23 (m, 12H), 1.41 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 3.3 (t, 2H), 11.3 (s, 1H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  14.09, 22.65, 28.58, 28.94, 28.97, 29.25, 29.39, 29.46, 31.84, 33.68, 159.99, 188.83.

#### 2.2.6. 화합물 11의 합성

THF 50 mL에 2-hydroxypropyl dibutylcarbomodithioate 1.65 g을 넣어주고 pyridine 1.26 g을 넣어주었다. 0 °C에서 이 용액에 nonanoyl chloride 1.65 g을 THF 20 mL에 녹인 용액을 30 min 동안 천천히 적가하였다. 그 후 상온에서 8 h 동안 반응하였다. 1M 탄산수소나트륨 100 mL를 넣어주고 30 min간 더 교반하였다. Diethyl ether와 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. Ethyl acetate : hexane = 1 : 9 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 노란색 오일 2.47 g (78%)의 **11**을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.88 (t, 3H), 0.95 (m, 6H); 1.27-1.40 (broad, m, 17H), 1.60-1.71 (m, 6H); 2.28 (t, 2H), 3.44 (q, 1H), 3.64-3.74 (m, 3H), 3.94 (t, 2H), 5.15 (m, 1H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  13.67, 13.78, 14.04, 19.57, 20.05, 22.58, 24.95, 28.29, 29.06, 29.08, 29.18, 29.29, 31.75, 34.52, 42.26, 52.39, 55.31, 69.34, 172.99, 195.01.

#### 2.2.7. 화합물 12의 합성

THF 50 mL에 2-hydroxypropyl dibutylcarbomodithioate 2.05 g을 넣어주고 pyridine 1.26 g을 넣어주었다. 0 °C에서 이 용액에 oleoyl chloride 3.01 g을 THF 20 mL에 녹인 용액을 30 min 동안 천천히 적가하였다. 그 후 상온에서 8 h 동안 반응시켰다. 1M 탄산수소나트륨 100 mL를 넣어주고 30 min간 더 교반하였다. Diethyl ether와 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. Ethyl acetate : hexane = 1 : 9 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 노란색 오일 3.28 g (79%)의 **12**를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.88 (t, 3H), 0.95 (m, 6H), 1.27-1.38 (broad, m, 27H), 1.60-1.71 (m, 6H), 2.00 (m, 4H), 2.28 (t, 2H), 3.44

(q, 1H), 3.64-3.74 (m, 3H), 3.94 (t, 2H), 5.15 (m, 1H), 5.34 (m, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  13.69, 13.81, 14.09, 19.59, 20.07, 22.65, 24.97, 27.13, 27.18, 28.30, 29.07, 29.09, 29.15, 29.28, 29.48, 29.67, 29.72, 31.86, 34.53, 42.27, 52.42, 55.33, 69.38, 129.68, 129.94, 172.98, 195.02.

#### 2.2.8. 화합물 13과 14의 합성

THF 50 mL에 2-hydroxypropane-1,3-diyl bis(dibutylcarbomodithioate) 3.23 g을 넣어주고 pyridine 1.58 g을 넣어주었다. 0 °C에서 이 용액에 nonanoyl chloride 1.33 g을 THF 20 mL에 녹인 용액을 30 min 동안 천천히 적가하였다. 그 후 상온에서 24 h 동안 반응시켰다. 1M 탄산수소나트륨 100 mL를 넣어주고 30 min간 더 교반하였다. Diethyl ether와 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. Ethyl acetate : hexane = 1 : 10 전개액을 사용하여 칼럼크로마토그래피 방법으로 정제한 후 노란색 오일 2.64 g (87%)의 **13**을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.88 (t, 3H), 0.95 (m, 12H), 1.27-1.40 (broad, m, 18H), 1.60-1.73 (m, 10H), 2.28 (t, 2H), 3.57-3.68 (m, 6H), 3.87-3.95 (m, 6H), 5.37 (m, 1H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  13.67, 13.78, 14.04, 20.06, 22.60, 24.92, 28.29, 29.10, 29.12, 29.22, 29.37, 31.79, 34.38, 40.13, 52.48, 55.37, 70.60, 172.60, 194.65.

같은 방법으로 nonanoyl chloride 대신 oleoyl chloride 2.48 g을 사용하여 노란색 오일 3.23 g (88%)의 **14**를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.88 (t, 3H), 0.96 (m, 12H), 1.27-1.39 (broad, m, 28H), 1.60-1.73 (m, 10H), 2.02 (m, 4H), 2.29 (t, 2H), 3.57-3.68 (m, 6H), 3.87-3.95 (m, 6H), 5.35 (m, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  13.72, 13.81, 14.09, 20.08, 22.66, 24.93, 27.15, 27.19, 28.31, 29.12, 29.20, 29.29, 29.38, 29.49, 29.72, 29.74, 31.86, 34.39, 40.14, 52.49, 55.40, 70.64, 129.68, 129.96, 172.59, 194.66.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 첨가제의 구조와 기본오일에 대한 용해도 상관관계

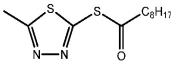
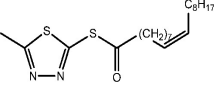
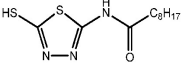
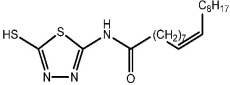
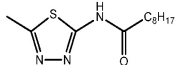
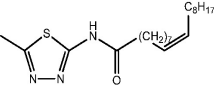
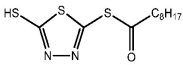
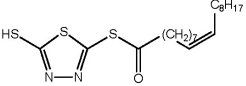
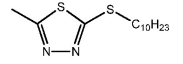
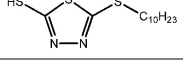
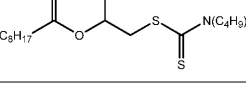
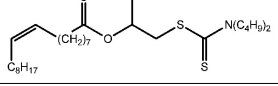
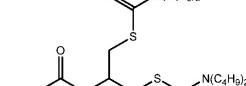
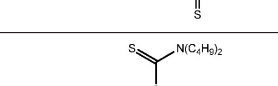
Table 1은 본 논문에서 내마모제로 연구한 싸이아다리아졸, 다이싸이오카바메이트 유도체의 구조와 세 종류의 윤활기유 DB-51, 대두유(soybean)와 100 N에 대한 용해도 등에 대한 자료이다. 1 wt%의 내마모제를 윤활기유에 넣어주었을 때 고체가 남아 있거나, 뿌옇게 흐려지거나, 층 분리가 생기면 녹지 않음(Insoluble)으로 표시하였다.

액체인 화합물들의 용해도는 세 종류 윤활기유에 대해 모두 좋았으나 고체 화합물들의 용해도는 그리 좋지 않았다. 고체 화합물 중에서는 가장 낮은 녹는점(m.p.)을 가지는 **10번** 화합물이 DB-51과 대두유에 녹았으며 100 N에는 녹지 않았다. 에스터류 윤활기유가 광유계 윤활기유보다 좀 더 첨가제를 잘 녹이는 경향이 있음을 보여주고 있으며, 이는 광유계인 100 N이 세 윤활기유 중 가장 극성이 없기 때문이다.

내마모제의 구조와 용해도의 상관관계를 살펴보면 에스터/싸이오에스터 그룹의 중요성이 나타난다. 화합물 **1, 2, 7, 8**과 같이 내마모제에 싸이오에스터 그룹이 있는 경우가 그렇지 않은 **9, 10**에 비해 용해도가 좋았다. 아마이드 결합을 가지는 화합물 **3-6**의 경우는 분자 간 수소결합이 가능하므로 고체화되기 쉽고 윤활기유에 녹지 않는 것으로 판단된다.

다이싸이오카바메이트 유도체에는 이미 S-C=S 단위체가 있고 알킬 그룹으로 둘러싸여 있으므로 싸이아다리아졸 유도체보다 윤활기유에 대한 용해도가 더 좋을 것으로 기대하였다. 내마모 특성이 기대되는

Table 1. Chemical Structures of Thiadiazole and Dithiocarbamate Derivatives and Solubilities in Base Oils

	Chemical structure	Oil/solid	Solubility		
			DB51	Soybean	100 N
1		Yellow oil			
2		Yellow oil		soluble	
3		White powder mp : 150-153 °C			
4		White powder mp : 80-85 °C			
5		White powder mp : 168-172 °C			
6		White powder mp : 130-135 °C			
7		Yellow oil			
8		Yellow oil		soluble	
9		Colorless oil			
10		Yellow powder mp : 72-78 °C	soluble	soluble	insoluble
11		Yellow oil			
12		Yellow oil			
13		Yellow oil		soluble	
14		Yellow oil			

다이뷰틸다이사이오카바메이트 그룹을 기본 구조로 하여 에스터 그룹에 붙인 화합물 11~14는 예상대로 모든 윤활기유에 모두 잘 녹았다.

### 3.2. 내마모제 특성 비교

내마모제를 윤활기유(DB51, Soybean, 100 N)에 1 wt% 첨가한 후, 4-ball 내마모 시험기를 이용하여 ASTM D4172법으로 마찰마모시험을 평가하였다. 이때, 회전속도는  $1200 \pm 10$  rpm이고 테스트 시간은

Table 2. WSD (Wear Scar Diameter) with Anti-wear Additives (1 wt%)

Additives	4-ball WSD 20 kgf, RT (unit; mm)			4-ball WSD 40 kgf, 75 °C (unit; mm)		
	DB-51	Soybean	100 N	DB-51	Soybean	100 N
Blank	0.7649	0.6231	0.5954	0.9346	0.9060	0.7568
1	0.4201	0.3835	0.4572		n.m.	
2	0.4069	0.4268	0.3664			0.6042
7	0.4956	0.4436	0.3780	0.7733	0.8419	0.7865
8	0.3761	0.4688	0.4996	0.6491	0.6362	0.7413
9	0.4723	0.6033	0.5329		n.m.	
10	0.6049	0.3661	i	0.8115	0.6679	i
11	0.4676	0.7900	0.3848	0.9777	0.8873	0.9636
12	0.6563	0.7765	0.6214	0.9565	n.m.	0.7173
13	0.6649	0.8577	0.4546	0.8699	0.9620	0.7835
14	0.4615	0.8471	0.4003	0.8795	0.8795	0.6168

n.m. : not-measured, i : insoluble.

60 ± 1 min으로 하였다. 마모량을 테스트가 완료된 후의 3개의 볼 흔적 마모직경(wear scar diameter)의 평균값으로 표시하여 내마모제 특성을 비교하였으며, 이를 Table 2에 정리하였다. 20 kg 하중에서 상온의 마모직경을 보면 Table 2에 제시된 모든 내마모제는 첨가하지 않았을 때(blank)보다 마모직경이 작아졌으므로 내마모 효과가 있는 것으로 판단된다. DB-51에서는 8번 화합물이 내마모제로서는 우수한 성능을 보여 주었으며 100 N에서는 2번 화합물이 가장 우수하였다. 2번과 8번 화합물은 모두 올레일 그룹을 가지고 있으며 이는 탄소수가 적은 노나노일 그룹에 비해 윤활기유에 대한 상호작용이 더 크기 때문이라고 해석할 수 있다. 1, 2와 7, 8 화합물을 비교해 보면, 금속과 상호 작용을 할 수 있는 싸이아다디아졸 그룹 말단에 싸이올 그룹(-SH)이 있을 때가 메틸 그룹(-CH<sub>3</sub>)이 있을 때보다 DB-51에서 더 좋은 특성을 보여 주었다. 이는 DB-51이 세 윤활기유 중 극성이 가장 크기 때문이다. 반면에, 극성이 상대적으로 작은 광유계 윤활기유인 100 N에서는 이미 싸이아다디아졸 그룹이 강한 극성을 나타내므로 말단이 SH인지 CH<sub>3</sub>인지가 중요하지 않았다.

다이싸이오카바메이트 그룹을 가지는 내마모제(11~14)는 대체적으로 싸이아다디아졸 그룹을 가지는 내마모제에 비해 마모직경이 큰 값을 나타내었다. 이는 금속과 상호작용을 할 수 있는 다이싸이오카바메이트 그룹이 알킬 그룹들에 의해 둘러싸여 있으므로 금속과의 상호작용이 크지 않음으로써 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 역시 앞에서 발견한 바와 같이 100 N에서는 다이싸이오카바메이트 그룹과 금속의 상호작용이 상대적으로 DB-51보다는 커지므로 11번과 14번 화합물은 싸이아다디아졸 내마모제에 버금가는 특성을 보여 주었다.

대두유에서 싸이아다디아졸계 내마모제 특성은 DB-51과 100 N에서의 중간 정도로 나타났다. 이는 대두유의 극성이 셋 중에 중간인 것 때문으로 해석할 수 있다. 한 가지 특징적인 것은 1번과 10번에서는 상당히 우수한 성능을 보이는데, 이 두 화합물에는 공통적으로 극성의 말단기와 짧은 알킬 그룹을 가지고 있다. 다이싸이오카바메이트계 내마모제는 대두유에서는 전혀 마모특성이 나오지 않았다.

20 kg 하중, 상온에서 내마모 특성이 우수한 조합을 중심으로 40 kg 하중, 75 °C에서 마모직경을 측정하였다. 기존의 Zn-DTP (100 N, 0.436 mm)를 능가하는 내마모제를 찾을 수는 없었지만 올레일 그룹을 가지고 있는 내마모제가 노나노일 그룹을 가진 것보다 모든 윤활

기유에 대하여 더 좋은 특성을 보이는 것을 관측하였다.

## 4. 결 론

다양한 싸이아다디아졸과 다이싸이오카바메이트 유도체를 합성하고 그들의 내마모 특성을 고찰하였다. 세 윤활기유 DB-51, 대두유, 100 N에 대한 용해도는 아미드 결합을 가진 화합물을 제외한 에스터, 싸이오에스터, 알킬 결합 화합물들은 우수하였다. 내마모 특성은 분자 내 극성 말단기와 비극성 알킬 그룹 간의 조합이 크게 영향을 미쳤는데 윤활기유의 극성에 따라 다르게 작용하였다. 싸이아다디아졸 유도체가 다이싸이오카바메이트 유도체 보다는 내마모 특성이 더 우수하였으며, 올레일 그룹을 가지고 있는 내마모제가 노나노일 그룹을 가진 것보다 일반적으로 더 내마모 특성이 좋았다.

## 감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었으며, 또한 산업부 청정기반 글로벌전문기술개발사업 “속신산계 정밀화학 중간체 제조 및 응용기술개발(10033530)”의 연구비 지원에도 감사드립니다.

## References

1. J. Graham, H. Spikes, and S. Korcek, The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkylthiocarbamate Additives, *Tribol. Trans.*, **44**, 626-636 (2001).
2. J. J. Dickert and C. N. Rowe, The thermal decomposition of metal O,O-dialkyl phosphorodithioates, *J. Org. Chem.*, **32**(3), 647-653 (1967).
3. D. H. Hwang, Y. W. Kim, K. W. Chung, and T. K. Yang, Synthesis of Oleic Acid Esters containing Thiocarbamate Group as Anti-wear Additives, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(1), 51-58 (2008).
4. K. Komvopoulos, S. A. Pernama, E. S. Yamaguchi, and P. R. Ryason, Friction Reduction and Antiwear Capacity of Engine Oil Blends Containing Zinc Dialkyl Dithiophosphate and Molybdenum-Complex Additives, *Tribol. Trans.*, **49**, 151-165 (2006).

5. J. Q. Hua, X. Y. Wei, G. L. Daic, Y. W. Feia, F. Xiea, and Z. M. Zong, Tribological behaviors and mechanism of sulfur- and phosphorus-free organic molybdate ester with zinc dialkylthiophosphate, *Tribol. Int.*, **41**, 549-555 (2008).
6. M. Tohyama, T. Ohmori, A. Murase, and M. Masuko, Friction reducing effect of multiply adsorptive organic polymer. *Tribol. Int.*, **42**, 926-933 (2009).
7. W. Hua, L. Jing, Y. Hongling, Z. Xiangqiong, L. Lingbo, and R. Tianhui, The tribological behavior of diester-containing polysulfides as additives in mineral oil, *Tribol. Int.*, **40**, 1246-1252 (2007).
8. Z. Xiangqiong, S. Heyanga, R. Wenqia, H. Zhongyi, and R. Tianhui, Tribological study of trioctylthiotriazine derivative as lubricating oil additive, *Wear*, **258**, 800-805 (2005).
9. Y. Gao, Z. Zhang, and Q. Xue, Study on 1,3,4-thiadiazole derivatives as novel multifunctional oil additives, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1867-1874 (1999).
10. F. Zhu, W. Fan, A. Wang, and Y. Zhu, Tribological study of novel S-N style 1,3,4-thiadiazole-2-thione derivatives in rapeseed oil, *Wear*, **266**, 233-238 (2009).
11. Y. Wan, Q. Pu, Q. Xue, and Z. Su, Antiwear and extreme pressure characteristics of 2-mercaptobenzothiazole derivative as the potential lubricating oil additives, *Wear*, **192**, 74-77 (1996).
12. Y. Wan, W. Yao, X. Ye, L. Cao, G. Shen, and Q. Yue, Tribological performance and action mechanism of certain S,N heterocyclic compounds as potential lubricating oil additives, *Wear*, **210**, 83-87 (1997).
13. J. Zhang, W. Liu, and Q. Xue, The effect of molecular structure of heterocyclic compounds containing N, O and S on their tribological performance, *Wear*, **231**(1), 65-70 (1999).
14. W. Huang, J. Dong, F. Li, and B. Chen, The performance and antiwear mechanism of (2-sulfuronebenzothiazole)-3-methyl esters as additives in synthetic lubricant, *Tribol. Int.*, **33**, 553-557 (2000).
15. J. Zhang, W. Liu, Q. Xue, and T. Ren, A study of N and S heterocyclic compound as a potential lubricating oil additive, *Wear*, **224**, 160-164 (1999).
16. Y. J. Kim, Q. V. Hoang, S. K. Kim, C. Y. Cho, J. Kim, K. W. Chung, and Y. W. Kim, Synthesis of Poly (glycerol-succinic acid)-dithiocarbamate and Poly (glycerol-succinic acid)-1, 3, 4-thiadiazole Dendrimers and Their Use as Anti-Wear Oil Additives, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**(7), 2044-2050 (2013).