

Dithiophosphate Group을 함유한 디올유도체의 합성 및 내마모성-말단 알킬기 및 몸체 알킬기의 탄소사슬에 따른 영향

고경민^{*,**} · 한혜림^{*,**} · 김영운^{*,***} · 강호철^{*,***,†} · 정노희^{**,†}

*한국화학연구원 환경자원연구센터, **충북대학교 공업화학과, ***과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정 (2018년 2월 22일 접수, 2018년 4월 9일 심사, 2018년 4월 12일 채택)

Synthese and Anti-wear Properties of Diol Derivatives Containing Dithiophosphate Group-effect on Main Alkyl Chain and Side Alkyl Chain

Kyung-Min Ko^{*,**}, Hye-Rim Han^{*,**}, Young-Wun Kim^{*,***}, Ho-Cheol Kang^{*,***,†}, and Noh-Hee Jeong^{**,†}

*Environment & Sustainable Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Gajeongro 141, Daejeon, 34114, Korea

**Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chundaero 1, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

***Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science & Technology, Gajeongro 141, Daejeon 34114, Korea
(Received February 22, 2018; Revised April 9, 2018; Accepted April 12, 2018)

초 록

알칸디올로부터 유래된 주사슬의 탄소수가 6, 9, 11인 bis[3-(dialkylthio)phosphorothionyl]thio-2-methylpropanoate(BAPA)를 합성하였으며, 이를 zinc dialkyl dithiophosphates (ZDDP)와 비교하여 마모억제성을 살펴보았다. 탄소 주사슬의 길이에 따른 BAPA의 내마모성능을 확인하기 위하여 4-ball 시험을 하였다. 기유무게의 1% 농도로 첨가제를 넣고 WSD (wear scar diameter)를 측정하였고, 각 0.472, 0.459, 0.480 mm로 나타났다. 또한 BAPA 화합물 중 bis[methacryloyloxy]nonane (BMOO9)의 결사슬인 dialkyl dithiophosphoric acid (DDP)의 탄소수를 4, 8, 12로 변화시켜 합성하여, 4-ball 시험을 하였다. 그 결과로 WSD의 값은 각각 0.537, 0.459, 0.531 mm로 측정되었다. 결사슬이 짧으면 필름이 얇게 형성되고, 길면 필름형성을 방해하여 탄소수가 8개일 때의 값이 제일 좋게 나타났다. ZDDP의 경우 동일한 조건에서 WSD의 값이 0.563 mm로 측정되었고, 합성한 BAPA의 화합물이 마모억제용 첨가제로 더 우수한 성능을 갖는다는 것을 확인하였다.

Abstract

Three types of bis[3-(dialkylthio)phosphorothionyl] thio-2-methylpropanoate (BAPA) derived from alkane diol were synthesized. The principal chain of each BAPA had a different carbon number, i.e., 6, 9, and 11. The three types of synthesized BAPA were compared to zinc dialkyl dithiophosphates (ZDDPs) in terms of abrasion resistance. A four-ball test was conducted to evaluate the anti-abrasion performance of the synthesized BAPA according to the length of the principal carbon chain. Each product was added to an additive at a concentration of 1% of the base oil weight, and the wear scar diameter (WSD) was measured as 0.472, 0.459, and 0.480 mm, respectively. Among the BAPA compounds, dialkyl dithiophosphoric acid (DDP), which is the side chain of bis[methacryloyloxy] nonane (BMOO9), was synthesized by varying the carbon number, i.e., 4, 8, and 12, and subsequently the 4-ball test was carried out. The WSD was determined as 0.537, 0.459, and 0.531 mm, respectively. As a result, it was found that when a side chain is short, a thin film is formed. In contrast, a long side chain hindered the formation of a film, and hence the best result was achieved when the carbon number was 8. As for the ZDDPs, the WSD was determined to be 0.563 mm, when measured under the same conditions. The measurements confirm that the synthesized BAPA compounds are superior to the ZDDPs as abrasion resistance additives.

Keywords: Bis[3-(dialkylthio)phosphorothionyl]thio-2-methylpropanoate, anti-wear properties, lubricant additives, tribofilm, side chain, main chain, wear scar diameter

1. 서 론

윤활유첨가제는 산화로부터 윤활기유를 보호하고 마찰과 마모를 감소시킴으로써 엔진의 효율성을 향상시키는 목적으로 사용된다[1-2]. 특히 엔진 등의 마찰과 마모 때문에 승용차연료의 1/3이 손실된다[3]. 이 외에도 소포제, 점도지수 향상제, 유동점 강하제, 세정제, 분산제 등 다양한 용도로 사용되는 윤활유첨가제가 있다[4-5].

† Corresponding Author: H.-C. Kang, Environment & Sustainable Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Gajeongro 141, Daejeon, 34114, Korea / N.-H. Jeong, Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chundaero 1, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
Tel: +82-42-860-7624, +82-43-261-2440
e-mail: hckang@kriect.re.kr, nhjeong@cbnu.ac.kr

인과 황을 사용하는 내마모제 중 가장 잘 알려지고 사용되어온 첨가제로는 zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP), molybdenum dithiophosphate (MoDTP)가 있다[2,4,6-8]. 이들은 뛰어난 마모억제성, 산화방지역할, 부식방지성 등의 성능을 가져 상업적으로 주로 사용되어왔지만, 아연, 몰리브덴 등과 같은 중금속을 함유하고 있는 문제가 있다. 이러한 중금속들이 환경에 유입되어질 경우 생태계, 토양, 강, 해양 등에 심각한 환경오염을 야기하게 된다. 이렇게 중금속이 환경에 유입되고, 모든 생물들의 성장과정에서 중금속이 생물체 내부에 축적이 되면 결국에는 사람이 살아가는 환경에 중금속이 영향을 미치게 되어 각종 질병을 유발하는 원인이 된다[9]. 따라서 중금속을 포함하지 않으며 더 환경 친화적인 윤활유첨가제의 지속적인 연구가 필요하다.

윤활유첨가제로써 극압 조건에서 마모와 마찰을 줄이기 위한 노력들로 다음과 같은 화합물들이 연구되었다. 먼저 thiadiazole, triazole, oxadiazole, benzothiazole 등과 같이 헤테로고리구조에 질소, 산소, 황 등과 같은 회가 없는 화합물을 포함하며 극압제와 부식방지제로의 성능을 가지는 화합물을 합성한 연구들이 있다[10-12]. 이러한 화합물들은 안정한 구조와 훌륭한 부식방지제로써의 역할을 가지나 내마모 성능이 우수하지 않다는 단점이 있다. 이외에도 극압제로써 dimethyl disulfide를 합성한 연구가 있다[13]. 이들은 극압특성을 갖는 황을 이용하여 S-S 결합을 갖는 화합물 중 가장 간단한 구조인 dimethyl disulfide를 합성하여 극압제로써의 성능을 평가하였다. 또한 극한의 온도 조건에서 열분해 되어 금속 표면에 염화철(II)과 탄소로 구성되는 보호막을 형성하여 마찰을 방지하는 chlorinated hydrocarbon 첨가제로써 methylene chloride를 합성하여 그에 따른 성능을 연구하였다[14]. 티타늄 또는 티타늄화합물과 lead naphthenate을 사용하여 그에 따른 극압특성을 확인한 연구도 있다[15].

인을 포함하지 않고 질소, 황과 중금속을 사용하여 합성된 마모억제제 또는 극압제로는 molybdenum dialkyldithiocarbamate (MoDTC) [16-18], mercaptocarboxylate 유도체[19], 올레인산을 사용하여 황화납 나노입자를 capping한 연구 등이 있다[20]. 이러한 화합물들은 마모억제 성능이 인을 함유하고 있는 화합물들에 비해 마모억제 성능이 뛰어나지 않다.

마모억제 성능에 실질적으로 큰 기여를 하는 인과 황을 함유한 내마모제의 합성으로는 alkylborate-dithiophosphate[21], amine phosphate와 octylated/butylated diphenylamine[22], tributyl phosphite[23], alkylated triphenyl phosphorothionate, triphenyl phosphorothionate[24], carbazole 유도체[25], alkyl phosphorodithioate[26]과 같이 phosphate ester, thiophosphate ester, thiophosphate[27] 등의 연구가 있다. 이러한 화합물들은 마모억제 성능이 기존의 내마모제와 비교하였을 때 동등하거나 그보다 좋지 않으며 첨가농도가 커질수록 더 원활한 마모억제 성능을 갖는다. 따라서 뛰어난 마모억제 성능을 내며 중금속을 포함하지 않고 인, 황의 함유량을 줄이는 연구가 필요하다.

위와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 논문에서는 ZDDP를 대체하여 아연과 같은 중금속을 포함하지 않는 구조를 설계하여 bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanoyloxy]alkane (BAPA)을 합성하고 dimethacryloyloxy alkane (BMOOA) 합성과정에서 탄소 주사슬 길이를 6, 9, 11로 변화를 주어 그에 따른 경향성을 살펴보고, dialkyldithiophosphoric acid (DDP) 합성과정에서 탄소 결사슬 길이를 4, 8, 12로 하여 이에 따른 차이가 있는지 살펴보았다. 또한 ZDDP와 비교하였을 때 윤활기유에 첨가되어 우수한 마모억제 성능을 갖는지를 4-ball 시험을 통하여 WSD의 크기로 성능을 확인하고자 한다.

이외에도, 합성한 윤활유첨가제가 점도지수와 유동점에 미치는 영

향이 있는지와 극한의 온도까지 높여주었을 때의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA를 측정하였다. 마지막으로, 4-ball 시험을 실시한 후 얻은 ball에 생긴 마모흔의 표면분석을 EDS (energy dispersive spectrometer)로 실시하였고, 마모흔의 퇴적물에 대한 표면 성분분석을 통해 마모억제의 작용을 하는 황과 인 원자가 잔존하는지의 여부에 대해서 분석하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 1,6-hexanediol, methacrylic acid, hydroquinone, 황산, 톨루엔, octyl alcohol, 클로로포름은 삼전순약공업사에서 1,9-nonanediol, triethyl amine은 Tokyo Chemical Industry사에서 구입하여 사용하였다. 또한, 1,11-undecanediol은 Yurui Chemical사(Shanghai)에서, phosphorus pentasulfide는 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

반응의 추적은 Agilent Technologies사의 6890N gas chromatography (GC)를 사용하였다. 컬럼은 J&W사의 DB-1HT (Length: 30 m, ID: 0.32 mm, Film: 0.01 μ L)을 사용하였고, 운반기체로 질소를 사용하였다. 또한 컬럼 압력은 55 kPa, carrier gas flow rate는 2.2 mL/min, split ratio는 20 : 1로 설정하였고, 오븐의 온도는 초기 60 $^{\circ}$ C에서 1 min간 대기 후, 분당 12 $^{\circ}$ C씩 360 $^{\circ}$ C까지 승온하여 30 min간 대기하였다. 또한 생성물의 구조를 확인하기 위하여 Bruker사의 DPX 400 NMR기기(400 MHz)를 사용하여 실온에서 측정하여 δ 단위로 표시하였고, FT-IR은 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 Viscometer를 사용해 ASTM D2270-04 시험법에 기초하여 측정하였고, 또한 유동점은 HERZOQ사의 ASTM D950/D97에서 제시한 방법으로 만든 시험기인 ISL사의 MPP 5Gs를 사용하여 측정을 실시하였다. 4-ball (4-ball test)는 영국 Stannhope-Seta사의 4-ball test기를 사용하였고, ASTM D4172법으로 마모시험을 진행하였다. 시험 조건은 회전속도가 1200 ± 10 rpm, 테스트 온도가 75 ± 1.7 $^{\circ}$ C이며, 하중이 40 kg, 테스트 시간은 60 ± 1 min으로 하였다. 4-ball 시험이 완료된 후에는, 아래쪽 3개의 볼의 마모흔 직경을 측정하여 평균값으로 나타내었다. Thermogravimetric analyzer (TGA)는 Rigaku사의 Thermo Plus EVO II TG8120 series 모델을 사용하여 측정하였다. 질소가스를 사용하여 초기온도 30 $^{\circ}$ C부터 분당 10 $^{\circ}$ C씩 승온시켜 최고 900 $^{\circ}$ C까지 온도를 올려준 후, 마지막 온도 900 $^{\circ}$ C에서 30 min간 온도를 유지시키며 열중량 분석을 실시하였다. Energy-dispersive X-rays spectroscopy (EDS)는 Bruker사의 Quantax 200 energy dispersive X-ray spectrometer를 사용하였고, detector는 Si-drift detector (SDD)를 사용하여 4-ball에 남아있는 마모흔의 표면성분분석을 실시하였다.

2.1. Bis[methacryloyloxy]alkane (BMOOA)의 합성(Figure 1)

2.1.1. Bis[methacryloyloxy]hexane (BMOO6)의 합성

1 L 3구 둥근플라스크에 1,6-butanediol 50 g (0.42 mol), methacrylic acid 86.06 g (1.10 mol), 아크릴레이트기에 의한 중합을 방지하기 위해 중합방지제로써 hydroquinone 0.93 g (0.008 mol)을 사용하였고, 촉매로써 황산 0.86 g (0.009 mol)을 사용하였다. Hot plate, oil bath, 온도계, reflux condenser, 마그네틱바, glass stopper를 설치하여주었다. 내부온도를 110~115 $^{\circ}$ C로 유지하면서 dean-stark장치를 사용하여 에스테르화반응을 진행하였다.

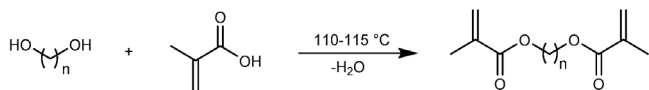


Figure 1. Synthesis of bis[methacryloyloxy]alkane ($n = 6, 9, 11, 13$).

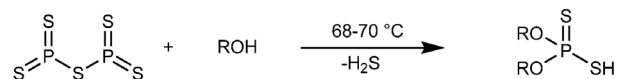


Figure 2. Synthesis of dialkyl dithiophosphoric acid (R : butyl, octyl, dodecyl).

반응의 추적은 30 min, 1, 3, 5, 6.5 h별로 시료를 취한 다음 silylation으로 유도체화 하여 정성 및 정량 분석을 진행한 후 반응을 종료 하였다. 반응종료 후 남아있는 methacrylic acid를 제거하기 위하여 얻어진 용액에 탄산나트륨을 과량으로 넣어 1 h 동안 교반시켰다. 이후 여과를 진행하고 세척과정을 2~3회 실시하였다.

세척과정은 포화 염화나트륨 수용액을 사용하였고, pH 시험지로 pH를 측정하면서 세척을 진행하였다. pH 시험지가 중성을 나타내었을 때, 세척을 종료하였고, 회전증발기를 사용하여 용매를 제거한 후, 최종 생성물을 수득하였다(수율 : 97.6%, 순도 : 99.4%).

2.1.2. Bis[methacryloyloxy]nonane (BMOO9), bis[methacryloyloxy]undecane (BMOO11)의 합성

각 BMOOA의 합성과정은 BMOO6의 합성과정과 동일하며, 1,6-hexanediol 대신 1,9-nonanediol, 1,11-undecanediol을 사용하여 BMOO9, BMOO11을 얻었다(수율 : 97.9-98.9%, purity : 98.6-99.5%).

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

2.2.1. Dibutyl dithiophosphoric acid (D04DP)의 합성

500 mL 3구 둥근플라스크에 phosphorus pentasulfide 50 g (0.23 mol)을 넣고 hot plate, oil bath, 온도계, reflux condenser, glass stopper를 설치한다. 다음으로 비커에 butyl alcohol 66.69 g (4 mol)을 준비한 후, 황화인을 천천히 교반시키면서 준비해둔 butyl alcohol을 서서히 첨가시킨다. 반응기에 butyl alcohol이 첨가되면 황화수소 가스가 발생하므로 주의가 필요하다. Butyl alcohol의 첨가가 종료되면, 내부 온도가 68~70 °C가 되도록 외부온도를 설정한 뒤 내부온도가 70 °C 부근에서 안정화된 상태에서 overnight시킨다. 반응 초기에는 형광 빛을 띠는 노란색 투명 액체에 황화인 고체입자가 보이고, 반응이 진행될수록 반응물의 색상은 형광 빛을 잃고 옅은 풀색으로 바뀌게 되며, 반응하지 않고 남아있던 phosphorus pentasulfide 고체입자도 사라지게 된다. 반응은 24 h이 된 후에 종료하였으며, 생성물은 별다른 정제 없이 수득할 수 있다.

반응의 추적은 GC와 NMR로 생성물의 정량 및 정성분석을 실시하였고, 수율은 99.9%이다.

2.2.2. Dioctyl dithiophosphoric acid (D08DP), didodecyl dithiophosphoric acid (D12DP)의 합성

D08DP, D12DP의 합성과정은 D04DP의 합성과정과 동일하며, butyl alcohol 대신 octyl alcohol, dodecyl alcohol을 사용하여 D08DP, D12DP를 얻었다(수율 : 99.8%).

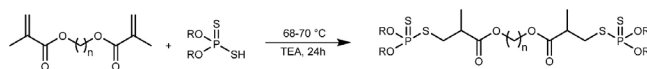


Figure 3. Synthesis of bis[3-(dialkylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]alkane.

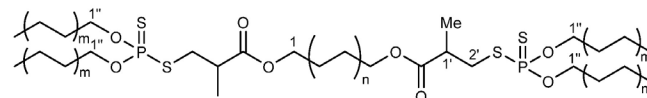


Figure 4. The structure of bis[3-(dialkylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]alkane for NMR analysis.

2.3. Bis[3-(dialkylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]alkane (BAPA)의 합성(Figure 3 및 4)

2.3.1. Bis[3-(dioctylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]hexane (B8P6)의 합성

50 mL 3구 둥근플라스크에 합성한 BMOO6 4 g (0.016 mol), dioctyl dithiophosphoric acid 13.94 g (0.039 mol)을 넣고 oil bath, hot plate, 온도계, reflux condenser, round magnetic bar, glass stopper를 설치해준다. 촉매로 triethylamine 0.0032 g (0.00003 mol)을 넣어주고 원활하게 교반을 시켜준다. 내부 온도가 68~70 °C가 되도록 외부온도를 설정하고, 온도가 안정적이게 되었을 경우 overnight시켜준다.

반응이 종료되면, 클로로포름 10 mL, 5% 염화나트륨 포화용액 5 mL, 과량으로 첨가된 dioctyldithiophosphoric acid를 제거하기 위해 탄산나트륨을 넣고 세척한다. 세척을 2회 정도 실시한 후, 회전증발기를 사용하여 용매를 제거하고, 최종 생성물을 수득하였다(수율 : 97%).

반응의 추적은 GC와 NMR로 생성물의 정량 및 정성분석을 실시하였다.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , $n = 4$, $m = 6$) : 0.87-0.90 (12H, t, 8''), 1.26-1.41 (50H, m, Me, 3-4, 3''-7''), 1.65-1.77 (12H, m, 2, 5, 2''), 2.76-2.81 (4H, q, 1'), 2.98-3.02 (2H, m, 1'), 3.10-3.33 (2H, m, 1''), 3.88-4.26 (12H, m, 1, 1'', 6).

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2930, 2876 ν (C-H, CH_3 stretching), 1737 ν (C=O, stretching), 988 ν (P-OC, medium), 723 ν (P-S, medium), 666 ν (P=S, medium).

2.3.2. Bis[3-(dibutylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]nonane (B4P9), bis[3-(dioctylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]nonane (B8P9), bis[3-(didodecylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]nonane (B12P9), bis[3-(dioctylxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanyloxy]undecane (B8P11)의 합성

B4P9, B8P9, B12P9, B8P11의 합성과정은 B8P6의 합성과정과 동일하며, BMOO6, D08DP 대신 BMOO9, BMOO11, D04DP, D12DP를 사용하여 B4P9, B8P9, B12P9, B8P11을 합성하였다(수율 : 95-99%). 각 BAPA화합물의 NMR, FT-IR 스펙트럼은 다음과 같다.

B4P9 : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , $n = 9$, $m = 2$) : 0.93-0.96 (12H, t, 4''), 1.26-1.50 (24H, m, Me, 3-7, 3''), 1.60-1.77 (12H, m, 2, 8, 2''), 2.76-2.81 (4H, q, 2''), 2.88-2.97 (2H, m, 1'), 3.09-3.29 (2H, m, 1''), 4.01-4.26 (12H, m, 1, 11, 1'').

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2960, 2932, 2874 ν (C-H, CH_3 stretching), 1734 ν (C=O, stretching), 974 ν (P-OC, medium), 737 ν (P=

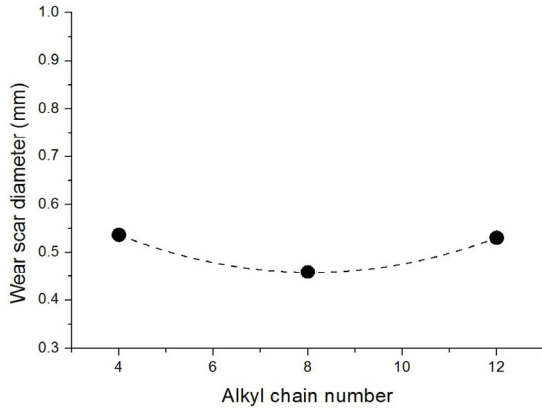


Figure 5. The WSD value of the bis[3-(dialkylphosphorothionyl)thio-2-methylpropanoyloxy]nonane (n = 4, 8, 12).

S, medium), 664 ν (P-S, medium).

B8P9 : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , n = 7, m = 6) : 0.87-0.90 (12H, t, 8 $''$), 1.26-1.43 (56H, m, Me, 3-7, 3 $''$ -7 $''$), 1.52-1.87 (12H, m, 2, 8, 2 $''$), 2.65-2.78 (4H, q, 1 $'$), 2.88-2.96 (2H, m, 1 $'$), 3.03-3.31 (2H, m, 1 $'$), 3.97-4.32 (12H, m, 1, 1 $''$, 9).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2929, 2857 ν (C-H, CH_3 stretching), 1736 ν (C = O, stretching), 990 ν (P-OC, medium), 722 ν (P = S, medium), 665 ν (P-S, medium).

B12P9 : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , n = 9, m = 10) : 0.86-0.90 (12H, t, 12 $''$), 1.26-1.42 (88H, m, Me, 3-7, 3 $''$ -11 $''$), 1.65-1.81 (12H, m, 2, 8, 2 $''$), 2.76-2.81 (4H, q, 2 $'$), 2.85-2.94 (2H, m, 1 $'$), 3.09-3.25 (2H, m, 1 $'$), 3.93-4.18 (12H, m, 1, 9, 1 $''$).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2925, 2853 ν (C-H, CH_3 stretching), 1738 ν (C = O, stretching), 986 ν (P-OC, medium), 722 ν (P = S, medium), 664 ν (P-S, medium).

B8P11 : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , n = 9, m = 6) : 0.82-0.90 (12H, t, 8 $''$), 1.26-1.37 (60H, m, Me, 3-9, 3 $''$ -7 $''$), 1.62-1.80 (12H, m, 2, 10, 2 $''$), 2.72-2.82 (4H, q, 2 $'$), 2.89-2.98 (2H, m, 1 $'$), 3.10-3.35 (2H, m, 1 $'$), 4.00-4.25 (12H, m, 1, 11, 1 $''$).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2929, 2857 ν (C-H, CH_3 stretching), 1737 ν (C = O, stretching), 983 ν (P-OC, medium), 723 ν (P = S, medium), 664 ν (P-S, medium).

3. 결과 및 고찰

3.1. 내마모시험

합성한 윤활유첨가제의 마모억제성능에 대한 물성평가는 4-ball test (4구 시험기)를 이용하여 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 D4172법으로 내마모시험을 진행하였다. 길이에 따른 영향을 보는 시험은 윤활유첨가제를 기유의 무게의 1% 농도로 진행하였다.

우선 합성한 윤활유첨가제들의 마모억제성능의 비교시험을 진행하였다. 하나의 합성물질을 선택하여 상업적으로 사용되고 있는 ZDDP와 같은 조건하에서 윤활기유에 첨가되었을 때, 4-ball test를 실시하여 더 우수한 성능을 나타내는지 알아보았다. BAP9에 D04DP, D08DP, D12DP를 합성하여 4-ball 시험을 진행하였다(Figure 5). GS 칼텍사

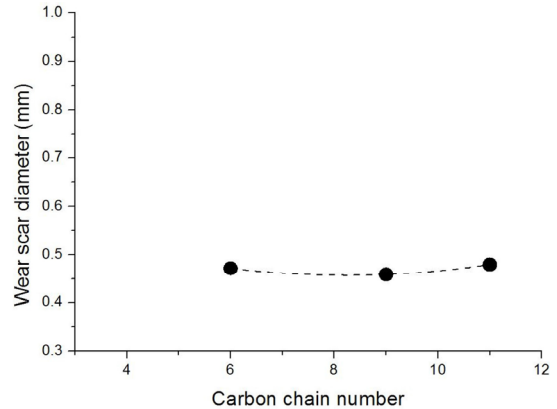


Figure 6. The WSD value of the bis[3-(dioctylphosphorothionyl)thio-2-methylpropanoyloxy]alkane (n = 6, 9, 11).

의 150 N을 기유로 선택하여 4-ball 시험 후 WSD 값을 측정하였다.

첫 번째로 결사슬에 따른 영향을 보기 위하여 결사슬의 길이를 4, 8, 12로 변화시켜주며 WSD 값을 측정하였다. B4P9은 0.537 mm, B8P9은 0.459 mm, B12P9은 0.531 mm의 WSD로 측정되었다. D04DP의 경우 WSD 값이 0.537 mm로 큰 값을 가졌고, WSD 값의 수치가 D08DP에서 현저히 감소(0.459 mm)했다가 D12DP일 때, 다시 서서히 증가(0.531 mm)되는 경향을 보였다. 윤활유첨가제의 에스테르가 금속 표면을 부식시키고 인산염을 만드는데 이는 표면에 필름을 만들게 되고 이 필름이 보호막으로써 작용하게 된다. 이때 짧은 사슬인 D04DP의 경우 에스테르는 마찰 표면을 알킬기가 짧아 표면에 필름을 얇게 형성시키면서 내마모성이 떨어지고 D12DP와 같이 긴 사슬의 경우 금속 표면과 천천히 반응하고 필름의 두께가 두껍게 형성되는 것을 방해하기 때문에 사슬의 길이가 적당한 D08DP의 성능이 제일 좋을 것을 나타낸다[6,8,28].

다음으로, DDP 중 가장 좋은 WSD 값을 나타낸 D08DP를 사용하여 BMOOA 화합물의 탄소 주사슬 길이에 따른 변화 여부가 있는지를 확인하였다(Figure 6).

BMOOA 화합물에 D08DP를 합성하였고, 이들 물성에 대한 4-ball 시험을 실시한 후 측정된 각 WSD의 값은 B8P6가 0.472 mm, B8P9가 0.459 mm, B8P11가 0.48 mm이었다. 가장 적은 값은 0.459 mm (B8P9)부터 가장 크기는 0.48 mm (B8P11)로 측정되었지만, 평균적으로 좋은 WSD 값이 측정되었다. 또한, WSD 값이 가장 크게 나온 것과 가장 작게 나온 것의 차이는 0.021 mm로, 이는 실질적으로 큰 차이를 갖지 않는다는 것을 뜻하며, 따라서 BMOOA의 탄소 사슬길이에 따른 마모억제성능의 차이는 거의 존재하지 않다는 것을 의미한다.

이 중, 가장 작은 마모흔 직경크기로 측정된 B8P9를 사용하여 시중에서 판매되는 ZDDP와 각 농도별로 비교를 해보았다(Figure 7). 농도는 무게에 따른 것으로 0.5, 1, 2%의 비율로 첨가하여 비교했다.

2%의 농도로 첨가되었을 경우에 각각의 WSD는 B8P9가 0.471 mm, ZDDP가 0.518 mm의 값을 나타내었다. 농도를 반으로 감소시켜 1%로 첨가되었을 경우에 B8P9는 0.459 mm, ZDDP는 0.563 mm의 값을 나타내었다. 농도를 더 감소시켜 0.5%로 첨가되었을 경우에 B8P9는 0.498 mm, ZDDP는 0.597 mm의 값으로 측정되었다. 여기서 ZDDP의 경우 첨가되는 농도가 증가할수록 마모흔의 직경 크기가 감소한다는 것을 알 수 있었고, 합성한 B8P9도 농도가 증가할수록 마모흔의 직경 크기가 감소한다는 것을 알 수 있었다. 본 논문에서 합성한 B8P9의 경우, ZDDP와 비교하였을 때 저농도의 첨가시에 더 뛰어난

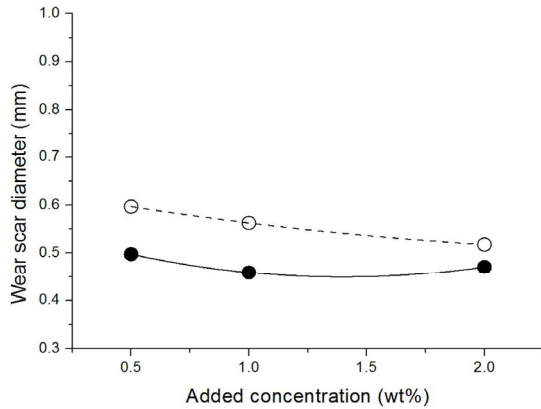


Figure 7. The WSD value of the bis[3-(dioctyloxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanoyloxy]alkane ($n = 6, 9, 11$). (a) ZDDP; ○, and (b) B8P9; ●.

마모억제성을 가진다는 것을 알 수 있었다. 이로써, B8P9가 마모억제성을 내기 위해 윤활기유에 첨가될 경우, 가장 적합한 농도는 1% 인 것을 알 수 있었다.

본 논문에서 가장 중요하게 여겨지는 마모억제성을 4-ball 시험을 통하여 진행하였다. 합성된 첨가제들은 경향성을 보여주는 결과를 나타내었고, BMOOA의 화합물에 탄소사슬의 길이에 따른 변화를 주어 실험을 하였을 경우, 마모억제성의 경향성이 크게 보이지 않았다. 다음으로 DDP에 변화를 주어 실험을 진행하였을 경우, D04DP의 경우 마모흔의 크기가 크게 축적이 되었으나, D08DP에서 급격히 감소하였다가 알킬사슬의 길이가 길어질수록 완만하게 WSD 값이 증가하는 것을 알 수 있었다.

이 중, 가장 결과 값이 좋았던 B8P9를 사용하여 완제품인 ZDDP와 WSD 값을 비교한 결과, ZDDP보다 적은 농도에서 더 좋은 WSD 값을 가진다는 것을 확인하였다. 이로써, 처음 연구 목표로 설정하였던 저농도의 첨가로도 ZDDP보다 우수한 마모억제성을 내면서, 아연과 같은 금속을 함유하지 않는 윤활유첨가제의 합성이 성공적으로 진행되었다는 것을 확인하였다.

3.2. Energy-dispersive spectroscopy (EDS)

4-Ball 시험을 진행한 후 얻어지는 ball 3개 중 무작위로 하나를 취하여 마모의 표면 분석을 EDS 분석을 이용하여 실시하였다. EDS 분석을 통해 볼의 표면에 남아있는 전체적인 tribofilm의 구성성분을 조사하여, 강철 표면에 있는 첨가제 활성 구성요소의 전이 또는 흡착 여부를 보여준다.

우선, BAP9에 DDP의 알킬 결사슬을 4, 8, 12로 변화를 주어 DDP의 알킬 결사슬 길이에 따른 마모흔의 구성요소성분의 차이점이 존재하는지를 확인하였다.

모든 마모흔에서 검출된 산소의 높은 구성비를 통하여 4-ball test를 실행하는 동안 강한 산화가 발생하였다는 것을 알아낼 수 있다. 또한 매우 낮은 농도에서 실리콘의 피크는 4-ball test시에 사용되는 강철 ball이 아주 적은 양의 실리콘을 포함하고 4-ball test를 실행하는 동안 생기는 마모흔으로 전이되어 검출된 것이다. 이는 tribofilm이 부착되었다는 것으로도 볼 수 있다. 특히 가장 알고자 했던 인과 황의 성분이 퇴적되어 검출된 것으로 보아 윤활피막이 제거되지 않고 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

다음으로는 탄소 주사슬이 6, 9, 11개를 갖는 BAPA화합물에

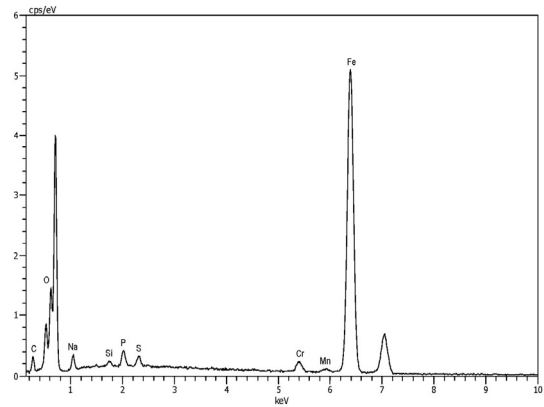


Figure 8. EDS spectra of tribofilms formed on worn ball surfaces lubricated with (a) base oil containing 1.0 wt% of B8P9.

D08DP를 합성하여 BAPA화합물의 탄소 주사슬의 길이에 따른 마모흔 표면의 구성성분의 차이가 있는지 확인하였다. 대표적인 표면의 구성이 유사하였기에 B8P9 한 가지만 선택하여 나타내었다(Figure 8).

마모흔에서 검출된 산소의 높은 모든 농도는 4-ball test를 실행하는 동안 강한 산화가 발생하였다는 것을 보여준다. 또한 매우 낮은 농도의 실리콘의 피크는 4-ball test시에 사용되는 강철구가 아주 적은 양의 실리콘을 포함하고 있다는 것을 보여주며, 이는 tribofilm이 부착되었다는 것으로도 볼 수 있다. 특히 가장 중요한 성분인 인과 황이 퇴적되어 검출된 것으로 보아 tribofilm이 제거되지 않고 남아있다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 열안정성

합성한 첨가제의 열안정성을 측정하기 위하여 thermogravimetric analyzer (TGA)를 사용하였다. 통제된 환경에서 극한의 온도 조건을 설정하여 온도의 변화에 따른 시료의 중량 변화를 관찰하였다. 처음 시료의 양을 제외하고 TGA를 실행함에 있어서 나머지 조건들은 모두 동일하게 진행되었다.

우선 BMOOA화합물의 탄소 주사슬에 변화를 주어 이에 따른 열안정성에 변화가 있는지를 관찰하였다(Figure 9). D08DP로 탄소사슬의 길이를 고정시킨 후, BMOOA의 탄소의 사슬길이를 6개짜리부터 9개, 11개까지 변화를 주어 물성시험을 진행하였다. 열분해 온도 T_d (decomposition temperature)는 물질이 분해되어 질량이 감소하기 시작하는 점에서 직선의 추세선과 열분해가 진행되어 물질의 질량이 감소하는 구간의 직선의 추세선의 접점의 온도를 구하여 나타내었다. B8P6, B8P9, B8P11 각각의 T_d 는 285, 288, 293 °C로 계산되었다. 이들은 모두 상대적으로 높은 열분해 온도를 가짐으로써 열적으로 안정성이 우수하다는 것을 확인하였다. 또한, BMOOA화합물의 탄소 사슬 길이가 길어질수록 열분해 온도 또한 높은 값을 가진다는 것을 알 수 있었다.

다음으로 BMOO9에 DDP를 합성하여 DDP의 알킬 결사슬에 따른 TGA값의 변화가 있는지를 관찰하였다(Figure 10). B4P9, B8P9, B12P9의 T_d 는 각각 270, 293, 289 °C로 계산되었다. 이들 화합물들은 모두 열적으로 안정성이 우수하다는 것을 확인하였다. 또한, DDP의 알킬 사슬에 따라서 열안정성이나 열분해온도의 차이가 나타나지 않는 것을 확인하였다.

특히, TGA 결과값 모두에서 초기 시작된 시료의 중량에 따라 적게는 1.30 mg에서 많게는 3.47 mg까지 잔여물이 남아있었는데, 이는 tri-

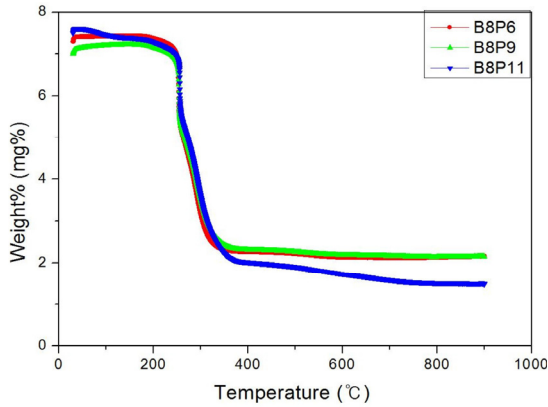


Figure 9. The TGA spectra of the bis[3-(dioctyloxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanoyloxy]alkane ($n = 6, 9, 11$).

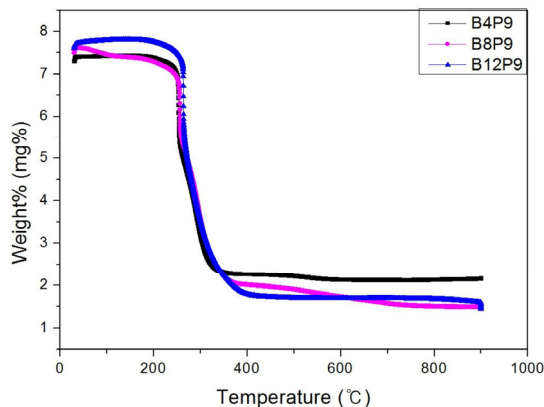


Figure 10. The TGA spectra of the bis[3-(dialkyloxyphosphorothionyl)thio-2-methylpropanoyloxy]nonane ($n = 4, 8, 12$).

bofilm으로 형상은 약하게 노란빛을 띠는 투명한 필름처럼 알루미늄나 팬에 남아있었고, TGA 측정 시 온도를 900 °C까지 승온 시켜 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 양을 통해 알 수 있었다.

실제로 경계윤활 영역 하에서는 합성한 첨가제 자체가 윤활작용을 하지 못하고, 승온 됨에 따라 분해되어 생성된 분해물이 윤활작용을 하는데 마찰과정에서 금속표면에서 dialkyl dithiophosphorus dialkanediol dimethacrylate가 분해되어 organosulfur 화합물과 polyphosphate 또는 thiophosphate 등으로 분해된 다음 금속 표면의 산화철에 의해 흡착되어 200-300 °C 정도에서 tribofilm을 형성한다. 이 형성된 tribofilm은 금속표면에서 윤활작용을 하며 오일 속에 녹아있는 organo sulfur 화합물이 산화철과 화학적으로 반응하여 황화철을 형성하고 이 형성된 황화철이 마찰표면에서 윤활작용을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 이들이 열적으로 굉장히 안정하며, 이 film이 형성됨으로써 표면과 표면사이에 막처럼 생겨 직접적인 마찰을 줄여 결과적으로 마모를 방지하는 것을 알 수 있었다.

3.4. 점도지수 및 유동점

Table 1의 base oil은 GS 칼텍스사의 150 N을 사용하고, base oil을

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

Name	VI	PP (°C)
150 N (base oil)	107	-20
B8P6	107	-20
B4P9	108	-20
B8P9	108	-20
B12P9	108	-20
B8P11	106	-20

기반으로 하여 합성한 첨가제를 1%의 농도로 혼합하여 사용하였을 경우, 점도 지수와 유동점을 측정하고, 어떠한 영향을 주는지를 확인하였다.

점도 지수는, 온도 변화에 따른 윤활유의 점성률(점도) 변화를 표시하는 지수로써, 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 측정한 점도의 차에서 일정한 계산식으로 구한다.

우선, BMOO9에 DDP를 붙일 때, 알킬 사슬의 길이에 따른 차이가 있는지 살펴보았다. 알킬 사슬의 길이는 4, 8, 12로 합성을 하였고, 짧은 사슬인 4개부터 긴 사슬인 12개까지 변화를 주어 그에 따른 차이가 발견되는지 관찰하였다. 알킬 사슬의 길이가 18개인 dioctadecyl dithiophosphoric acid를 합성하여 BMOO9에 합성시켜 보았으나, 헥산, 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 12개짜리로 정하여서 실험을 진행하였다.

BMOO9에 D04DP, D08DP, D12DP를 합성하여 점도지수를 측정한 결과 각각 108, 108, 106으로 나왔고, 이는 윤활기유인 150 N의 점도 지수 107과 차이가 없는 값을 나타내었다. 이로써 DDP의 알킬 사슬이 단쇄거나 장쇄일 경우에 따른 물성의 차이가 없다는 것을 확인하였다.

다음으로 BMOOA 화합물의 탄소 사슬길이를 6, 9, 11으로 변화를 주어 D08DP에 합성하여 B8P6, B8P9, B8P11을 생성물로 얻었고, 이에 따른 각각의 점도지수는 107, 108, 108로 측정되었다. 이는 윤활기유의 점도지수인 107과 차이가 없으며, 이로써 BMOOA의 탄소 사슬 길이가 짧거나 긴 것에 따라 점도지수가 영향을 받지 않는다는 것을 확인하였다.

유동점은 일정한 속도로 시료를 냉각하면서 시료의 유동성이 관찰된 초 저온도를 일컫는다. 시료를 규정된 속도로 냉각하여 2.5 °C 간격으로 유동성을 측정한다. Base oil만 유동점을 측정하였을 경우, 유동점은 -20 °C의 값으로 측정되었다. 이 값을 기준으로 하여 base oil에 합성한 첨가제를 1%의 농도로 첨가하여 유동점을 측정하였다. 먼저, BAP9에 D04DP, D08DP, D12DP를 합성하여 유동점을 측정한 결과, 3가지 시료의 유동점 모두 -20 °C으로 측정되어 DDP의 알킬 사슬의 탄소 사슬길이는 유동점의 물성에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

다음으로 DDP를 D08DP로 고정시킨 후, BMOOA 화합물에 변화를 주어 유동점에 영향을 미치는지 확인하였다. BMOOA의 탄소 사슬길이는 6, 9, 11로 탄소 사슬길이에 변화를 주었고, 이에 따른 유동점은

결과 값이 모두 -20 °C로 측정되었다. 이는 윤활기유의 유동점인 -20 °C와 차이가 전혀 없으며, 이로써 BMOOA 화합물의 탄소사슬길이에 따라 유동점의 값이 변하지 않는 것으로 확인하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 윤활유첨가제 중 ZDDP를 선택하여 아연과 같은 중금속을 포함하지 않아 회를 발생시키지 않으며, ZDDP보다 적은 농도로 윤활기유에 첨가되어 우수한 마모억제성능을 가지는 윤활유첨가제를 합성하였다. BMOOA 화합물의 탄소 사슬기의 길이가 6, 9, 11을 가지는 B8PA 화합물을 합성하였고, 이 중 탄소 사슬기가 긴 편인 BAP9 화합물에 DDP의 탄소 길이에 따른 경향성을 확인하기 위해 알킬사슬이 4, 8, 12를 갖는 DDP를 합성하였고, 각 화합물에 따른 특성을 분석한 결과 아래와 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 마모억제성능을 보기 위해 4-ball 시험을 하였다. Base oil로 GS 칼텍스사의 150 N을 사용하여 합성한 첨가제를 1% 농도로 첨가시킨 후 물성시험을 진행하였다. B8P6의 WSD는 0.472 mm, B8P9의 WSD는 0.459 mm, B8P11의 WSD는 0.48 mm로 측정되었다.

2. 다음으로 DDP의 알킬기를 4, 8, 12로 변화를 주어 BAP11에 합성하였을 때, WSD의 값은 알킬기가 4일 경우 마모흔이 크게 나타났다가 8에서 가장 작은 값을 나타내었고, 알킬기가 12일 경우에 다시 서서히 증가하는 경향을 보였다.

3. 합성한 첨가제 중 B8P9를 ZDDP와 윤활기유에 0.2-1.0 wt%로 첨가시켜 관찰하였다. 윤활기유에 B8P9와 ZDDP를 각각 0.2, 0.5, 1.0 wt%의 농도로 첨가하였을 때, B8P9의 WSD는 0.498, 0.459 mm 및 0.471 mm로 측정되었고, ZDDP의 WSD는 0.597, 0.563 mm 및 0.518 mm로 측정되었다.

4. 합성한 첨가제들의 평균 열분해 온도가 268-302 °C로 상대적으로 높은 열분해 온도를 가졌다. 또한, TGA 분석이 종료된 후에도 알루미늄나 펜에 얇은 막인 tribofilm이 형성되어 900 °C의 온도에서도 타지 않고 남아있었다.

5. EDS를 실시하여 마모흔의 표면의 구성 성분을 분석하였다. 본 논문에서 합성한 첨가제들 모두에서 마모억제성능에 기여하는 인과 황이 검출됨으로써, 윤활피막이 완전히 없어지지 않고 남아있다는 것을 알 수 있었다.

6. 점도와 유동점 측정을 실시하여 윤활기유에 합성한 첨가제가 첨가되어도 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 산업핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였음(과제번호 : 10044645).

References

1. B. Kim, R. Mourhatch, and P. Aswath, Properties of tribofilms formed with ashless dithiophosphate and zinc dialkyl dithiophosphate under extreme pressure conditions, *Wear*, **268**, 579-591 (2010).
2. A. Barnes, K. Bartle, and V. Thibon, A review of zinc dialkyl dithiophosphates (ZDDPS): Characterization and role in the lubricating oil, *Tribol. Int.*, **34**, 389-395 (2001).

3. K. Holmberg, P. Andersson, and A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribol. Int.*, **47**, 221-234 (2012).
4. M. Nicholls, T. Do, P. Norton, M. Kasrai, and G. Bancroft, Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates, *Tribol. Int.*, **38**, 15-39 (2005).
5. S. Boyde, Green lubricants. Environmental benefits and impacts of lubrication, *Green Chem.*, **4**, 293-307 (2002).
6. H. Spikes, Low- and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils, *Lubr. Sci.*, **20**, 103-136 (2008).
7. H. Spikes, Origins of the friction and wear properties of antiwear additives, *Lubrication Sci.*, **18**, 223-230 (2006).
8. H. Spikes, The history and mechanisms of ZDDP, *Tribol. Lett.*, **17**, 469-489 (2004).
9. P. Nagajyoti, K. Lee, and T. Sreekanth, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review, *Environ. Chem. Lett.*, **8**, 199-216 (2010).
10. T. Singh and C. Chandrasekharan, The effect of nitrogen and sulphur compounds on extreme pressure lubrication, *Tribol. Int.*, **26**, 245-250 (1993).
11. T. Singh, R. Singh, V. Verma, and K. Nakayama, A study of N, O and S heterocyclic compounds as extreme pressure lubricant additives, *Tribol. Int.*, **23**, 41-46 (1990).
12. J. Zhang, W. Liu, and Q. Xue, Tribological properties of the film formed by 2-(n-dodecylthio)-benzothiazole as additive in liquid paraffin, *Wear*, **236**, 34-38 (1999).
13. J. Lara, T. Blunt, P. Kotvis, A. Riga, and W. Tysoe, Surface chemistry and extreme-pressure lubricant properties of dimethyl disulfide, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1703-1709 (1998).
14. P. Kotvis, L. Huezo, and W. Tysoe, Surface chemistry of methylene chloride on iron: a model for chlorinated hydrocarbon lubricant additives, *Langmuir*, **9**, 467-474 (1993).
15. S. Didziulis, An XPS study of the chemical interactions of the extreme pressure lubricant additive lead naphthenate with titanium and titanium compound surfaces, *Langmuir*, **11**, 917-930 (1995).
16. J. McQueen, H. Gao, and E. Black, A. Gangopadhyay, R. Jensen, Friction and wear of tribofilms formed by zinc dialkyl dithiophosphate antiwear additive in low viscosity engine oils, *Tribol. Int.*, **38**, 289-297 (2005).
17. K. Fan, J. Li, H. Ma, H. Wu, T. Ren, M. Kasrai, and G. Bancroft, Tribological characteristics of ashless dithiocarbamate derivatives and their combinations with ZDDP as additives in mineral oil, *Tribol. Int.*, **41**, 1226-1231 (2008).
18. L. Yan, W. Yue, C. Wang, D. Wei, and B. Xu. Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC, *Tribol. Int.*, **53**, 150-158 (2012).
19. T. Katafuchi and N. Shimizu, Evaluation of the antiwear and friction reduction characteristics of mercaptocarboxylate derivatives as novel phosphorus-free additives, *Tribol. Int.*, **40**, 1017-1024 (2007).
20. S. Chen and W. Liu, Oleic acid capped PbS nanoparticles: Synthesis, characterization and tribological properties, *Mater. Chem. Phys.*, **98**, 183-189 (2006).
21. F. Shah, S. Glavatskih, E. Hoglund, M. Lindberg, and O. Antzutkin, Interfacial antiwear and physicochemical properties of alkylborate-dithiophosphates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 956-968 (2011).

22. M. Kalam, H. Masjuki, M. Shahabuddin, and M. Mofijur, Tribological characteristics of amine phosphate and octylated/butylated diphenylamine additives infused bio-lubricant, *Energy Educ. Sci. Technol. A*, **30**, 123-136 (2012).
23. F. Gao, O. Furlong, P. Kotvis, and W. Tysoe, Reaction of tributyl phosphite with oxidized iron: Surface and tribological chemistry, *Langmuir*, **20**, 7557-7568 (2004).
24. B. Kim, J. Jiang, and P. Aswath, Mechanism of wear at extreme load and boundary conditions with ashless anti-wear additives: analysis of wear surfaces and wear debris, *Wear*, **270**, 181-194 (2011).
25. R. Rastogi, J. Maurya, and V. Jaiswal, Low sulfur, phosphorus and metal free antiwear additives: synergistic action of salicylaldehyde N(4)-phenylthiosemicarbazones and its different derivatives with Vanlube 289 additives, *Wear*, **297**, 849-859 (2013).
26. M. Sharma, V. Bansal, S. Ray, R. Sarin, D. Tuli, and A. Bhatnagar, Role of alkyl moieties in the antiwear and antioxidant performance of alkyl phosphorodithioates, *Lubrication Sci.*, **15**, 321-328 (2003).
27. D. Johnson and J. Hils, Phosphate esters, thiophosphate esters and metal thiophosphates as lubricant additives, *Lubricants*, **1**, 132-148 (2013).
28. T. Jack, Addition product of diester of dithiophosphoric acid and maleic acid and its esters, and method of preparation, *US Patent* 2,578,652 (1950).