

Di-Urea 그리이스 증주제 합성과 구조분석에 관한 연구

엄기청* · 정근우** · 조원오** · 김영운** · 서인옥** · 임수진** · 박교범***
* 장암상사 (주) 개발부
** 한국화학연구소 응용화학사업단
*** 한국화학연구소 분석실

Thickener Syntheses and Structure Analysis of Di-Urea Grease

Kichung Um* · Keunwo Chung** · Wonoh Cho** · Young-Wun Kim** ·
Inok Seo** · Sujin Lim** · Gyobeom Park***
*Dept. of Development, Chang Am Co.
** Appl. Chem. & Eng. Div., KRICT
*** Chemical Analysis Lab., KRICT

This paper describes syntheses of thickener for di-urea grease using constant velocity joint. The thickeners of di-urea grease were synthesized by reaction of diisocyanate with various alkylamines, hexylamine, octylamine, stearylamine and cyclohexylamine at high temperature. The synthesized thickener were analyzed by FT-IR spectroscopy and two kinds of Mass spectroscopy (EI & FAB). Dropping point and Consistency of synthesized di-urea grease were determined.

Di-urea grease, thickener, constant velocity joint, dropping point, consistency, EI mass spectroscopy, FAB mass spectroscopy

1. 서론

자동차의 저연비화, 소형화, 경량화 및 고신뢰성 등의 추구로 그리이스의 실제 사용 요구성능도 점차 고성능화되고 있는 추세이다. 그리이스로서의 요구성능은 개개의 윤활부위에 따라 다르기는 하지만

일반적으로 기계적 안정성, 산화안정성 (장기내구성), 내열성, 내수성, 방청성, 윤활성 (극압성 및 내마모성), 내소음성등을 들 수 있다.¹⁾ 특히 엔진내부의 진동방지 성능과 내마찰성능등 자동차의 주행정속

성에 가장 많은 영향을 주는 등속조인트 (Constant Velocity Joint, CVJ)는 전륜구동의 FF차나 4륜구동 자동차의 경우에 필수불가결하게 장착되어 있으며 저소음 및 저진동성능이 크게 요구된다.^{2, 3)} 현재까지는 주로 Li-type 그리이스가 사용되어 왔으나 차량의 고급화, 고성능화, maintenance-free화 경향에 따라 내마모성, 장기내구성, 내소음성 등에 많은 문제점이 제기되고 있다. 국내에서는 아직 Li-type 그리이스가 주로 사용되고 있으나 이미 선진 외국에서는 내마모성, 산화안정성 등이 우수한 urea계 그리이스로 바뀌고 있다.⁴⁾ 자동차는 각종 기계부품의 조합으로 이루어져 있으며 기계의 원활한 작동에는 필수적으로 각종 윤활유가 사용된다. 그 중에서 일회충진으로 거의 영구적으로 사용되는 그리이스는 일반 엔진오일과 달리 수명 즉 장기유효성 및 내마모성이 가장 중요하다.

본 연구에서는 등속조인트용 그리이스로 사용가능한 di-urea그리이스의 증주제를 diisocyanate와 여러종류의 알킬아민을 사용하여 합성하고 얻어진 urea 화합물의 물성을 측정하고 구조를 분광학적 방법으로 확인한 결과에 대해 기술하였다.

2. 실험

2-1 시약

Di-urea그리이스 증주제 합성에 사용한 4,4-methylenebis(phenylisocyanate)와 hexylamine, octylamine, stearylamine, cyclohexylamine등은 Aldrich Co.의 시약급을 정제없이 사용하였으며, 윤활기유는 100 ℃ 동점도가 14.5 ~ 16.5 cSt의 광유계 기유를 사용하였다.

2-2 기기

동점도 측정은 Koehler Instrument Co.의 model K-234 Viscosity bath와 Cannon Fensky capillary 점도계를 사용하였으며, 적점은 Petrotest Co.의 Model 17-0081, 혼화주도는 Petrotest Co.의 Model PNR 10을 사용하여 측정하였다. 그리이스 구조분석에 사용한 EI Mass Spectrometer는 Micromass사의 Autospec Spectrometer이며 분석조건은 ionization energy 70eV, ionization temp 200 ℃, ionization mode는 EI (electron impact)를 사용하였다. 또 FAB Mass Spectrometer는 ZEOL사의 JMS-DX 303 model을 사용하여 gas는 Argon, gun voltage 3kV, emission current 10mA에서 측정하였다. 또 시차열분석에 사용한 DSC는 Du Pont사의 Universal V1.8M TA instrument이었으며 FT-IR은 Perkin Elmer Model

283 이었다.

2-3. 증주제 합성

1L 반응기에 파라핀계 윤활기유 540 g 과 4,4-methylenebis(phenylisocyanate), 탄소수 6 ~ 18개의 모노 알킬아민을 각각 증주제 농도가 10% 되도록 조절하여 주입하고 가열 교반하면서 1 ~ 5시간까지 반응시간을 달리하여 합성하였다. 반응 완료 후 서서히 냉각시키고 3단 롤러로 밀링하여 연갈색의 di-urea그리이스를 얻었다. 한편 증주제의 구조를 분석하기 위해 각각의 그리이스로부터 증주제를 분리하였으며 분리방법은 Soxhlet추출기를 사용하여 n-hexane으로 윤활기유를 추출제거하고 남은 고형물을 건조시켜 증주제를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 증주제는 알킬기의 탄소수가 서로 다른 4종의 알킬아민 hexylamine, octylamine, stearylamine, cyclohexylamine을 사용하여 반응시간별로 4,4-methylenebis(phenylisocyanate)와 반응시켜 제조하였다. 다음 Table 1에 합성의 대표적인 예로 cyclohexylamine을 사용하여 합성한 cyclohexylureidodiphenylmethane(CUDM)의 반응시간에 따른

적점과 주도측정 결과를 나타내었다. Table 1에서 보는 바와같이 반응시간에 따른 적점과 주도의 변화를 보면 반응초기에는 주도가 330 정도로 비교적 높았으나 3시간부터 305 정도로 거의 일정하게 되며 따라서 최적 반응시간은 3시간임을 알 수 있었다.

Table 1 CUDM의 합성결과

시료 번호	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
반응 시간	1	2	3	4	5
적점 (°C)	267	263	270	270	271
주도 (1/10 mm)	334	330	305	303	304

한편 증주제의 구조를 분석하기 위해 시료번호 No. 3의 그리이스로부터 증주제를 분리하고 IR Spectroscopy (적외선흡수분광법)와 FAB Mass spectroscopy (FAB질량분석법) 및 EI Mass Spectroscopy (EI 질량분석법) 등 2가지의 질량분석법을 이용하여 분석하였다. FAB 질량분석법은 고속 Ar원자를 고체상태의 시료표면에 조사하여 표면으로부터 방출되는 이온을 검출하는 방법으로 이때 방출되는 이온은 molecular ion으로서 분자량에 대한 직접

적인 정보를 얻을 수 있는 질량분석법이 다. 반면에 EI질량분석법은 70 eV의 높은 에너지를 시료에 조사하여 방출되는 이온을 검출하는 방법으로 이때 방출되는 이온은 높은 에너지에 의해 분자간의 결합이 절단된 fragment들이며 fragmentation pattern을 해석하므로써 분자의 결합구조를 파악할 수 있는 질량분석법 이다.

다음 Fig. 1과 2, 3에 각각의 IR 및 Mass spectrum을 나타내었다.

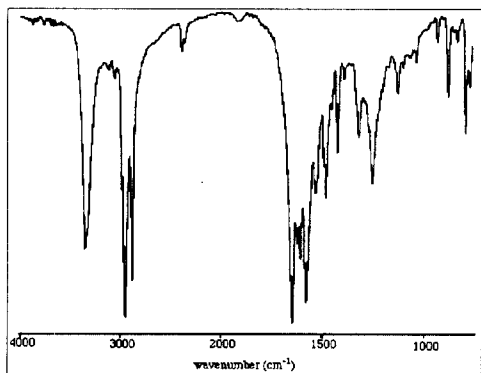


Fig. 1 IR spectrum of CUDM

Fig. 1의 IR spectrum에는 3360 cm^{-1} 에 말단기인 -NH기의 stretching에 의한 흡수띠가 나타나며 1500 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1} 사이에 urea기 (-NHCONH-)의 흡수띠가 강하게 나타나고 있으며 2200 cm^{-1} 근처에 나타나는 이소시아네이트기 (-N=C=O)에 의한 흡수띠가 없는 것으로 보아 반응이 모두 진행된 것으로 판단되었다. (2300 cm^{-1} 의 피크는 공기중에 포함된 CO_2 에

의한 피크임)

한편 Fig. 2와 3은 CUDM의 FAB mass spectrum과 EI mass spectrum으로 먼저 Fig. 2의 FAB mass spectrum으로부터는 molecular ion peak가 449에 나타났으며 이는 합성한 CUDM 중주체의 분자량과 일치하는 결과를 얻었다.

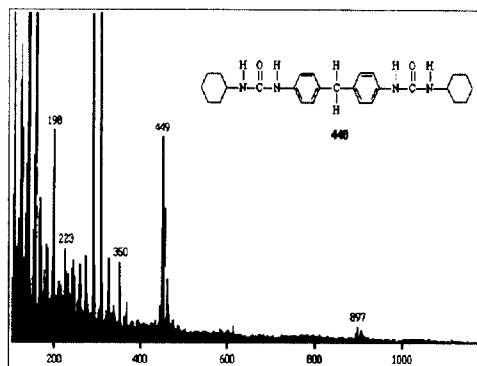


Fig. 2 FAB Mass Spectrum of CUDM

한편 EI mass spectrum으로부터 얻어진 CUDM중주체의 fragment들에 대한 m/e peak의 해석을 통해 다음 Fig. 3에 나타낸 바와 같은 fragmentation pattern에 의해 분자간 결합이 절단됨을 알 수 있었다.

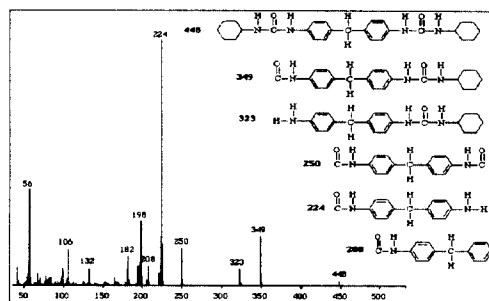


Fig. 3 EI Mass Spectrum of CUDM

Fig. 4에는 CUDM의 TEM 사진을 나타내었다. TEM 사진으로부터 CUDM 증주체는 바늘과 같은 침상모양의 섬유구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.



Fig. 4 TEM Photograph of CUDM

한편 알킬아민의 종류를 탄소수의 길이에 따라 6~18개까지 달리하면서 그리이스를 합성한 후 각각의 적점과 주도를 측정하여 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알킬아민의 탄소수 변화에 따른 그리이스의 적점변화를 보면 탄소수 6개의 hexylamine과 탄소수가 8개인 octylamine을 사용한 경우 유사한 적점을 나타내지만 탄소수 18개의 stearylamine인 경우에는 매우 낮은 적점을 보이고 있다. 또한 주도의 경우에도 329로 유사한 지방족아민을 사용한 것에 비해 높은 것을 알

수 있다.

Table 2 아민종류에 따른 물성변화

Thickner	HU	OU	SU	CU
종류	DM	DM	DM	DM
Amine 탄소수	6	8	18	6
Amine 종류	지방족	지방족	지방족	지환족
적점 (°C)	243	250	185	270
주도 (1/10mm)	242	211	329	305

HUDM; hexylamine, SUDM; stearylamine, CUDM; cyclohexylamine OUDM; octylamine

일반적으로 urea그리이스는 증주체 분자들끼리의 수소결합에 의해 형성하고 있는 그물구조안에 윤활기유가 모세관 현상에 의해 침투해 들어가 있으므로 반고체상을 유지하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 따라서 SUDM과 같이 아민기의 알킬기가 길은 경우에는 증주체가 형성하는 그물구조의 공간이 넓어질 것으로 예상할 수 있으며 윤활기유와의 결합력이 약해 적점이나 주도가 다른 종류에 비해 떨어지는 것으로 추정할 수 있다. 한편 지환족인 cyclohexylamine을 사용한 CUDM의 경우는 탄소수가 같은 HUDM과 비교하여 높은 적점을 나타내며 이는 지환족이 지방족에 비해 열에 대한 안정성이 높기 때문으로 해석할 수 있다. 이와같은 증주체의 열안

정성을 측정하기 위해 시차열분석기를 이용하여 녹는점(Tm)을 비교한 결과 Table 3과 같이 CUDM의 Tm이 282 °C인 반면에 OUDM이나 SUDM의 경우 각각 220 °C, 212 °C로 나타나 지환족아민의 증주제가 지방족아민의 증주제에 비해 열안정성이 우수한 것을 알 수 있었다.

Table 3 알킬아민의 종류에 따른 Tm변화

Thickner	OUDM	SUDM	CUDM
Tm (°C)	220	212	282

한편 HUDM, OUDM 및 SUDM증주제에 대한 FAB mass spectrum을 다음 Fig. 5 ~ 7에 나타내었다.

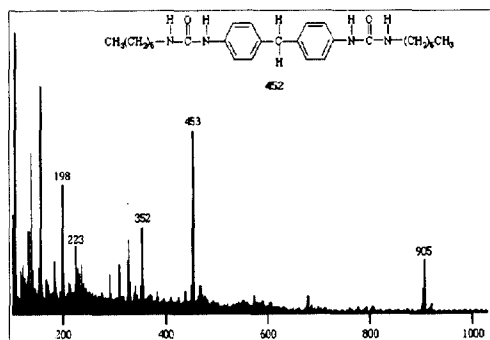


Fig. 5 FAB Mass Spectrum of HUDM

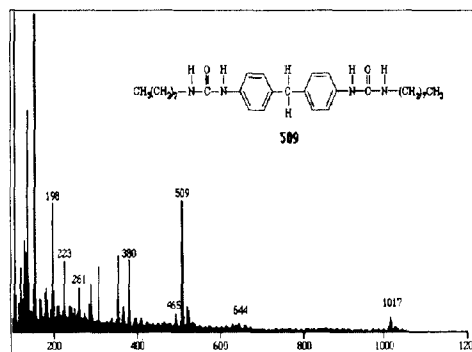


Fig. 6 FAB Mass Spectrum of OUDM

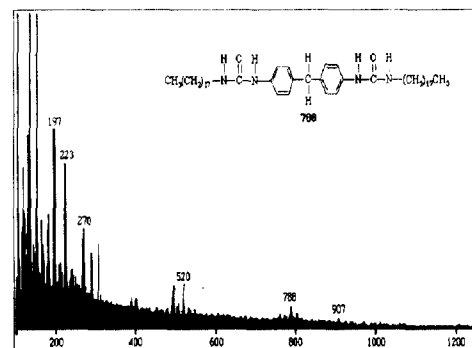


Fig. 7 FAB Mass Spectrum of SUDM

4. 결론

고성능 비비누계 그리이스로 많이 사용되고 있는 di-urea계 그리이스를 제조하기 위해 알킬아민의 종류를 달리하면서 알킬기의 탄소수 변화에 따른 적점과 주도를 측정하고 각각의 그리이스로부터 증주제를 분리하여 화학적 구조를 분광학적인 방법으로 분석하였다. 그 결과 알킬기의 길이에 따라 적점과 주도에 차이가 있으며 적절한 물성을 얻기 위해서는 알킬기

의 조절이 중요함을 알 수 있었다. 한편 합성한 증주제를 FAB mass 및 EI mass 를 이용하여 분석한 결과 FAB mass 분석으로부터 합성한 증주제의 분자량과 일치하는 mass spectrum을 얻을 수 있었으며 EI mass 분석으로부터는 화학적 결합 구조에 대한 정보를 얻을 수 있어 증주제의 화학구조 분석에 대한 새로운 기법을 개발할 수 있었다.

참고문헌

- 1) Fuchs, H., *NLGI Spokesman*, **1989**, 52, 481.
- 2) 長谷川 亮, *潤滑*, **1988**, 33, 834.
- 3) 森內 勉, *Tribologist*, **1996**, 41, 44.
- 4) 岡村征二, *Tribologist*, **1994**, 39, 915.
- 5) 遠藤敏明, 木村 浩, 森內 勉, 岡田正和
Tribologist, **1990**, 35, 343.