

Polyolester base oils과의 상호작용에 의한 Organic Phosphates계 내하중첨가제의 마모방지 성능

한 두희 , Masabumi Masuko*

한국화학연구소 화학공정연구센터

* 동경공업대학 화학공학과

The antiwear performance of several organic phosphates from the aspect of interaction between polyolester base oil and additive

Du Hee Han , Masabumi Masuko *

Korea Research Institute of Chemical Technology

Chemical Process and Engineering Center

* Tokyo Institute of Technology

Department of Chemical Engineering

ABSTRACT

The antiwear performance of several organic phosphates ,such as tricrecylphosphate (TCP), tributylphosphate(TBP),diphenylhydrogenphosphate(DPHP) ,dissolved in polyol ester based oils is studied.These organic phosphates are well known for antiwear additive for lubricating oil that produce reacted surface protective film. These antiwear additives can drastically reduce wear with their concentration increasing,because the amount of additive adsorbed on metal surface increases. But in the higher concentration region, the wear is increased by excessive and corrosive reaction of the metal surface with these additives.That is to say, there is an optimum concentration for minimum wear.The optimum concentration was different with the kinds of base oils and additives.Different polyolesters showed different optimum concentrations of the additive.The order of optimum concentration among the polyolesters was different with different phosphates.The order of the optimum concentration is shown that the effect of the concentration of additives on the antiwear performance.It can be explained by the interaction between additives and base oils using the solubility parameter.

1. 서론

1980년대 중반이후 부터 현재에 이르기 까지 윤활유 산업 전반에는 환경보존에 대한 개념이 도입되어 그 대응책으로써 합성 윤활유가 주목을 받아 왔다. 1987년 캐나다의 몬트리얼에서 오존층 보존을 위한 기존 냉매의 사용규제에 관한 의정서가 채택된 이후 1-3),새로운 냉매인 R-134a 와의 상용성이 우수한 합성윤활유 로써 Polyolester 및 Polyalkylen glycole 계 윤활기유가 사용 되었고, 1992년 6월 브라질의 리오데자네이로에서 개최된 UN 환경개발회의(UNCED) 이후에는 수질 및 토양에 오염을 일으키지 않는

생분해성 윤활기유에 대한 요구가 증대 되어 4) 생분해성이 우수한 합성윤활기유 로써 도 Polyolester 및 Polyalkylenglycole 계 윤활기유가 주목받고 있다. 최근의 이와같은 일련의 국제적인 흐름에 편승하여 Polyolester 및 Polyalkylenglycole 계 윤활기유는 그용도가 더욱 다양 해지고 있다. 특히,Polyol ester 계 합성유는 생분해성과 고온에서의 산화안정성이 우수하여 생분해성 윤활기유 및 내열, 내산화성이 요구되는 대체냉매용 냉동기유 로써 이용되고 있다. 본고에서는 다양한 구조의 Polyolester base oil에 organic phosphate 계 내하중 첨가제인 tricrecyl

phosphate (TCP), tributyl phosphate (TBP), diphenyl hydrogen phosphate (DPHP)등을 첨가하여 마모실험을 수행 하여 Polyolester base oil 에 첨가된 내하중 첨가제들의 최소마모에 필요한 최적첨가량의 차이를 비교하였다. 이들 최적첨가량의 차이는 Polyolester base oil 과 내하중첨가제와의 상호작용에 의한 Polyolester base oil 중의 내하중첨가제의 안정도의 차이에 기인 하는 것으로 판단되며, 따라서 Polyolester base oil 이 내하중첨가제와 어떠한 상호작용에 의해 내하중첨가제를 안정화 시키는가에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 마찰시험기

직경 8.73mm 의 bearing steel(SUJ2) ball 을 사용한 four-ball tribometer 를 사용 하였다. 축하중은 289N(29.5Kgf), 속도는 0.134m/s, 온도 50℃에서 실험 하였다. 1 회 마찰시간은 30min 으로 하고, 동일한 조합의 ball 을 사용하여 연속적으로 10 회, 총 5 시간 동안 마찰시험을 수행하였다. 매 30 분마다 wear scar 를 측정하고, 측정된 wear scar 로부터 기하학적으로 wear volume(마모체적)을 계산하여 마모진행곡선을 얻었다. 그리고 각각의 마모진행곡선의 기울기로부터 wear rate(마모율)를 구하였다.5,6)

2-2. 시료유 및 첨가제

시료유로서 다음의 5 종의 Polyolester base oil(POE)을 사용 하였다. Trimethylolpropane ester 로서, 3 종의 Trimethylolpropane tri 2-ethyl butanoate(TMP-iC6) , Trimethylolpropane tri 2-ethylhexanoate(TMP-iC8) , Trimethylolpropane tri 3,5,5-trimethylhexanoate(TMP-iC9)을 사용 하였고, Pentaerythritol ester 로서 2 종의 Pentaerythritol tetra 2-ethylbutanoate(PE-iC6) , Pentaerythritol tetra 3,5,5-trimethyl hexanoate (PE-iC9)을 사용 하였다. 그리고 위의 5 종의 Polyol Ester base oil 의 실험결과는 비극성유인 수소화정제 paraffin 계 광유(MO)와 비교 되었다. 내하중첨가제로서는 tricrecylphosphate (TCP), tributylphosphate(TBP), diphenylhydrogenphosphate (DPHP)를 사용 하였다.

2-3. solubility parameter (δ)의 측정

solubility parameter 는 TCP 및 TBP 의 경우, 증발열의 문헌치 7)로부터 계산에 의해 구하고, polyol ester base oil 의 경우는 표면장력을 측정하여 경험식으로부터 계산했다 8). 표-1

에는 이들 시료유 및 내하중첨가제의 물성을 나타내었다.

2-4. dielectric constant 의 측정

5 종의 Polyol ester base oil 과 내하중첨가제인 TCP , TBP 의 dielectric constant 는 impedance analyzer 를 이용하여 측정 하였다. 그러나, DPHP 의 경우는 상온에서 고체이고, 용액상태에서도 측정할수 없었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 최소마모에 필요한 내하중첨가제의 최적첨가량과 상호작용

Polyolester 를 포함하는 극성 윤활기유는 분자내에 관능기를 갖기 때문에 극성이 높고 따라서 내하중 첨가제를 첨가 하는 경우 마모저감 효과를 나타내는 첨가량이 광유와 비교 하여 크게 증가 한다.9,10) 이와 같은 현상은 다음과 같은 개념을 도입하여 설명할 수 있다. 즉 기유중의 첨가제가 안정하게 존재 할수록 금속표면(마찰면)에의 흡착성은 작아지고, 불안정하게 존재 할 수록 금속표면(마찰면)에의 흡착성은 커지게 된다. 따라서 첨가제가 기유중에서 안정하게 존재 하는 경우는 마모저감 효과를 나타 내는데 많은 양의 첨가제를 필요로 하며 이경우가 극성 윤활기유가 광유 보다 마모저감 효과를 나타 내는데 필요한 첨가량이 많아지는 원인 이다. 한편, 윤활유중의 첨가제의 농도가 점점 증가 해 가면 그첨가제의 기유에 대한 용해도는 점차로 감소하게 되므로(포화농도에 가까워 지므로 불안정 해 진다.) 금속표면에 흡착되는 첨가제의 양이 증가 하여, 급격히 마모를 감소 시킨다. 그러나 필요량 이상의 농도를 첨가 하는 경우에는 첨가제와 금속표면과의 과도한 반응 및 부식 작용에 의해 오히려 마모가 증가한다. 즉, 최소마모에 필요한 최적 첨가량이 존재 한다. 그런데 이 최적 첨가량은 기유 및 첨가제의 종류에 따라 서로 다르고 이때의 최적첨가 농도의 차이는 각각의 기유중 에서의 첨가제의 안정도 즉, 이들의 상호작용의 결과이다. 결국 첨가제의 기유중 에서의 안정도의 차에 의해 최소마모를 위한 첨가제의 최적첨가 농도가 결정되고, 이 최적첨가 농도의 차이로부터 기유와 첨가제의 상호작용을 예측 할 수 있을 것이다.

표-1 시료유 및 내하중첨가제의 물성

시료유	점도, mm ² /s		Dielectric constant	Solubility parameter, δ	δ ₁ -δ ₂	
	40 °C	100 °C			δ ₁ (TCP)	δ ₂ (TBP)
MO	31.45	5.353	-	-	-	-
TMP-iC6	18.68	3.58	3.722	7.56	0.41	0.37
TMP-iC8	24.82	4.30	3.456	7.27	0.70	0.08
TMP-iC9	51.52	6.97	3.263	6.91	1.06	0.29
PE-iC6	45.40	6.00	3.042	7.19	0.78	0.005
PE-iC9	112.9	11.41	2.767	6.626	1.34	0.57
TCP	-	-	7.285	7.97	-	-
TBP	-	-	7.951	7.195	-	-
DHP	-	-	-	-	-	-

3-2. solubility parameter (δ) 구하는 방법
 내하중첨가제인 TCP 및 TBP의 solubility parameter는 다음과같은 방법에 의해 산출하였다. 정의에 의해 $\delta = (\Delta E_{VAP} / V)^{1/2}$
 $= (\Delta H_{VAP-RT} / V)^{1/2}$ ---- ①이므로, TCP 및 TBP의 ΔH_{VAP} 를 측정하면 위 식①에 의해 δ의 값을 구할 수 있다. 보통의 증발열은 그 물질의 normal-boiling point (T₀)와 어느 온도 T에서의 증기압을 측정하면 Clausius-claypeyron equation으로 부터 계산할 수 있다.

$\log_{10}P = \Delta H / 2.303RT_0 - \Delta H / 2.303RT$ ---- ②
 여기서 P: T°K에서의 증기압, R: gas constant, T₀: normal-boiling point이다. 한편, 증기압 P는 다음 식③으로 나타낸다.

$\log_{10}P = -A / T + C$ ---- ③
 따라서 어떤 물질의 증기압은 여러가지 온도에서의 내부압력을 측정하여 상수 A와 C의 값으로 나타낸다. 여기서 문헌 7)으로부터 TCP 및 TBP의 상수 A와 C의 값을 얻고 식③에 의해 증기압을 구하면 식②로부터 증발열을 구할 수 있고, 결국 위의 식①에 의해 solubility parameter (δ)를 수치화할 수 있다. 예로서 TCP의 solubility parameter를 구하는 계산방법을 제시해 본다.

TCP의 증기압상수 A와 C는 각각 4535, 9.44이다.

25 °C에서의 증기압은 식③에 의해 $\log_{10}P = -5.778$ 이고, 50 °C에서의 증기압은 $\log_{10}P = -4.600$ 이다. 이 값을 식②에 대입하면

$-5.778 = (1 / 2.303 \times 1.9872 \times T_0 - 1 / 2.303 \times 1.9872 \times 298) \Delta H$ ---- a

$-4.600 = (1 / 2.303 \times 1.9872 \times T_0 - 1 / 2.303 \times 1.9872 \times 323) \Delta H$ ---- b
 가 된다. 식 a와 b로부터, $\Delta H_{298(VAP)}$ 는 20754 cal/mole 이 된다.

이 값을 $\delta = (\Delta H_{VAP-RT} / V)^{1/2}$ ---- ①에 대입 한다. (여기서 $V_{298} = M / d_{298} = 368.36 / 1.16 = 317.55$)

$\delta = (20754 - 1.9872 \times 298 / 317.55 \text{cm}^3) = 7.97 \text{(cal/mole cm}^3)$

같은 방법으로 TBP의 solubility parameter는 7.195 이된다. 결국, TCP 및 TBP의 solubility parameter로서 각각 7.97(cal/mole cm³), 7.195(cal/mole cm³)의 값을 얻을 수 있다. 한편, polyolester oil의 경우는 분자량이 크므로 직접 증발열을 측정할 수 없으므로 다음의 표면장력과 solubility parameter와의 경험식으로 부터 구했다. 8) 즉,

$\delta = 4.1 (\gamma / V^{1/3})^{0.43}$ ---- ④

식④에 의하면 polyolester oil의 비중과 분자량으로부터 1 mole 당의 Volume을 구하고 측정된 표면장력으로 부터 polyolester oil의 solubility parameter를 구할 수 있다. 다음의 표-2에는 polyolester oil의 비중과 분자량, 측정된 표면장력, 그리고 식④에 의해 계산된 polyolester oil의 solubility parameter를 나타내었다.

표-2. polyolester oil의 solubility parameter 및 계산을 위한 변수

Code	분자량	비중	표면장력	δ
TMP-iC6	414	0.9705	31	7.56
TMP-iC8	498	0.947	30.5	7.27
TMP-iC9	540	0.937	28	6.91
PE-iC6	528	0.982	30	7.19
PE-iC9	696	0.9514	27.5	6.626

3-3. TCP와 Polyolester oil과의 상호작용
 TCP와 Polyolester oil과의 상호작용을 조사하기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. TCP를 PE-iC9, PE-iC6, TMP-iC9, TMP-iC8, TMP-

iC6 등에 농도별로 첨가한 경우의 마모진행 곡선을 얻어 이들의 기울기로 부터 마모율을 구하고 이 마모율을 TCP 의 농도에 대하여 도시한 그림을 다음의 그림-1.(MO, PE-iC9, TMP-iC9, PE-iC6, TMP-iC8, TMP-iC6) 에 나타내었다. 그림-1 로 부터 MO < PE-iC9 < TMP-iC9 < PE-iC6 < TMP-iC8 < TMP-iC6 의 순서로 TCP 의 최적 첨가량이 증가 하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 위의 순서는 앞서 설명한 안정도의 개념 으로부터 TCP 가 TMP-iC6 중에서 가장 안정 하게 존재 하며 광유중 에서 가장 불안정하게 존재하기 때문 이라고 설명 할 수 있다. 즉 PE-iC9 < TMP-iC9 < PE-iC6 < TMP-iC8 의 순서로 TCP 의 안정도가 증가 한다는 의미이다. 먼저, TCP 가 광유 보다 Polyolester oil 중 에서 안정하게 존재 하는 이유 로서는 극성기유인 POE 와 TCP 가 상호작용의 때, POE 의 Partially polaried parts 가 TCP 와의 정전기적 인 인력에 의해 강하게 interaction 할 수 있으므로 TCP 를 안정화 시킬 수 있으나 광유 의 경우는 이와 같은 상호작용에 의한 안정화 효과를 기대 할 수 없으므로 TCP 는 광유보다 POE 중 에서 더욱 안정 하다고 설명 할 수 있다. 따라서 POE 에 대한 TCP 의 용해도가 증가 되어, TCP 는 금속표면에 흡착 되기 보다는 oil 중 에 존재 하는 것이 더욱 안정 하므로 최소마모를 나타 내는데 필요한 TCP 의 최적첨가량은 광유 보다 많아 지게 된다. 한편, POE 의 순서를 설명 하기 위해 여기서 어떤 물질의 용액중 에서의 안정도를 나타내는 Gibbs 의 혼합 자유 에너지의 변화를 고찰 해 보자. 즉,

$$\Delta G_{MIX} = \Delta H_{MIX} - T \Delta S_{MIX} \text{ 이다.}$$

이방정식은 solubility parameter(δ)로 표현되는 다음의 식⑤로 전환 할 수 있다.⑧

$$\Delta G_{MIX} = Vt(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 - RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \text{ ⑤}$$

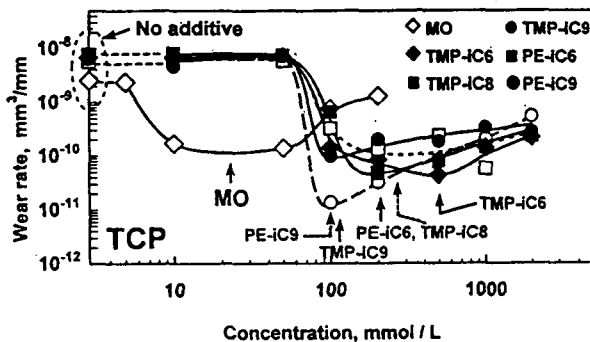


그림-1. TCP 의 농도와 마모율 과의 관계

식⑤에서 δ 는 solubility parameter, ϕ 는 volume fraction, Vt 는 total volume, X 는 mole fraction 이다. 식⑤에 의하면 어떤 용질과 용매의 혼합비에 의한 mole fraction 은 용질과 용매의 종류에 관계없이 일정하므로 ΔG_{MIX} 값의 변화는 없으며, 용질(TCP)와 용매(POE)의 solubility parameter 값의 차이의 절대치가 0 에 접근 할 수록 ΔG_{MIX} 의 값이 작아지므로, 용질의 용매중 에서의 안정도는 커지게 된다. 여기서, 표-1 에 나타낸 TCP 와 POE 의 solubility parameter 및 이들 간의 차이를 비교 해 보면, TCP 는 7.97 로서 PE-iC9 (6.626) 와의 차이는 1.34, TMP-iC9 (6.91)와 의 차이는 1.06, PE-iC6 (7.19)의 경우는 0.78, TMP-iC8 (7.27)의 경우는 0.70, TMP-iC6 (7.56)는 0.41 이다. 따라서 식⑤에 의해 TCP 의 POE 중에서의 안정도는 PE-iC9 < TMP-iC9 < PE-iC6 < TMP-iC8 < TMP-iC6 의 순서로 증가 한다. 결국, TCP 는 TMP-iC6 중 에서 보다 안정하게 존재 할 수 있다는 것을 나타내고 따라서 금속표면으로의 흡착량이 감소하여, 최소마모에 필요한 TCP 의 최적 첨가농도는 위의 POE 중 에서 가장 많아져야 한다. 식⑤에 의해 해석 한 이순서는 최소마모에 필요한 TCP 의 최적 첨가량의 실험치의 순서와 잘 일치 하고 있다.

3-4. TBP 와 Polyolester oil 과의 상호작용

TBP 를 PE-iC9, TMP-iC6, TMP-iC8, PE-iC6 등에 농도별로 첨가한 경우의 마모진행곡선 으로부터, TCP 의 경우와 같은 방법으로, 마모율을 구해, TBP 의 농도에 대하여 도시한 곡선을 다음의 그림-2 에 나타 내었다. TBP 의 최적 첨가량은 PE-iC9 < TMP-iC6 < TMP-iC8 < PE-iC6 의 순서로 증가 한다. 이 순서를 TCP 와 POE 의 경우와 비교 해 보면 PE-iC6 < TMP-iC8 < TMP-iC6 인 TCP 의 순서와는 역순 인 것을 알 수 있다. 이와같은 현상도 TCP 의 경우에 설명한 바와 같이 식⑤에 나타낸 solubility parameter 의 차에 의한 안정도의 순서로 설명 할 수 있다. 다음의 그림-3 에는 TBP 와 POE 의 solubility parameter 의 차이를 TCP 와 POE 의 solubility parameter 의 차이와 함께 비교 하여 볼 수 있도록 나타 내었다. 표-1 과 그림-3 으로부터 TBP 의 solubility parameter 는 7.195 로서 PE-iC9, TMP-iC6, TMP-iC8, PE-iC6 와의 차이 값은 각각 0.57, 0.37, 0.08, 0.005 이다. 결국 TBP 의 POE 중 에서의 안정도는 식⑤의 solubility parameter 에 의한 안정도의

순서인 PE-iC9 < TMP-iC6 < TMP-iC8 < PE-iC6의 순서로 증가 하고, 이 순서는 실제의 TBP의 최소마모에 필요한 최적 첨가량의 실험치의 순서와 일치한다..

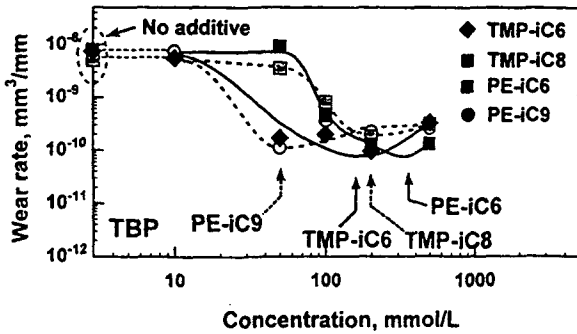


그림-2. TBP의 농도와 마모율과의 관계

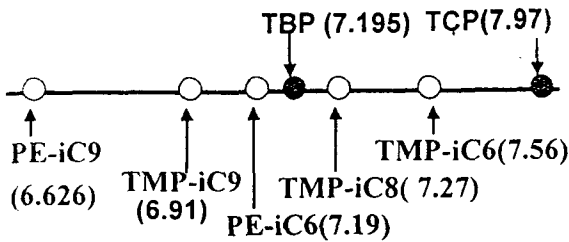


그림-3. TBP 및 TCP와 POE의 solubility parameter의 차이 비교

3-5. DPHP와 Polyolester oil과의 상호작용
 내하중첨가제인 DPHP를 PE-iC9, TMP-iC8, TMP-iC6에 농도별로 첨가하여 마모진행곡선을 얻은 후 이들의 기울기로 부터 마모율을 구해 DPHP의 농도에 대하여 도시한 곡선을 그림-4에 도시 하였다. TCP 및 TBP의 경우와는 달리 DPHP의 최적 첨가량은 PE-C9≃TMP-C8≃TMP-C6로서 POE의 종류에 따른 차이를 나타내지 않으며, 첨가되는 DPHP의 절대량도 매우 적다. 이와 같이 DPHP의 경우 POE의 종류에 따라 최적첨가량의 차이를 나타내지 않고 첨가량의 절대치도 매우 적은 이유로서는 구조적으로 DPHP는 P(=O)OH 작용기를 갖기 때문에, DPHP와 DPHP의 분자간 수소결합이 가능하고, 따라서 분자간의 인력을 끊어 내고 증발 되는데 필요한 에너지로 정의되는

solubility parameter의 값이 매우 클것으로 생각된다. 즉, DPHP의 단위 부피당 증발열은(solubility parameter) TCP 및 TBP의 경우보다 매우 커지고 따라서, POE와의 solubility parameter 값의 차이도 매우 커지게 되므로 식⑤에 의해 POE 중의 DPHP는 매우 불안정하게 존재 할 것이다. 따라서 DPHP는 매우 적은 첨가량으로도 최소마모에 도달하며, POE와의 solubility parameter 값의 차이도 매우 크므로 POE들끼리의 작은 solubility parameter 값의 차이를 구분하지 않고 같은 농도에서 최적 첨가량을 나타 낸다고 설명 할 수 있다. 그림-5에 이와 같은 개념을 그림으로 나타 내었다.

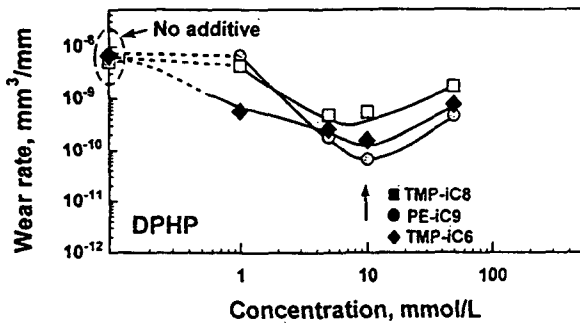


그림-4. DPHP의 농도와 마모율과의 관계

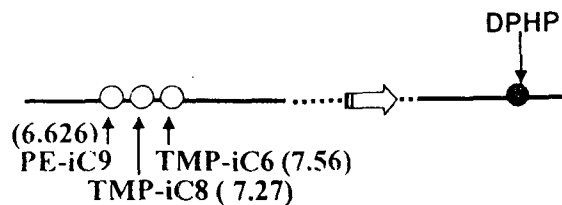


그림-5. DPHP와 POE의 solubility parameter 및 그 차이의 비교.

4. 결론

Polyolester oil 중의 내하중 첨가제로서 TCP, TBP, DPHP 등을 첨가 하여 마모 실험을 행 하여 Polyolester oil 의 최소마모에 필요한 내하중 첨가제의 최적 첨가량의 차이를 조사 하였다. 실험결과를 정리하면 다음의 순서로 최소마모에 필요한 내하중 첨가제의 최적첨가량이 증가한다

TCP에 대하여 PE-iC9 < TMP-iC9 < PE-iC6 < TMP-iC8 < TMP-iC6.

TBP에 대하여 PE-iC9 < TMP-iC6 < TMP-iC8 < PE-iC6.

DPHP에 대하여 PE-iC9 ≃ TMP-iC6 ≃ TMP-iC8 ≃ PE-iC6.

위의 실험결과는 내하중 첨가제와 Polyolester oil 과의 solubility parameter 의 차이에 의한 내하중 첨가제의 Polyolester oil 중에서의 안정도의 차이로 잘 설명 된다.

Reference

- 1) O' Sullivan, D.A., C & EN, (1989), June 26, 33-36.
- 2) Zurer, P.S., C & EN, (1988), May 30, 16-18.
- 3) Johnston, G. E., Shim, J. and Brecht, P.D., "Refrigeration Oils for Use with non-CFC, non-Ozone-Depleting Refrigerants - Key Performance and Retrofitting Issues," *Jour. of Synth. Lubri.*, 11, 4, pp234-265 (1995)
- 4) 北村奈美: 트라이보로지스트, 38, No.5, (1993) 427-433.
- 5) Masuko, M., Hirose, S. and Okabe, H., "Boundary Lubrication Characteristics of Polyol Ester-Class Synthetic Lubricants Applied to Silicon Nitride at High Temperature up to 280 °C," *Lubr. Eng.*, 52, 8, pp641-647 (1996)
- 6) Masuko, M., Takeshita, N. and Okabe, H., "Evaluation of Anti-wear Performance of PFPE-Soluble Additives under Sliding Contact in High vacuum," *Trib Trans* 38, 3, pp697-685 (1995).
- 7) Dobry, A. and Keller R., "Vapor Pressure of Some Phosphate and Phosphonate Ester," *Jour. Of Phys. Chem.*, 61, pp 1448-1449 (1957).
- 8) Shinoda, K. "Solutions and Solubility (Yoeki to Yokaio, in Japanese)," Maruzen, Tokyo, p 103, (1977).
- 9) Bieber, H.E., Klaus, E.E. and Tewksbury, E.J., "A Study of Tricresyl Phosphate as an Additive for Boundary Lubrication," *ASLE Trans.*, 11 pp 155-161 (1968)

10) Masuko, M., Ohmori, T. and Okabe, H., "Anti-wear Properties of Hydroxycarboxylic Acids with Straight Alkyl Chains," *Tribology international*, 21, 8 pp 199-203 (1988).