

불소계 폴리올에스테르의 합성과 윤활 특성

백진욱 · 정근우 · 김영운
한국화학연구원 응용화학연구부

Synthesis and Lubrication Properties of Semi-Fluorinated Polyol Esters

Jin-Wook Baek, Keunwo Chung, Young-Wun Kim

Applied Chemistry & Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

Abstract - New semi-fluorinated polyol esters were synthesized by condensation reaction of polyols (NPG and TMP) and carboxylic acids such as 2-ethylhexanoic acid, stearic acid and perfluorooctanoic acid. The structures of polyol esters were confirmed by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ etc. And, the fluorinated polyol esters were insoluble in several oils, however, the semi-fluorinated polyol esters were soluble in several oils depended on the structure of polyol esters. The physical properties such as 4-ball wear property and extreme-pressure (EP) properties were characterized by measuring wear scar diameter through ASTM D2266 and by determining the load-carrying through ASTM D2783 method, respectively. As the results, wear scar diameters of oils in which the semi-fluorinated polyol esters were added were not changed compared to those of not added oils. While extreme-pressure properties remarkably increased with fluorine contents of the esters depended on the structure of acid moiety and polyol moiety. Also, the extreme-pressure property of semi-fluorinated NPG polyol ester in gasoline engine oil was better than that of commercial Teflon coating additive.

Key word : semi-fluorinated polyol esters, TMP, NPG, 4-ball wear, extreme-pressure property.

1. 서론

최근 산업이 발달함에 따라 정밀 기기나 각종 산업용 부품 등은 보다 가혹한 환경 조건하에서 작동되도록 요구되고 있으며 이를 만족시키기 위해 재료 표면에 새로운 특성을 부여하여 표면 개질을 하고 있다 [1]. 재료 표면을 개질하는 방법으로는 표면 열처리, 플라즈마 처리, 전해법 등의 물리적인 방법과 표면피막 코팅의 화학적인 방법이 있다. 화학적인 표면 코팅 방법 중에서도 불소수지 코팅법은 불소 특유의 화

학적 특이성, 즉 낮은 표면장력으로 인한 발수 및 발유 성능과 함께 저마찰계수의 표면 특성을 활용한 표면 코팅제로 널리 개발되고 있다 [2-4]. 그러나 이러한 불소 화합물들은 다른 윤활제와의 상호 호환성이 없고 표면 장력의 저하로 인해 금속 표면에 효과적인 윤활막 형성이 어렵다 [5]. 또한, 온도에 따른 점도 특성이 나빠고 액상으로서 존재하는 분자량의 범위가 좁고 밀도가 높은 단점을 갖고 있다. 따라서, 본 논문에서는 낮은 표면에너지로

갖는 불소의 특징을 살리고 용해성 등의 단점을 보완하기 위하여 한 분자 내에 불소기와 메틸렌기가 동시에 함유한 Semi-Fluorinated 폴리올 에스테르 화합물들을 합성하여 기존의 윤활기유와의 상용성, 내마모 및 극압성을 관찰하여 유용성 첨가제로 개발하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 시험기기

불소계 폴리올 에스테르를 합성하는데 사용한 폴리올의 일종인 네오펜틸글리콜 (NPG)는 BASF 화학사의 공업용, 트리메틸올프로판 (TMP)은 한솔화학사의 공업용을 사용하였다. 또한, 모노카르복실산으로 2-에틸헥실산 (2-EHA), 옥탄산 (C8HA) 및 스테아린산 (SA)은 Aldrich사의 시약용, 과불화옥탄산 (C8FA)은 Fluka사의 시약용, Zonyl 산($F(CF_2)_nCH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$, $n = 6 \sim 16$)은 Aldrich사의 시약을 정제없이 사용하였다.

합성한 불소계 폴리올 에스테르의 구조는 Jasco사의 FT-IR, Bruker AM 300 FT-NMR Spectrometer, HP 5890 GC를 사용하여 분석하였다. 내마모 성능 및 극압성능은 Cameron Plint사의 4구 시험기를 사용하여 ASTM D2266 및 ASTM D2783으로 각각 분석하였다.

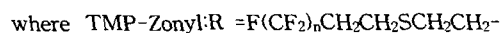
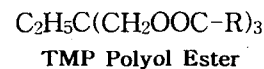
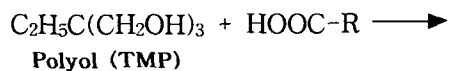
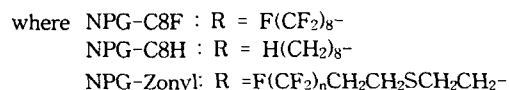
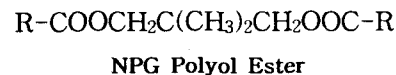
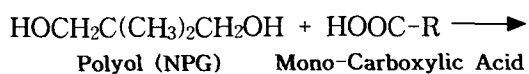
2-2. 합성

환류 냉각기, dean-stark을 장치한 250 mL 1구 둥근 플라스크에 NPG, TMP등의 폴리올, 2-EHA, SA, C8F-acid등의 카르복실산을 넣고 촉매로 파라-톨루엔 술폰산 (PTSA) (폴리올의 5 몰 %)를 가한 후 승온하여 200~210 °C에서 약 12시간 교반하였다. dean-stark에 생성된 물의 양이 변

화가 없을 때까지 반응하여 TLC 및 GC로 확인하였다. 반응 후, 과량의 산을 제거하기 위해 생성물을 CH_2Cl_2 나 $CHCl_3$ 에 녹여 탄산나트륨 수용액으로 중화 시키고, 분별 깔때기로 수용액층과 유기층을 분리한 후 유기층의 용매를 제거하여 생성물인 불소계 폴리올 에스테르를 합성하였다. 합성과정은 Scheme 1에 나타내었다.

합성한 불소계 폴리올에스테르의 용해도는 광유와 에스테르계 오일에 1~3 wt% 녹여 외관을 관찰하므로 오일에 대한 용해도를 조사하였다.

Scheme 1 : Syntheses of Polyol Esters



3. 결과 및 고찰

3-1. FT-IR 및 ¹H-NMR 분석

C8FA와 2EHA의 몰비가 1:1인 카르복실산과 NPG를 축합반응하여 합성한 폴리올에스테르의 FT-IR 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보는 바와 같이, 3300 cm^{-1} 부근의 NPG의 O-H 신축 흡수피크가 사라지고 1787, 1739 cm^{-1} 부근의 새로 생긴 에스테르 카르보닐 흡수 피크로부터 NPG 폴리올 에스테르가 합성되었음을 알 수 있었다. 특히, 1787 cm^{-1} 피크는 불소기

가 치환된 폴리올 에스테르 화합물의 카르보닐 피크이고, 1739 cm^{-1} 는 탄화수소기를 가지는 폴리올 에스테르 카르보닐 피크이다. 또한, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (그림 3)에서는 탄화수소계 카르복실산과 NPG의 반응에 의한 NPG 메틸렌기에 기인한 3.9 ppm 부근의 피크 ($\text{CH}_2\text{-O}_2\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$)와 불소함유 카르복실산과 NPG의 반응 결과 생긴 NPG 메틸렌기에 기인한 4.1~4.2 ppm 부근의 피크로부터 NPG 폴리올 에스테르 구조를 확인하였다.

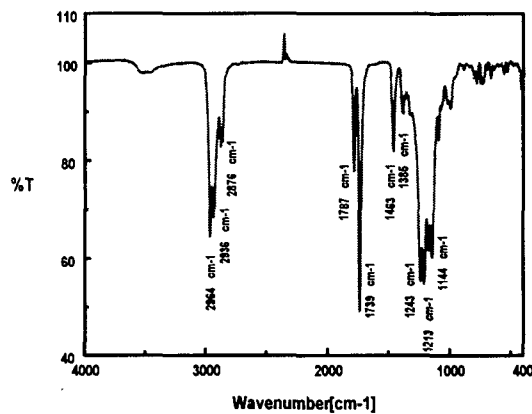


Fig. 2. FT-IR Spectrum of NPG polyol ester.

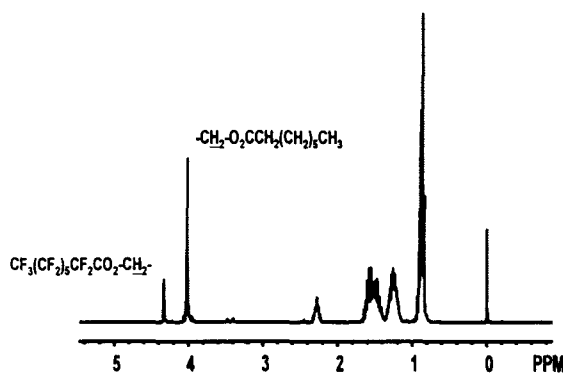


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of NPG polyol ester.

3-2. 불소계 폴리올 에스테르의 용해성

폴리올에 불소계로 치환된 카르복실산을 반응하여 합성한 불소계 폴리올 에스테르의 오일에 대한 용해성은 표 1에서 보는 바와 같이, 카르복실산의 구조에 관계없이 전혀 녹지 않았다. 한편, 일반 탄화수소계 카르복실산과 반응하여 합성한 폴리올 에스테르의 오일에 대한 용해성은 합성 오일인 디에스테르 오일, 폴리알파올레핀 (PAO 40), 프레올 α 15C오일 및 150N(광유계)오일에 잘 녹았다.

Table 1. Solubilities of Several Polyol Esters

Polyol Esters	Solubilities ¹			
	Diester	PAO 40	Freol 15C	150 N.
NPG-C8F	Ins	Ins	Ins	Ins
NPG-C8H	Sol	Sol	Sol	Sol
TMP-C8F	Ins	Ins	Ins	Ins
TMP-C8H	Sol	Sol	Sol	Sol
NPG-Zonyl	Sol	-	-	Ins
TMP-Zonyl	Ins	-	-	Ins

1. Solubilities of polyol ester 3 wt % in base oil

오일에 대한 용해성을 개선하기 위해 탄화수소를 포함한 카르복실산 (SA & 2EHA)과 불소계로 치환된 카르복실산 (C8FA)의 혼합 물비를 변화하여 NPG와 반응하여 semi-fluorinated ester를 합성하였고 이들의 오일에 대한 용해성을 관찰하였다. 표 2에서 보는 바와 같이, 과불화기와 탄화수소의 비율에 따라 오일에 대한 용해성이

차이가 남을 알 수 있었다. 즉, 과불화기의 비율이 많아질수록 용해성은 나빠지고 탄화수소가 많아질수록 용해성은 향상된다.

Table 2. Solubilities of Semi-Fluorinated Polyol Esters

Polyol Esters	Reactants, mol %				F Content ¹ wt %	Solubilities ²	
	Polyol	C8FA	2EH A	SA		150 N	Freol 15C
1	1.00 ³	1.25	1.25	-	29.8	ins	sol
2	1.00	0.83	1.67	-	24.1	ins	sol
3	1.00	0.63	1.87	-	20.7	ins	sol
4	1.00	0.50	2.00	-	18.3	sol	sol
5	1.00	0.42	2.08	-	11.5	sol	sol
6	1.00	0.36	2.14	-	11.0	sol	sol
7	1.00	1.00	-	1.00	-	ins	ins
8	1.00	0.67	-	1.33	18.0	ins	sol
9	1.00	0.50	-	1.50	13.6	sol	sol
10	1.00	0.50	-	2.00	10.0	sol	sol
11	1.00	0.42	-	2.08	7.90	sol	sol
12	1.00	0.36	-	2.14	-	sol	sol
13	1.00 ⁴	1.75	1.75	-	-	ins	sol
14	1.00	1.17	2.33	-	-	ins	sol
15	1.00	0.88	2.62	-	-	ins	sol
16	1.00	0.70	2.80	-	-	ins	sol
17	1.00	0.58	2.92	-	-	ins	sol

1. Analyzed by ion chromatography
2. ins : insoluble, sol : soluble
3. NPG Used (No 1-12)
4. TMP Used (No 13-18)

3-3. 유용성 Semi-Fluorinated 폴리올 에스테르의 마모성

유용성 NPG Semi-Fluorinated 폴리올 에스테르를 광유 (100N)와 Freol α 15C 오일에 각각 1~3 wt% 씩 첨가하여 마모성능 (ASTM D2266)을 조사하였다. 광유계 오일에서의 4구 내마모능 시험 결과 (표3), C8FA와 C8HA를 혼합하여 합성한 폴리올 에스테르 (No. 5 & 6)의 경우 광유 자체의 마모가 0.8055 mm인데 반해 첨가시 대부분의 경우 마모흔의 직경은 오히려 크게 나타나 내마모능이 우수하지 않음을 알 수

있었다. C8FA와 C8HA의 비가 1:4인 폴리올 에스테르 (No. 4)의 마모흔 직경은 0.5317mm을 나타내어 내마모능이 우수하였다. C8FA와 SA를 사용해 합성한 폴리올 에스테르 (No 9-12)의 경우도 비슷한 결과를 나타내었다. 즉, 불소의 함량이 증가할수록 마모흔의 직경은 작아지지만 일정한 경향을 나타내면서 변화하지는 않는 것 같다.

Table 3. 4-Ball Wear Properties of Semi-Fluorinated NPG Polyol Esters in Mineral Oil

Polyol Esters	F Content (%)	4-Ball WSD ¹ , mm			
		Blank	1 wt %	2 wt %	3 wt %
4	18.3	0.8055	0.5317	0.5763	0.5641
5	11.5	0.8055	0.9896	0.9760	0.9807
6	11.0	0.8055	1.1758	0.9052	0.9707
9	13.6	0.8055	0.7942	0.7942	0.5490
10	10.0	0.8055	0.6440	0.6440	0.6271
11	7.90	0.8055	0.9572	0.9572	0.8858
12	-	0.8055	0.9381	0.9381	0.8177

1. 40 kg, 1200 rpm, @ 75 °C, 60 min

Freol α 15C에 용해하여 4구 내마모성능을 평가한 결과 (표 4), 2EHA를 사용하여 합성한 폴리올 에스테르 (No 1-6)의 마모흔의 직경은 0.8086 ~ 0.9984 mm로 불소기의 첨가 효과가 나타나지 않았다. 한편, SA의 첨가효과는 뚜렷하게 관찰되어 C8FA와 SA의 비가 1:4인 폴리올 에스테르 (No 10)의 마모흔 직경이 0.5210 mm로 가장 우수하게 나타났으며 폴리올 에스테르의 첨가량에 따라 마모흔의 직경이 작아

저 첨가효과를 뚜렷하게 관찰할 수 있었다 (No 9 & 10).

TMP Semi-Fluorinated 폴리올 에스테르는 광유에는 녹지 않지만 에스테르계 오일에는 잘 녹는다. 따라서, 이들의 Freol α 15C에서 4구 마모 시험 결과 (표 4)는 일정한 경향을 나타내지 않았다.

Table 4. 4-Ball Wear Properties of Semi-Fluorinated NPG Polyol Esters in Freol α 15C Oil

Polyol Esters	F Content (%)	4-Ball WSD ¹ , mm			
		Blank	1 wt %	2 wt %	3 wt %
1	29.8	1.1180	0.9773	0.9543	0.9014
2	24.1	1.1180	0.9796	0.8587	0.9515
3	20.7	1.1180	0.9903	0.9974	0.9984
4	18.3	1.1180	0.9826	1.0571	1.0240
5	11.5	1.1180	0.9514	0.8472	0.9456
6	11.0	1.1180	0.8200	0.8086	0.8221
9	13.6	1.1180	1.0575	0.7050	0.6758
10	10.0	1.1180	0.6212	0.5715	0.5210
11	7.90	1.1180	1.1343	1.0783	1.1247

1. 40 kg, 1200 rpm, @ 75 °C, 60 min

3-4. 유용성 Semi-Fluorinated 폴리올 에스테르의 극압성

유용성 NPG 및 TMP Semi-Fluorinated 폴리올 에스테르를 Freol α 15C 오일에 각각 1~3 wt% 씩 첨가하여 극압성 (ASTM D2783)을 조사하였다. 표 6에서 보는 바와 같이, 2EHA와 C8FA를 사용하여 합성한 NPG 폴리올 에스테르 (No 1-6)의 극압성은 불소 함유량이 29.8 %인 No 1 에스테르는 2 wt % 첨가시 170 kg로 극압성능

Table 5. 4-Ball Wear Properties of Semi-Fluorinated TMP Polyol Esters in Freol 15C Oil

Polyol Esters	F Content (%)	4-Ball WSD ¹ , mm			
		Blank	1 wt %	2 wt %	3 wt %
13	-	0.8327	0.8701	0.9290	0.8788
14	-	0.8327	0.7864	0.8515	0.7897
15	-	0.8327	0.8337	0.7150	0.7601
16	-	0.8327	0.7445	0.7657	0.8590
17	-	0.8327	0.7027	0.7653	0.7374
18	-	0.8327	0.7239	0.7909	0.8245

1. 40 kg, 1200 rpm, @ 75 °C, 60 min

이 증가하였으나 나머지 에스테르의 극압성은 첨가효과가 관찰되지 않았다. SA와 C8FA를 사용하여 합성한 NPG 폴리올 에스테르 (No 8-10)의 극압성은 불소함량에 따른 첨가효과가 뚜렷하여 No 8 (불소함유량 18.0 %)은 1 wt % 첨가시 180 kg, No 9 (불소함유량 13.6%)은 2 wt % 첨가시 170 kg을 나타내었다. 또한, 불소 함유량이 비슷한 No 4 와 No 8의 에스테르 (18.3 % vs 18.0 %)의 극압성은 1 wt % 첨가시 90 kg 과 180 kg을 나타내어 SA에 의한 극압성 상승 효과가 2EHA에 의한 상승 효과 보다 월등히 우수함을 알 수 있었다. 즉, 탄화수소의 길이가 긴 스테아린산과 함께 함유된 불소기의 움직임이 탄화수소의 길이가 짧은 2EHA와 함께 함유된 불소기의 그것에 비해 자유스럽기 때문에 안정적인 윤활막을 쉽게 형성할 수 있는 것으로 생각된다. 2EHA와 C8FA를 사용하여 합성한 TMP 폴리올 에스테르 (No 13-17)의

극압성은 불소함량이 많을수록 우수하여 1 wt % 첨가하였을 때 No 13의 경우 140 kg, No 14의 경우 110 kg, No 15의 경우 80 kg 순으로 나타내었다. 알콜의 구조에 따른 극압성 (No 1 vs No 13)은 TMP 에스테르의 극압성이 NPG의 극압성 보다 우수하였다 (1 wt % 첨가시 140 kg vs NPG 에스테르 1 wt % 첨가시 110 kg).

Table 6. EP Properties of Several Semi-Fluorinated Polyol Esters in Freol 15C Oil

Polyol Esters	F Content (%)	EP ¹ , kg			
		Blank	1 wt %	2 wt %	3 wt %
1	29.8	80	110	170	170
2	24.1	80	90	90	90
3	20.7	80	70	70	90
4	18.3	80	90	100	90
5	11.5	80	90	110	110
6	11.0	80	80	90	100
8	18.0	80	180	180	180
9	13.6	80	140	170	170
10	10.0	80	90	90	80
13	-	80	140	150	160
14	-	80	110	160	150
15	-	80	80	110	150
16	-	80	80	100	90
17	-	80	90	100	90

1. Test condition : 1760 rpm, @27°C, 10 kg loading per 10 s

3-5. 유용성 NPG Semi-Fluorinated 폴리올 에스테르의 엔진 오일 첨가 효과

마모 및 극압성의 결과를 통해 가장 우수한 결과를 나타낸 NPG 폴리올 에스테르 (No 8)를 시판중인 테프론 타입의 엔진보호 코팅제와 성능을 비교하기 위하여 시중

에 유동되고 있는 내연기관용 가솔린 엔진 오일에 첨가하여 극압성을 비교하였다. 표 7에서 보는 바와 같이, 합성한 불소계 NPG 폴리올 에스테르의 극압성은 1 wt % 첨가시 240 kg, 테프론 타입의 엔진보호 코팅제의 극압성은 1 wt % 첨가시 110 kg 를 나타내어 본 연구에서 합성한 NPG 폴리올 에스테르의 극압성이 시판 테프론 타입의 극압성 보다 우수하였다. 이와같은 극압성의 차이는 엔진오일에 대한 용해성의 차이에서 기인된다고 생각된다. 즉, NPG 폴리올 에스테르는 엔진오일에 잘 용해되어 불소함유 효과를 쉽게 발휘하지만 테프론 엔진 보호제는 엔진오일에 용해되지 않기 때문에 충분한 양이 첨가되어야 극압성 효과를 발휘하게 된다. 한편, 2 wt % 이상첨가할 경우, 극압성은 240 kg로 별 차이가 없었다.

Table 7. Comparison of EP Properties of NPG Polyol Ester and Teflon in Gasoline Engine Oil

Additives	EP ¹ , kg			
	Blank	1 wt %	2 wt %	3 wt %
NPG Polyol Ester (No 8)	110	240	240	240
Teflon	110	110	240	240

1. Test condition : 1760 rpm, @27°C, 10 kg loading per 10 s

4. 결론

기존의 테프론 타입의 엔진보호 코팅제를 대체할 수 있는 새로운 유용성 불소계 폴리올 에스테르를 합성하였으며, 이들을 오

일에 첨가하여 용해성, 4구 마모 성능 및 극압성을 조사하였다. 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불소계 폴리올 에스테르의 용해성은 과불화기와 탄화수소기의 비율을 적절히 조절해 줌으로서 향상시킬 수 있었다.
2. 4구 마모시험 결과, 불소계 폴리올 에스테르의 마모흔의 직경은 첨가전에 비하여 별 차이가 없었으며 폴리올 에스테르의 구조에 따른 차이점도 관찰할 수 없었다.
3. 극압성능 시험 결과, 에스테르 구조에 따라 뚜렷한 차이를 나타내어 불소함유량이 많을수록 우수하였다.
4. 스테아린산 단위체가 2-에틸헥산산 단위체 보다 우수한 극압성을 나타내었고 TMP가 NPG 보다 극압성이 우수하였다.

5. NPG 폴리올 에스테르의 극압성이 시판 테프론 타입의 엔진 코팅제 보다 극압성이 우수하여 새로운 유용성 엔진보호코팅제로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 機能材料 Market Data, 機能材料, 19 (2), 56-59 (1999).
2. N. Yoshino, T. Tagaki and Y. Kondo, 日本油化學會誌, 46 (8), 49-57 (1997).
3. K. Tadanaga and T. Minami, 機能材料, 19 (4), 47-53 (1999).
4. T. Morimoto, F. Gunji and T. Yoneda, 機能材料, 19 (7), 40-45 (1999).
5. A. G. Pittman, Fluoropolymers, 25, 419 (1972).