

◆ 解説 ◆

운할유 첨가제의 화학적 성질과 운할작용과의 관계

강 석 춘

공군사관학교 기계공학과 교수

1. 서 론

첨가제는 기유인 탄소와 수소로 된 유기화합물과 함께 존재하면서 운할기능을 높여주는 것으로써 유황, 염소와 인을 주요 성분으로 하고 있다.

비록 이들 첨가제의 화학적 구조와 반응에 따라 운할기능 및 역할을 체계적으로 연구하는 것은 매우 복잡하고 때로는 불가능하지만 가능한 범위에서 화학적 관계와 운할작용의 상호관계를 살펴보기로 한다.

2. 황 화합물 : 화학적 반응

첨가제 작용에서 가장 중요한 구조는 표 1중에서 R_nSn R인 유기황으로 R인 유기물이 첨가제 역할에 영향을 주며 세개(primary, secondary, tertiary)로 결합이 가능하다. 또 황의 결합에 의해 monosulfide와 disulfide, polysulfide 등으로 구분된다. 황과 금속과의 반응성은 운할 작용에 영향을 줄 것으로 보고 결합 상대 반응성을 결합 해리 에너지로 비교해 보면 표 2와 같고 115 kJ/mole에서 335 kJ/mole까지 분포되어 있다.

열 해리에 의해 유황이 금속의 반응성을 좌우한다는 것이 관찰된 바 있고 금속철과 황과의 반응성에 관한 측정의 결과가 표 3에 제시되었다.

이것은 분말철을 이용한 것이다.

반응 정도를 보여준 표 3과 결합 해리 에너지에 대한 표 2 사이에는 모순이 존재한다. 따라서 계산된 결합 해리 에너지는 금속 표면에서 고온 화학 반

응성만을 개략적으로 제시할 뿐이며 서서히 반응하는 경우는 정의되지만 반응성이 비교적 크면 구별이 안된다.

표 4는 황산화된 철과 황을 포함한 tetradecane 용액과의 반응을 분석한 것으로 화학적으로 추측이 될만한 생성물이 형성된 것을 확인한 것이다. 황이 철에 흡착되어 FeS 혹은 FeS_2 로 형성함을 보여준다.

철과 유기황의 반응에 대한 또 다른 연구는 고열

표 1. 유기황 첨가제 화합물의 구조

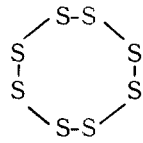
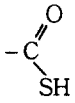
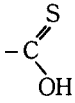
Structure type	Structure
Elemental sulfur(S_8)	
Mercaptan (thiol)	RSH
Monosulfide	RSR
Disulfide	RSSR
Polysulfide	RSS_xSR $x=1, 2, 3, \dots$
Thioacid	
Thioketone	 >C=S

표 2. 여러 유기황 화합물의 결합 해리 에너지


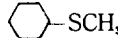
Bond	Structural type	Dissociation energy, kJ/mole
	Elemental sulfur	117 - 141
RSS-SSR	Dimethyl tetrasulfide	151
RS-SR	Disulfides	280 - 289
R-SR	Alkyl monosulfides	293 - 306
iso-C ₄ H ₉ -SCH ₃	sec-Alkyl monosulfides	280
t-C ₄ H ₉ -SCH ₃	t-Alkyl monosulfides	272
CH ₃ CH=CH-SCH ₃	Vinyl methyl sulfides	218
C ₆ H ₅ S-CH ₃	Phenyl methyl sulfide	251
C ₆ H ₅ CH ₂ S-CH ₃	Benzyl methyl sulfide	213
R-SH	Alkyl mercaptans	289 - 310
iso-C ₄ H ₉ -SH	sec-Alkyl mercaptans	297
t-C ₄ H ₉ -SH	t-Alkyl mercaptans	289
CH ₃ CH=CH-SH	Vinyl mercaptans	218
 -SCH ₃	Phenyl methyl sulfide	335
C ₆ H ₅ CH ₂ -SC ₂ H ₅	Benzyl ethyl sulfide	222

표 3. 철에 대한 유기황의 화학반응성

Sulfide	% Reacted
Di-n-butyl disulfide	8.5
Diphenyl disulfide	8.5
Di-t-butyl disulfide	37.5
Dibenzyl disulfide	37.5
Di-t-nonyl polysulfide	77.1
Elemental sulfur	63.0

Additive furnishes 0.48 wt % sulfur to the solution.
Reaction: 3 hours at 473K(200°C).

선 방법에 의한 것으로 반응층의 두께에 대한 것이 그림 1에 제시되었다.

3. 황 화합물 : 운할 첨가제의 작용

전 첨가제의 금속 상호 작용에 대한 구조의 영향과 운할과정에서 첨가제의 기능과의 관계는 심도있게 연구되지 않고 주로 극압 첨가제 역할에 연구되

표 4. 활성화시킨 철의 분말과 유기황의 반응

Sulfide	Temperature, deg. K	Products
Dibenzyl disulfide	403 423	Dibenzyl monosulfide Dibenzyl monosulfide, toluene, (Fe-S) (a)
Dibenzyl monosulfide	423 443	Toluene, (Fe-S) Toluene, bibenzyl, (Fe-S)
Di-t-butyl disulfide	423	Isobutene, isobutane, t-butyl mercaptan, (Fe-S)
Di-n-butyl disulfide	423 443	n-Butyl mercaptan, C ₄ hydrocarbons, (Fe-S) Di-n-butyl monosulfide, n-butyl mercaptan, C ₄ hydrocarbons, (Fe-S)
Di-n-octyl disulfide	423, 443	n-Octyl mercaptan, n-octane, (Fe-S)
Diphenyl disulfide	403, 423	Thiophenol

(a) FeS or FeS₂ or a mixture.

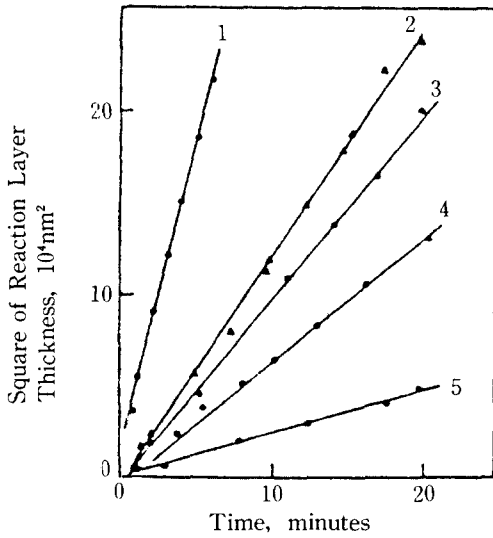


그림 1. 고열선(Hot-wire) 기술에 의한 황 화합물의 반응운동학

1 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 763K, 2 : Didodecyl disulfide, 1% S ; diphenyl disulfide, 1% S ; 763K, 3 : Uncompounded white oil, 763K, 4 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 703K, 5 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 633K,

표 5. 마모율에 대한 첨가제 Disulfide의 효과

Lubricant	Contact pressure, MPa	Wear rate, nm/s	Wear rate, ratio
AISI 1141 steel, rubbing speed 25.4 cm/s			
9 % Di-t-octyl disulfide	896	223	1.00
9 % Di-n-octyl disulfide	896	607	2.70
White oil	896	678	3.02
Hardened AISI 1095 steel, rubbing speed 65.0cm/s			
23% Di-t-octyl disulfide	2861	483	1.0
23% Di-n-octyl disulfide	2861	9195	19.1
23% Di-t-octyl disulfide	2586	406	1.0
23% Di-n-octyl disulfide	2586	8128	20.0

Wear is measured by the increase in the radius of the scar on the end of a conically-tipped pin.

었다. 비교 연구의 대부분은 4-ball, Timken, Falex 등으로 실시되었다. 그러나 접촉압력을 일정하게 할 수 없어 Pin-on disk 장치로 이용하는 경우가 많다. 표 5는 유황의 첨가제 효용성에 관한 연구

표 6. 유기황 화합물에 대한 4-ball 시험 결과

Additive	Wear/load index, kg (a)	Wear scar diameter, mm (b)
None	14.4	0.77
Di-n-butyl disulfide	21.4	0.79
Diphenyl disulfide	24.2	0.59
Di-t-butyl disulfide	31.2	0.61
Dibenzyl disulfide	40.6	0.34
Di-t-nonyl polysulfide	41.7	0.75
Elemental sulfur	56.4	0.90

(a) 1500 rpm; 60 seconds at each load in the procedure. (b) 1500 rpm; one hour at 15 kg load. Additive furnishes 0.48% sulfur to the lubricant.

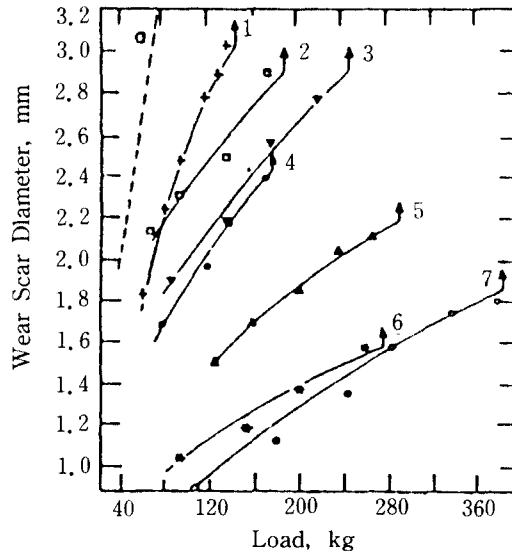


그림 2. 4-ball 시험에서 유기황의 하중 부담 능력 "Extreme-pressure" procedure : 60 seconds at 1500 rpm. Additives furnished 1.19% sulfur to the lubricant a : Base oil, 1 : Di-n-butyl sulfide, 2 : Diphenyl disulfide, 3 : Di-n-butyl disulfide, 4 : Dibenzyl sulfide, 5 : Di-n-butyl disulfide, 6 : Dibenzyl disulfide, 7 : Diallyl disulfide,

의 일부 자료로써 Di-t-octyl disulfide가 Di-n-octyl disulfide보다 더 효과적이지만 상대 반응성의 비보다 훨씬 작다. 이에 대한 설명은 상호 돌출부의 접촉 억제 이론으로 설명이 된다.

윤활유 벤치시험에 의한 경험적 상관관계를

표 7. 유기황의 4-ball 시험의 비교

Sulfide	Relative ranking, EP test (a)	Wear test scar diameter,mm(b)
Diallyl disulfide	1	0.623
Dibenzyl disulfide	2	0.560
Di-t-butyl monosulfide	3	-
Dibenzyl monosulfide	4	-
Di-n-butyl disulfide	5	0.865
Diphenyl disulfide	6	0.509
Di-n-butyl monosulfide	7	-

표 8. 철과 Organic chlorides oil 용액과의 반응성

Compound (a)	% Reaction	C-Cl bond dissociation energy, KJ/mole
Benzyl chloride	51	291
t-Butyl chloride	49	329
t-Pentyl chloride	47	-
Cyclohexyl chloride	30	335
Chlorinated paraffin (51% Cl)	25	-
sec-Butyl chloride	23	334
Carbon tetrachloride	15	306
n-Butyl chloride	15	339
n-Hexyl chloride	9	-
Chlorobenzene	0	371

(a) oil 용액 100 gr당 Chlorine 0.015 gr 원자 (gram-atom)

4-ball로 얻은 결과가 표 6에 제시되었다. 이것은 표 3과 같이 화학적 반응성에 따라 마모/하중 계수는 증가하나 15kg 마모시험 결과와는 일치하지 않는다.

표 9. Organic chloride의 oil 용액에 대한 반응과 열분해

Additive	Temperature, deg.K	% of Cl in additive decomposed to HCl in absence of Fe	% of Cl in additive decomposed in the presence of Fe		
			to HCl	to iron chloride	total
Chlorinated paraffin wax	473	0.5	-	-	2.5
Chlorinated paraffin wax	523	2.4	4.3	6.4	10.7
Chlorinated diphenyl ether	523	0.2	0.04	0.02	0.06

* 표시된 온도로 15분동안 가열하였고 oil 용액에 3% Chlorine이 있음.

하중 부담 능력의 상대적 서열이나 유기황의 극압 성능이 그림 2의 마모 하중 도표의 커브로 얻어지며 표 7에 열거하였다. 이 역시 낮은 하중에서의 결과와는 일치하지 않는다.

4. 염소 화합물 : 화학적 반응

염소 화합물도 극압 첨가제로 잘 알려져 있고 널리 사용되고 있다. 이중 연구되어 온 것은 alkyl chlorides, aryl chlorides, chloro-olefins, chlorine-substituted fatty acids, acid chlorides, chlorine substituted heterocycles 등이며 기술적으로 중요한 것은 alkyl과 aryl chlorides이다.

염소 화합물과 철과의 반응관계는 Mould 등에 의한 연구 결과가 표 8에 있고 200°C에서 6시간 반응한 것이다. C-Cl 결합강도는 반응도보다 민감하지 못하다. 철가루가 있는, 또는 없는 곳에서 염소첨가제 oil 용액의 열분해 관련 실험자료가 표 9에 제시되어 있다.

온도가 높은 곳에서 염소 손실이 즉 반응이 명백하고 같은 방향으로 단단히 결합된 chlorine 분해에는 철이 영향을 주지 않는다. 그림 3은 열선방법에 의한 첨가제 반응성에 대한 C-Cl 결합 성질의 영향을 보여준다. 여기서 ring-carbon에 직접 결합된 염소의 반응성이 non-ring carbon으로 결합된 염소의 반응성보다 적음을 알 수 있다.

5. 염소 화합물 : 윤활 첨가제 작용

염소 화합물의 직접 반응성과 첨가제 역할에 관한 조직적인 연구는 별로 시행되지 않았고 Mould 등이 한 4-ball 시험결과가 표 10에 제시되었다.

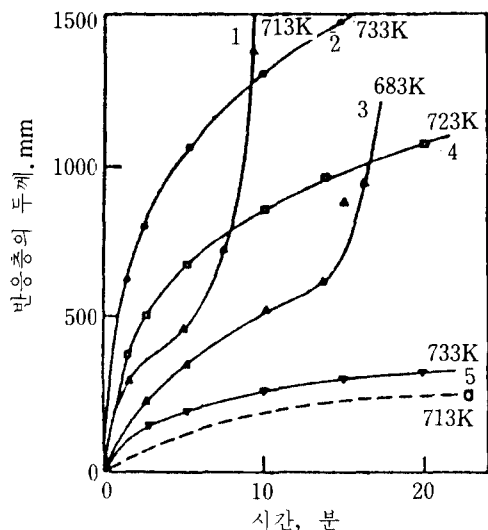


그림 3. 열선방법에 의한 염소 화합물의 반응 정도
 1, 3 : 1% Benzyl chloride, 2 : 1% Hexachlor-
 ethane, 4 : 1% Chlorinated paraffin, 5 : 1%
 Pentachlorodiphenyl, a : Carrier oil without
 additive.

표 10. Organochloric 화합물에 대한 4-ball 시험
 자료

Additive	Wear/ load, index, kg (a)	Wear scar diameter, mm (b)
None	14.4	0.77
n-Hexadecyl chloride	16.2	0.64
n-Butyl chloride	17.8	0.70
Chlorobenzene	22.5	0.73
1,4-Dichlorobenzene	25.8	0.74
Carbon tetrachloride	29.9	0.65
n-Hexyl chloride	30.4	0.75
1,4-Dichlorobutane	31.5	0.73
sec-Octyl chloride	31.6	0.74
Cyclohexyl chloride	34.4	0.69
sec-Butyl chloride	35.9	0.73
Chlorinated paraffin (51% Cl)	37.8	0.60
t-Butyl chloride	46.1	0.74
Benzyl chloride	46.6	0.66
t-Pentyl chloride	52.8	0.70

(a) 1500 rpm : 시험은 매하중에서 60초동안 시험
 함. (b) 1500 rpm : 15 kg 하중에서 1시간동안 시험
 함. *윤활유에 chlorine 0.53%를 첨가제로 첨가함.

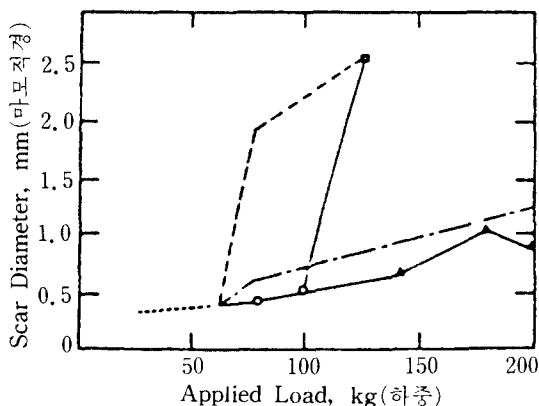


그림 4. Octyl chlorides에 대한 4-ball 시험결과
 8.52% t-Octyl chloride : 2 seconds-△, 10 sec-
 onds-·-·-, 8.48% n-Octyl chloride : 2 seconds-□,
 10 seconds-·-·-, Both chlorides : 2 seconds-o, Both
 chlorides : 2 seconds and 10 seconds ··· Data
 by Dorinson.

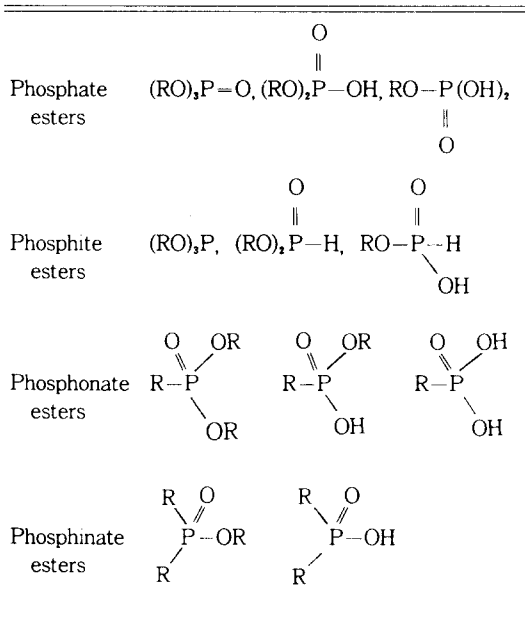
그 결과는 화학적 구조를 바탕으로 한 것과 상당
 히 다르며 단지 primary와 aromatic, chlorides가
 secondary보다 덜 효과적이고 tertiary와 benzyl만
 큼 좋지 않다. 표 8에서 나타난 화학적 반응성 또는
 구조와 표 10의 마모/ 하중 계수와의 관계나 15kg
 에서 1시간 마모시험과는 의미가 있는 관계가 없다.
 또 그림 4에서 나타난 결과에 의하면 화학적 반응
 성이 큰 t-octyl chloride가 n-octyl chloride보다
 더 좋은 극압첨가제라는 가정과 일치하나 낮은 하중
 에서는 큰 차이가 없다. 여기서는 마모 전이의 효과
 가 첨가제 판단에 더 도움이 될 것으로 보인다.

6. 인 화합물 : 화학적 반응과 첨가제 반응

인의 화합물은 극압첨가제로써 그 역할 및 작용에
 관해 널리 연구되어온 화합물로 종류가 상당히 많은
 데 그 중 대부분은 phosphoric acid나 thiophos-
 phoric acid의 유도체들이다.

보통 유기인을 첨가제로 사용하여 윤활하면 철의
 표면에 인과 철의 작용피막이 남는다. 이는 열분해
 혹은 가수분해 메카니즘의 둘 중 하나이나 윤활작
 용에서는 어느 것이 지배하는지 확실히 추적할 수 없
 다.

표 11. Phosphours oxyacid derivatives의 구조식



※R은 유기그룹의 일반화된 표기임. 구조식 속의 R은 서로 다를 수도 있음.

따라서 효용성에 관한 이론적인 논리없이 단순히 4-ball 시험에 의해 경험적으로 비교한다. 표 12는 인의 마모 자료에 대한 것으로서 낮은 하중에서는 tricresyl phosphate가 더 좋은 성능을 가지나 seizure 하중은 별 차이가 없다. Bieber가 행한 실험은 tricresyl phosphate에 acidic 성분을 넣은 경우 각 성분에 따른 마모현상이 달라져 있어 산이 어떤 기여를 한 것으로 볼 수 있다.

표 13은 light white oil에 silica-gel 처리된 tricresyl phosphate의 첨가제 작용을 처리하지 않은 것과 비교한 것이다. 이때 산소와 수증기의 영향

표 13. 4-ball 시험에서 De-acidified 및 untreated tricresyl phosphate의 비교

% Additive in white oil	Wear scar diameter, mm			
	10 kg	15 kg	20 kg	25 kg
1 % Untreated TCP	0.20	-	0.32	Scuff
1 % De-acidified TCP	0.21	-	0.33	Scuff
0.1% Untreated TCP	0.25	0.30	Scuff	
0.1% De-acidified TCP	0.25	0.28	Scuff	
0.01% Untreated TCP	Scuff -			
0.01% De-acidified TCP	Scuff -			

*Dry argon이 있는 곳에서 1200 rpm으로 15분동안 시험함.

* Untreated TCP : 0.038% Mole 의 dicresyl phosphate.

을 제거하기 위해 dry argon 상태에서 실험한 것으로서 처리 여부의 영향은 거의 없었고 따라서 acidic 분해 생성물의 영향보다는 마찰면과 직접 반응에 의한 organophosphate esters가 첨가제 기능을 갖는 것으로 결론을 얻었다. Phosphates와 phosphites의 첨가제 역할에 대한 직접적인 비교가 표 15와 그림 6에 제시되어 있다. 각 시험에서 phosphate ester보다 phosphite가 마모작용에 더 효과적이다. 표 16은 white oil에 phosphites의 첨가제를 넣어 실험한 결과로 농도에 따라 영향을 주고 0.01~0.04 molar (0.031~0.124%)로 증가할 때 영향이 크게 미친다. Phosphites와 철 가루와의 흡착 반응 현상이 그림 7에 제시되어 있다. 여기서는 흡착과 동시에 화학반응이 일어나는 것으로 나타났다. 용해된 철이 dilauryl 및 distearyl phosphites의 용액에서 발견되었기 때문이다.

표 12. Alkyl 및 Aryl phosphate의 4-ball 시험평가

Ester	Wear/load index, kg (a)	Initial seizure load, kg	Wear scar diameter, mm(b)		
			30 min	45 min	60 min
Tri-n-butyl phosphate	13.8	40	0.39	0.42	0.47
Tricresyl phosphate	14.1	40	0.25	0.27	0.28
Di-n-butyl phosphate	-	-	0.37	0.39	0.43
Base oil	10.4	30	0.25 (c)	-	0.76

0.124% P in white oil(16.21 cs/37.8C). (a) 60 second runs at 1500 rpm. (b) 15 kg load at 1500 rpm. (c) 20 minutes.

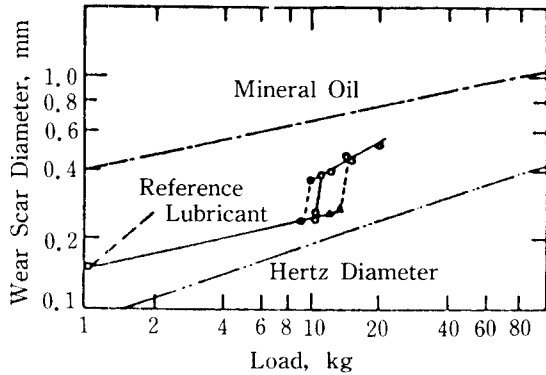


그림 5. Tricresyl phosphate의 첨가제 작용에서 acidic 성분의 영향. 4-ball 시험으로 620 rpm에서 마모시험함.

rpm. Reference lubricant: 0.065% tricresyl phosphate in rust-inhibited mineral oil. <0.02 Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate o. 0.1% Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate o. 0.3 Mole-% acidic constituent in tricresyl phosphate △.

표 14. Phosphate와 Phosphite triesters의 첨가제 작용 비교

Additive	% P	Wera scar diameter, mm		Scuff load, kg	
		Wet air	Dry argon	Wet air	Dry argon
None	0	0.49	0.32	30	30
Phosphates					
Allyl	0.43	0.38	0.33	60	70
Butyl	0.35	0.34	0.33	60	50
Phenyl	0.39	0.35	0.30	60	50
Cresyl	0.25	0.36	0.29	70	60
Phosphites					
Allyl	0.47	0.30	0.32	60	60
Butyl	0.38	0.41	0.42	60	45
Phenyl	0.31	0.35	0.28	60	45

* White oil (35, 8 cp at 25°C). 4-ball 시험을 1200 rpm에서 15분간 한 자료임.

7. 인과 다른 주요 원소들

여기서는 인이 산소와 직접 결합되어 있지 않고 다른 주요 원소들과 혼합된 경우를 살펴보겠다. 이들 중 가장 중요한 것은 dithiophosphoric acid

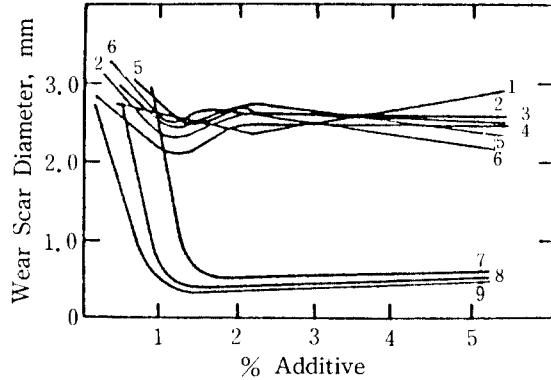


그림 6. 첨가제로서 phosphate와 phosphite triesters의 비교. 기유는 solvent-refined mineral oil, 1500 rpm에서 60초간 마찰.

1: Tributyl phosphate, 120 kg. 2: Tricresyl phosphate, 120 kg. 3: Tricresyl phosphate, 100 kg. 4: Tributyl phosphate, 100 kg. 5: Trixylenyl phosphate, 120 kg. 6: Trixylenyl phosphate, 100 kg. 7: Tributyl phosphite, 140 kg. 8: Tributyl phosphite, 120 kg. 9: Tributyl phosphite, 100 kg.

표 15. Dialkyl phosphites와 dialkyl phosphates의 내 마모작용 비교

Additive	Initial seizure load, kg (a)	Wear scar diameter, mm (b)
	Diethyl phosphite	225
Diethyl phosphate	160	0.43
Dibutyl phosphite	135	0.64
Dibutyl phosphate	85	0.42
Di(2-ethylhexyl) phosphite	125	0.36
Di(2-ethylhexyl) phosphate	80	0.29
Dilauryl phosphite	130	0.32
Dilauryl phosphate	80	0.32

*100 gr white oil에 p 0.04 Mole을 섞음.

(a) 4-ball 시험 : 각 하중에서 1500 rpm으로 60초간 마찰시험. (b) 4-ball 시험 : 15 kg 하중에서 60분간 마찰시험.

diesters 금속염으로써 상업적으로 널리 사용된다. 이들은 화학적 분류학상으로는 phosphorodithioic acid의 O,O-diester 금속염으로 표시된다. 유회에서는 phosphorodithioate ester가 금속염의 형태로 사용된다.

표 16. Dialkyl phosphites의 첨가제 작용

Phosphite ester	Molal concentration	Wear/load index, kg(a)	Initial seizure load, kg (a)	Wear scar mm (b)
Base oil	0	10.4	30	0.72
Diethyl	0.001	16.0	45	0.52
	0.010	24.6	70	0.57
	0.040	79.0	225	0.70
Dibutyl	0.001	13.5	40	0.43
	0.010	23.8	70	0.44
	0.040	50.2	155	0.64
Di(2-ethylhexyl)	0.001	11.6	35	0.67
	0.010	19.7	55	0.40
	0.040	40.9	125	0.36
Dilauryl	0.001	13.5	40	0.69
	0.010	33.3	100	0.32
	0.040	46.5	130	0.32
Distearyl	0.001	13.4	40	0.73
	0.010	27.8	80	0.35
	0.040	51.9	145	0.29
Dicyclohexyl	0.01	14.1	40	-
	0.010	18.1	50	-
	0.040	33.4	95	0.31

(a) 4-ball 시험 : 각각의 하중에서 1500 rpm으로 60초동안 시험함. (b) 4-ball 시험 : 15 kg 하중에서 1500 rpm으로 60분간 시험함.

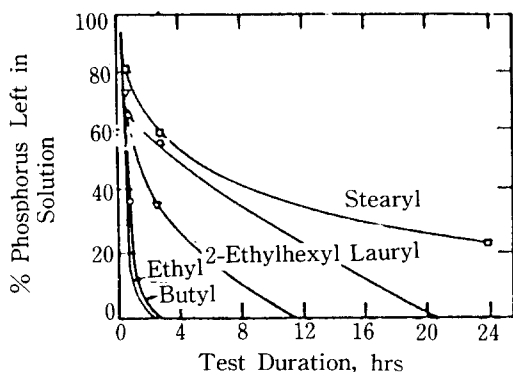


그림 7. 철가루에 대한 dialkyl phosphites의 반소속현상

Zinc 염은 상업적으로 널리 사용되고, 원래는 산화 방지제로 자동차 엔진 오일에 혼합 사용되다가 경험적으로 내 마노기능이 발견된 것이다.

표 17은 Di-n-butyl과 Diisobutyl Zinc phosphor-

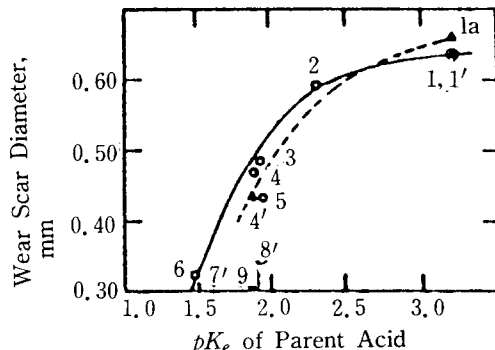


그림 8. 윤활 첨가제로서 organic phosphates, phosphonates와 phinates의 비교, 1500 rpm, 15 kg 하중, 60분간 마찰시험(100 gm white oil 용액에 4 moles 첨가제 첨가)

Neutral esters ○. Acids or acid esters △. 1: n-Butyl di-n-butylphosphinate. 1': Di-n-hexylphosphinic acid. la: Di-n-octylphosphinic acid. 2: Di-n-butyl-n-hexylphosphonate. 3: Di-n-butyl phenylphosphonate. 4: Tri-n-butylphosphate. 4': Di-n-butyl phosphate. 5: Diethyl benzylphosphonate. 6: Diethyl o-nitrophenylphosphonate. 7': Di(2-ethylhexyl) phosphate. 8': Dilauryl phosphate. 9: Tricresyl phosphate.

표 17. Di-n-butyl 과 Diisobutyl Zinc phosphorodithioates의 열분해 생성물

Di-n-butyl	Diisobutyl
Di-n-butyl sulfide	Diisobutyl sulfide
n-Butyl mercaptan	Di-t-butyl sulfide
Butene-1	t-Butyl isobutyl sulfide
Butene-2	isoButyl mercaptan
Hydrogen Sulfide	isoButene
Non-volatile residue	Hydrogen sulfide
	Non-volatile residue

※453-523K에서 3시간동안 가열하였음.

odithioates의 열분해 생성물에 관한 자료를 제시하며 그림 9는 구조의 영향이 분명한 생성물의 온도에 따른 정량적 분포를 보여준다. 화학적 관점에서 Baumgarten은 dialkyl dithiophosphate의 화학적 흡착된 단일 분자층이 재빨리 형성되고 이것이 표면에서 Zinc와 금속과의 상호교환은 이온 확산에 의해 일어나며 문지르는 동안 흡착된 dithiophosphate가 보호층의 형태로 활성 마찰 표면에 기계적으로

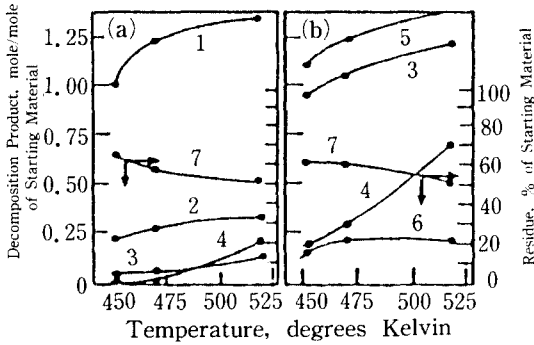


그림 9. Di-n-butyl과 Diisobutyl Zinc dithiophosphates의 열분해
 (a) Zinc di-n-butyl dithiophosphate. (b) Zinc diisobutyl dithiophosphate. Three hours reaction at temperature indicated. 1: Di-n-butyl sulfide. 2: n-Butyl mercaptan. 3: Butene. 4: Hydrogen sulfide. 5: isobutyl mercaptan. 6: Dibutyl sulfide. 7: Residue.

표 18. Zinc phosphorodithioate esters의 4-ball 시험결과

Ester group	Initial seizure load, kg (a)	wear scar at 70 kg, mm
Base oil	55	0.26
n-propyl	90	0.38
n-Butyl	70	1.83
isoButyl	75	-
isoButyl/Pentyl (b)	75	0.38
n-Octyl	65	1.71
2-Ethylhexyl	65	2.07
2,2,4-Trimethylpentyl (c)	55	1.80
isoPropyl	105	-
sec-Butyl	80	0.38
1,3-Dimethylbutyl (c)	70	2.08
1-Methylheptyl (c)	65	1.90
isoPropyl/1-methylheptyl (b)	85	0.37
2-Ethylhexyl/cresyl (b)	70	1.78
C ₆ -C ₁₀ paraffinic/cresyl (b)	85	0.37
isoPropyl/p-octylphenyl (b)	75	0.40
2-Ethylhexyl/p-octylphenyl (b)	70	1.85
p-Octylphenyl	75	0.40

Blends in mineral oil made up to contain 0.056%. (a) 1 minute at each load step. (b) Mixed ester groups. (c) Secondary alcohols.

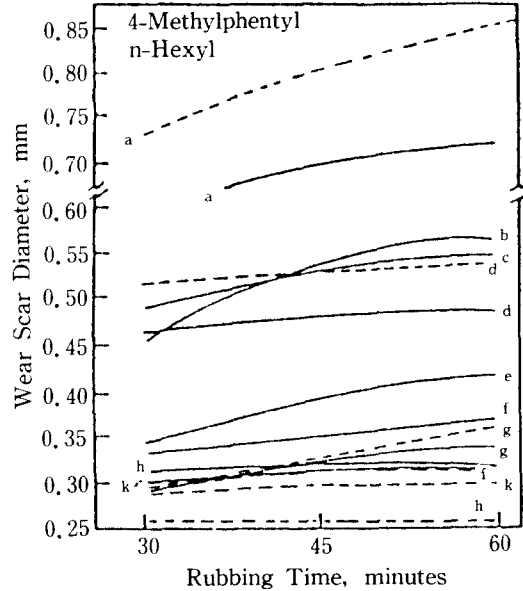


그림 10. Dialkyl dithiophosphates의 첨가제 작용에서 금속이온의 영향
 Four-ball wear test at 15 kg load, 1500 rpm. Additive furnishes 4 mmoles P per 100 gms white oil solution. a: Bi(III). b: Sn(II). c: Sb(III). d: Pb(II). e: Ag(I). f: Fe(III). g: Ni(II). h: Cd(II). k: Zn(II).

표 20. 첨가제 작용에서 Thiophosphite와 Thiophosphate의 구조중 유황의 영향

Ester	Seizure transition, kg
(C ₄ H ₉ O) ₃ P	90
(C ₄ H ₉ S) ₂ POC ₄ H ₉	108
(C ₄ H ₉ S) ₃ P	93
(C ₄ H ₉ O) ₂ P=O	102
(C ₄ H ₉ O) ₂ P=S	82
C ₄ H ₉ SP=S · (OC ₄ H ₉) ₂	78
(C ₄ H ₉ S) ₂ P=S · OC ₄ H ₉	72
(C ₄ H ₉ S) ₃ P=S	68
Base oil	68

Additives: 0.006 mole in 100 grams base oil. Four-ball test at 600 rpm.

형성되던지 또는 열에 의해 분해되는 것으로 설명하였다.

표 18은 4-ball 시험기로 Jayne에 의해 얻어진 자료를 보여준다. 여기서 Ester Group의 특성과 마모

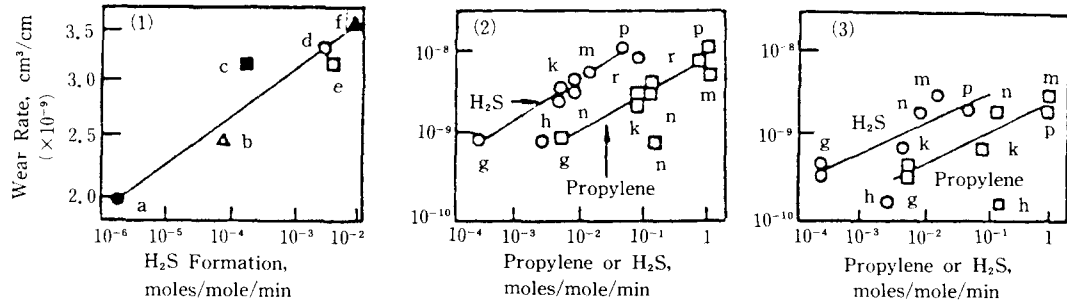


그림 11. Metal dialkyl dithiophosphates의 열안정성과 마모시험과의 관계
 (1) Wear of copper pin against steel disk: distance-dependent volume-rate, 8 kg load, 10 cm/s, 366K, 5 hours, Additives: zinc dialkyl dithiophosphates in n-hexadecane, 0.04% P. a: 2,2-Dimethylpropyl. b: n-Propyl. c: Ethyl. d: 1,2,2-Trimethylpropyl. e: 1,3-Dimethylbutyl. f: isopropyl. (2) Wear of copper pin against steel disk: distance-dependent volume-rate. Metal salts of diisobutyl dithiophosphate. g: pb. h: Ag. k: Cd. m: Cu. n: Zn. p: Free diisobutyl dithiophosphoric acid. r: Corresponding disulfide. (3) Wear of steel pin against steel disk: distancedependent volume-rate. Metal salts of diisobutyl dithiophosphate.

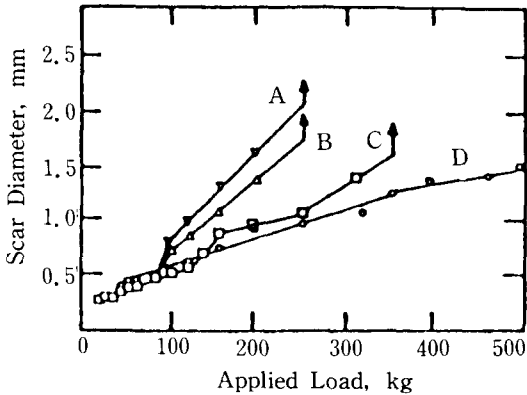


그림 12. t-octyl chloride와 di-t-Octyl disulfide의 협력적인 첨가제 작용
 Four-ball test: 10 seconds at 1750 rpm. Additives in white oil and wear/load in dex: A. 9.1% Di-t-Octyl disulfide, 2.08% S: 48.0 kg. B. 8.52% t-octyl chloride, 2.05% Cl: 51.9 kg. C. 4.55% Di-t-octyl disulfide + 4.53% t-octyl chloride, 1.06% S, 1.00% Cl: 81.0 kg. D. 9.1% Di-t-octyl disulfide + 8.52% t-octyl chloride, 2.1% S, 2.0% Cl: 112.1 kg.

행위 사이에 어떤 체계적인 관계는 없다. 이 용액에서 인의 양은 엔지오일에는 효과가 작지만 유동오일(carrier oil)에는 효과가 크다.

그림 10은 금속 이온의 영향을 나타낸 것이다. 또 그림 11은 열분해물에 대한 마모율 도표로써 Silver 염의 경우를 예외로 하고 H₂S나 propylene의 형성율과 rider의 마모율과 diisopropyl dithiophos-

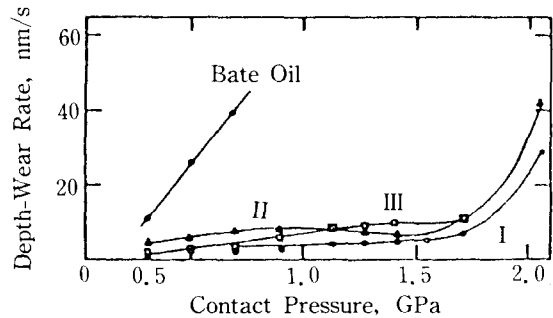


그림 13. 극압 첨가제로써 sulfurized fatty ester의 영향
 Pin and disk wear at 85.85 cm/s with hardened steel. I: Sulfurized methyl undecylenate, 1.22% S in lubricant. II: Sulfurized methyl undecylenate fraction, 1.00% S in lubricant. III: Synthetic 1,20-dicarbomethoxy-9,12-dimethyl-10,11-dithiaieicosane, 1.13% S in lubricant.

phates에서 금속의 성질 사이에 체계적인 관계가 형성된다. 이때 낮은 마모율은 큰 양이온과 연관되었음이 발견된다.

8. 복합성분의 첨가제 작용

한가지 주요 성분은 여러 기능을 복합적으로 가질 수 있다.

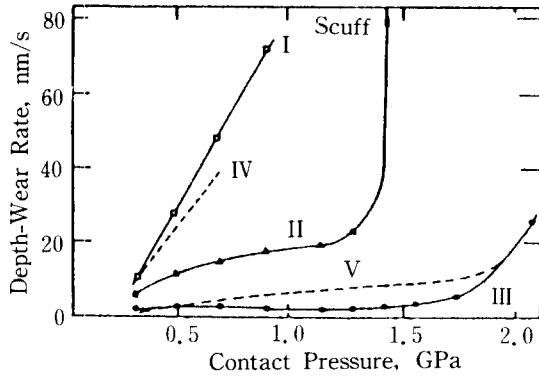


그림 14. 극압 첨가제로써 Organosulfides과 fatty esters의 상호작용

Pin and disk wear test at 85.85 cm/s with hardened steel. I: Di-sec-octyl disulfide, 1.17% S in lubricant. II: Methyl laurate, 8.8% in lubricant. III: Di-sec-octyl disulfide(17 mmoles/100 gm) methyl laurate(33 mmoles/100 gm), 1.06% S+ 7.2% ester in lubricant. IV: Base oil. V: Synthetic 1,20-dicarbomethoxy-9, 12-dimethyl-10,11-dithiaieicosane(18 mmoles/100 gm).

8-1. 유험과 염소로 된 복합성분 첨가제

Prutton이 chlorinated paraffin wax로써 3%의 염소와 dibenzyl disulfide로써 0.5%를 포함한 윤활유는 hypoid gear 시험에 통과하나 이들을 혼합한 경우 시험에서 손상을 초래한다. 이는 염소 처리된 성분이 화학적 기능 및 반응을 조절하기 때문으로 추측된다. 그림 12는 di-t-octyl disulfide와 t-octyl chloride의 협력작용에 관한 것이다. 2%의 유험이나 2%의 염소는 소부 전이가 80~100kg의 하중에서 일으키나 1% 유험, 1% 염소의 혼합은 130 kg으로 증가시키고 2% 유험과 2%의 염소는 500 kg 하중까지 일어나지 않는다.

표 21에서도 dibenzyl disulfide와 chlorinated paraffin을 혼합한 경우 강한 협동 효과를 어느 정도 보여준다. 표 22에서 화학적 반응성의 자료는 표 21과 비슷한 자료를 보여준다.

8-2. 인과 염소의 복합 첨가제

표 23에서와 같이 ester 그룹에서 chlorine은 ester 첨가제 작용을 증대시켜 주는 것을 알 수 있다. 이것은 monochlorinated 구조를 $-CH_2Cl$ 로 하

표 21. 혼합된 Organosulfur와 Organochlorine 첨가제의 4-ball 시험

Additive(conc.S or Cl)(a)	Wear/load index, kg	Initial seizure load, kg
Di-t-nonyl polysulfide(0.030)	52.0	75
Dibenzyl disulfide(0.030)	48.8	70
Benzyl chloride(0.030)	56.7	65
Chlorinated paraffin(b)(0.030)	47.7	85
Di-t-nonyl polysulfide(0.015) +benzyl chloride(0.015)	78.3	80
Di-t-nonyl polysulfide(0.015) +chlorinated paraffin(0.015)	56.3	85
Dibenzyl disulfide(0.015) +benzyl chloride(0.015)	64.8	80
Dibenzyl disulfide(0.015) +chlorinated paraffin(0.015)	45.3	80

(a) Gram-atoms per 100 grams of white oil solution, (b) 51% chlorine.

표 22. Organosulfur와 Organochlorine 화합물의 철과의 화학적 반응성

Additive(conc.S or Cl)(a)	% of Element reacted	
	Sulfur	Chlorine
Benzyl chloride(0.015)	-	51
Chlorinated paraffin(b)(0.015)	-	25
Di-t-nonyl polysulfide(0.015)	31	-
Dibenzyl disulfide(0.015)	17	-
Di-t-nonyl polysulfide(0.015) +benzyl chloride(0.015)	44	62
Di-t-nonyl polysulfide(0.015) +chlorinated paraffin(0.015)	69	28
Dibenzyl disulfide(0.015) +benzyl chloride(0.015)	17	51
Dibenzyl disulfide(0.015) +chlorinated paraffin(0.015)	25	23

(a) Gram-atoms per 100 grams of white oil solution. (b) 51% chlorine.

는 것이 소부하중을 증가시키는데 trichlorinated 구조인 $2CCl_3$ 와 마찬가지로 효과가 있음을 보여준다.

8-3. 황과 Fatty Esters

황과 Fatty Esters의 혼합은 그림 13, 14와 같은

표 23. Phosphorus esters의 첨가제 작용에서 Chlorine의 구조적 영향

Additive formula	Seizure transition, kg
Phosphate esters	
$(CH_3)_2CH(CH_2)_2OPO \cdot (OC_2H_5)_2$	150
$Cl_3CCH_2OPO \cdot (OC_4H_9)_2$	200
$Cl_3CCH_2OPO \cdot (OC_4H_9)_2$	225
$Cl_3C(CH_2)_4OPO \cdot (OC_2H_5)_2$	230
$Cl_3C(CH_2)_4OPO \cdot (OC_4H_9)_2$	225
Thiophosphate esters(thiolic)	
$C_8H_{11}SPO \cdot (OC_2H_5)_2$	150
$C_8H_{19}SPO \cdot (OC_2H_5)_2$	140
$Cl_3C(CH_2)_4SPO \cdot (OC_2H_5)_2$	200
$Cl_3C(CH_2)_4SPO \cdot (OC_3H_7)_2$	210
$Cl_3C(CH_2)_4SPO \cdot (OCH(CH_3)_2)_2$	200
Thiophosphate esters(thionic)	
$C_2H_5OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	140
$C_4H_9OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	120
$Cl_3CCH_2OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	200
$Cl_3C(CH_2)_4OPS \cdot (OC_2H_5)_2$	170
Phosphonate esters	
$CH_3PO \cdot (OC_2H_5)_2$	138
$CH_3PO \cdot (OC_4H_9)_2$	130
$Cl_3CPO \cdot (OC_2H_5)_2$	190
$CH_3PO \cdot (OCH_2CCl_3)_2$	-(a)
$CH_3PO \cdot (O(CH_2)_4CCl_3)_2$	190-300(b)
$Cl_3CPO \cdot (OCH_2CCl_3)_2$	140-300(b)

마모시험 결과로 보면 낮은 하중에는 영향이 있지만 높은 하중에는 거의 개선 효과가 없는 것으로 나타났다.

9. 복합성분 첨가제들간의 상호 간섭 효과

복합 첨가제는 상호협력 뿐 아니라 간섭 작용도 가능하다. 청정제 또는 부식 방지제로 오일에 첨가한 것이 다른 성분에 의해 유효유로써 내 마모와 내 소부성에 간섭하는 것이 상업용 유회에서 자주 관찰된다. 실험 결과는 대부분이 경험에 의한 것으로 이론적인 설명은 많지 않다.

첨가제의 기능이 억제되는 것은 내 마모 첨가제가

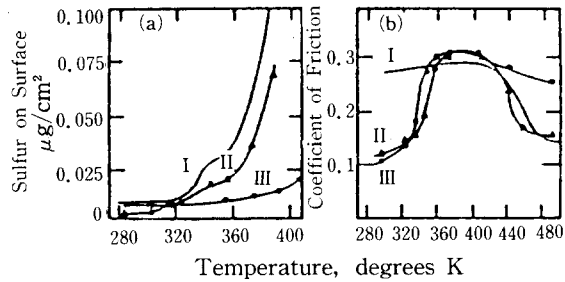


그림 15. Dibenzyl disulfide의 첨가제 작용에서 상호 간섭

(a) Adsorption on stainless steel. (b) Friction of stainless steel. I: Dibenzyl disulfide only in n-hexadecane. II: Dibenzyl disulfide plus n-cotadecylamine. III: Dibenzyl disulfide plus calcium salt of petroleum sulfonate.

마찰 표면에 흡착하는 것을 흡착성이 더 강한 다른 첨가제에 의해 억제되기 때문이다.

그림 15(a)는 dibenzyl disulfide의 흡착에 관한 관계를 보여준다. n-octadecylamine이 혼합된 경우 disulfide의 흡착은 낮은 온도에서 억제되지만 전이 온도 이상에서 amin의 효과가 떨어지면 증가되기 시작한다. 마찰 시험의 결과에서도 amin이나 sulfinate가 333~440k 사이에서 마찰증가의 원인이 되다가 온도증가에 의해 영향이 미치지 못하면 sulfide 반응이 증가되어 마찰이 떨어짐을 알 수 있다(그림 15b).

REFERENCES

- (1) C.D. Trivette, Jr., and A.Y. Coran, J. Org. Chem., 31 (1965) 100-104
- (2) A. Dorinson and V.E. Broman, ASLE Trans., 5 (1962) 75-90.
- (3) E.S. Forbes and A.I.D. Reid, ASLE Trans., 15 (1973) 50-60.
- (4) T. Sakurai, K. Sato and K. Ishida, Bull. Japan Pet. Inst., 6 (1964) 40-49.
- (5) T. Sakurai and K. Sato, ASLE Trans., 9 (1966) 77-87.
- (6) R.W. Mould, H.B. Silver and R.J. Syrett, Wear, 22(1972) 269-286.
- (7) C.F. Prutton, D. Turnbull and G. Dlouhy, J. Inst. Petroleum, 32 (1946) 90-118.
- (8) T. Sakurai, K. Sato and Y. Yamamoto, Bull.

- Japan Pet. Inst., 7 (1965) 17-24.
- (9) A. Dorinson, ASLE Trans., 16 (1973) 22-31.
- (10) H.R. Gamrath, R.E. Hatton and W.E. Weesner, Ind. Eng. Chem., 46 (1954) 202-212.
- (11) E.S. Forbes and H.B. Silver, J. Inst. Petroleum, 56 (1970) 90-98.
- (12) H.E. Bieber, E.E. Klaus and E.J. Tewksbury, ASLE Trans., 11(1968) 155-161.
- (13) P.I. Sanin, E.S. Shepeleva, A.V. Ulyanova and B.V. Kleimenov, Wear, 3 (1960) 200-213.
- (14) I.L. Goldblatt and J.K. Appeldoorn, ASLE Trans., 13 (1970) 203-215.
- (15) A. Dorinson, ASLE Trans., 13 (1970) 215-224.
- (16) W. Davey, and Ind. Eng. Chem., 42 (1950) 1841-1847.
- (17) E.S. Forbes and J. Battersby, ASLE Trans., 17 (1974) 263-270.
- (18) Yu. A. Lozovoi, E. S. Shepeleva and P. I. Sanin, Petroleum Chemistry USSR, 7 (1968) 241-247.
- (19) N. Gallopoulos, Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Preprints, 11 (1966) No. 3, 21-38.
- (20) I.J. Heilweil, Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Preprints, 10 (1965) No. 2, D19-D31.
- (21) H. Luther and S.K. Sinha, Erdöl u. kohle, Erdgas, Petrochem., 17 (1964) 91-97.
- (22) J.J. Dickert, Jr. and C.N. Rowe, J. Org. Chem. 32 (1967) 647-653.
- (23) E. Baumgarten, Erdöl u. kohle, Erdgas, petrochem., 25 (1972) 28-32, 577-582, 718-722.
- (24) S.A. Francis and A.H. Ellison, J. Chem. Eng. Data. 6 (1961) 83-86.
- (25) I.-M. Feng, W.L. perilstein and M.R. Adams, ASLE Trans., 6 (1963) 60-66.
- (26) A. Dorinson, ASLE Trans., 22 (1979) 190-192.
- (27) G.J.J. Jayne and J.S. Elliott, J. Inst. Petroleum, 56 (1970) 42-49.
- (28) K.G. Allum and E.S. Forbes, Proc. Inst. Mechanical Engrs., 183 (1968/1969) Part 3 p, 7-14.
- (29) C.N. Rowe and J.J. Dickert, jr., ASLE Trans., 10 (1967) 85-90.
- (30) R.W. Mould, H.R. Silver and R.J. Syrett, Wear, 26 (1973) 27-37.
- (31) W. Davey, J. Inst. Petroleum, 33 (1947) 527-530.
- (32) P.I. Sanin, E.S. Shepeleva, A.O. Mannik and B.V. Kleimenov, J. Basic Eng. (Trans. ASME), 87D (1965) 771-777.
- (33) A. Dorinson, ASLE Trans., 14 (1971) 124-134.
- (34) H.A. Spikes and A. Cameron, ASLE Trans., 17 (1974) 283-289.