

〈解 說〉

합성윤활유의 특성 및 개발현황

이 중 용

*오성화학공업(주) 기술연구소

1. 서 론

고대 이집트시대에서부터 동식물 유지가 차축유 등에 쓰여진 것이 잘 알려져 있으며 유지는 화학적으로 일종의 에스테르이다. 현재 사용되는 윤활유는 그 대부분 원유를 원료로 하는 석유계 윤활유이고 그 외에 동식물유 및 합성 윤활유가 일부 쓰이고 있다. 각종 도구나 기계류의 윤활제로서 동식물 유지가 쓰여지기 시작한 것은 기원전 1500년경부터라 한다. 합성윤활유는 19세기 중엽부터 연구개발이 시작되어 1930년대부터 1940년 사이에 Standard oil of Indiana사에서 α -Olefin Oligomer를 그리고 독일 IG사에서는 Olefin Oligomer와 에스테르를 처음 공업생산하였다.

특히 제2차 대전 중에는 독일에서 이 염기산과 합성 알코올, 다가 알코올과 합성지방산의 에스테르가 공업생산이 되었고 영국과 미국에서도 Diester의 개발이 이루어졌다. 제2차 대전 후 대규모 제트기 수송시대가 열리어 이들 에스테르유는 급격한 발전을 하여 미국에서 대량 생산을 하게 되었다. 그러나 윤활유 시장에서는 거대화된 석유 정제공업에서 대량의 광유계 윤활유가 매우 싼 가격으로 공급되어 왔으므로 제트기 엔진유 이외의 분야에서는 광유가 압도적인 위치를 차지하게 되었으며 그것도 정제기술 개발과 첨가제의 진보에 따라서 품질이 개선되어서 우수한 성능을 발휘하고 있다. 그러나 합성윤활유는 광유계 윤활유에 비해서 고가이나 최근에 와서 자동차 엔진유를 비롯하여 공업용 윤활유에 이르기까지 연료비 절감, 기계의 사용수명 연장, 기계의 자동화 등 에너지 자원 절약의 측면에서 세계적으로 관심이 높아져 제품의 다양성과 시장성도 매우 활기를 띠고 있다. 일반적으로 합성윤활유는 광유계 윤활유에 비하여 저 유동점을 가지며 점도-온도의 특성이 우수하고 열 및 산화 안정성이 좋고 또한 내방사선성도 양호하다.

따라서 현재 합성윤활유로 석유유제, 압연유, 자동차 엔진유, 그리이스, 금속 가공유, 신선유, 제트 엔진유,

난연성 작동유 등에 광범위한 용도를 들 수 있으며 합성 윤활유로 사용되고 있는 물질을 분류하여 보면

- 1) 에스테르계 합성윤활유
 - i) Mono, Di, Triester
 - ii) Complex ester
 - iii) Polyester
 - 2) 탄화수소계 합성윤활유
 - i) Poly α -olefin (P.A.O)
 - ii) Alkyl aromatic compound
 - iii) Polybutene
 - 3) 에테르계 합성윤활유
 - i) Polyalkylene glycol 또는 E.O, P.O Homopolymer 및 random polymer
 - ii) Polyphenyl ether
 - 4) 불소계 합성윤활유
 - 5) Silicone계 합성윤활유
- 로 나눌 수 있다.

2. 합성윤활유의 역사

합성윤활유는 19세기 중반부터 연구개발이 시작되다가 1930년대부터 1940년대 말에 Standard Oil of Indiana 사에서 α -Olefin oligomer를, 독일 IG사에서 Olefin oligomer와 에스테르를 생산한 것이 합성윤활유 공업화의 처음이라 할 수 있다. 그 후 제2차 세계대전 중 자원부족의 대체목적으로 Ester oil을 항공기 oil로 사용하였으며,

- | | |
|-------|---|
| 1940년 | Polypropylene glycol을 기유로 한 Preston Motor Oil |
| 1950년 | 제트엔진 oil로 Diester 사용
항공기 작동유로 난연성 인산 에스테르 개발 |
| 1957년 | Silicone oil
Polyphenylether계 |
| 1970년 | α -Olefin Oligomer가 난연성 항공기 작동유로 사용 |

1980년 Turbo-Charger용 과 가솔린 Engine oil의 API servic분류 SG급 규격에 대응하여 합성유 또는 광유와 혼합된 반합성유 Engine oil 생산 사용

1990년대에도 Jet Engine 항공기유와 고급승용차 등에 대체적으로 합성유허유로 교체 및 기타 용도의 유허유도 고급화에 따라 합성유허유로 교체가 예상된다.

3. 합성유허유 의 종 류 및 일 반 특 성

유허유 기유의 분자량은 보통 300~700 사이에 있고 이것을 환산하면 1g의 기유에는 약 10²¹개의 분자가 모여 있다. 이같이 분자는 매우 작은 것이지만 이 분자의 형상, 즉 분자구조가 오일의 성질을 결정한다. 그런데 오일을 분자구조로 부터 종류를 나누는 것이 일반분류법이다.

우선 광유의 화학구조에서 보면 탄화수소가 주성분이며 이에 유허 화합물과 질소 화합물이 혼합된 것이다. <표-1>에 나타낸 바와 같이 탄화수소는 파라핀계 성분, 나프텐 성분 및 방향족 성분으로 구분한다.

또한 각각의 성분은 분자량의 차이와 구조에 따라 많은 성분으로 된다. 직쇄의 탄화수소는 결국 Wax성분을 다량 함유하며 매우 복잡한 성분이고 합성유는

<표-1> 광유 기유의 화학 구조

종 류	화 학 구 조 식
Paraffin 성분	C_nH_{2n+1}
Naphthene 성분	
방향족 성분	
유허·질소성분	

고유원소와 화학구조로부터 <표-2>와 <표-3>과 같이 나타낸다.

3-1. 지방족 에스테르

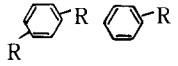
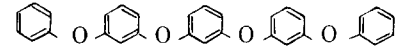
화학에서 에스테르 반응은 지방족과 alcohol에서 물을 생성하는 반응으로 정의되며, 일가알코올과 일염기산일 때 모노에스테르(monoester), 이가 알코올(glycol) 1몰과 일염기산 2몰 부가되었을 때와 일가알코올 2몰과 일염기산 2몰이 부가된 에스테르를 디에스테르(diester), 다가알코올에 여러몰의 지방산이 부가되었을 때 폴리올에스테르(polyol ester), 여러 다른 지방산이 혼합부가 되었을 때 complex 에스테르라 한다.

1) 모노에스테르의 특성

<표-2> 합성유의 종류

구 성 원 소	고유화학결합	종 류
C, H	C-H, C-C	탄화수소유
C, H, O	C-O-C	폴리아لك렌그리콜
C, H, O	O	
	C-O-C	디에스테르
C, H, O	O	
	C-O-CH ₂ CR ₃ *	
C, H, O, P	P-O-C	인산에스테르
C, H, Si	Si-C	실란
C, H, O, Si	Si-O-C, Si-O-Si	규산에스테르
C, H, O, Si	Si-C, Si-O-Si	실리콘
Car.** , H, O	Car. -O-Car.	폴리페닐에테르
C, F, Cl	C-F, C-Cl	프루오르 카본
C, H, O, F	O	
	C-O-C, C-F	프루오르 에스테르
C, H, O, F	C-O-C, C-F	과프루오르 알킬에테르
C, H, O, Si, F	Si-C, Si-O-C, C-F	프루오르 실리콘
C, H, O, N, F	C-N=C, C-F	피리딘·트리아진 유도체
C, H, O, N, P, F	P-N=P, C-F	포스포니트릴레이트

〈표-3〉 합성유의 화학구조

분 류		화 학 구 조
알킬 방향족 (알킬벤젠)	N	 $R = n \cdot i - C_{10} \sim C_{13}$
폴리부텐	P	$H - \begin{array}{c} CH_2 \\ \\ (CH_2C -)_n - H \\ \\ CH_3 \end{array} \quad n = 5 \sim 60$
α -올레핀올리고미 (폴리 α -올레핀)	P	$R \\ \\ H - (CHCH_2)_n H \quad R = n - C_6 \sim C_{10} \\ n = 3 \text{ 이상}$
폴리아킬렌글리콜 (폴리에테르, 폴리글리콜)	P	$CH_3 \\ \\ RO - CH_2CHO - H$
디에스테르	N	$ROOC(CH_2)_n COOR \\ R = i - C_7 \sim C_{13} \quad n = 4 \sim 10$
폴리올에스테르	N	$C(CH_2OOCR)_4 \quad R = n - C_{15} \sim C_{10}$
인산에스테르	N	$O = P - (OR)_2 \quad R = R' C_{16} H_5$
규산에스테르	N	$Si - (OR)_4 \quad R = n, i - C_5 \sim C_{13}$
실리콘		$R \\ \\ R - (SiO)_n - R \quad R = CH_3, C_6H_7 \\ \\ R$
폴리페닐에테르	N	
클로로플루오르카본	P	$-(CF_2CFCl)_n -$
피플루오르알킬 폴리에테르	P	$CF_3 \\ \\ -(CF_2CFO)_n -$

일가 알코올의 일염기산 에스테르로 저점도이며 색이 양호한 것이 장점이며, 사용역사가 길고, 사용이 간편한 에스테르이다.

정제를 잘하여 주로 철강용 윤활유, 수지용활제로 사용이 많고, 일반 윤활유기유로서 많이 쓰인다.

가수분해 안정성에 주안점을 둘 경우에는 가지달린 알코올의 에스테르가, 윤활성에 주안점을 둘 경우에는 직쇄 알코올에스테르가 주로 뛰어나며, 생분해성과 가공성이 쉬운 것도 그 특징이다.

2) 디에스테르 특성

일반적으로 우수한 점도 특성 때문에 항공기용 윤활유 및 제트엔진 윤활로서 사용된다. Sebacic acid와 ethyl hexanol의 ester가 많이 이용되고 또한 분자량이 큰 polyglycol과 이염기산의 복합 ester를 합성하고,

복합 에스테르와 디에스테르의 혼합물로 하여, 항공 가스터빈 엔진유, 저온용 그리이스기유, 또는 정제 기계유나 작동유로서 이용 범위가 넓어지고 있다.

3) 폴리올 에스테르 특성

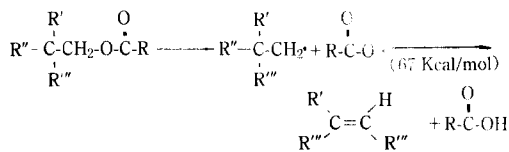
폴리올 에스테르는 열안정성과 유황안정성이 가장 높으므로 모노 디에스테르의 단점 보완 및 고온에서 사용되는 가스터빈엔진유, 초고속 방사유, 압연유 등 용도에 한정이 없이 쓸 수 있으나 가수분해에 대한 안정성이 적고 값이 고가인 것이 단점이다.

그러나 지방산과 알코올을 변화시킴으로서 원하는 점도를 얻을 수 있으며 다음의 표에서 보여주는 바와 같이 점도지수 및 유동점, 인화점 등도 다양각색으로 합성할 수 있다. 따라서 용도에 맞게 합성할 경우 윤활유로서 점도지수 향상제, 유동점 강하제 등의 첨

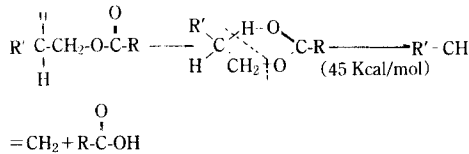
가제를 쓰지 않고도 만들 수 있으며, 첨가제 사용시도 그 사용량을 대폭 감소시킬 수 있다. 또한 광물유계 윤활유의 경우에는 고분자의 중합체 첨가로 점도지수를 올려 사용하나 이는 실제 사용시 높은 전단력에 의하여 고분자 절단으로 점도가 점차 저하되므로 장시간 안전하게 사용할 수 없는 반면에 폴리올에스테르는 그 자체 점도지수가 높아 더우기 장기간에 안정성이 우수하고, 부식성도 거의 없다.

열산화 안정성에 있어서는 일반 에스테르와 폴리올 에스테르의 비교 예의 화학구조 그림은 아래와 같다.

i) 에스테르의 열분해 구조



ii) 일반 에스테르의 열분해



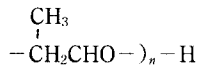
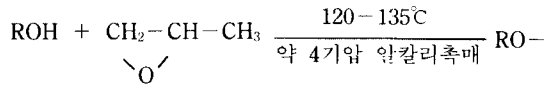
즉, 알코올 부분의 탄소에 수소원자가 존재하지 않기 때문에 일반의 모노 디에스테르와는 다른 열분해 경로를 거치므로 우수한 열안정성을 나타낸다. 그러므로 흔히 광물유 윤활유에서 심한 휘발감량, Tar발생, 점도변화를 현저히 개선한다.

3-2. 폴리 알킬렌 그리콜

(Polyglycol, Polyether, Polyalkylene oxide)

R' R''

일반식은 R-O-[-CH₂CHO-]_n-R''이며 보통 H 또는 CH₃ 즉 폴리에틸렌그리콜 또는 폴리프로필렌 그리콜이 일반적이다. 각각 Ethylene oxide, Propylene oxide를 원료로서 개환 중합시켜 만든다.



폴리머형 합성유로서 저점도에서 고점도까지 만들 수 있으며 분자 중에 에테르 결합은 분자굴곡성을 높 이므로 효과가 있고, 점도지수는 보통 150~300으로 매우 높다. 그러나 저온으로 되면 말단 수산기의 결합 성이 강하여져 점도가 상승한다. 점도지수가 높을수록 저온점도와 유동점이 높아지는 것은 이때문이다. 인화 점은 분자량 분포에 따라 다르지만 기유만으로는 다른 오일에 비하여 비교적 낮고, 이는 산화분해 온도가 낮기 때문에 가스를 발생시키고 이것이 인화하는 것이다. Phenol계와 Amine계 산화방지제를 첨가하면 인 화점이 25~75℃ 상승한다.

폴리 그리콜은 분자 중에 에테르 결합과 수산기가 있으므로 극성이 강하고 에테르 결합 1개에 물 1분자가 회합하는 성질을 갖는 것으로 생각되며, 따라서 친수 성이 강하므로 폴리에틸렌 그리콜은 물에 용해하는 특이한 오일이다.

<표-4> Ester Oil의 종류 및 물성

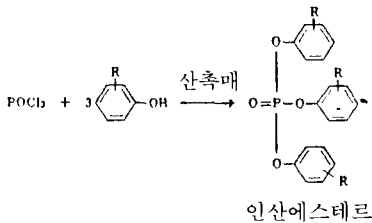
Ester oil 종류	Alcohol	Acid	동점도(cSt)		점도 지수	유동점 (°C)	인화점 (°C)
			100°C	40°C			
Monoester	2-ethylhexanol	palmitic acid	2.7	8.1	188	0	204
	2-ethylhexanol	우지 지방산	3.1	10.6	116	7	215
	isodecanol	isostearic acid	3.8	157.2	—	-17.5	215
Diester	2-ethylhexanol	adipic acid	2.3	7.7	117	-65	192
	2-ethylhexanol	sebacic acid	3.2	11.6	149	-60	215
	2-ethylhexanol	azelaic acid	2.9	10.3	142	-57	213
	isodecanol	adipic acid	3.6	13.9	151	—	—
Polyolester	trimethylol propane	caprylic acid	4.0	17.1	130	-59	—
	trimethylol propane	oleic acid	9.2	48.3	176	—	—
	pentaerythritol	caprylic acid	5.4	26.3	144	4	277
	pentaerythritol	oleic acid	12.9	71.0	182	-20	300

온도가 올라가면 물과의 수소결합이 단절되므로 물과의 친화성이 저하한다. 어떤 온도 이상에서는 구름을 만들며 분자량이 높을 수록 동일 구조에서는 구름점이 낮다.

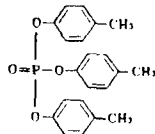
그러나 오일에는 용해가 어렵고 폴리 프로필렌 그리콜로 된 물과의 친화성이 약하게 되어 수용성으로는 존재하지 않지만 길크에도 용해하지 않는다. 반응개시제로서 알킬기가 길은 알코올을 쓰는 것과, 중합도가 낮은 것은 오일과의 친화성이 약하고 특히 공기중에서는 라디칼이 연쇄적으로 분해가 되어 저분자 화합물로 되므로 다른 오일과 달리 점도가 오히려 저하한다. 또한 기유의 극성이 높기 때문에 산화중합시켜 가능한 고분자 생성물을 쉽게 용해하고 슬러지와 니스로 되어 석출되는 것을 만들기 어렵다. 이 경향은 폴리그리콜의 특징의 하나이며 산화방지제의 효과는 크고 잘 배합하면 광유 3배의 수명을 갖는다고 한다. 유허화합물, 인화합물, 치오인산아연은 거의 효과가 없고, 페놀계와 아민계 또는 페놀아민계의 첨가제 등 free radical 금지제가 탁월한 효과를 나타낸다.

3-3. 인산 ester(phosphate ester)

Diester, Polyol ester가 유기산(carbon산)과 alcohol의 ester인 것에 대해 인산 ester는 무기산인 인산과 Phenol(또는 alcohol)과의 ester이다. 인산 그대로는 반응하지 않으므로 옥시염화인(염화포스포릴)을 사용해서 합성한다.



알킬촉매가 붙지않은 phenol로 된 인산 triphenyl (triphenyl phosphate)는 상온에서 고체이다. 따라서 phenol에 alkyl촉매가 있는 것을 사용해서 결정성을 없애서 유동성을 좋게 하는 방법이 채택되고 있다. 제일 많이 사용되는 것이 TCP(인산트리크레틸, 트리크레틸 포스페이트)이다.



Phenol에 methyl기가 2개 붙은 크시레놀, 프로필페놀, 부틸페놀이 원료로 사용되는 것도 있으며, tri-butyl phosphate(TBP), tri-2-ethyl hexyl phosphate(TOP) 등이 그에 해당된다.

TCP을 시작으로 방향족 인산 ester는 그 방향족성과 인산 ester기의 강한 극성에 의해 그 성상이 결정되며 일반적으로 분자량에 비해 상온에서의 점도는 약간 높다.

Polymer형 합성유가 아닌 경우 고점도 인산 ester를 얻는 것은 어렵고 또 분자굴곡성이 낮은 경우 점도지수가 낮으며 TCP의 경우에는 약 -40이다. 광유에 사용되는 보통의 점도지수 향상제는 인산 ester에는 녹지 않으므로 온도변화가 심한 경우에서 사용은 문제가 있으며 점도-온도변화가 심한 곳에서 합성유 중에서는 비교적 유동점이 높으며 TCP는 -26°C이다. Alkyl 인산 ester는 분자굴곡성이 크므로 점도지수는 꽤 양호하나 방향족 인산 ester에 비해서 안정성이 나쁘다. Alkyl 인산 ester는 diester에 비해서 고온에서의 안정성이 낮다는 실험 결과가 발표되었으며 증발감량은 많다.

인산 ester는 무기산의 ester기 때문에 분해하면 금속부식성이 강한 것도 결점의 한가지이다. 이같은 결점 때문에 alkyl 인산 ester는 합성유로서 사용되는 것이 적고 방향족 인산 ester쪽이 일반적으로 사용되고 있다.

인산 ester의 특징은 난연성을 갖고 있는 것이며, 방향족환과 인산 ester 결합 -P=O가 있기 때문에

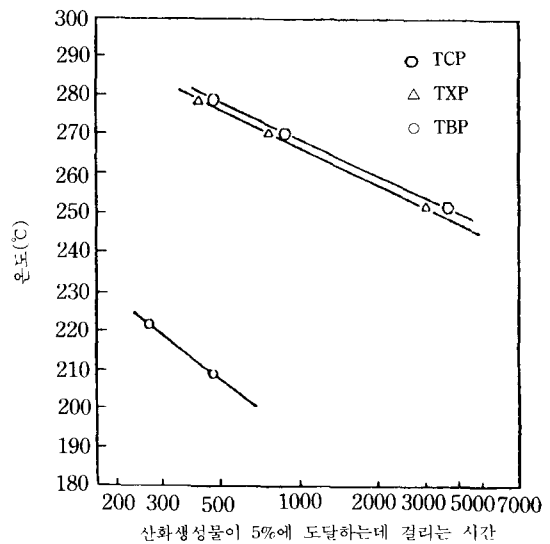


그림 1. 인산에스테르의 산화안정성

〈표-5〉 인산 ester의 자연착화온도

인산 Ester	자연착화 온도(°C)
TBP ($n-C_4H_9O$) ₃ Po	257
TOP ($n-C_8H_{17}O$) ₃ Po	254
TCP ($n-CH_2C_6H_4$) ₃ Po	330

다른 합성유 및 광유에 비해서 연소성이 적다. 표-5에 나타낸 바와 같이 TCP의 자연착화 온도는 300°C 이상이며 TOP, TBP는 diester, polyol ester보다도 오히려 낮다. 인산 ester는 옛날부터 내마모성 첨가제로서 사용되어 온 것 같이 내마모성이 우수하다.

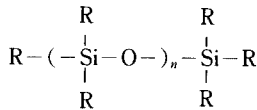
Alkyl 인산 ester는 반응성이 높으므로 mild한 조건에서는 좋지만 고온 고하중에서는 내 scuffing이 없고 방향족 인산 ester는 가혹한 마찰조건에서 유용하다.

3-4. 규소화합물

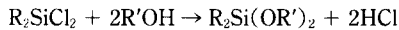
(1) Silicone(poly siloxane)

Silicone은 분자 중에 Si-C와 Si-O-Si(siloxane결합)을 갖는 합성유이다.

다음과 같은 일반식을 갖는다.



R이 methyl-CH₃인 것을 dimethyl silicone이라 하고, 제일 많이 사용되며 methyl과 phenyl 의 혼합된 것을 phenyl silicone이라 한다. silicone은 다음과 같이 합성한다.



R₂SiCl₂에 대해 RSiCl₃ 비율을 적게 하면 중합도가 크게 되고 고점도의 것이 얻어진다.

Silicone은 Si-O-Si의 연결이 기본구조로 되어 있으므로 분자굴곡성이 매우 좋다. 특히 dimethyl silicone은 이 특성이 크며 silicone의 점도지수는 200~500 정도이고 유동점, 저온점도도 매우 낮다. silicone도 polymer형 합성유로 저점도로부터 매우 높은 점도까지 얻어진다. Dimethyl silicone의 점도, 온도 특성을 아래에 나타냈다.

Silicone의 특징의 한가지는 표면장력이 다른 합성유에 비해서 매우 낮은 것이다. 광유, ester, polyglycol 등이 27-29×10⁻⁵N/cm이고 silicone은 21×10⁻⁵N/

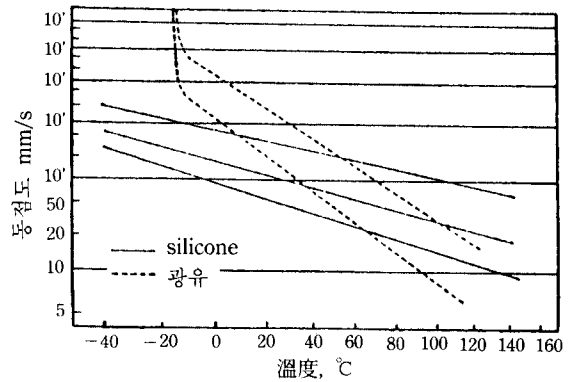


그림 2. Dimethyl silicone의 점도-온도 특성

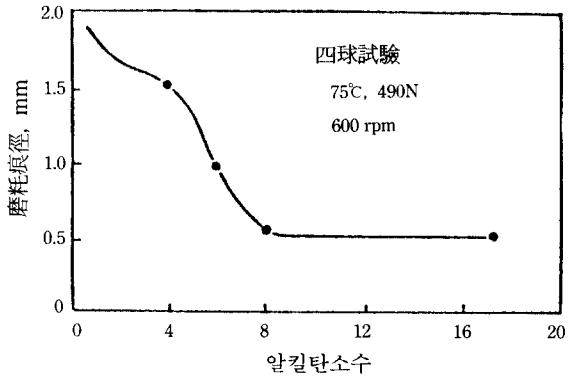


그림 3. 알킬메틸 실리콘의 내마모성

cm 정도이므로 따라서 금속표면의 습윤특성이 우수하다.

Silicone은 첨가제 없이 열 및 산화에 대해서 안정한 것으로 알려져있고 phenyl silicone은 dimethyl silicone보다도 더욱 안정성이 높아 약 250°C에서 장시간 사용이 가능하다.

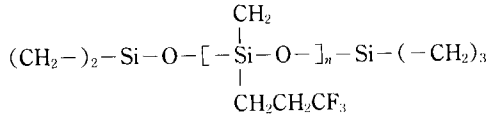
Silicone은 산화가 어느정도 진행하면 급격히 gel화하는 성질이 있다.

Dimethyl silicone 또는 phenyl silicone은 물리성상, 고온안정성이 우수하지만 윤활성이 좋지않기 때문에 용도가 제한되어 왔으며, 이러한 성질을 개량하기 위한 연구가 진행되고 있고 methyl기 대신에 장쇄 alkyl의 silicone의 사용이 검토되어지고 있다.

그림에서 보듯이 alkyl기가 길게 되면 마모량은 감소한다. 따라서 장쇄로 되면 그것만으로 고온안정성이 증가하고 점도지수는 낮게된다.

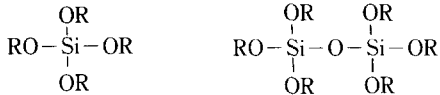
염소, 불소 등의 halogen을 분자 중에 도입하는 것에 의해 윤활성을 높이는 방법도 검토되고 있다.

Tri fluoro propyl methyl silicone(또는 fluoro silicone)



(2) 규산 ester(silicate)

silicone 같이 Si-C 결합을 포함하지 않고 Si-O-C 결합을 갖는 화합물을 규산 ester라 한다.



Si-O-C 같은 관능기와 Si 같은 원자 반경이 큰 원자를 분자 중심에 갖은 규산 ester는 분자굴곡성이 매우 크므로 점도지수는 높고 유동점은 낮다.

규산 ester는 산소가 존재하지 않는 조건하에서의 고온안정성이 우수하여 사용온도범위가 넓은 곳에서 외기와 직접 닿지 않는 항공작동유 등에서 사용된다. 규산 ester는 가수분해에 약한 결점이 있고 가수분해하면 gel화 하여 silica을 생성한다. 최근 가수분해에 강한 silicate cluster TMF Fluids 102라는 다음과 같은 구조를 갖는 규산 ester가 개발되었다. 이것은 고온안정성, 저온유동성도 좋고 자기소화성을 갖고 있다.

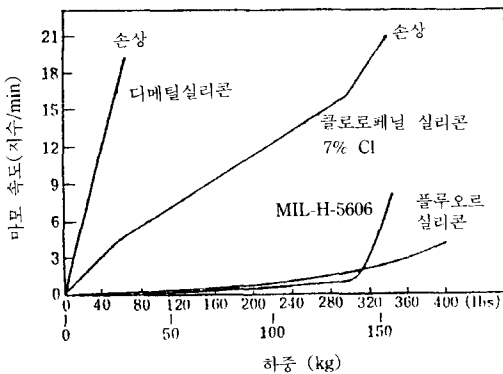
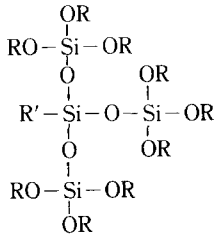
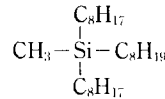


그림 4. 플루오르 실리콘의 내마모성

(3) Silane

Si-C 결합을 갖고 Si-O 결합을 갖지 않은 것을 tetra alkyl silane이라 한다.

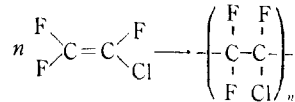
Alkyl기의 구조를 비데칭으로 하면 저온유동성이 좋아 열안정성도 크므로 사용가능한 온도가 넓은 작동유로서 적당하다. 이와같은 silane은 -40~288°C의 넓은 범위에서 사용 가능하다.



3-5. 불소화합물

(1) Chloro fluoro carbon

불소원자의 원자반경이 수소원자의 그것보다 크고 C-F결합의 결합에너지가 C-H의 그것보다 크기 때문에 불소를 포함한 합성유는 C, H, O만으로 된 합성유에 비해서 특이한 성질을 갖는다. 즉 분자굴곡성이 불량하기 때문에 점도-온도 변화가 큰 결점이 있지만 고온에서의 안정성은 우수하고 난연성도 있다. 그 전형이 chloro fluoro carbon이다. 이것은 n-paraffine(파스분)의 수소를 불소와 염소로 치환한 구조로 되어있으며 삼불화염화에틸렌(chloro trifluoro ethylene)을 저중합해서 얻어진다. 이것은 Polymer형의 합성유로서 중합도에 따라 점도가 낮은 것부터 큰 것까지 만들 수 있다.



불소 같은 무거운 원자가 주체로 되므로 비중이 1.8~2.0이 된다. (-)전하가 강한 불소원자에 의해 탄소-불소 구조가 치밀하므로 분자간의 Van der Waals 힘이 약하게 된다. 즉 표면장력이 적고 점도에 비해 휘발하기 쉽다. 따라서 수소가 없는 것과 화염전파의 free radical반응을 정지시키는 작용을 가진 불소를 함유한 경우에 난연성을 나타내고 자연착화점이 없다. 전기절연성, 화학약품에 대한 안정성도 높다. 열에 대해서는 260°C까지 안정하고 300°C 정도에서는 서서히 분해하지만 polyphenyl eter에 필적할 고온 안정성을 갖고 있다.

(2) Fluoro ester

각종의 합성유 분자 중의 C-H 결합을 C-F 결합으로 치환시켜 불소화하는 것과 합성유의 양호한 성질인 분자간 힘을 유지하면서 고온에서 안정성을 높이는

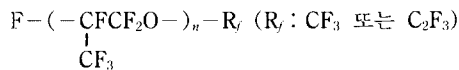
노력이 추진되고 있다. 그 한가지가 diester를 불소화한 형의 직쇄 fluoro ester이다.

예를들어 C₇ fluoro alcohol과 sebacic산의 ester이다. 이것은 산 부분에 남아있는 C-H 결합이 분해되기 쉽다. 산부분을 환상의 산으로 치환하면 안정성이 향상한다.

예를들어 피로메리트산, 카플산과 fluoro alcohol의 ester는 고온안정성이 대단히 우수하며, 페노치아딘을 첨가한 DOS보다도 무첨가의 fluoro ester의 쪽이 훨씬 안정하다. 그러나 유동점, 점도-온도 특성이 좋지 않은 결점도 갖고 있다. Alcohol 부분, 산부분에 ether결합을 갖는 ester에서도 이 결점은 개량되지 않는다.

(3) per fluoro alkyl ether(fluoro poly glycol per fluoro polyether, poly perfluoro alkyl ether)

poly propylene glycol은 분자 중에 ether 결합을 다량 갖고 있으며 분자굴곡성이 크므로 우수한 물리 성상을 나타낸다. 이 분자 C-H를 C-F로 치환한 것이 per-fluoro alkyl ether이다.



이것은 점도-온도 성상, 저온 유동성이 매우 양호하며 열분해 온도는 416°C로 poly phenyl ether(417°C) 보다 약간 떨어지지만 343°C에서의 산화 안정성은 더 우수하다. 점도-압력계수는 높지만 내하중성은 높다는 보

고와 별로 좋지않다는 보고가 있다.

휘발성도 무첨가의 ester에 비해서 약간 낮으며 poly propylene glycol은 methyl기 측쇄를 많이 갖고 있지만 poly ethylene glycol은 측쇄가 없으므로 분자굴곡성이 크다.

후자를 불소화한 화학구조를 가진 per fluoro alkyl ether가 개발되었다.

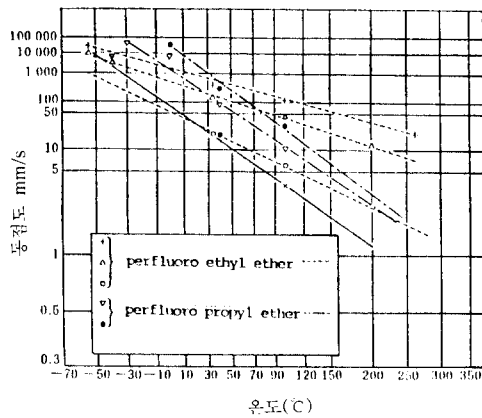
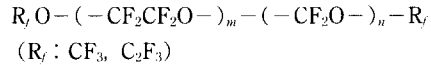
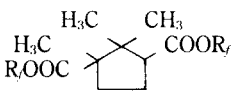
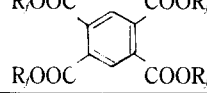


그림 5. perfluoro alkyl ester의 점도-온도관계

〈표-6〉 플루오르 에스테르의 성상

	DOS ROOC(CH ₂) ₈ COOR	칸프로산 C ₇ 프로알킬에스테르 	피로메리트산 C ₇ 프로알킬에스테르 
동점도 mm/s			
@ 98.9°C	3.3	8.4	29.0
@ 37.8°C	12.7	120	716
점도지수	154	0	58
유동점 C	-54	-32	-21
증발로스	12	65	1
산화안정성 실험	b)		
점도변화 37.8°C, %	+120	-12	+1
중화가 증가 mgKOH/g	>25	1.9	
팔렉스시험 ml			
내하중 lbs(kN)	1150(5.1)	3700(16)	>4500(>20)

a) R_f: -C₇H₁₃F₁₂, b) 조기노치아딘 0.5%, c) 260°C, 24 h, 동축매 sampe 25 ml 공기 25 ml/min.

〈표-7〉 Perfluoro ethyl ether의 산화안정성

	溫度 ℃	粘度變化 (α 40℃, %)	酸価變化 mg KOH/g	蒸發감량 wt %	金屬重量變化, mg/cm ₂				
					4140	2100	410	M-50	440C
I	260	+2.0	0.0	0.3	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	+0.02
II	260	-0.56	0.0	0.19	+0.01	-0.03	+0.01	+0.01	-0.03
I	288	+2.7	0.0	1.8	+0.09	+0.06	+0.04	+0.08	+0.02
II	288	測定不能	測定不能	84	+0.024	-0.48	-5.57	-2.37	-3.10
I	315	+3.4	0.0	5.2	+3.11	+1.17	+0.72	+1.80	+0.46
II	315	測定不能	測定不能	100	-3.54	+1.60	-8.58	+0.60	-9.89

注) I : Perfluoro propyl ether II : Perfluoro ethyl ether

이것은 표-7에 나타냈듯이 diester, perfluoro propyl ether보다 점도-온도 특성이 매우 우수하며, 저온 유동성도 좋고 휘발성도 낮다. 무첨가유의 산화안정성은 260℃에서 양호하지만 288℃에서는 매우 나빠진다.

3-6. Poly phenyl ether

고온안정성, 내방사선성이 우수하므로 제3세대 켄트 엔진유로 개발, 시험되고 있다.

Poly phenyl ether는 phenyl기를 ether 결합으로 연결하지 않은 기본 구조를 갖는다.

para위치, ortho위치에 연결되지 않은 것은 용점이 100℃ 이상으로 되므로 윤활유로서 사용되지 않는 반면 meta위치의 것은 유동성이 좋다. Phenyl기는 결정성을 가지므로 분자 중에 그것을 많이 가지면 저온에서 응고하기 쉬운것은 당연하지만 굴곡성이 큰 ether 결합으로 결속한 것과 meta위치에 연결된 것보다 분자 결정화를 막아서 용점을 낮출 수 있으며, 이에 alkyl기가 붙으면 더욱 우수한 물리적 성질을 갖는다. 가장 일반적인 것은 5개의 phenyl기를 meta위치에 4개 ether 결합으로 보다 결합한 m-bis(m-phenoxy phenoxy) benzene이다.

Poly phenyl ether는 대단히 고가이므로 가격저하를 시도하고 있다. ether결합 C-O-C 몇개를 thio ether 결합 C-S-C로 치환한 3-4환화합물의 혼합물은 C-ether라 하고 있다.

표-9 같은 화학구조를 갖는 diphenyl을 분자 중에 도입한 것도 같은 양호한 성상을 나타낸다. 표-10에 대표적인 poly phenyl ether의 일반 성상을 나타낸다. 다른 합성유에 비해서 점도 지수가 낮고 저온유동성이 좋지 않다고 알려져 있다.

한편 열분해 온도가 400℃ 이상 자연착화 온도가 500℃ 이상으로 열안정성이 유기액체로서 생각되어지는 최고의 온도역에까지 도달하고 있는 것으로 주목된다.

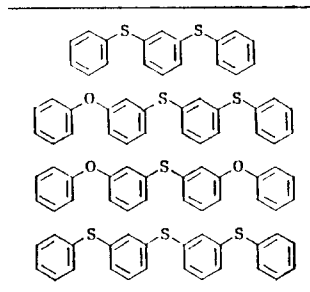
산화 조건하에서도 무첨가로 288℃까지 안정하다. poly phenyl ether는 경계윤활성이 그것만큼 양호하지 않지만 C-ether기유, 또는 포스포네이트 등 첨가제를 첨가한 유는 polyol ester마모가 적다.

이는 분자 중에 포함된 유황원자의 작용때문일 것이다. Poly phenyl ether는 방향성이 강하므로 탄성유체 윤활영역에서의 거동이 주목되고 있다. 타 합성유에 비해서 점도-압력계수가 꽤 크다는 data가 있다. 한편 비 Newtonian성을 나타내기 쉬우므로 고압 점도로부터 계산된 이론치보다 유막 형성 능력이 적다. 적외선 흡수로 측정하면 유막의 젖음 방향으로 편광이 최대로 되고 속도가 증가한만큼 그 경향은 크게 된다. 유동에 의해 분자가 배향해 있지 않을까 추정되고 이것이 비

〈표-8〉 Polyphenyl ether의 용점

略記號	化學構造	融點, ℃
mm-4P3E		-15
pp-4P3E		110
oo-4P3E		120

〈표-9〉 C-ether의 화학구조

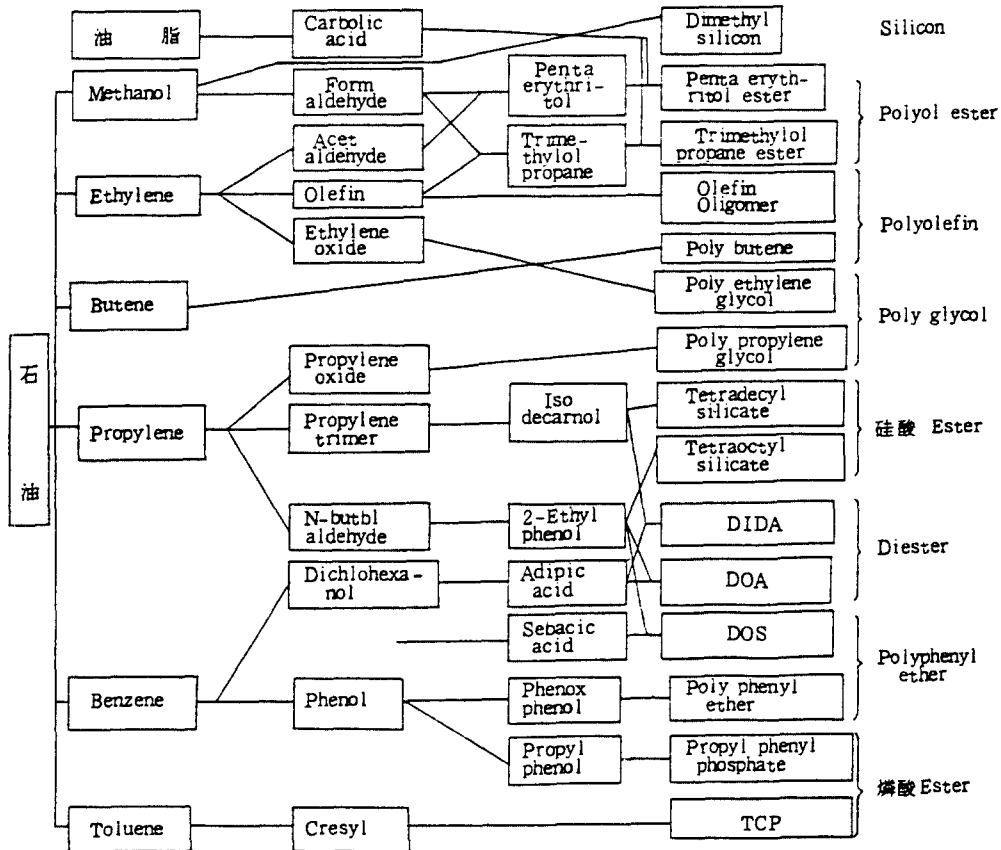


〈표-10〉 합성윤활유의 성능 비교

	점도 지수	저온유동성	휘발성	열안정성	유화안정성	가안수정분해성	난연성	내하중성	내방사성	첨가제효과	광유해의성	도영애의향
광유	2	2-3	2	2	2	4	1	3	3	2-3	4	2-3
폴리올레핀	2-3	3	2	3	3	4	1	3	4	4	4	3
폴리알킬렌 그리콜	4	3	3	2	2	3	2	3	2	3	2	2
디에스테르	4	4	2-3	2	3	2	2	4	2	4	4	2
Hindered 폴리올 에스테르	3	3	3	3	3	2	2	4	2	4	4	2
인산 에스테르	2	1-2	2-3	2	2-3	1-2	3	4	1	3	3	1
실란	3	3	1	3	2	4	1	2	1	3	3	3
규산 에스테르	4	4	2	3	2	1	2	2	1	2	2	2
실리콘	4	4	3	3	3	3	2	1	1	1	1	3
폴리페닐 에테르	1	1	3	4	4	4	2	2	4	2	3	2
플루오르 카본	1	2	2	4	4	3	4	3	1	1	1	3

* 평점 기준 1:불량 2:보통 3:양호 4:매우 양호

4. 合成油의 原料와 合成經路



5. 合成潤滑油의 用途

種 類	用 途
폴리올레핀 (Polyolefin)	가스壓縮機油, 電氣絶緣油, 二사이클機關油, 항공작동유, 자동차엔진油, 가스터어빈油, 트란스미션油
폴리아킬렌글리콜 (Polyalkylene glycol)	자동차용 브레이크液, 高溫用기어油, 電氣모터油, 아이스크림제조기유, 二사이클엔진油, 항공엔진油, 건설키계油, 진공펌프油, 금속가공油, 難然性作動油, 고무제조공정용油, 저온자동차엔진油
디에스테르(Diester) 폴리에스테르(Polyester)	젯엔진, 低溫그리이스, 기어油, 計器油, 低溫自動車엔진油, 브레이크油, 냉동, 자동변속기유, 섬유용유제, 육·항공가스터빈油, 트란스미션油
燐酸 ester	航空作動油, 壓縮機油, 冷媒, 브레이크油, 연속주조장치용油, 가스터어빈油
硅酸 ester	항공작동유, 武器油, 熱媒體油, 미사일用作動油
실리콘(Silicon)	航空作動油, 壓縮機油, 擴散펌프油, 電動機油, 精密機械油, 冷凍機油, 로켓트用油, 化學프란트用 幫浦油, 속크압소바유
폴리페닐에스테르 (Polyphenylester)	젯엔진油, 耐放射線潤滑油, 高溫作動油, 로켓트用潤滑油, 電氣絶緣油, 高溫用그리이스
弗素化카-본(Fluorocarbon)	酸素壓縮機油, 化學프란트用潤滑油, 자이로스코프油, 로켓트의 터보 펌프油, 미사일用潤滑油
Silane	變速器油, 高溫用그리이스

Newtonian성을 나타내는 한가지 원인일지도 모른다.

Poly phenyl ether는 실온 0.14 Gpa 또는 -21°C 상압에서 glass 전이하며 광유 타합성유보다 전이하기가 쉽다. 그러나 소량의 polyol ester가 포함되면 glass 전이 점이 급격히 떨어지고 점도-압력계수도 적게 된다.

표-8항에서 나타냈듯이 다른 광유, 합성유에 비해서 10배 방사성에 견디며 우주기기, 원자로 등의 유회에 적당하다.

6. 결 론

합성유회유는 석유계 유회유에 한계를 벗어난 저온 유동성, 점도-온도특성, 산화안정성, 극압성에 견디는 큰 특징과 마찬가지로 좋은 유회성을 동시에 갖고 있다. 그러나 합성유회유는 원료 물질이 고가이고 제조 공정이 복잡하여 여과, 증류, 정제, 탈취, 탈색 등에 많은 공정비가 소요되고 특히 소비자 특성에 맞는 다품종의 소량 차별화 생산때문에 범용화가 어려웠다.

그러나, 천연자원의 고갈과 천연물질의 구성성분 불균일 문제, 예를들면 우지의 성분이 나라별 차이가 있고 동일한 소에도 부위별 다르므로 균일생산이 어렵고, 특히 최근의 노동비용 상승으로 인한 산업용 로봇을 이용한 대량 생산으로 작업조건이 가혹화되고, 자동화, 고성능화에 힘입어 합성유회유에 필요성이 점점 높아지고 있다.

아래 표에서 보는 바와 같이 합성유회유에 선진국의 주요추이를 보면 1977년부터 1987년까지 10년간 약 2.7배가 증가되고 품목별 평균 증가율이 10%를 넘고 있다.

이중 폴리알과 올레핀, 알킬벤젠, 이 염기산 에스테르는 20% 이상의 성장이 되었으며 향후는 폴리올에스테르, 인산에스테르, 불소 실리콘계 유회유에 성장도 클것으로 예상된다.

국내에서도 알킬벤젠을 이용한 일반 냉동기유, 절연유, 열매체유를 개발하고, 디에스테르를 엔진유 그리이스유 등으로 이용한 바 있으며, 최근에는 폴리올 에스테르 등이 국산화되면서 합성유회유에 국산화에 새로운 활력을 불어 넣고 있다.

〈표-11〉 歐美日의 合成潤滑油 需要推移 (單位: 1,000t)

品 名	1977	1987	伸張率(%/年)
폴 리 글 리 콜	88	145	5
폴 리 알 파 올 레 핀		125	23
폴 리 부 텐	25	45	6
알 킬 벤 젠	7	50	22
二鹽基酸에스테르	18	130	22
폴 리 올 에 스테 르	32	90	11
燐 酸 에 스테 르	33	35	1以下
其 他	28	45	19
合 計	247	665	10

[資料] C.I. March '81