

윤 활 기 술

윤활유 첨가제(IV)

최 주 환(이학박사)

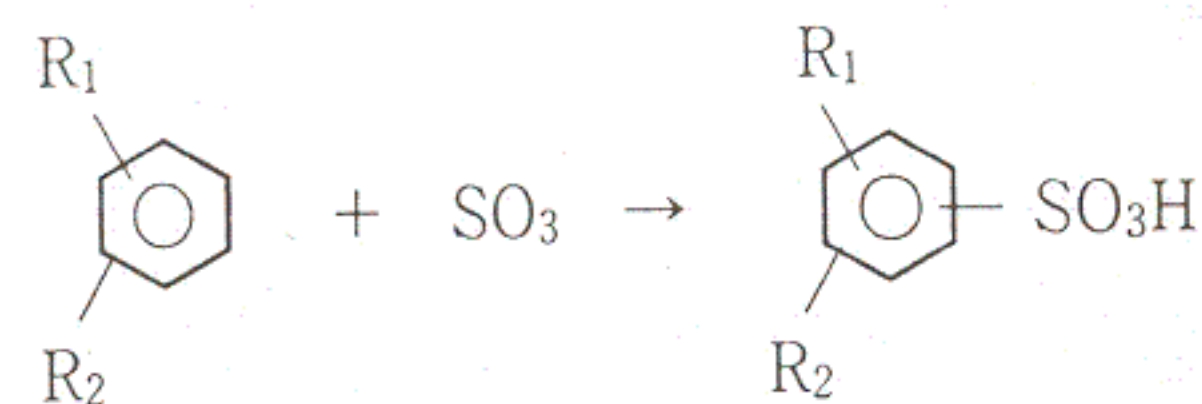
3) 술폰화 반응

석유계 술폰산들(마호가니산들)은 초기 첫 번째 술폰네이트계 청정제로서 사용되었으며 이들은 아직까지도 사용되고 있다. 그러나 합성원료물질들의 사용 쪽으로 그 경향이 바뀌고 있다. 이들은 주로 긴 사슬의 알킬벤젠들인데 이 알킬벤젠은 세제원료 제조로부터의 고분자량의 높은 끓는 점 부분의 것이거나 윤활유 첨가제를 위해 특별히 제조된 알킬레이트들이다. Exxon사 특허는 프로필렌 올리고머 80%와 20%의 C₂₄ 올레핀으로부터 제조된 알킬레이트를 기술하고 있다. 폴리 이소부텐 술폰산들은 몇몇의 특허들에서는 매우 적절한 물질들이다.

오일 첨가제에서의 알킬기들의 주된 작용은 술폰네이트 생성물의 오일에 대한 용해도를 주기 위해서이다. 대부분의 알킬기들은 에틸렌, 프로필렌 그리고 부틸렌들의 중합으로부터 유도된다. 여러 개의 알킬기들로 치환된 벤젠의 알킬기들 중 적어도 한 개에서의 적어도 12개의 탄소원자들은 술폰네이트화합물을 오일 용해성으로 만드는 데 필요하다고 일반적으로 생

각되고 있다. 알킬기들의 크기, 가지화 그리고 다른 구조적인 특징들에서의 변화들은 역시 점도, 막안정성, 열안정도 그리고 다른 중요한 첨가제의 성질들에 영향을 미친다. 분자구조에 나프텐 고리들의 존재는 석유계 술폰네이트들의 분산 성질들을 개선시킨다.

술폰화반응은 oleum이나 SO₃로써와 디알킬벤젠 사용을 가정할 때 술폰화 반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



여기서 R₁과 R₂는 지방족 탄화수소 라디칼들이다. batch 개념 혹은 연속공정의 술폰화반응 공정은 oleum과 SO₃로 가능하다. oleum 술폰화 반응에 대한 장치는 상대적으로 간단하지만 부산물 소비 산의 처리방법은 문제가 될 수 있다. SO₃는 매우 빠르게 반응하고 소비산의 잔류 없이 완전히 반응하기 때문에 연속공정 가

동을 위해 더 적절하다. 액체 SO₃는 시약으로서 너무 강력하여 술폰화반응제로서 사용될 수 없다. 그러므로 SO₃는 보편적으로 증기화된 형태이며 5~10% 농도로 공기나 불활성기체로 묻혀진다. 만약 이러한 묻힘 없이 SO₃가 사용된다면 탈알킬화 및 분해가 초래된다. SO₃는 역시 SO₂로도 묻혀 사용되기도 한다.

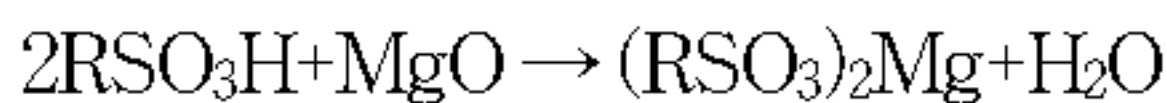
Exxon사 특허는 술폰산의 색깔과 열 안정도는 술폰화 반응 동안 10%의 C₂₄ 올레핀을 첨가함으로써 개선된다.

4) 중화반응과 과염기성화 반응

비록 나트륨, 아연, 알루미늄 그리고 납과 같은 다른 금속들도 사용될 수 있다. 할지라도 오일 첨가제에서 술폰네이트들에 대해서 사용되는 가장 보편적인 금속들은 칼슘, 바륨 그리고 마그네슘이다. Tenneco사 특허에서는 망간의 사용이 보고되고 있다.

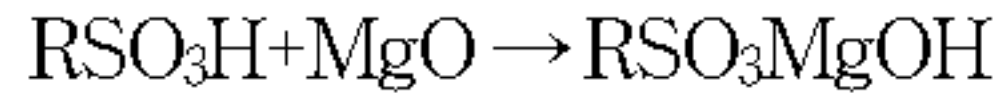
다음의 논의들에서 여기서는 반응들에서 마그네슘 화합물들을 사용하였다. 그래서 여러 가지 자세한 사항들에 대해서 마그네슘 반응들에 대하여 독특하게 특징지어 줄수 있다. 유사한 반응조건들은 칼슘이나 바륨 화합물들에 대해서도 응용된다.

중성의 술폰네이트의 형성은 술폰산과 금속의 화학양론적으로 동등양의 반응에 의해 일어난다.



여기서 R은 술폰산의 알킬벤젠 부분을 나타낸다. 중성의 술폰네이트는 가끔 '비누'로 불린다.

다. 염기성 술폰네이트들은 2당량의 금속과 반응하여 역시 반응 가능하다.



염기성 술폰네이트는 중성 술폰네이트의 경우와는 산 1당량마다 2당량의 금속을 포함한다. 두 가지 종류의 술폰네이트 모두 사용되고 있다. 그러나 더 높은 금속양과 알칼리성의 보존은 술폰산의 당량당 금속 혹은 30당량 이상의 금속을 포함하는 알칼리성 입자의 콜로이드성 분산을 초래하는 과염기성화 기술로 얻어질 수 있다. 최종 생성물은 높은 TBN값을 가지면서 맑고 밝은 형태이며 쉽게 윤활기유들과 혼합되어 섞인다.

중화반응과 과염기성화 반응공정들은 비록 공정의 자세한 세부적인 것들이 변화한다 할지라도 모든 금속들에 대해서 근본적으로 유사하다. 오일 용해성 술폰산이나 중성의 술폰네이트는 오일이나 탄화수소 용매에 녹는다. 과량의 알칼리성 금속 염기는 보편적으로 산화물이나 수산화물인 촉매나 증진제의 존재 하에서 첨가되며 그 혼합물은 산성기체(보편적으로 CO₂)로서 처리된다. 반응생성물은 필터처리되며 휘발성 물질들을 제거하기 위해 가열되며 최종 제품을 주기 위해 오일로 묻혀진다.

과염기성 제품은 비정질의 콜로이드성 금속 염들과 수산화물들의 안정한 분산형이다. 이들 대부분은 carbonation 공정으로부터 생성된다. 마그네슘의 경우에 간단한 반응은 다음과 같다.



실제 반응공정 시스템은 다음과 같은 것들을

포함하는 여러 가지 형태의 염기성 및 수화된 carbonates가 있기 때문에 아마도 매우 더 복잡하다.

- $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$
- $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$
- $4MgCO_3 \cdot MgO \cdot 5H_2O$
- $MgCO_3 \cdot 3H_2O$
- $MgCO_3 \cdot 5H_2O$

이들 형태의 화합물들은 물에 대한 용해도가 다르며 아마도 이들은 쉽게 코로이드성 분산형태들을 형성한다. 만족스런 제품에 대하여 맑은 저점도의 용액이 요구되지만 만약 원료물질과 반응조건들이 적절하게 조절되지 않는다면 흐리게 뿌옇게 되면서 겔화되면서 과도한 점도 등의 문제점 등이 초래된다.

요구되는 금속성 염기의 양은 그것의 반응과 최종 제품에 대해서 요구되는 TBN값에 의존한다. 일반적으로 효과적인 금속이용과 높은 알칼리성을 얻기 위해서 높은 반응성의 산화물(이나 수산화물)을 취하는 것은 중요하다. MgO 사용에 대한 초창기 시도는 CaO와 BaO 사용할 때보다 덜 성공적이었다. 몇 가지 공정들에서 마그네슘은 알코올에 금속을 용해시킴으로써 도입 사용되었다. 증진제 시스템들과 가동기술들에서의 개선발전은 현재 MgO의 사용을 가능하게 하고 있다.

거의 모든 과염기성과 공정들은 반응속도를 증가시키고 바람직한 성질들을 갖는 분산제의 형성을 돕기 위해 촉매들이나 반응촉진제들을 사용한다. 증진제 시스템들의 독특한 조성들은 아마도 무역 비밀들로 생각되지만 사용되는 다

음과 같은 예들과 같은 종류의 물질들이 대체로 이에 포함된다.

- Phenols
- Thio acids of phosphorus
- Ammonium compounds
- Ketones
- Mercaptans
- Carboxylic acids
- Alkanol-amines
- Polyols
- Alcoholates
- Alcohols
- Nitro compounds

증진제들은 일반적으로 유기화합물들이며 적어도 물에 약간 용해한다. Chevron사 특허는 촉진제로서 당(설탕)용액의 사용을 제안하고 있다. 촉진제들의 혼합물들이 종종 사용되며 특히 메탄올과 암모늄화합물들의 혼합물이 C₁-C₆ 알코올의 사용이 보편적으로 제안되고 있으나 메탄올은 매우 효과적이고 가격이 가장 싸기 때문에 매우 적절하다.

메탄올의 작용들은 물의 표면장력을 낮춰줌으로써 금속산화물의 적심을 촉진시키고 물과 오일상 사이의 접촉을 증가시키고 시스템에서 CO₂에 대한 용해도를 증가시키는 것으로 믿어진다.

Standard Oil사 특허는 비록 메탄올이 산화 마그네슘의 수화를 촉진시킨다고 할지라도 carbonation반응을 방해한다고 설명하고 있다. 과염기성화 반응은 두 개의 단계로 일어난다. 즉 그 하나는 수화된 마그네슘 수산화물을 형

성하기 위한 산화마그네슘의 수화이고 다른 하나의 단계는 carbonation 반응단계이다. 그러므로 물과 메탄올의 존재 하에 산화마그네슘이 수화되고 메탄올이 제거된 후 carbonation된다. 암모니아는 술폰산을 중화시키기 위해 이 공정에서 사용되며 수화반응 동안 암모니아는 마그네슘으로 교체되며 용액으로부터 분리된다. 아래에 기술되는 대부분의 다른 공정들에서는 메탄올과 암모니아가 carbonation 동안 존재한다. 중화반응과 carbonation 반응을 위해 사용되는 용매들은 비휘발성의 물힘오일과 휘발성의 탄화수소 용매를 포함한다. 탄화수소 용매의 목적은 반응 혼합물의 점도를 더 낮추어준다. 이러한 용매들은 끓는점을 약 150°C(300F) 이하로 낮추어 주어 최종 제품으로부터 쉽게 증류될 수 있다. 이들 탄화수소 용매들의 예로서는 헥산, 헵탄, 석유 나프타 그리고 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족계 탄화수소 용매들이 그것이다. 대부분의 특허들은 지방족계나 방향족계 용매들이 사용되고 있지만 마그네슘 술포네이트 제조를 위한 Continental Oil사 특허는 지방족계 용매들의 사용만을 요구하고 있다.

만약 비휘발성의 물힘오일이 반응혼합물에 상용된다면 그것은 정상적으로 최종 제품을 물리기 위해 사용된 같은 종류의 광유계 윤활유이다. 예를 들면 용제정제된, 즉 용제추출 공정에 의한 점도가 100F에서 50~300 년인 중성계 오일이다.

중화반응과 carbonation들은 발열반응이다. 작은 규모의 실험적 제조에서 산화마그네슘으로 술폰산의 중화반응은 23°C(74F)에서 36°C(96F)로 온도를 증가시켰다. 이것은 중화반

응이 상대적으로 온화한 가열을 나타내는 것이다. 여러 가지 많은 다른 특허들은 carbonation 반응 동안 반응열은 휘발성 용매들을 교반하기에 충분하다는 것을 제시하고 있다. 교반온도는 다른 용매들과 함께 변화한다. 암모니아나 암모늄 화합물들이 촉진제로서 사용될 때 촉진제의 분해를 피하기 위해 약 54°C(130F) 이하로 온도를 유지하는 것이 바람직하다.

Carbonation 반응은 적절히 교반하여 반응혼합물 속으로 기체 CO₂를 주입함으로써 이루어진다. 반응할 수 있는 이론적 양은 과량의 산화마그네슘 몰당 1몰이다. 여러 가지 특허들은 침전물 형성을 최소화하기 위해서 이론적으로 70~90%로 흡수가 제한되어야 한다고 지적하고 있으며 그것은 아마도 염기성 마그네슘 카보네이트이다. 그러한 침전물은 금속을 사용하여 생성물의 TBN값을 감소시킨다.

이론적으로 SO₂, NO₂ 혹은 H₂S와 같은 다른 산성기체들은 과염기성화 반응단계에서 CO₂를 대체해 사용할 수 있다. CO₂는 아마도 상업적으로 사용되는 유일한 것이다.

Bray Oil사 특허는 과염기성 마그네슘 술포네이트 제조에서 유용한 아래와 같은 원료물질들의 비율에 대한 요약을 나타내고 있다. 비록 이러한 사항들이 비결을 나타내는 처방이 아니라 할지라도 그것은 일반적인 방법으로 사용되는 물질들 사이의 관계들을 나타내고 있다.

- 산화마그네슘 최종 제품의 요구되는 TBN을 위해 이론적으로 요구되는 과량의 양 15~400%.
- 오일 용해성 마그네슘 술포네이트-최종 제품에서 20~30%의 농도를 주기 위해

필요한 양

- 물힘오일-초중 생성물에서의 30~50% 농도를 주기 위한 양
- 메틸올-사용되는 물의 부피당 0.5~1.5 배의 부피와 동일한 양
- 낮은 끓는점의 탄화수소 용매-반응물들의 나머지 잔여량의 70~130%와 동등한 양
- 물-산화마그네슘 무게의 0.2~1.2배와 동등한 양
- 암모니아-암모니아가 사용될 때 물 대신 2~7% 용액으로 첨가된다.

다른 특허들은 위의 양들을 계산하기 위해 사용되는 근거가 되는 사항들과 필히 일치되지 않는다. 그러나 그 범위들은 대부분의 다른 특허들의 추천 사항들을 포함하기에 충분히 광범위하다. TBN은 제품을 강산으로 적정시 제품 1그램당 KOH의 밀리그램수로 나타낸다. 과염기성 마그네슘 술포네이트에 대한 일반식을 다음과 같이 가정할 때, $(RSO_3)_a Mg_b(OH)_c(CO_3)_d$ Gergel는 TBN에 대한 다음과 같은 표현식을 주고 있다.

$$TBN = [2 \times 56,000(b-z)] / \text{Effective formula weight}$$

Effective formula weight는 $(RSO_3)_a Mg_b(OH)_c(CO_3)_d$ 의 원자량에다 물힘체의 무게를 합한 값이며, a, b, c 그리고 d는 여러 가지 함수들의 몰수를 나타낸다.

7. 에틸렌-프로필렌 공중합체

에틸렌-프로필렌(EP) 공중합체들은 윤활유 첨가제로서의 용용분야에서 점도지수(VI)향상제들로서 주로 사용되는 오일-용해성 고무성의 폴리올레핀들이다. 이들은 "올레핀 공중합체"(OCP) 명칭에 포함되며 이 올레핀 공중합체는 모든 중합체 성격의 점도조절제들과 폴리아크릴레이트들 혹은 폴리메타크릴레이트들이 아닌 다른 첨가제들을 포함하기 위해 광범위하게 사용된다. 예를 들면 다른 올레핀 공중합체 첨가제들은 스티렌, 부타디엔 그리고 이소프렌을 여러 가지 형태를 배합 조화한 공중합체와 삼중중합체들이다.

EP 공중합체들은 비콘쥬케이션된 디엔을 포함하여서 변형되며 이 경우 이들은 EPDM(에틸렌-프로필렌-디엔 변형된) 고분자 혹은 삼중중합체들로 알려지고 있다. 고분자량의 EPDM 고분자들은 합성고무제품의 제조를 위해 대량으로 상업적으로 생산되고 있다. 디엔은 황으로써 고무를 경화시키는 것을 돕는다. 비록 고무산업을 위해 지정된 제품의 분자량은 일반적으로 윤활유 첨가제를 위해 요구되는 것들보다 더 높더라도 여러 가지 형태의 고분자 물질들이 윤활유 첨가제용으로 사용될 수 있다. 점도지수 향상제들은 위해 사용된 OCPs의 40~50%는 EP 공중합체들이라고 추정되어 오고 있다.

EP 혹은 EPDM 고분자물질이 단독으로 사용될 때 이들은 단일 기능의 점도지수 향상제들이다. 이들은 다기능성의 점도지수 향상제-분산제 혹은 청정제들을 생산하기 위해 질소원자를 포함하는 화합물이나 다른 물질들과 여러 가지

방법으로 중합반응 하거나 반응된다. 어떤 몇 가지 경우들에서는 단일기능의 점도지수 향상제인 첨가제가 바람직하지만 다른 것들에서는 다기능성 제품을 사용하는 것이 경제적이다. 여기에서는 EPDM 고분자물질과 질소원자를 포함하는 극성올레핀계 화합물(디메틸아미노에틸메타크릴레이트)의 반응생성물인 다기능성 점도지수 향상제-분산제의 생산을 기술하기로 하겠다.

점도지수 향상제의 주된 미국 내 제조자들은 Amoco, Edwin Cooper, Exxon, Lubrizol, Rohm & Haas 그리고 Texaco이다. 폴리올레핀, 올레핀 공중합체 그리고 폴리메타크릴레이트 등을 포함하는 모든 유형들의 점도지수 향상제들의 미국 내 전체 소비량은 1,400~1,500백만 파운드/년 인 것으로 믿어진다. 이러한 양의 절반 이상이 올레핀 공중합체로 나타나고 있다. 폴리메타크릴레이트는 훌륭한 점도지수 향상제이나 EP 공중합체는 더 낮은 사용 수준에서 더 낮은 비용에서 효과적이다.

모든 윤활유는 온도변화에 따라 점도가 변화한다. 그러나 몇 가지는 다른 것들보다도 더 많은 변화를 보인다. 예를 들면, 나프텐계 오일의 점도는 주어진 온도변화에 대해서 파라핀계 오일들의 점도보다도 훨씬 더 많이 변화한다. 산업분야에서는 온도변화에 대응된 오일의 점도변화 정도를 나타내는 점도지수(VI)를 측정하기 위한 독점적인 시스템에 대한 근거가 될 수 있는 이들 예들에서의 두가지 종류의 오일을 선택해 왔다. 나프텐계 오일은 VI가 0로 파라핀계 오일은 100으로 규정하였다. 다른 오일들은 100°와 210F(37.8° 그리고 99°C)에서 이들의 점도들을 측정함으로써 이들의 두 측정값을 표

준시험방법에 관련시키는 식들에 대입시켜 계산하여 평가되고 있다. 이들 식과 계산과정은 ASTM D2270에 의해 잘 나타나 있다.

VI가 높을수록 온도변화에 따른 점도변화가 더 작아진다. 광범위한 온도범위에 걸쳐서 수행되어야 하는 오일은 일정한 온도에서 사용되는 오일보다 더 높은 점도지수를 필요로 한다.

점도지수 향상제들은 그들의 분자량과 분자크기가 윤활유 속에 있는 분자들의 그것들보다 몇배나 더 큰 고분자들이다. 점도지수 향상제는 이들이 오이리에 첨가될 때 모든 온도들에서 점도를 증가시키는 점성이 큰 물질이다. 그러나 이들은 낮은 온도에서 보다는 높은 온도에서 점도증가가 더크다. 그리하여 단위온도 변화당 점도변화를 감소시키며 점도지수를 증가시킨다.

고분자성 점도지수 향상제의 효과는 고분자는 차가운 오일에서 촘촘하고 꼬인 형태를 하고 있고 차가운 오일은 이들 분자들에 대해서 상대적으로 나쁜 용제로 작용하게 된다고 가정함으로써 설명된다. 고분자성 점도지수 향상제는 차가운 오일에서 단지 적은 점도증가에 기여하지만 온도가 증가할 때 고분자는 오일분자의운동을 방해하는 방식으로 부풀어지거나 꼬임이 풀린다. 그러므로 혼합물의 점도는 증가한다. 점도지수 향상제는 저점도오일에 첨가될 때 가장 효과적이다. 그리고 윤활기유의 점도가 증가할때 덜 효과적으로 작용한다.

<계속>