

고반응성 폴리부텐을 사용한 새로운 PIBSI 유도체 합성과 윤활유 첨가제로 사용하였을 때 마찰저감 효과

박민섭^{*,****} · 김준호^{*} · 김정권^{*} · 홍진숙^{**} · 김영운^{**} · 송재희^{***} · 김영준^{*,†}

^{*}충남대학교 화학과, ^{**}한국화학연구원, ^{***}순천대학교 화학과, ^{****}대림산업
(2019년 1월 23일 접수, 2019년 2월 15일 수정, 2019년 2월 20일 채택)

Synthesis of PIBSI Derivatives Using Highly Reactive Polybutene and Their Friction Reducing Effects

Min Sup Park^{*,****}, Joonho Kim^{*}, Jeongkwon Kim^{*}, Jinsook Hong^{**}, Young-Wun Kim^{**},
Jae Hee Song^{***}, and Yeong-Joon Kim^{*,†}

^{*}Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

^{**}Green Chemistry Research Division, Surfactant & Lubricant Research Team, KRICT, Daejeon 34114, Korea

^{***}Department of Chemistry, Suncheon National University, Suncheon, Jeollanam-do 57922, Korea

^{****}Petrochemical Division, Dealim Industrial Co., Ltd., Daejeon 34108, Korea

(Received January 23, 2019; Revised February 15, 2019; Accepted February 20, 2019)

초록: 고반응성 폴리부텐(HRPB)은 윤활유 첨가제 및 연료 청정제로 널리 사용되고 있다. 평균 분자량이 350인 HRPB350을 양이온 중합으로 얻었으며, 이 반응의 부산물을 분별 증류하여 HRPB260을 제조하였다. HRPB260과 350에 말레산 무수물(MA)을 반응시켜 polyisobutenyl succinic anhydride(PIBSA)를 만든 후 S와 N 원자를 포함하는 헤테로 고리를 도입하여 새로운 polyisobutenyl succinimide(PIBSI) 유도체를 합성하였다. 이들 유도체는 분자 내에 금속 표면과 강한 상호 작용을 할 수 있는 S와 N을 포함하고 있기 때문에 마찰 저감제로 사용될 수 있다고 판단하였고, Yubase 6와 DB-51을 7:3으로 혼합한 오일에 새로운 PIBSI 유도체를 1 wt% 첨가하여 4-ball 테스트로 마모흔(WSD)을 측정하였다. 새로운 PIBSI 유도체의 마찰 저감 효과는 현재 상업적으로 쓰이는 제품들과 비슷한 수준의 결과를 보였다.

Abstract: Highly reactive polyisobutylene (HRPB) is widely used as a lubricant additive and a fuel detergent. In this study, HRPB350 was synthesized by cationic polymerization, and HRPB260 was obtained by distillation of the by-product, for example, light polymer (LP), from the HRPB350 synthesis. Polyisobutenyl succinic anhydride (PIBSA) was synthesized by the reaction of HRPB and maleic anhydride and then converted to polyisobutenyl succinimide (PIBSI) derivatives by introducing heterocyclic moieties containing S and N atoms. The new PIBSI derivatives were expected to act as friction reducing agents since these molecules contain S and N which strongly interact with metal surfaces. The friction reducing properties in Yubase 6 and DB51 base oil were evaluated using a 4-ball tester. The wear scar diameters with polyisobutenyl succinimide (PIBSI) additives are comparable to those with commercially available products such as Zn-DTP.

Keywords: highly reactive polyisobutylene, polyisobutenyl succinimide derivatives, friction reduction, lubricant additives.

서 론

통상, 일반 폴리부텐(conventional polyisobutylene)은 루이스 산인 $AlCl_3$ 촉매를 사용하여 제조하고, 고반응성 폴리부텐(highly reactive polyisobutylene, HRPB)은 BF_3 를

사용하여 중합한다.¹ 현재 HRPB 제조에 상업공장에서 사용되고 있는 BF_3 촉매가 다루기 어렵고 기기, 장치에 손상을 준다는 이유로 새로운 촉매를 사용하는 중합 연구가 활발하게 진행 중에 있다. $AlCl_3$ /dialkyl ether 착물을 촉매로 사용하고, dichloromethane 혹은 dichloromethane/hexane을 용매로 하여 연구가 진행되기도 하였으나,^{2,4} 이 경우 역시 염소화 용매이기 때문에 대체 용매를 사용한 연구가 진행되고 있다. $FeCl_3$ /diisopropyl ether 착물을 촉매로 사용하고 톨루엔을 용매로

[†]To whom correspondence should be addressed.
y2kim@cnu.ac.kr, ORCID[®]0000-0003-2684-0174
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

사용하여 dichloromethane 용매와 유사한 효과를 얻을 수 있는 방법과⁵ ethylaluminum dichloride(EADC)/bis(2-chloroethyl) ether(CEE) 착물 촉매를 사용하고 hexane을 용매로 사용하는 방법이 발표되었다.⁶ 그러나 이런 연구 내용은 단지 실험실 결과로 실제 공장 적용이 불가능하다. 그 이유 중에 하나가, 공장 반응기를 구성하고 있는 stainless steel 성분 중의 하나인 Cr₂O₃와 착물 촉매가 상호작용하여 영향을 주고, 이런 이유로 *exo*-olefin 생성 저하를 야기하는 것으로 밝혀졌다.⁷ 사실 BF₃ 착물 촉매를 사용할 경우, *exo*-olefin 함량이 가장 높게 증합되며 *tert*-butyl chloride와 같은 개시제 및 보조 화학 물질들을 넣지 않아도 되는 장점이 있기 때문에 BF₃ 착물 촉매가 아닌 타 촉매를 이용한 연구의 성과는 아직까지 상업 공장에 적용되지 못하고 있는 실정이다.

중합된 폴리머는 양이온 중합반응 특성상 분자사슬 내에 하나의 이중결합을 지니고 있다. 폴리부텐은 액상 폴리머로서 무색 투명하며, 말레산 무수물(MA)과 반응하면 polyisobutenyl succinic anhydride(PIBSA)가 생성되며 이것을 다시 아민과 반응시키면 최종적으로 polyisobutenyl succinimide(PIBSI)를 합성할 수 있다. PIBSI는 연료 청정제로 사용되어 자동차 연료계통의 퇴적물 생성을 억제하고 생성된 퇴적물을 제거하며 유해 배기가스 배출량을 감소시켜줌으로써 자동차의 출력과 연비를 향상시켜주는 역할을 하고 있다. 또한 PIBSI는 엔진오일에 첨가되어 내마모제, 점도지수 개선제 등의 역할을 하며, 열화되어 생성된 탄화물을 오일 중으로 분산시켜 필터막힘이 발생하지 않도록 하는 분산제 역할을 할 수 있다. 이 화합물은 약 275 °C 이상에서 단량체(C₄) 단위로 분해되어 잔류물이 남지 않아 ashless dispersants라고도 알려져 있다.^{1,8-10} 이 외에도 접착제, 실린트, 전선용 절연제, 수지 개질제, 껌베이스 등으로 사용되고 있다.¹¹

기기 내의 마모 및 마찰 저감을 목적으로 윤활유에 내마모제를 첨가하면 피삭재의 표면에 윤활피막이 형성되어 마찰과 마모를 줄일 수 있다. 현재 널리 사용되고 있는 내마모제로는 Mo-DTC, Zn-DTP(Figure 1) 등이 있는데, 이들은 몰리브덴과 아연과 같은 중금속, 내연기관 배기가스 정화용 촉매의 피독현상을 유발하는 인(P)을 함유하여 환경오염을 유발하기 때문에 인체에 좋지 못한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 내마모 특성이 이와 유사하면서 중금속과 인이 포함되지 않은 새로운 내마모제 개발이 절실히 요구되고 있고 이와 관련된 연구가 진행되고 있다.¹²⁻²⁵

피삭재 표면에서 상호 작용을 하는 내마모제들이 능력을 발휘하고 피삭재간의 간접 접촉하는 면적을 최소화시키기 위해서는 내마모제의 화학구조 일부에는 극성기(polar group)가 있어서 피삭재 금속표면과 강하게 상호작용을 해야 하고, 비극성인 오일에 용해되기 위해 적당한 길이의 알킬 그룹(alkyl group)이 포함되어 있어야 한다. 평균 분자량이 300 내외인 고반응성 폴리부텐에 극성기를 도입하게 되면 앞에서

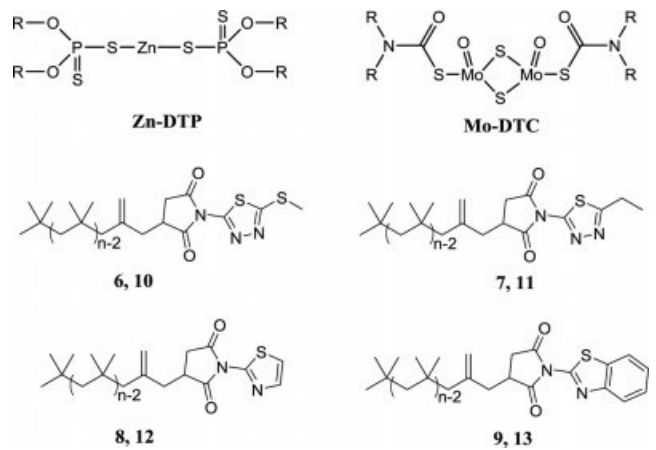


Figure 1. Chemical structures of some commercial oil additives and PIBSI derivatives in this study.

언급한 내마모제의 화학구조에 도달할 수 있으므로 우리는 HRPB에 MA와 반응시킨 후 S, N 원자를 말단기에 포함한 아민과 반응시켜 PIBSI 구조를 이루는 새로운 화합물을 합성하였다(Figure 1).

본 논문은 상업적 장점이 풍부한 HRPB를 사용하여 마찰을 저감할 수 있는 PIBSI 유도체 윤활유 첨가제를 개발하고자 하는 것이다.

기존의 PIBSI와는 다른 S와 N 원자를 포함한 헥테로 고리 유도체를 PIBSI에 도입하는 합성법을 소개할 것이며, 이를 윤활유에 첨가한 후 4-ball 내마모 시험기를 사용하여 측정된 결과를 통하여 그들의 마찰저감 효과를 논의하고자 한다.

실 험

시약. 본 실험에서 사용된 isobutylene과 isobutane(Yeochun Naphtha Cracking Center, YNCC)은 수분 제거를 위해 molecular sieve 13X(UOP)가 채워져 있는 관을 통과하여 사용하였고, isopropyl alcohol(삼전, 99.5%), BF₃(Honeywell, 99.5%)는 정제 없이 사용하여 HRPB를 제조하였다. HRPB 유도체 합성을 위해 사용한 시약으로 hydrobromic acid(solution 33% in acetic acid, Adrich), *di*-*t*-butyl peroxide(TCI), maleic anhydride(삼전), petroleum ether(삼전) 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine(TCI), 5-ethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine(TCI), 2-aminothiazole(TCI), 2-aminobenzothiazole(TCI), 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol(TCI) 등을 정제 없이 사용하였다. 윤활유 기본 오일(base oil)인 Yubase 6와 DB-51은 각각 SK사와 엑스모빌사에서 받아서 사용하였다. 마찰 저감제로서의 효과를 비교하여 확인하기 위하여 상업제품인 RC9205, RC2540, RC2516, RC9321은 RheinChemie사에서 Durad310M은 Chemtura에서 받아서 사용하였다.

기기. 이소부텐 전환율은 기체 크로마토그래피(GC, 7890A, Agilent)를 사용하여 분석하였고, 합성된 폴리머의 점도는 viscometer(PROLINE PV15, LAUDA)로, 인화점은 Pensky-Martens(PM, APM-7, TANAKA)와 Cleaveland Open Cup (COC, ACO-8, TANAKA)으로 분석하고, NMR(AVANCE III 500, Bruker)로 비닐리덴 함량 및 합성된 유도체의 구조 분석을 실시하였다. MALDI-TOF 질량분석기(Voyager-DE STR)와 GPC(VE2001, Viscotek)로 분자량 분석을 실시하였다. 마찰마모 특성은 4-ball 마모시험기(Cameron Plint사)를 사용하여 분석하였다.

HRPB350(1)의 합성. Isobutylene(54.8%), *n*-butane(4.4%), 1-butene(0.1%), *cis*-2-butene(0.2%), isobutene(45.5%)의 조성을 갖는 C4 혼합 원료를 냉각장치가 부착된 압력반응기에 연속적으로 주입하고, 삼불화붕소/이소프로판올(몰비 1:1.6) 촉매를 첨가하였다. 삼불화붕소는 이소부텐 대비 0.67 wt% 이었다. 반응기 압력을 2.5 kg/cm²로, 반응 온도를 -15 °C로 유지하고 평균 체류시간이 50분이 되도록 하였다. 150분 연속반응 후, 반응기 출구를 통과한 반응물을 5% 수산화나트륨 수용액이 충전된 중합물 포집 탱크로 이송되도록 밸브 방향을 전환하여 포집하고, 효과적으로 섞이도록 교반시켰다. 포집된 혼합물을 분액깔때기로 옮기고 층분리시킨 후 증류수로 여러 번 세척하였다. 25 torr, 230 °C 조건에서 저비점 중합액(light polymer, LP)을 제거한 후 고반응성 폴리부텐을 얻었다.

Isobutylene 전환율 90.0%, 비닐리덴 함량 86.0%, 점도 34.5 cSt(40 °C), 평균 분자량 $M_n=349$.

이중결합 영역 ¹³C NMR(CDCl₃, ppm) δ 114.6(vinyllic CH₂), δ 127.9(tri- C), δ 135.6(tri- C), δ 143.5(vinyllic C).

이중결합 영역 ¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ 4.6(vinyllic H), δ 4.8(vinyllic H), δ 5.1(tri-H).

HRPB260(2) 및 HRPB300(3)의 분리. 3 L 4구 둥근 바닥 플라스크에 HRPB350 제조과정에서 얻은 LP 2 L를 넣고, 중앙 입구에 충전 물질이 충전된 증류컬럼을 장착하고 그 위에 온도계, 콘덴서, 리시버 등을 장착하였다. 플라스크의 또 다른 입구를 온도 조절기에 연결하여 온도 조절을 하고 히팅 맨틀에 고정시켰다. 진공펌프를 가동하여 감압 상태에서 콘덴서로 증류되는 화합물들의 온도를 측정하면서 히팅 맨틀의 온도를 서서히 올렸다. 증류 컬럼 최상부의 온도를 overhead temperature라고 하는데, overhead temperature에 감지되는 온도별로 화합물을 분류하고 각각을 분석하여 증류 조건을 확립하고, 분류된 화합물의 혼합 조성으로 점도 및 분자량을 측정하여 HRPB260 및 HRPB300 grade의 제조 조건을 확립하였다.

HRPB260 PIBSA(4)와 HRPB350 PIBSA(5)의 합성. 500 mL 압력 반응기에 MA(83.4 g, 0.851 mol), HRPB260 (200 g, 0.751 mol)을 넣고 질소로 충전하여 압력을 1.5 kgf/

cm²로 맞췄다. 온도를 서서히 올리면서 1200 rpm으로 교반시켰다. 4시간 후 반응을 종료하고 반응혼합물을 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 옮겨 270 °C, 10 torr에서 30분간 감압 증류하여 미반응 MA와 HRPB260을 제거한 후 갈색의 액상 폴리머(4)를 얻었다.

PIBSA(4) 199.7 g, yield 73.0%, 평균 분자량 364.

같은 방법으로 MA(66.7 g, 0.680 mol)와 HRPB350(210 g, 0.602 mol)을 반응시켜 갈색의 액상 폴리머(5)를 얻었다.

PIBSA(5) 214.1 g, yield 79.6%, 평균 분자량 447.

¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ 2.3(dd, 1H), δ 2.7(dd, 1H), δ 2.8(dd, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.3(m, 1H), δ 4.9(s, 1H).

HRPB260 PIBSI 유도체(6~9)의 합성. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 PIBSA(4)(3.00 g, 8.2 mmol), 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine(1.34 g, 9.1 mmol), O-xylene 200 mL를 넣고 교반했다. Dean-Stark 장치를 장착하여 160 °C, 5시간 반응하여 반응 중 생성되는 물을 제거하였다. 반응 종료 후 상온의 반응혼합물에 헥세인을 넣어 반응하지 않은 아민을 석출시켜 제거하고 남은 용매를 증류하여 제거한 후 갈색 오일의 PIBSI 유도체(6) 3.25 g(6.6 mmol, 80.0%)을 얻었다.

¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ 2.3(dd, 1H), δ 2.7(m, 1H), δ 2.8(s, 1H), δ 2.9(dd, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H).

같은 방법으로 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine 대신 5-ethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine (1.17 g, 9.1 mmol)을 반응시켜 갈색오일의 PIBSI 유도체(7) 2.43 g(5.1 mmol, 62.1%)을 얻었다.

¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ 1.4(t, 3H), δ 2.3(dd, 1H), δ 2.7(m, 1H), δ 2.9(dd, 1H), δ 3.0(dd, 1H), 3.1(q, 2H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H). MALDI TOF: m/z 490.5 [M+H]⁺, n=5 ([C₂₈H₄₇N₃O₂S+H]⁺) Theory : m/z 490.34).

같은 방법으로 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine 대신 2-aminothiazole(1.5 g, 15.1 mmol)을 반응시켜 갈색오일의 PIBSI 유도체(8) 1.86 g(4.2 mmol, 30.4%)을 얻었다.

¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ 2.3(dd, 1H), δ 2.6(m, 1H), δ 2.9(m, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H), δ 7.3(d, 1H), δ 7.8(d, 1H). MALDI TOF: m/z 461.5 [M+H]⁺, n=5 ([C₂₇H₄₄N₂O₂S+H]⁺) Theory : m/z 461.37).

같은 방법으로 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine 대신 2-aminobenzothiazole(2.3 g, 15.1 mmol)을 반응시켜 갈색오일의 PIBSI 유도체(9) 3.81 g(7.7mmol, 55.9%)을 얻었다.

¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ 2.3(dd, 1H), δ 2.7(m, 1H), δ 2.9(m, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H), δ 7.4(t, 1H), δ 7.5(t, 1H), δ 7.9(d, 1H), δ 8.1(d, 1H). MALDI TOF: m/z 511.5 [M+H]⁺, n=5

($[C_{31}H_{46}N_2O_2S+H]^+$ Theory : m/z 511.33).

HRPB350 PIBSI 유도체(10~13)의 합성. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 PIBSA(5)(3.00 g, 6.7 mmol), 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine(1.09 g, 7.4 mmol), O-xylene 200 mL 를 넣고 교반했다. 170 °C에서 4시간 반응하였는데 이때 생성되는 물은 Dean-Stark 장치로 제거하였다. 반응 종료 후 혼합물에 헥세인을 넣어 반응하지 않은 아민을 석출시켜 거르고 남은 용매를 증류한 후 PIBSI 유도체(10) 3.53 g(6.1 mmol, 91.3%)을 얻었다.

1H NMR($CDCl_3$, ppm) δ 2.3(dd, 1H), δ 2.7(m, 1H), δ 2.8(s, 3H), δ 2.9(dd, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H).

같은 방법으로 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine 대신 5-ethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine(0.95 g, 7.4 mmol)을 반응시켜 갈색오일의 PIBSI 유도체(11) 3.44 g(6.2 mmol, 91.8%)을 얻었다.

1H NMR($CDCl_3$, ppm) δ 1.4(t, 3H), δ 2.3(dd, 1H), δ 2.7(dd, 1H), δ 2.9(dd, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.1(q, 2H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H).

같은 방법으로 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine 대신 2-aminothiazole(0.74 g, 7.4 mmol)을 반응시켜 갈색오일의 PIBSI 유도체(12) 3.13 g(5.9 mmol, 88.1%)을 얻었다.

1H NMR($CDCl_3$, ppm) δ 2.3(dd, 1H), δ 2.6(dd, 1H), δ 2.9(m, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H), δ 7.3(d, 1H), δ 7.8(d, 1H). MALDI TOF: m/z 517.4 $[M+H]^+$, $n=6$ ($[C_{31}H_{52}N_2O_2S+H]^+$ Theory : m/z 517.38).

같은 방법으로 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2-amine 대신 2-aminobenzothiazole(1.11 g, 7.4 mmol)을 반응시켜 갈색오일의 PIBSI 유도체(13) 2.99 g(5.2 mmol, 76.9%)을 얻었다.

1H NMR($CDCl_3$, ppm) δ 2.3(dd, 1H), δ 2.7(dd, 1H), δ 2.9(m, 1H), δ 3.0(dd, 1H), δ 3.2(m, 1H), δ 4.9(2 peaks cis/trans mixture, 1H), δ 7.4(t, 1H), δ 7.5(t, 1H), δ 7.9(d, 1H), δ 8.1(d, 1H). MALDI TOF: m/z 567.4 $[M+H]^+$, $n=6$ ($[C_{35}H_{54}N_2O_2S+H]^+$ Theory : m/z 567.39).

결과 및 토론

HRPB로부터 새로운 PIBSI 유도체 합성. 마찰 저감제로 사용하기에 적절한 PIBSI 유도체 합성을 위하여, isobutylene 을 약 55% 함유하는 원료로부터 양이온 중합을 통하여 HRPB350을 제조하였다. Isobutylene의 전환율(conversion)이 90% 이상인 결과를 얻었지만, HRPB350 제품 수율은 40~50%에 불과하였다. 이 결과는 나머지 약 40%에 해당하는 부산물인 작은 분자량의 고분자(LP)를 고부가화하지 않으면 대규모 공장에서의 상업화 가능성은 희박하다는 것을 말해준다. 더구나 HRPB260과 같이 작은 분자량의 고분자는 isobutylene의 양이온 중합을 통하여 직접적으로 얻을 수가 없었다. 따라서 본 연구에서는 HRPB350 중합 부산물의 고부가화를 위해 중합 부산물을 분별증류하여 HRPB260, 300 제품을 제조할 수 있는 조건을 확립하였다. 결과적으로 HRPB350, 300, 260의 세 가지 화합물이 모두 상업화가 가능하게 되었다.

Table 1은 HRPB350 중합 과정 중 발생된 부산물인 작은 분자량 고분자(LP) 조성과 이 부산물을 분별 증류하여 분리된 HRPB260과 HRPB300의 조성을 GC로 분석하여 나타낸 것이다. Isobutylene 단위(n)가 2에서 7이 주성분인 LP가 분별증류를 통해 $n=4,5$ 가 주성분인 HRPB260과 $n=6,7$ 이 주성분인 HRPB300으로 분리됨을 알 수 있었다. 이는 HRPB350 제조 부산물인 LP의 50% 정도가 제품화가 가능하며, 약 30%는 HRPB260으로 약 20%는 HRPB300으로 제조할 수 있다

Table 1. Composition (%) of LP, HRPB260 and HRPB300

| Number of monomer unit (n) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8+ |
|--------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|-----|
| LP | 2.9 | 20.7 | 16.7 | 16.8 | 17.1 | 13.6 | 8.3 | 3.9 |
| HRPB260 | | | 1.2 | 34.6 | 52.3 | 11.3 | 0.6 | |
| HRPB300 | | | | | 4.0 | 59.3 | 33.5 | 3.0 |

Table 2. Product Spec. and Properties of HRPB260, HRPB300 and HRPB350

| | Flash point (°C) | | Viscosity (40 °C) (cSt) | | APHA Color | | Water content (ppm) | | M_n/PDI |
|---------|------------------|--------|-------------------------|--------|------------|--------|---------------------|--------|-----------|
| | Spec. | Result | Spec. | Result | Spec. | Result | Spec. | Result | |
| HRPB260 | >82(*PM) | 100 | 5.8~7.2 | 6.0 | <50 | 10 | <40 | 100 | 266/1.03 |
| HRPB300 | >138(*COC) | 180 | 24~30 | 28 | <15 | 24 | <40 | 110 | 323/1.02 |
| HRPB350 | >130 (*COC) | 170 | 31.5~37.5 | 34.5 | <50 | 50 | <40 | 16 | 349/1.6 |

*PM: Pensky-Marten method, COC: Cleaveland open cup method.

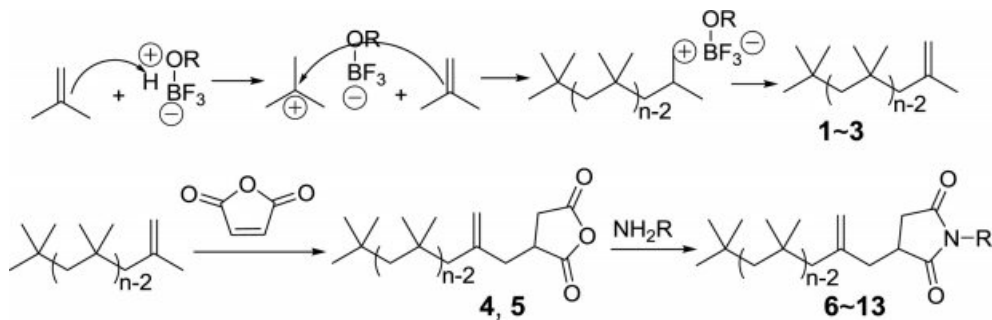


Figure 2. Synthetic schemes of HRPB and PIBSI derivatives.

는 것을 말해주고 있다.

Table 2는 HRPB260, 300, 350에 대한 인화점, 점도, APHA 색, 수분함유량 및 분자량을 정리한 것이다. 여기에서, 스펙(Spec.)은 제품화하기 위해 상업적으로 요구되는 물성의 범위를 나타낸 것이고 결과는 본 연구에서 합성한 시료의 측정 결과를 나타낸 것이다. 평균 분자량과 다분산지수(polydispersity index, PDI)는 GPC로 측정하였으며, HRPB 260과 300은 분별 증류의 결과물이므로 매우 좁은 분자량 분포도를 보여주었다. 점도는 분자량이 증가하면서 증가되는 결과를 보여주었으며 이를 포함한 대부분의 실험결과는 스펙을 만족시켰으나, 수분함유량과 HRPB300의 색깔이 스펙에 다소 미치지 못하였다. 이는 실험실에서 대기 노출된 상태에서 증류 실험을 했기 때문이고, closed system인 공장에서는 색깔 기준과 수분 함유량에 맞는 제품이 제조될 것으로 예상할 수 있다.

서론에서 언급한 바와 같이 HRPB에 MA를 반응하여 얻은 PIBSA에 아민기를 도입한 화합물인 PIBSI는 이미 유통용 첨가제, 연료정정제로 사용하고 있다. 그러나 마찰저감을 위한 첨가제로 응용한 시도는 아직 없었으므로, 마찰저감 효과를 HPBR에 부여하기 위해 S, N 원소를 함유하는 헤테로고리를 PIBSI에 도입하는 분자 설계를 하였으며 합성을 수행하였다.

Figure 2는 HRPB 합성에 대한 간단한 메커니즘과 우리가 시도하는 새로운 S, N 헤테로고리 PIBSI 유도체에 대한 합성을 정리한 것이다. 다양한 헤테로 고리를 포함하는 아민(RNH₂)을 반응시키면 새로운 PIBSI 유도체 6~13을 합성할 수 있는데 6~9는 HRPB260의 PIBSI 유도체이고, 10~13는 HRPB350의 PIBSI 유도체이다. PIBSA 화합물의 합성과 정제는 Figure 3에서 보여주는 바와 같이 ¹H NMR로 쉽게 모니터링할 수 있었는데 HRPB가 MA와 반응하게 되면 카이랄 중심(chiral center) 탄소 a가 형성되고 바로 옆 b와 c 탄소 각각의 수소들은 서로 diastereotopic 하여 특징적인 짝지음 현상을 보여지게 된다. 탄소 a에 붙은 수소는 화학적 이동 3.3 ppm에 나타나며, 2.3과 2.7 ppm에서 탄소 c에 붙은 수소 두 개가 각각 이중이중선(doublet of doublet)으로, 2.8과 3.0 ppm에서 탄소 b에 붙은 수소 두 개가 각각 이중이중선으로 나타

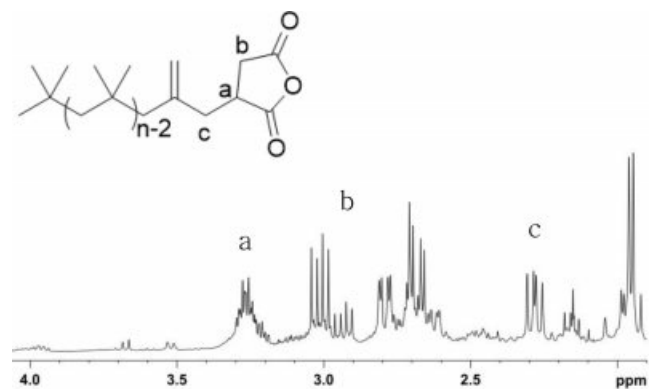


Figure 3. ¹H NMR spectrum of 4 and peak assignments.

난다. 다양한 헤테로 고리 PIBSI 유도체의 경우에도 이와 같은 짝지음 형태를 유지하면서 헤테로 고리 부분이 지니고 있는 수소의 피크가 추가되는 것을 확인함으로써 합성과 정제의 정도를 알 수 있었다. 예를 들면, 화합물 6의 ¹H NMR 스펙트럼은 2~4 ppm 영역에서 Figure 3과 같은 짝지음 형태를 유지하면서 2.8 ppm에서 -SCH₃의 단일선(singlet)이 추가된 모양이었다.

Figure 4는 PIBSI 유도체 7과 8의 MALDI 질량 스펙트럼이다. 7은 *m/z*가 546, 490, 434에서 8은 *m/z*가 517, 461, 405에서 큰 피크가 나타났는데 이는 단량체 단위(*n*)가 각각 6, 5, 4인 [M+H]⁺에 해당한다. 이 세 피크 크기의 상대적인 비로부터 이들의 상대적인 양을 알 수 있었는데, 7의 경우는 *n*=4 36.1%, *n*=5 43.2%, *n*=6 10.1%로, 8의 경우는 *n*=4 31.3%, *n*=5 53.5%, *n*=6 15.2%로 얻었고 이 값들은 Table 1에서 보인 HRPB260의 구성비와 유사하다. 이로부터 출발 물질인 HRPB260과 유사한 조성을 유지하면서 반응이 진행되었음을 알 수 있으며, 고반응성 폴리부텐의 반응성과 PIBSA의 반응성이 사슬길이에 크게 영향을 받지 않았다는 의미로 해석할 수 있다.

HRPB260과 MA이 반응할 때, HRPB260 분자 하나당 MA 두 분자가 결합한 비스-형태(Bis-type) 화합물을 발견할 수 있었는데, 이들은 *m/z*=643, 699, 755에서 나타나며 각각 *n*=4,

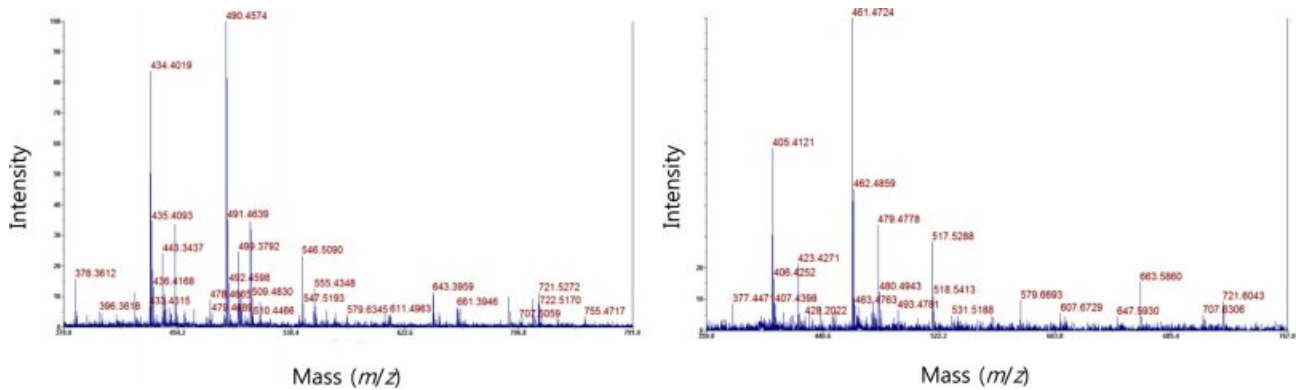


Figure 4. MALDI-TOF mass spectra of 7 (left) and 8 (right) with 2,5-dihydroxybenzoic acid matrix.

5, 6에 해당하는 비스-형태 고분자로 해석할 수 있다. 이 피크들의 크기 비교를 통하여 n=4, 5, 6에 해당하는 비스-형태 고분자가 전체 혼합물 중 4.9%, 4.3%, 1.4%의 조성으로 포함되어 있음을 알 수 있었다. HRPB의 이중결합이 MA와 반응 후 이중결합 위치가 이웃한 탄소로 이동하는데, 이동한 이중결합에 다시 MA가 반응하여, 결국 두 개의 MA가 결합하게 되어 비스-형태 고분자가 형성된다는 사실은 이미 알려져 있다.¹ 이 연구에서는 MALDI 분석 결과로 비스-형태 고분자의 대략적인 생성량을 새롭게 알 수 있는 계기가 되었다.

PIBSI 유도체의 4-Ball 마모 테스트. HRPB로부터 합성한 새로운 PIBSI 유도체의 마찰저감 효과를 보기 위해 4-ball WSD(wear scar diameter)로 마모 시험을 시도하였다. 우선 PIBSI 유도체를 기본 오일(base oil)에 적당량 녹여야 하기 때문에 용해도 실험을 하였는데, PIBSI 유도체 6~13 모두가 비극성 오일인 Yubase 6에 1 wt%의 농도에서 잘 용해되지 않고 뿌연 액체 상태를 유지하였다. 이 용액에 에스테르계 극성 오일인 DB-51을 추가하니 용액은 점점 맑은 용액으로 변하였고 우리는 Yubase 6와 DB-51을 7:3으로 혼합한 오일에서 새로운 PIBSI 유도체의 마찰저감 효과를 관측하기로 하였다. 말레이미드(maleimide)와 S, N 원자를 포함하는 헤테로 고리 그룹이 극성 그룹이어서 비록 비극성의 긴 알킬 고분자 부분이 분자 내에 있어도 비극성 오일에 대한 용해도는 크지 않았던 것으로 생각된다.

Table 3은 HRPB260로부터 합성한 PIBSI 유도체 6~9의 4-ball 마모 테스트 결과를 현재 상업적으로 사용되는 첨가제와 비교한 것이다. 4-ball 마모 테스트는 ASTM D4172 방법으로 진행하였는데, 온도 75±2 °C, 회전 속도 1200±60 rpm, 하중 392±2N(40±0.2 kgf) 조건에서 60분 동안 실험하여 3개 볼의 마모흔 WSD(wear scar diameter)의 평균치를 구하였다. 첨가제 6~9의 결과를 보면 아무 것도 첨가하지 않은 blank 결과 대비 월등히 작은 WSD를 보였다. 상업적으로 사용되고 있는 다른 첨가제와 비교하였을 때도 첨가제 6~9의 마찰저감 효과는 나쁘지 않았다. 특히, 첨가제 7과 8의 경우는 Zn-

Table 3. WSD (Wear Scar Diameter) with PIBSI Additives (1 wt%) in Yubase 6 and DB-51 (Yubase 6:DB-51=7:3) Oil Mixture

| (unit: mm) | |
|------------------------------|--------------------------|
| Additives | 4-ball WSD 40 kgf, 75 °C |
| Blank | 0.790 |
| RC 9205(Zn-DTP) | 0.530 |
| RC 2540(Activated S) | 0.460 |
| RC 2516(Inactivated S) | 0.482 |
| RC 9321(Triazoles) | 0.832 |
| Durad 310M(Phosphate esters) | 0.423 |
| 6 | 0.550 |
| 7 | 0.500 |
| 8 | 0.510 |
| 9 | 0.597 |

DTP의 결과와 비교하였을 때 더 우수한 결과가 얻어졌으므로 상업화 연구가 더 필요한 상황이다. 또한 용해도 문제 등 본 논문에서 아직 해결하지 못한 문제를 해결하기 위해 우리는 좀 더 다양한 분자 구조 설계와 합성 연구를 진행하고 있다.

결 론

현재까지는 윤활유 첨가제로 응용이 풍부한 평균 분자량 260~350의 저분자량 HRPB를 양이온 중합으로 제조하는 것이 용이하지 않았다. 본 논문에서는 HRPB350을 양이온 중합으로 제조하고, 이때 발생하는 부산물을 분별 증류하여 HRPB260, 300을 얻는 것을 보여주었다. 중합 제조된 HRPB260과 300을 마찰 저감제 적용 목적으로 사용하기 위해 새로운 유도체의 분자구조를 설계하였다. MA와 반응시켜 PIBSA를 합성한 후 S, N 원소가 포함된 헤테로 고리 그룹을 도입하였다. 새롭게 합성한 PIBSI 유도체를 기본 오일에 첨

가한 후 4-ball 테스트를 실시하여 마찰저감 효과를 비교하였다. 새로운 PIBSI 유도체의 마찰저감 효과는 기존 상업제품과 비교해도 뒤떨어지지 않았으며 일부는 Zn-DTP 보다 좋은 결과를 보였다.

감사의 글: 본 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. H. Mach and P. Rath, *Lubr. Sci.*, **11**, 175 (1999).
2. I. V. Vasilenko, A. N. Frolov, and S. V. Kostjuk, *Macromolecules*, **43**, 5503 (2010).
3. I. V. Valsilenko, D. I. Shiman, and S. V. Kostjuk, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 750 (2012).
4. Q. Liu, Y. X. Wu, Y. Zhang, P. F. Yan, and R. W. Xu, *Polymer*, **51**, 5960 (2010).
5. R. Kumar, J. Emert, and R. Faust, *Polym. Bull.*, **72**, 49 (2015).
6. R. Kumar, B. Zheng, K. W. Huang, J. Emert, and R. Faust, *Macromolecules*, **47**, 1959 (2014).
7. S. Banjib, J. Emert, P. Wright, T. Skourlis, R. Severt, and R. Faust, *Polym. Chem.*, **6**, 4902 (2015).
8. J. J. Harrison, C. M. Mijares, M. T. Cheng, and J. Hudson, *Macromolecules*, **35**, 2494 (2002).
9. J. D. Burrington, J. R. Johnson, and J. K. Pudelski, *Top. Catal.*, **23**, 175 (2003).
10. J. M. Russo, S. Herbstman, and J. B. Furman, U.S. Patent 5,286,264 (1994).
11. J. H. Gardner, *Addcon World '99 Conference proceeding*, Paper **8**, RAPRA Technol. Ltd., Prague, October 27-28 (1999).
12. L. Y. Hsien, "Utilization of Vegetable Oil as Bio-lubricant and Additive", in *Towards Green Lubrication in Machining*, Springer, Chapter **2**, p. 7 (2015).
13. Z. Xiangqiong, S. Heyang, R. Wenqia, H. Zhongyi, and R. Tianhui, *Wear*, **258**, 800 (2005).
14. D. H. Hwang, Y. W. Kim, K. W. Chung, and T. K. Yang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 51 (2008).
15. W. Hua, L. Jing, Y. Hongling, Z. Xiangqiong, L. Lingbo, and R. Tianhui, *Tribol. Int.*, **40**, 1246 (2007).
16. M. Tohyama, T. Ohmori, A. Murase, and M. Masuko, *Tribol. Int.*, **42**, 926 (2009).
17. A. K. Tripathi, A. Bhattacharya, R. Singh, and V. K. Verma, *Tribol. Int.*, **33**, 13 (2000).
18. Y. Gao, Z. Zhang, and Q. Xue, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1867 (1999).
19. Y. Wan, Q. Pu, Q. Xue, and Z. Su, *Wear*, **192**, 74 (1996).
20. Y. Wan, W. Yao, X. Ye, L. Cao, G. Shen, and Q. Yue, *Wear*, **210**, 83 (1997).
21. Y. J. Kim, Q. V. Hoang, S. K. Kim, C. Y. Cho, and J. K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 2044 (2013).
22. S. K. Kim, Q. V. Hoang, J. Y. Lee, Y. J. Kim, K. W. Chung, and Y. W. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 521 (2016).
23. F. Zhu, W. Fan, A. Wang, and Y. Zhu, *Wear*, **266**, 233 (2009).
24. W. Piekoszewski, M. Szczerek, and W. Tuszynski, *Wear*, **249**, 188 (2001).
25. J. Zhang, W. Liu, Q. Xue, and T. Ren, *Wear*, **224**, 160 (1999).