

## 윤활유 첨가제의 개발. Polyisobutyl Succinic Anhydride의 제조와 특성

정찬호, 김택현  
전남대학교 공과대학 정밀화학과

### Development of Lubricating Oil Additives. Synthesis and Characterization of Polyisobutyl Succinic Anhydride.

Chan Ho Jeong, Taek Hyeon Kim  
Department of Fine Chemical Technology, Chonnam National  
University, Kwangju 500-757, Korea

#### 서론

윤활유는 기계공업에서 기계성능의 향상을 위해 많은 역할을 수행하고 있음은 주지의 사실이다. 자동차 엔진오일의 수요는 자동차 대수의 증가에 따라 계속 증가하고 있다. 엔진오일은 기유와 첨가제를 배합하여 제조되는 성능을 중시하는 화학제품(performance chemicals)이다. 특히 첨가제의 성능은 윤활작용에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 첨가제 중 분산제는 배합식 개발시 구매의 어려움, 함량의 증가에 따른 성장성, 큰 시장규모, 특히 자동차유에서 높은 비중, 연료유 청정제로의 기술적 파급효과 등을 고려할 때 분산제의 신제조공정 및 신제품개발 연구가 요구되고 있다.

분산제는 자동차의 운전시 연료유의 연소 부생물, 탄소잔유물, 오일의 산화에 따라 발생한 슬러지를 suspension상태로 분산시켜 기관내로 침적되는 것을 방지하여 엔진의 원활한 가동을 유지토록 하는 역할을 수행하며, PIBSI(polyisobutyl-succinimide)계열의 화합물과 Mannich 염계등으로 구성되어 있다. PIBSI계의 화학구조를 보면 비누의 원리와 유사한 구조로 소수성기로 긴 탄소사슬인 PIB(polyisobutyl)과 친수성기인 polyamine으로 되어 있으며 이 두부분의 연결체 역할을 MA(maleic anhydride)가 하고 있다.

본 연구에서는 기존 PIBSI계 화합물의 중간체인 PIBSA(polyisobutyl succinic anhydride)의 신제조 공정을 개발하는 것이다. PIB과 MA의 최적 반응조건을 찾기위하여 반응온도의 조절, 촉매의 사용 등을 통하여 비교하고자 한다.

#### 실험

##### (1) PIBSA제조<sup>1</sup>

(가) Bulk 상태시

PIB(1.5g, Mn=1,300)과 MA(0.6g)의 혼합물을 N<sub>2</sub> gas하에서 190℃로 12시간 동안 반응시킨다. 반응후 실험용기를 상온에서 식힌다음 hexane에 녹인다. 타거

나 미반응 MA는 hexane에 녹지 않으므로 filtering에 의해서 제거한다. Rotary evaporator를 이용하여 hexane을 증발시킨다음 vacuum oven에서 110°C로 16시간 동안 말린다.

(나) 촉매(Lewis acid) 존재시

Methylene chloride 25ml에 PIB(1.5g, Mn=1,300)과 MA(0.6g)을 넣은 다음 Lewis acid로  $TiCl_4$ (0.2m mol)를 첨가한다.  $N_2$  gas하에서 41°C로 16시간 동안 반응시킨다. Methylene chloride를 증발시킨후 생성물을 hexane에 녹인다. 촉매와 미반응 MA는 filtering에 의해서 제거한다. Rotary evaporator를 이용하여 hexane을 증발시킨다음 vacuum oven에서 110°C로 16시간 동안 말린다.

(2) 적정

MA end group은 sodium methoxide로 적정한다. 지시약으로 thymol blue를 사용한다.

(3) PIBSI제조<sup>1</sup>

Toluene(80ml)에 PIB-MA(15g)을 녹인다음 toluene(60ml)에 diaminoethane (2.1g)이 녹아있는 용기에 천천히 첨가한 다음  $N_2$  gas하에서 111°C로 2시간 동안 반응시킨다. Vacuum을 이용하여 toluene을 증발시킨다. 생성물을 hexane에 녹인다음 미반응 diamine은 증류수를 첨가하여 washing함으로써 제거한다. Hexane은 rotary evaporator를 이용하여 증발시킨다.

Vacuum oven에서 110°C로 24시간 동안 반응시켜 ring closing시킨다.

(4) Hydroxy-PIB제조<sup>3</sup>

$N_2$  gas상에서 과량의 9-BBN에 PIB(2wt%)과 THF 혼합용액을 30분 동안 dropwise시킨다. 실온에서 5시간 동안 반응시킨후 온도를 45°C이하로 유지시키면서 3N NaOH와 30%  $H_2O_2$ 를 dropwise한다. 2시간 동안 반응시킨후 n-hexane을 첨가한 다음 몇분 동안 저어준다. 물층은 potassium carbonate로 포화시킨다. 증류수로 유기층을 여러번 washing 한 다음 magnesium sulfate로 dry한다. Filtering후 rotary evaporator를 이용해서 solvent를 증발시킨후 vacuum oven을 이용해 말린다.

## 결과 및 토론

(1) PIBSA 분석

PIBSA의 제조는 monofunctional PIB과 MA를 이용하여 용매없이 열반응과 촉매를 이용하여 비교하였다. 이 반응은 Ene reaction을<sup>2</sup> 통하여 이루어지며 PIB이 존재하는 이중결합이 exo형( $\alpha$ -올레핀)일 때 높은 수율의 PIBSA가 형성됨을 확인하였다(Table 1). 촉매의 종류( $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $AlCl_3$ )에 따른 Ene reaction은  $AlCl_3$ 를 사용한 경우가 열반응을 사용한 경우에 근접한 수율의 PIBSA를 제조할 수 있었다(Table 2).

PIBSA에 대한 분석은  $^1H$  NMR과 FTIR을 이용하여 분석하였다.<sup>4</sup>

$^1H$  NMR자료에서 보면 PIB에 있던  $=CH_2$  peak( $\delta=4.6, 4.82$ )가 PIBSA에는 나타나지 않았으며(Figure 1), FTIR자료에서는 PIB에 없던  $C=O$  peak( $1782cm^{-1}$ )가 PIBSA에는 나타나므로 반응이 진행되었음을 확인할 수 있다(Figure 2).

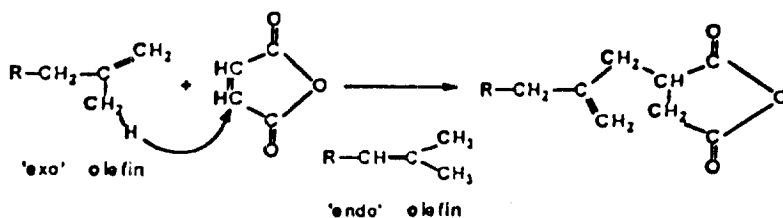


Table 1. Reaction of PIB with MA in the Bulk

No	MW	Viscosity	Alpha-Olefin content(exo)	Beta-Olefin content(endo)	Functionality
1	1030	230	85	7	0.98
2	1300	520	81	8	0.97
3	730	150	35	30	0.47

Table 2. Reaction of PIB( $M_n=1300 \text{ gmol}^{-1}$ ) with MA

No	Solvent	Catalyst	Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	Functionality
1	None	None	190	0.97
2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{TiCl}_4$	41	0.20
3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{AlCl}_3$	41	0.84
4	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{SnCl}_4$	41	0.03

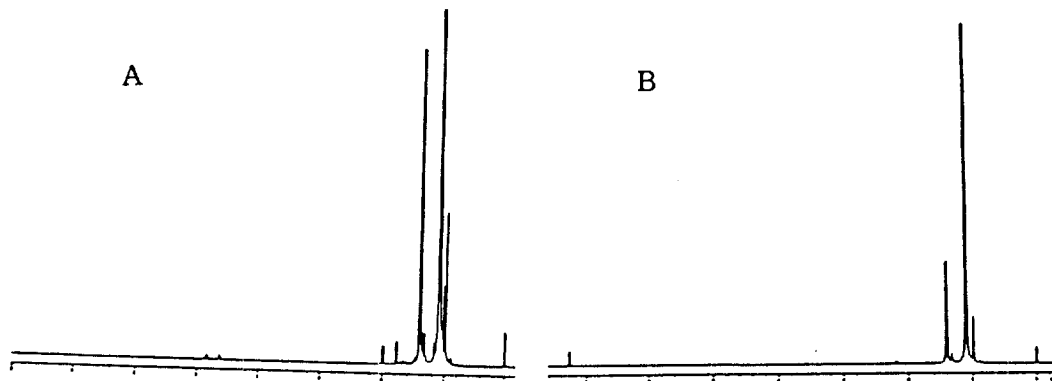
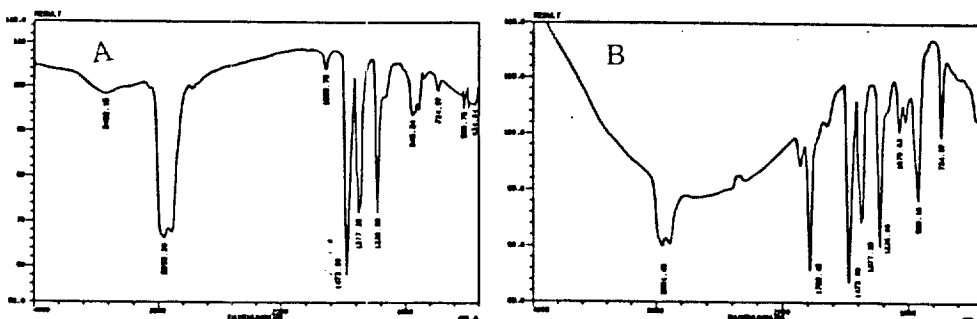
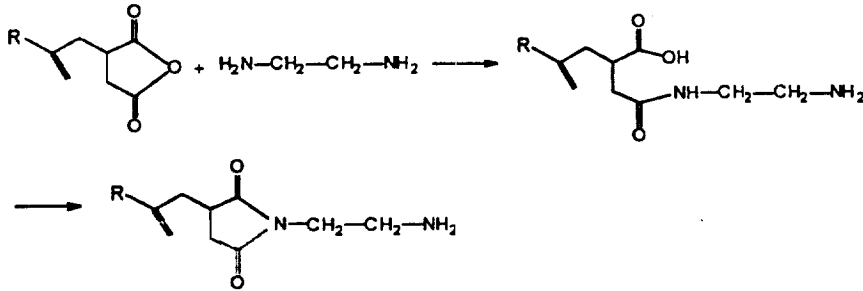
Figure 1.  $^1\text{H}$  nmr spectra of a PIB(A) and PIBSA(B)

Figure 2. IR spectra of a PIB(A) and PIBSA(B)

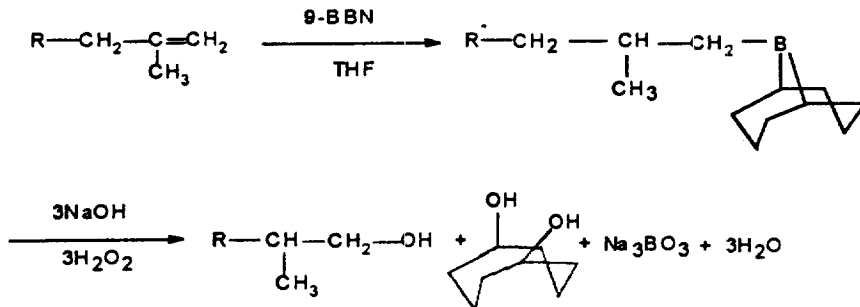
(2) PIBSI 분석

제조한 PIBSA를 diaminoethane과 반응시켜 amic acid를 만든후, 이에 열을 가하여 ring이 형성된 imide bond를 갖는 PIBSI를 제조하였다. IR 스펙트럼을 통하여 anhydride 결합(1800cm<sup>-1</sup>)이 imide bond(1550 and 1635cm<sup>-1</sup>)로 전환되었음을 확인할 수 있었다.



(3) Hydroxy-PIB 분석

PIB의 end group을 다른 기능기로 전환시키는 반응으로 9-BBN을 이용한 환원반응을 수행하여 PIB-OH를 제조하였다. PIB-OH는 또 다른 기능기의 도입을 위한 전구체로서 사용하고자 한다.



**감사의 글**

본 연구는 1995년도 전남대학교 자동차공학 학술비로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

**참고문헌**

1. Walch, E. and Gaymans, R. J. : *Polymer*, 35, 8 (1994).
2. Snider, B. B. : In *Comprehensive Organic Synthesis, Addition to C-X π Bonds, Part I* ; Schreiber, S. L., Ed. ; Pergamon Press : Oxford, 1991 ; Vol 2 ; Chapter 2.1 ; PP. 527-561.
3. Ivan, B. and Kennedy, J. P. : *J. Polym Sci, Chem. Edn.* 28, 89 (1990).  
Knights, E. F. and Brown, H. C. : *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5281 (1968).  
Ivan, B., Kennedy, J. P., and Chang, V. S. C. : *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 18, 3177 (1980)
4. Tessier, M. and Marechal, E. : *Eur. Polym. J.*, 26, 499 (1990)