

폴리올에스테르의 합성 및 열안정성

백진욱 · 정근우 · 김영운 · 서인옥 · 한정식*
한국화학연구원 응용화학연구부, * 국방과학연구소

Synthesis and Thermal Stability of Polyol Esters

Jin-Wook Baek, Keunwo Chung, Young-Wun Kim, In-Ok Seo, Jung-Sik Han*
Applied Chemistry & Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical
Technology
* Agency for Defence Development

Abstract - Polyol esters were synthesized by condensation reaction of polyols (PE and DIPE) and linear acids such as valeric acid, caproic acid, heptylic acid and caprylic acid. The structures of polyol esters were confirmed by gas chromatography. Hot tube test was used to measure thermal stability of polyol esters and its thermal properties depended on the structure of acid moiety contained in polyol esters.

Key word : polyol esters, PE, DIPE, thermal stability.

1. 서론

폴리올 에스테르는 열안정성 및 윤활성능이 탄화수소계 오일보다 우수하기 때문에 제트 항공기 엔진오일로 많이 사용되고 있다. 하지만, 좀더 가혹한 조건에서 사용하기 위하여 최근에도 많은 연구들이 진행되고 있다. 또한 우수한 열안정성을 갖는 폴리올에스테르 윤활제를 개발하기 위하여 이들을 평가할 수 있는 분석방법들도 병행하여 개발하여야 하는데 현재에는 고압차주사열량계 (high pressure differential scanning calorimetry, HPDSC)를 많이 이용하고 있다. 이 방법은 일정한 온도와 압력하에서 화합물이 분해되는 시간을 측정하는 것이다. 열안정성을 정확하게 평가할 수 있다는 장점이 있지만 고가의 분석장비이고 정교한 실험 technique이 요구되는 문제점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 비교적 실험하기가

편리하고 오일에 따른 열안정성을 쉽게 평가할 수 있는 Hot-tube 법을 사용하여 여러 가지 폴리올 에스테르의 열안정성을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 시험기기

폴리올 에스테르를 합성하는데 사용한 폴리올의 일종인 pentaerythritol (PE)는 일본 yakuri사의 시약용, dipentaerythritol (DIPE)는 Aldrich사의 시약을 정제없이 사용하였다. 또한, 모노카르복실산으로 valeric acid(C5)는 Fluka사의 시약용, caproic acid(C6)와 heptylic acid(C7)는 Janssen사의 시약용, caprylic acid(C8)는 Junsei사의 시약용을 정제없이 사용하였다. 합성한 폴리올 에스테르의 구조는 HP 5890 GC (Column : HP-1 30m, 80~300 °C, 8 °C/min)를 사용하여 분석하였다.

2-2. 합성

A. PE ester 합성

환류 냉각기, dean-stark을 장치한 250 mL 1구 둥근 플라스크에 PE (0.15 mole)와 카르복실산 (0.6 mole)을 가한 후 승온하여 220~230 °C에서 약 12시간 교반하였다. dean-stark에 생성된 물의 양이 변화가 없을 때까지 반응시킨 후 생성물을 GC로 확인하였다. 반응 후, 미반응 카르복실산을 제거하기 위해 생성물을 CHCl_3 에 녹여 탄산나트륨 수용액으로 중화시키고, 분별깔때기로 수용액층과 유기층을 분리한 후 유기층의 용매를 제거하여 생성물인 폴리올 에스테르를 합성하였다.

B. DIPE ester 합성

PE 에스테르의 합성에서와 같은 방법으로 반응기를 설치한 후 DIPE (0.1 mole)과 카르복실산 (0.6 mole)을 가한 후 승온하여 220~230 °C에서 약 12시간 교반하였다. 나머지 과정은 위와 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 생성물의 확인

반응 종결 후 생성물의 확인은 GC chromatogram과 분자량을 측정하여 확인하였다. PE와 valeric acid의 반응으로 생성된 ester의 경우 GC에서 두 개의 피크가 나타난다 (Figure 1). 15분대 부근에서 나타나는 피크는 완전히 에스테르 화합물로 치환되지 않은 중간체 화합물로 생각된다. PE의 경우 화학 구조상 탄소를 중심으로 4개의 -OH기를 포함하는 4가 알코올이다. 따라서 acid와의 반응 시 2가, 3가의 알코올 보다 더 많은 입체적 장애의 영향을 받을 것이다. Figure 2는 반응 시작 후 30분 경과 뒤 GC 크로마토그램이다. 4개의 피

크가 보이는데 8분대의 피크는 PE의 -OH 한 개가 에스테르로 치환된 화합물, 12분대 피크는 -OH 두 개가 치환된 화합물, 15분대 피크는 -OH 세 개가 치환된 화합물, 18분대 피크는 -OH 네 개가 치환된 화합물로 생각된다. 반응 시간이 경과함에 따라 8분대와 12분대의 피크는 사라지고 있음을 Figure 1에서 알 수 있었으며 충분히 반응하여도 15분대의 피크가 완전히 없어지는 않았다.

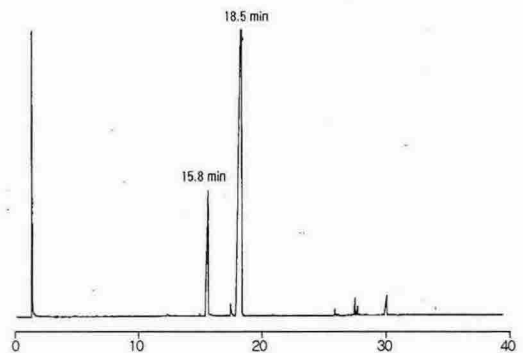


Figure 1. GC Chromatogram of PE-C5 ester.

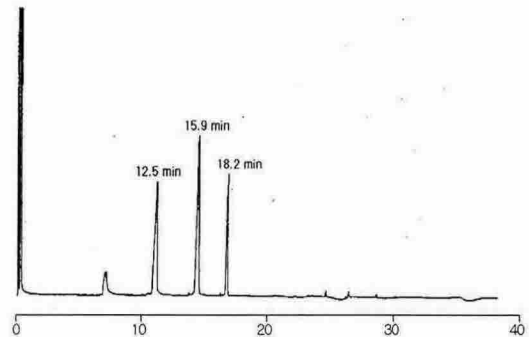


Figure 2. GC Chromatogram of PE-C5 ester after 30 min reaction.

3-2. 에스테르 화합물의 열분석 결과

합성 결과 얻어진 esters 화합물들의 기본적인 물성 평가를 위해 점도와 전산가

(TAN)를 측정하였다 (Table 1). 점도는 PE esters가 DIPE esters보다 더 높은 경향을 나타내었으며, PE esters의 경우 분자량이 증가할수록 점도가 증가함을 볼 수 있었다. 하지만 DIPE esters의 경우는 일정한 경향을 나타내지 않았다.

Table 1 Basic Physical Properties of Several Polyolesters

Sample Number	Esters	동점도		TAN	
		@40	@100	VI (mgKOH/g)	
1	PE-C5	12.89	3.134	103	0.20
2	PE-C6	15.31	3.656	125	0.14
3	PE-C7	18.26	4.034	120	0.87
4	PE-C8	21.69	4.591	129	0.15
5	DIPE-C5	39.41	6.980	138	0.19
6	DIPE-C6	33.15	6.371	147	0.28
7	DIPE-C7	31.28	6.092	145	0.43
8	DIPE-C8	40.36	7.224	143	0.45

합성한 폴리올에스테르 화합물들의 열안정성을 알아보기 위해 TGA (질소분위기, 승온속도 10 °C/min)와 Hot Tube 실험을 하였다. TGA 실험결과 PE esters의 경우 250도 부근에서 분해가 시작되어 350도 부근에서 화합물이 대부분 분해되었다. Table 2에 나타낸 초기 분해온도는 탄소수가 큰 카르복실산을 사용하여 합성한 ester일수록 (분자량이 커질수록) 높게 나타났다. 즉, 사용한 카르복실산의 알킬기가 길수록 열에 대해 더 안정한 화합물임을 나타낸다. DIPE esters의 경우는 340~400도

사이에서 분해가 일어났다. DIPE esters 화합물도 알킬기가 길수록 초기 분해 온도가 높게 나타났으며 PE esters 보다 열안정성이 더 우수하였다.

Table 2 Initial Decomposition Temperature of Polyolesters by TGA Thermograms

Sample Number	Esters	TGA
		(Decomposition Temp, °C)
1	PE-C5	269.4
2	PE-C6	272.2
3	PE-C7	300.0
4	PE-C8	313.8
5	DIPE-C5	341.6
6	DIPE-C6	359.7
7	DIPE-C7	372.2
8	DIPE-C8	380.0

최근 Schiloberg, R. H. 등이 연구한 TMP esters 화합물의 고압시차주사열량계 (HPDSC)에 의한 산화/열 안정성을 평가한 결과에 의하면 산화/열안정성은 acid의 알킬기가 짧을수록, linear acid 보다는 branched acid가 더 우수하였다. 본 연구에서는 Hot-tube 시험법 (락카등급 1(아주 우수)~9(아주 나쁨))을 사용하여 esters의 산화/열안정성을 평가하였으며 실험결과를 Table 3에 나타내었다. PE ester의 Hot-tube 실험 결과 (Sample No 1~ 4), 시험온도 275 °C에서는 알킬기의 구조에 관계없이 Tube의 락카 등급이 1을 나타내

어 산화/열안정성이 아주 우수하였으나 시험온도 290 °C에서는 알킬기의 구조가 C8인 ester (Sample No 4)의 락카등급이 8을 나타내어 산화/열안정성이 우수하지 않았다. 한편, DIPE esters의 Hot-tube 실험 결과 (Sample No 5~8)에 의하면 시험온도 275 °C에서 알킬기의 길이가 길어질수록 락카등급이 5 (C7), 8 (C8)을 나타내어 PE esters의 산화/열안정성에 비해 우수하지 않음을 알 수 있었다. 이상의 Hot-tube 시험결과로부터 알킬기의 탄소수가 길어질수록 산화/열안정성은 나빠졌으며 이와 같은 결과는 앞에서 인용한 문헌의 내용과도 일치하였다.

Table 3 Hot-tube Results of Several Polyolesters

Sample Number	Hot tube(at 275°C)			Hot tube(at 290°C)		
	@40 ^a	TAN	rate ^b	@40	TAN	rate
1	30.83	82.86	1	24.06	95.27	1
2	36.59	66.33	1	32.13	100.8	1
3	50.78	60.78	1	47.16	85.00	1
4	66.47	95.65	1	55.33	95.47	8
5	33.91	122.4	1			
6	53.59	111.8	1			
7	81.45	79.69	5			
8	94.26	87.70	8			

일반적으로 제트 항공기용의 에스테르 화합물은 하나의 acid가 아닌 여러 종류의 acid를 사용하여 만들어진다. 따라서 본 연구에서도 acid를 혼합하여 esters를 합성한 후 기본적인 물성과 Hot tube 실험 후 측정된 점도, TAN 값과 락카등급을 평가하였다 (Table 4). PE esters 화합물들의 경

우 (Sample No 9~14), 290 °C와 300 °C에서의 Hot tube 시험 후 사용유의 동점도가 증가하고 TAN 값이 많이 상승하였으나 락카등급은 거의 변화하지 않았다. 알킬기가 가장 긴 14번 화합물의 락카등급이 약간 변화하였으나 알킬기를 단독으로 사용하여 합성한 esters의 Hot-tube 시험 결과 (Table 3의 Sample No 4)에 비해 산화/열안정성이 우수하였다. DIPE esters 화합물들의 경우 (Sample No 15~20), 같은 알킬기를 가진 PE esters 화합물 보다 색깔 변화가 심함을 알 수 있었다. 즉, 시험온도 300 °C에서 Sample No 10, 11, 12, 13 화합물들은 색깔변화가 나타나지 않았지만, DIPE ester 화합물인 Sample No 16, 17, 18, 19 화합물들에서는 색깔 변화가 일어났다. 이것은 같은 알킬기를 가진 에스테르 화합물에서 PE가 DIPE보다 열 안정성이 더 우수하다는 것을 보여준다.

4. 결론

여러 종류의 카르복실산과 polyol(PE, DIPE)을 사용하여 폴리올에스테르를 합성한 후 카르복실산의 알킬기 길이에 의한 화합물들의 산화/열안정성을 TGA와 Hot-tube 시험법을 사용하여 평가한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. TGA에 의한 열분해 분석결과, PE보다는 DIPE가, 또한 linear acid 알킬기가 길수록 초기 분해 온도가 높았다.
2. Hot tube 시험 후 모든 화합물들이 점도가 증가하였으며 TAN 값이 크게 상승하였으나 화학적 구조 변화는 일어나지 않았다.
3. Hot tube 시험에서 화합물의 색깔 변화는 acid의 알킬기가 길수록 많이 나타났으

며 PE esters보다 DIPE esters에서 변화가 심하게 나타났다. 이와 같은 결과로 같은 종류의 알킬기를 가진 PE esters와 DIPE esters 중 PE esters 화합물이 열 안정성이 더욱 우수함을 알 수 있었다. 또한 linear acid를 지닌 에스테르 화합물들은 acid의 알킬기가 짧을수록 열 안정성이 더욱 우수하였다.

참고문헌

- (1) Schiloberg, R. H. and Chu, J. W., *Lubr. Eng.*, p21-26 (2001).

Table 4 Kinematic Viscosity, TAN, Hot-tube Lacquer Rate of Several Mixed Polyolesters

Sample Number	Esters	Hot tube 시험 전		Hot tube 시험 후					
		@40	TAN	at 290 °C			at 300 °C		
				@40	TAN	rate	@40	TAN	rate
9	PE-C5/C6	12.10	0.52	24.64	69.01	1	27.91	70.51	1
10	PE-C5/C7	13.12	0.55	38.99	63.44	1	34.04	82.19	1
11	PE-C5/C8	17.76	0.12	37.29	78.25	1	62.01	74.12	1
12	PE-C6/C7	27.75	0.20	30.58	90.25	1	35.46	86.15	1
13	PE-C6/C8	14.96	0.19	30.89	92.97	1	37.16	89.02	1
14	PE-C7/C8	12.83	0.48	54.72	74.14	1(4)*	49.63	73.56	7
15	DIPE-C5/C6	33.64	0.14	40.54	101.42	1	39.68	76.51	1
16	DIPE-C5/C7	27.51	0.95	51.69	88.27	1(4)	49.81	92.95	5
17	DIPE-C5/C8	34.70	0.12	63.35	62.56	6	76.39	86.20	6
18	DIPE-C6/C7	30.17	0.18	51.78	89.57	1	47.58	89.27	8
19	DIPE-C6/C8	33.88	0.23	71.11	94.87	1(3)	79.76	93.89	4
20	DIPE-C7/C8	38.83	0.36	46.77	74.87	7	83.59	77.78	7

* Lacquer rate of top part of Hot-tube.