J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.5, No.3, June 1994, 419-424

유지화합물에 의해 생성된 철판의 기름얼룩 방지

정 영 진 · 남 종 우*

육군사관학교 교수부 화학과
*인하대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 1월 13일 접수, 1994년 4월 20일 채택)

Prevention of Oil Stain on Steel Induced by Fat and Oil Compounds

Yeong-Jin Chung and Chong-Woo Nam*

Dept. of Chem., Korea Military Academy, Seoul 139-799, Korea
*Dept. of Chem. Eng., In-Ha Univ., Inchon 402-751, Korea
(*Received January 13, 1994, Accepted April 20, 1994*)

요 약: 금속공작유에 의해 발생하는 기름얼룩에 대하여 6종의 유지화합물(rapeseed oil, oleic acid, methyl oleate, oleyl alcohol, lauryl amine, lanolin)에 따른 영향을 조사하였다. 시험방법으로는 MIL-C-22235A의 방법을 사용하였으며 base oil(spindle oil; 1.5wt%의 황함유)에 유지화합물 10wt%와 항산화제 0.5wt%를 첨가시켜 도유용 sample을 만들었다. 시험결과 항산화제 중 B. T가 B. H. T와 T. C. P보다는 기름얼룩 억제에 효과적이었으며, 산가는 기름얼룩 방지에 나쁜 영향을 미쳤다. 유지화합물의 화학구조에 의해 예견되는 바와 같이 oleic acid는 철이온과 반응이 가능하므로 시편에 심하게 기름얼룩을 발생시켰다.

Abstract: An oil stain on the steel induced by metal working oil was studied on the six kinds of fat and oil compounds(rapeseed oil, oleic acid, methyl oleate, oleyl alcohol, lauryl amine, and lanolin) by MIL-C-22235A test. The samples used for the printing on the oil stain plates were prepared by the addition of fat and oil compounds(10wt%) and antioxidants(B. H. T, B. T, T. C. P; 0.5wt%) to base oil(spindle oil; 1.5wt% of sulfur). An analysis based on the experimental data indicated that B. T was more effective than B. H. T and T. C. P as antioxidant for inhibiting oil stains. And acid values exerted a bad influence upon the preventation of oil stains. As expected by the chemical structure of fat and oil compound, oleic acid that could react with iron ions produced more stains on the steel pannel.

1. 서 론

압연강판의 제조나 저장에 사용되는 철강압연유나 방청윤활유가 강판에 도유된 상태로 중첩되어 보관되는 경우가 많이 있다. 이때 부분적으로 접촉되는 금속표면에 다갈색 내지는 진한 갈색의 변색부분이 나타나는데, 이러한 변색은 강판이나 강재의 녹이나 부식과는 다른 것으로 보통 기름얼룩(oil stain)[1]이라고 불리우고 있다. 이 기름얼룩은 녹의 전구물질(precusor)로서 보통의 용제 등으로는 제거되지 않으며, 후공정 등에서 강재를 도금이나 도장하는 경우 도금얼룩의 원인이 되어 제품의 가치를 떨어뜨리며, 이의 제거를 위한 공정이 따로 필요하다.

기름얼룩에 대해 최초로 검토된 것은 1956년 Muffley 등[1]으로서 방청윤활유에 첨가되는 첨가제 중에서 저분자량인 수용성 petroleum sulfonate가 기름

얼룩의 원인이라고 발표하였다. 그 후 자외선의 효과를 검토하여 첨가제의 요오드가가 높을수록 갈색의 얼룩이 발생하기 쉽다는 보고[2, 3]도 있었다. Messina 등[4]은 petroleum sulfonate 중에 함유된 무기성분이 기름얼룩에 관여한다고 발표하였고, Naruse 등[5]은 base oil에 함유되어 있는 불포화지방산이 기름얼룩을 발생하는 촉진제가 되며 유지의 산화방지제는 억제효과를 나타낸다고 발표하였다. 또한 Tanaka 등[6]은 방청첨가제에 의해 흡습된 불균일한 도유막이 중첩된 강판 내에서 국부적으로 전위차의 발생원인이 되어 전기화학적인 부식현상으로 Fe_3O_4가 생성하는 습식얼룩과 자외선이나 열에 의해 산화열화한 base oil에 의해 lacquer상태로 되는 건식얼룩으로 분류하였는데, 건식얼룩은 첨가제의 산화안정성을 향상시킴으로써 방지할 수 있다고 하였다. 그러나 이들 습식얼룩과 건식얼룩은 실제 작업장에서 일어나는 현상으로서 양자를 구별하기가 곤란하여 단지 강제표면에 발생한 변색의 유무로서 똑같이 기름얼룩으로 정의하고 있다. 또한 기름얼룩의 시험, 즉 재현방법으로서도 습식방법에서는 MIL-C-22235A법, 강판적층법 등[7, 8]이 있고, 건식방법으로는 방청유의 가속풍화시험(JIS Z 0230) 태양폭로시험법[6]이 있어, 기름얼룩에 대해서의 보고는 전부 같다고 볼 수는 없다.

본 연구에서는 금속공작유에 의해 발생하는 기름얼룩에 대하여 여러 가지 유지화합물들의 종류에 따른 영향을 조사하였다. 즉 base oil인 spindle oil에 첨가시킨 유지화합물들을 습식 시험법인 MIL-C-22235A법에 의하여 기름얼룩을 재현시키고, 또 항산화제를 첨가하여 억제효과를 고찰하였다. 그리고 이들을 평가하기 위해 사용된 유지화합물들의 산가 및 적외선 분광분석 스펙트럼을 측정하여 기름얼룩의 생성과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시약 및 시료

모든 시약 및 시료(Table 1)는 Wako Pure Chem. 제 특급 및 일급시약을 사용하였다. base oil은 한국공업규격 spindle oil(KS M 2125)의 1호를 사용하였고, 산화방지제인 2, 6-di-tert-butyl-p-cresol(B. H. T) 및 tritolyl phosphate(T. C. P)는 Aldrich Chemical Co., Inc.제를 1, 2, 3-benzotriazole(B. T)는 Johoku Chemical Co., LTD.제를 공업용으로 사용하였다. 시편은 한국공업규격 냉간압연강판을 80×60×2mm로 절단하여 사용하였다.

Table 1. Properties of Fat and Oil Compounds

Fat and Oil Comp. Properties	Rapeseed Oil	Oleic Acid	Methyl Oleate	Oleyl Alcohol	Lauryl Amine	Lanolin
Appearance	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Paste
Acid Value	0.1	198.6	0.8	0.2	–	2.3
Iodine Value	113.5	87.5	83.4	82.5	10.0	25.6

2. 2. 시료유의 조제

Base oil인 spindle oil에 유지화합물인 첨가제, rapeseed oil, oleic acid, methyl oleate, oleyl alcohol, lauryl amine 및 lanolin을 10wt%씩 첨가하여 (Table 2) 시료유로 사용하였고 산화방지제의 효과를 검토하기 위해 시료유에 B. H. T, B. T 및 T. C. P를 각각 0.5wt%씩 첨가하였다.

Table 2. Samples of Additives on the Base Oil

Group No. Additives(wt%)	I	II	III	IV	V	VI
Rapeseed Oil	10					
Oleic Acid		10				
Methyl Oleate			10			
Oleyl Alcohol				10		
Lauryl Amine					10	
Lanolin						10

2. 3. 기름얼룩(Oil Stain)시험

가장 대표적인 습식기름얼룩 시험방법인 MIL-C-22235A에 준하여 기름얼룩 실험을 행하였다. 즉 냉연강판을 240메시의 사포로 연마하여 표면의 녹을 제거하고 거울면 같이 균일하게 한 후 methanol-ethyl ether(1 : 1)의 용액으로 충분히 세정하고 105℃ 온도의 오븐에서 5~10분간 건조하여 데시케이터에 보관하였다. 이 세정한 2매의 강판에 시료유 95g에 증류수를 5wt% 첨가 유화 분산시켜, 도유한 후 중첩하여 이들 2매의 시편 위에 100g의 하중을 가해 82±1℃의 건조오븐 내에 수평으로 72시간 방치하였다. 그 후 시편은 petroleum ether로 세정한 후 열풍건조한 다음 기름얼룩의 표면을 측정하였다.

기름얼룩의 측정은 Tanaka의 방법[6]에 의하여 발생면적과 변색형태에 따라 아래와 같이 5단계법으

로 나누었다.

5 : 시편의 2/3 이상의 면에 기름얼룩 발생
4 : 시편의 2/3의 면에 기름얼룩 발생
3 : 시편의 1/2의 면에 기름얼룩 발생
2 : 시편의 1/3의 면에 기름얼룩 발생
1 : 시편의 1/3 이하의 면에 기름얼룩 발생

이상과 같은 기름얼룩시험을 3회 반복하였으며, 2매 시편의 기름얼룩이 상이할 때 각각의 평균치로 표시하였다.

2.4. 분석방법

유지 화합물의 산가측정(KS M 2732) 및 Perkin-Elmer 521 적외선 분광분석기를 사용하여 적외선 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기름얼룩시험

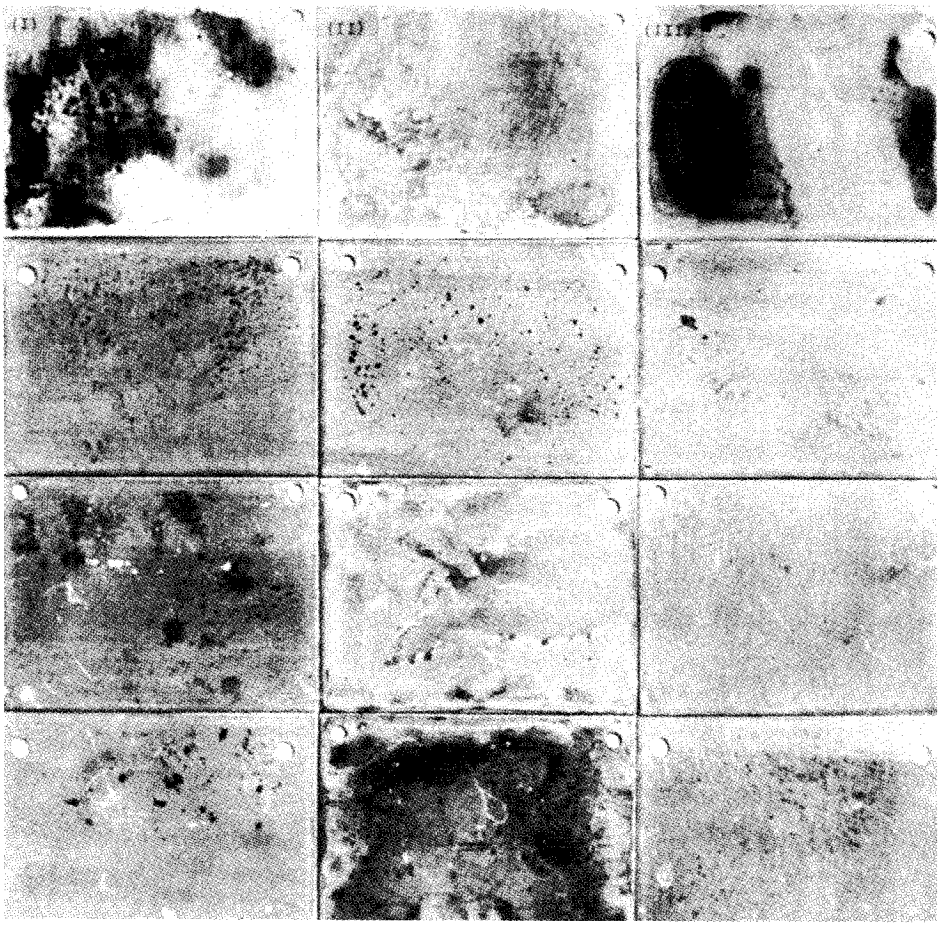
시료유인 6종을 2.3의 방법으로 기름얼룩시험을 한 결과는 Table 3 및 사진과 같다.

Table 3. Degree of the Oil Stain in the Spindle Oil System

Component \ Group No.		I	II	III	IV	V	VI
Base Oil+Fat and Oil Compounds		2	5	2	2	5	0
Antioxidant (0.5wt%)	B. H. T	1	1	0.1	0	4	0
	B. T	1	1	0	0	0.1	0.1
	T. C. P	1	2	1	1	1	0

앞의 결과에서 본 바와 같이 oleic acid와 lauryl

Photos of the Oil Stain in the Spidle Oil System Group No [I , II, III].



amine을 배합한 group no. II, V가 제일 기름얼룩이 심하였다. 즉 oleic acid와 lauryl amine은 각각 유기산 및 유기염기로서 작용하는 물질임에도 불구하고 똑같은 등급 5를 나타냈다는 사실은 산-염기의 성질에 의해서 기름얼룩 발생과는 밀접한 관계가 있음을 짐작할 수 있었다. 특히 amine기를 가진 화합물의 특성은 얼룩발생이 용이하다는 보고[5]도 있다. Group no. I, III 및 IV는 등급 2의 얼룩을 보이고 있는 데, 이들 3 group의 공통점은 모두 oleyl기를 갖고 있으며, rapeseed oil을 제외하고는 요오드가가 거의 같은 값으로 나타났고, 또한 산가도 같은 거의 0에 가까운 값을 갖는 등 3가지 면에서도 큰 차가 없으므로 같은 결과를 나타내는 것으로 이해된다. 고급지방산과 고급지방알코올 등을 주성분으로 하는 lanolin을 첨가한 경우, 기름얼룩의 값이 "0"으로 매우 양호한 것은 요오드가가 lauryl amine을 제외한 다른 첨가물에 비해 적은 것으로 앞서의 보고[2, 3]에 일치한다.

유지화합물의 산패가 일어날 때는 처음 어느 기간 동안은 서서히 산소의 흡수량이 증가하다가 후에 산소 흡수량이 증가하고 산패취가 난다. 이 산패는 free radical에 용이하게 수소원자를 주어서 연쇄반응을 정지시키는 항산화제로써 방지할 수 있다[9].

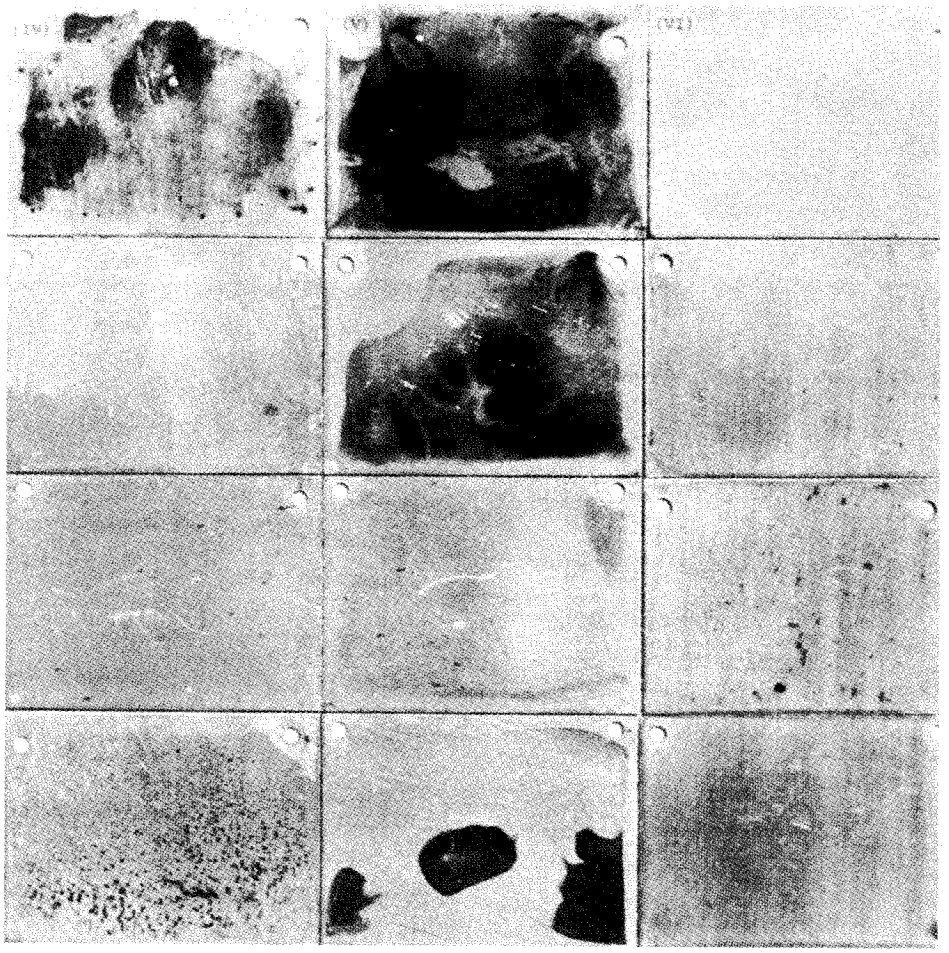
$$R\cdot + IH \longrightarrow RH + I\cdot$$

$$ROO\cdot + IH \longrightarrow ROOH + I\cdot$$

(IH : radical 연쇄금지제)

B. H. T를 첨가시킨 경우, 첨가제 methyl oleate (III), oleyl alcohol(IV)의 시스템에서 매우 억제효과

Photos of the Oil Stain in the Spindle Oil System Group No. [IV, V, VI]



가 좋다. Rapeseed oil(Ⅰ)은 별로 효과가 없으며 lanolin(Ⅵ)에서는 억제효과가 좋은 것보다도 lanolin이 얼룩 생성에 크게 기여하지 않기 때문에 항산화제의 첨가효과가 나타나지 않는 것으로 이해된다. B. T를 첨가시킨 경우, methyl oleate(Ⅱ), oleyl alcohol(Ⅲ) 시스템에서 매우 효과가 좋다. 그리고 lauryl amine(Ⅴ) 시스템에서 얼룩 억제효과가 양호하다. 이것은 B. T가 약알카리성 용액 중에서도 그 자신이 약산이기 때문에 완충작용을 가지므로[11] lauryl amine(Ⅴ) 시스템에서 얼룩 억제효과가 양호한 것으로 이해된다. 그러나 산성용액에서는 덜 안정하다[11]고 하므로 oleic acid(Ⅱ) 시스템의 경우에는 억제효과가 양호하지 못하다는 것에 일치한다. T. C. P를 첨가시킨 경우, lanolin(Ⅵ) 시스템을 제외하고 모두 불량하다. 이것은 T. C. P가 thinner, 또는 각종 oil과 함께 혼합될 수 있으나 물에 불용성이므로 흡습된 불균일한 도유막이 중첩된 강판 내에서 국부적으로 전위차의 발생원인이 되어 전기화학적인 부식현상[6]으로 설명될 수 있다.

3. 2. 산가의 변화

Spindle oil에 유지화합물을 각각 10wt%씩 첨가하여 배합한 시료유 6종(Ⅰ~Ⅵ)을 250ml의 삼각플라스크에 100ml씩 취하여 2.3의 방법과 똑같은 조건인 82±1℃의 건조오븐에서 72시간 방치한 후 산가를 측정한 수치는 Table 4와 같다. 또한 시료유 Ⅰ~Ⅵ에 각각 항산화제 B. H. T, B. T, T. C. P를 0.5wt%씩 첨가한 시료유를 상기와 같은 방법으로 시험한 결과는 Table 5와 같다. 여기서 바탕시험으로서 실온에서 참고로 측정하였다.

산가의 변화는 Table 4, 5에서 보는 바와 같이 rapeseed oil(Ⅰ)의 경우는 3종의 항산화제 첨가에 따라 산가의 변화가 뚜렷이 감소하였고(A. V : 21.17 or 21.55에서 0.26), 그러나 B. T를 첨가시킨 경우, 다소의 차이는 있지만 오히려 상승한 것은[rapeseed oil(Ⅰ)을 제외한 Ⅱ~Ⅵ group] B. T 그 자체가 약산[11] 때문인 것으로 설명될 수 있다. methyl oleate(Ⅲ) 및 oleyl alcohol(Ⅳ)첨가의 경우, 그 자체의 산가는 매우 적으며 항산화제 첨가시에도 역시 산가의 변화가 거의 없으나, 얼룩 억제가 부분적으로 양호하다. 이의 이유는 base oil 자체의 산가가 거의 0에 가까우며, 항산화제도 산가에 크게 영향을 미치지 않는(B. T를 제외한) 것으로 생각된다. Oleic acid

Table 4. A. V. Changes of Spindle Oil System

Temp. \ Group No.	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
Room Temmp.	21.17	21.17	0.28	0.13	0.40	0.27
82±1℃	21.55	21.55	0.41	0.41	0.55	0.56

Table 5. A. V. Changes of Added Antioxidants in the Spindle Oil System

Add. Temp. \ Group No.		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
B. H. T	Room Temp.	0.27	20.72	0.53	0.27	3.27	0.33
	82±1℃	0.26	20.93	0.39	0.54	2.13	0.40
B. T	Room Temp.	2.99	22.29	1.62	2.29	4.89	2.12
	82±1℃	2.16	24.22	2.34	2.43	4.89	2.99
T. C. T	Room Temp.	0.26	20.65	0.40	0.26	2.29	0.26
	82±1℃	0.26	22.29	0.40	0.40	2.43	0.26

(Ⅱ)는 그 자체의 산가가 매우 커(A. V : 21.17 or 21.55) 예상대로 얼룩이 심하게 발생했지만 3종의 항산화제 첨가로 산가가 약간 감소하였고(A. V : 20.65), 얼룩 억제는 5에서 1로 현저히 감소하였다. lauryl amine(Ⅴ)의 경우, A. V가 증가한 것은 예상과는 거리가 멀다. 그러나 항산화제의 첨가가 얼룩방지에 양호한 효과를 보인 것은(B. H. T를 제외한) amine기의 특성[5]이 상대적으로 감소되었기 때문으로 생각된다.

3. 3. 적외선 스펙트럼 시험

시료유 6종을 2. 3의 시험방법으로 시험편에 기름얼룩을 발생시킨 후, 이 시험편에 부착되어 있던 시료유와 Table 2의 6종의 시료유 각각 95g에 증류수 5g씩을 각각 가해 유화분산 후 82±1℃의 건조 오븐에 72시간 방치 후 채취한 시료유의 IR spectra를 얻었다(Table 6).

첨가한 유지화합물들의 functional group이 서로 다르므로 단순히 C=O peak의 비교로는 한계가 있을 수 있다. 그러나 산패와 관련된 -C=C-의 변화 그리고 $-NH_2$기의 변화 등을 고려할 수 있으나 특징적인 변화를 관찰할 수 없었으므로 설명되지 않았다. 따라서 C=O group의 변화를 살펴 보면 oleyl alcohol(Ⅳ) 첨가의 경우, 시료유에서나 시험편에서나 carboxyl기를 확인할 수 없다는 것은 예상한대로 기름얼룩 억제효과가 좋기 때문에 산화가 진행되지 않

Table 6. IR Spectra of (a) Printed or (b) Not on the Steel Pannel in the System of (Spindle Oil-Fat and Oil Compounds 10wt%-H_2O 5wt%)

Group No. IR Spectra(cm^{-1})	I	II	III	IV	V	VI
(a) C=O	1745	1540	1745	–	–	1735
−OH				3500~3200		
(b) C=O	1745	1710	1745	–	–	1735
−OH				3500~3200		

았다는 것으로 생각된다. 또한 oleic acid(II)의 첨가에서는 1710cm^{-1} 부근에서 매우 강한 C=O의 흡수가 확인된 것은 당연하나, 이 시스템의 기름얼룩이 많이 발생한 시편에서는 1540cm^{-1} 부근의 peak가 확인되므로 철과의 반응으로 올레산철의 염이 되었음을 알 수 있었다. 따라서 기름얼룩은 녹의 전구물질로 생각된다.

4. 결 론

유지화합물 6종을 spindle oil을 base oil로 사용하여 습식기름얼룩시험을 한 결과는 다음과 같다.

1. 항산화제 중 B. T가 가장효과가 있었고, B. H. T 나 T. C. P는 일부 유지화합물에 대해서만 기름얼룩의 억제효과가 있었다.

2. 산가는 82±1℃의 72시간 내에서 rapeseed oil(I)의 시스템에 항산화제를 첨가시킨 경우 현저한 감소를 보였고 다른 group은 거의 변화가 적었다. 그러나 oleic acid를 함유하는 group에서는 산가에 따라 기름얼룩의 강도는 비례관계가 있었다.

3. 거의 같은 값의 요오드가를 갖는 oleic acid, oleyl alcohol 및 이들보다 약간 큰 요오드가를 갖는 rapeseed oil에서 보는 바와 같이 요오드가와 기름얼룩과는 직접적인 관계가 없었다.

4. 유지화합물 중에서 화학구조에 의해 예견되는 바와 같이 철이온과 반응이 가능한 oleic acid에서 심하게 기름얼룩이 발생하였다.

참고문헌

1. H. C. Muffley, V. Hong, and D. Bootin, *Corrosion*, **1**, 441(1956).
2. R. D. Gummiski, *J. Inst. Metals*, **38**, 481(1960).
3. 河合明男, 加藤陽一, 愛知懸工業指導所報告, **1**, 1(1965).
4. J. Messina and A. Mertway, *Lubrication Eng.*, **23**, 46(1967).
5. Tsutomu Naruse, *J. Japan of Oil Chem. Soc.*, **17**, 512(1968).
6. Kazuo Tanaka, *ibid.*, **20**, 11(1976); **25**, 756(1976).
7. 上田亨, 田中和雄, 丸善石油技報, **19**, 46(1974).
8. G. F. Martin, RIA Laboratory Report, **50**, 530(1950).
9. D. Oyabu and S. Ota, *J. Japan of Oil Chem. Soc.*, **18**, 699(1969).
10. Yoshiharu Nose and Akiyoshi Masuko, *ibid.*, **17**, 143(1974).
11. J. B. Cotton, *Metal Corr.*, **1**, 590(1963); 能登谷武紀, 防食技術, **27**, 661(1965).