

환경收容性 윤활기유의 기술적 고찰

심주섭 · 조원오

한국화학연구소 공업화학부

1. 요약

전세계적으로 환경보호의 중요성에 대한 인식이 높아짐에 따라 "환경收容性(Environmentally Acceptable) 윤활기유"에 대한 관심도 늘어나고 있으며, 선진국에서는 이미 이에 관한 연구가 국가적인 차원에서 진행되고 있다. 환경收容性 윤활기유는 크게 식물성 오일, 동물성 오일 및 합성 윤활기유로 분류된다. 환경收容性 윤활기유의 중요한 물성으로는 기유의 화학적 조성, 물리적 및 화학적 성질에 따른 생분해성 및 산화 안정성 등을 들 수 있다. 대표적인 환경收容性 윤활기유는 정제된 油菜오일과 선택적으로 합성된 에스테르오일이 점차 주목을 받고 있으며 특히 이들의 생분해성이 우수하므로 그 중요성이 증가되고 있다. 油菜오일과 에스테르오일을 비교해 보면 油菜오일은 공급이 충분하고 비교적 값이 싼 반면에 에스테르오일은 식물성 오일보다 윤활 안정성은 우수하나 가격이 비싼 단점 때문에 광범위하게 사용되는데 다소 문제가 되고 있다. 이러한 문제에도 불구하고 생분해성이 우수한 에스테르오일이 오늘날 환경에 해로운 영향을 미치는 광유계 윤활기유를 대체할 수 있을 것으로 추정된다. 본고에서는 환경收容性 윤활기유의 중요성과 그 종류 및 개발동향에 관하여 고찰하고자 한다.

2. 서론

윤활기유의 생분해성, 취급성 및 폐윤활유의 처리에 관한 관심이 높아짐에 따라 더 많은 환경적 규제가 강화되고 있다. 따라서 환경收容性 윤활기유에 대한 요구는 유럽과 미국을 중심으로

전 세계적으로 증가되고 있다. 특히 사용 중 또는 사용 후 누유 등에 의해 우연히 환경에 배출될 위험성이 있는 윤활유의 기유로는 합성유와 함께 식물성 오일이 크게 주목을 받고 있다.

역사적으로 식물성 오일은 오랫동안 윤활유의 원료로 사용되어 왔다^{1,2)}. 그러나 윤활유로서 요구되는 여러 물성 중 특히 고온 안정성이 부족함에 따라 식물성 오일은 점차 광유로 교체되었다. 광유는 식물성 오일에 비해서 우수한 물성을 나타내지만 합성유에 비해서는 여러 물성이 취약하며 특히 환경측면에서 광유의 취약한 생분해성이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 1960년대 이후 polyalkyleneglycols, polyalphaolefines 및 di- & polyol ester와 같은 합성유가 광유에 부족한 물성을 대신해서 사용되고 있다^{3,4)}.

본고에서는 상업적으로 사용 가능한 식물성 오일 및 합성유의 화학적, 물리적 성질 등을 토대로 생분해성에 관해 고찰하므로써 환경收容性 윤활기유로의 적용 가능성과 최근의 연구 개발 동향을 소개하고자 한다.

3. 본론

3-1. 환경收容性 윤활기유의 정의

"환경收容性(환경收容性, 또는 환경적합성)"이라는 단어의 의미는 자원보호, 환경오염원의 감소, 자원 재활용, 폐자원의 재처리, 용이한 분해성등을 이용함으로써 환경으로부터의 혜택이란 포괄적인 의미를 갖는다.

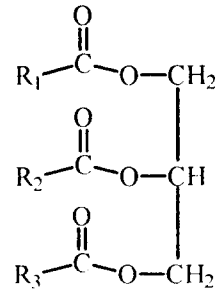
그러므로 환경收容性에 관한 주장은 반드시 적절한 기술적 근거에 의해서 세분화 되고 규정 되어야만 한다. 대부분의 합성유와 일부 광유계 윤활유들이 여러 기준들에 의해서 환경收容性

윤활기유로 분류될 수 있다. 예를 들어 수명이 긴 합성유와 사용기간이 연장된 광유들은 자원을 절약한다는 개념에서 "환경 收容性 윤활기유"로 분류될 수도 있다. 사용된 대부분의 오일들은 재생, 재사용 또는 연료로 사용되기도 한다. 이러한 관점에서 최근에 환경 收容性 윤활기유의 차별화를 위해 생분해성, 독성, 생태학적 유독성 및 윤활물성이 고려되어야 할 중요한 관점으로 부각되고 있다. 원칙적으로 환경 收容性 윤활기유는 생분해성이 주된 요구성이었으나 현재 유독성이나 생태학적 독성에 관한 관점도 매우 중요시 되고 있다. 그러나 아직도 대부분의 환경 收容性 윤활기유 규정에는 생분해성이 가장 중요한 요구사항이며, 따라서 본고에서도 생분해성에 관하여 중점적으로 고찰하고자 하며, 유독성이나 생태학적 독성들에 관해서는 다음 기회에 논의하고자 한다.

3-2. 식물성 오일

식물성오일(천연 에스테르)들은 주로 식용으로 사용되고 있으나, 환경 收容性 윤활기유로도 사용될 수 있다. 현재 식물성 오일을 생산할 수 있는 식물은 25만종 이상이 알려져 있으나, 이중 약 100여종이 상업적 생산 가능성을 갖고 있다. 그러나 현재 22종의 식물성 오일이 상업적인 규모로 생산되고 있으며, 그중에서 전세계적으로 생산되는 대표적인 식물성 오일을 Table 1에 나타내었다.

식물성 오일은 물에 녹지 않는 소수성(Hydrophobic)기를 포함한 화합물로서 일반적으로 다음과 같은 화학적 구조식으로 표시되는 triglycerides로 구성되어 있으며, 여기서 R 그룹은 포화



R₁, R₂, R₃: Saturated or Unsaturated Long Straight chain Hydrocarbon

또는 불포화 직쇄형 탄화수소를 뜻한다.

식물성 오일은 일반적으로 지방산의 함량에 따라 특징지어지는데, 오일을 구성하는 지방산의 길이, 함유량 및 포화정도가 오일의 물리적, 화학적 성질을 결정하는 중요한 요인으로 작용한다. 일반적으로 지방산은 그들의 화학명 또는 다음과 같은 기호로 표기한다.

C_{x,y}

여기에서 x는 지방산의 탄소 원자수를 나타내

Table 1. 식물성 오일을 함유한 식물들의 식물성 오일 함유량

식물성 오일을 함유한 식물	식물성 오일의 함유량 (%)
참깨	50~55
야자	45~50
땅콩	45~50
유채(채종)	40~45
해바라기	35~45
올리브	25~30
콩	18~20

Table 2. 대표적인 식물성 오일의 지방산 분포

(단위: wt%)

지방산	참기름	야자기름	땅콩기름	유채유	해바라기유	올리브유	콩기름
C ₁₄ -C ₁₆	9-17	33-51	11-14	1-5	6-7	7-17	8-12
C _{18:0} (Stearic)	3-10	2-7	1-4	1-2	4-6	1-3	2-6
C _{18:1} (Oleic)	39-43	38-52	38-52	10-34	15-51	65-85	15-33
C _{18:2} (Linoleic)	33-46	5-11	26-41	11-14	61-73	4-15	43-56
C _{18:3} (Linolenic)	-	-	-	5-23	-	-	5-11
C ₂₀₊	1-2	-	1-2	21-74	-	-	0-3

Table 3. 대표적 식물성오일의 물리적 화학적 성질

성질	참기름	야자기름	땅콩기름	유채유	해바라기유	올리브유	콩기름
비중, 25°C	0.92	0.92	0.91	0.92	0.9	0.92	0.93
용해점, °C	-5*	38-45	-5(-3)	-12*	-18*	-6*	-10(-16)*
동점도, cSt							
40°C	NA	NA	NA	46.9	31.0	43.1	26.7
100°C	NA	NA	NA	10.11	7.53	8.90	7.49
점도지수	-	-	-	211	226	193	291
전산가	9.8	2-15	0.1-6	0.3-1	2.7-11.2	0.3-1	0.3-2
Iodine No.	103-116	48-56	84-100	97-108	125-136	80-84	120-141

*Solidification

NA: Not available

고 y는 탄소-탄소 이중결합의 수를 나타낸다. 대표적인 식물성오일의 지방산 분포나 성질들을 다음 Table 2, 3에 수록하였다. 식물성오일은 다음 표에서 보는 바와 같이 지방산의 종류에 따라 식물성 버터, oleic-linoleic acid 오일, linolenic acid 및 erucic acid 오일 등으로 세분화 할 수 있다.

가. 식물성 버터

식물성 버터는 5~6종의 열대성 나무의 열매로부터 얻어지며, 50%이상의 포화 C₁₄-C₁₈ 지방산으로 구성된 triglyceride를 함유하고 있다. 이와 같이 포화지방산의 함유량이 높기 때문에 식물성 버터는 실온에서 고체로 존재하며, 윤활기유로 사용하기에는 부적합하다.

나. Oleic-Linoleic Acid 오일

Oleic-linoleic acid 오일은 식물성 오일 중에서 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 현재는 주로 식용으로 사용되며, 모든 지방산 오일 중에서도 가장 유용하고 윤활기유로써 적용가능성이 매우 높으나 다른 식물성 오일에 비해 일반적으로 가격이 비싼 단점이 있다. 대부분의 oleic-linoleic acid 오일은 참깨, 땅콩, 해바라기씨, 콩과 같은 1년생 식물의 씨로부터 추출되며, 또한 올리브유나 야자오일도 같은 종류의 식물성 오일로 분류된다. Oleic-Linoleic acid 오일들은 대부분 C_{18:1}과 C_{18:2}불포화 지방산으로 구성되어 있으며, trisaturated glycerides가 거의 포함되어 있지 않으므로 매우 낮은 온도를 제외하고 액체상태로 존재

한다. 공기 중에 노출되면 불포화 이중결합이 쉽게 산화되어 점도가 증가되며, 불쾌한 냄새가 나므로 적절한 산화방지제를 첨가해 주어야 한다. 땅콩이나 올리브유와 같은 oleic-linoleic acid 오일은 적정수준의 불포화도, 낮은 산가(Acid No.), 높은 점도지수 및 낮은 유동점을 가지므로 윤활기유로써 바람직한 물성을 갖고 있다. Oleic-Linoleic acid 오일의 산가는 종류에 따라 차이가 크나 적절한 정제를 통하여 산가를 원하는 수준으로 조절이 가능하다.

다. Linolenic Acid Oils

Linolenic acid 오일은 일년생 식물의 씨로부터 얻어지며, 이 오일을 생산하는 식물은 몇종류 되지 않으며 추운 지방에서 성장하는 특징이 있다. 대표적인 식물로는 콩과 아마씨(linseed)를 들 수 있다.

윤활기유로서 linolenic acid 오일은 몇가지의 불리한 성질을 갖고 있다. 비교적 불포화도가(C_{18:3}) 높기 때문에 대기 중에서 쉽게 산화되어 고체피막을 형성한다. 비록 높은 점도지수와 낮은 유동점을 갖고 있으나 오일의 산가가 높기 때문에 여러 금속들과의 친화성이 나쁘다는 단점이 있다.

라. Erucic Acid 오일

Erucic acid(C_{22:1})의 함유량이 높은 식물성 오일은 산업용으로 바람직한 성질을 갖고 있으므로 유화학, 윤활 및 기타 특수분야에서 점차 상업적 중요성이 부각되고 있다.

Erucic acid는 상업적으로 crambe oil과 유채유로부터 추출하며, crambe oil은 화학적 성분이 유채유와 매우 유사하나 유채유가 농업생산성 면에서 더 우수하다. 유채유는 식물성 오일 중 네번째로 많은 생산량을 갖고 있으며, erucic acid 함량이 50% 정도로 매우 높은 것으로 알려져 있다. 특히, erucic acid의 함유량이 높은 유채유(High Erucic Acid Rapeseed, HEAR)는 60% 이상이 탄소수 20개 이상의 고분자량 지방산 구조를 갖고 있어 우수한 유허성능을 나타낸다. 이런 관점에서 미국과 유럽에서 여러 가지의 환경收容性 유허기유로 유채유를 이미 사용하고 있으나 아시아에서는 HEAR오일을 주로 제빵용 또는 식용유로만 사용하고 있는 실정이다.

유채유는 요오드가(불포화도를 나타내는 수치)가 비교적 낮으므로 유허기유로의 사용에 적합하다. 최근에 50~130사이의 요오드가를 갖는 식물성 오일이 유허기유로 가장 이상적이라는 내용의 특허가 발표된 바 있다. 요오드가가 50이하의 경우 불포화도가 낮기 때문에 녹는점이 올라가고, 결과적으로 유동점이 높아지게 된다. 한편, 요오드가가 130이상인 경우는 불포화도가 너무 높아서 쉽게 산화가 일어나 고체막이나 슬러지가 생성된다. 유채유는 산가가 낮으므로 금속들과의 상호 안정성이 우수하다. 일반적으로 천연오일은 점도지수가 높으며 유채유 역시 인위적으로 점도지수를 향상시킨 광유의 점도지수와 비교하여 유사하거나 또는 더 높은 점도지수를 나타낸다. 그러나 유채유는 불포화 탄화수소가 존재하므로 광유에 비해서 산화안정성이 취

약하며, 가수분해에 의해 산성화 되므로써 비철 금속을 부식시키는 결과를 초래한다. 그러나 첨가제와의 혼련(Formulation)기술이 발전하여 완벽하게 혼련된 유채유의 분해도는 광유와 비슷한 수준까지 도달할 수 있다.

다른 식물성 오일과 마찬가지로 유채유도 광유에 비해 유허성이 우수하고 박막 형성을 위한 금속표면에서의 흡착성이 더 우수하다. 이러한 박막층은 효과적으로 마찰을 감소시키고 금속-금속간의 직접 접촉을 방지하여 고하중하에서 금속의 용착현상을 방지해 준다. 지금까지 살펴본 바와 같이, 식물성 오일은 광유에 비해 온도에 따른 점도 변화가 작으나 불포화 탄화수소가 있으므로 광유보다 쉽게 산화되어 슬러지나 고형물을 생성하며, 결과적으로 침전화, 금속의 부식, 유허저해를 야기시킨다. 이와 같은 식물성 오일의 산화는 처리과정의 개선이나 첨가제를 사용함으로써 개선할 수 있다.

3-3. 동물성 오일

동물성 오일은 식물성 오일에 비해 사용성이 낮으며 육지동물 중 단지 돼지, 소, 양의 오일만이 오늘날 상업적으로 중요하다. 바다동물 중에서는 청어와 Menhaden만이 중요시 되고 있다.

동물성 오일은 식물성 오일과 마찬가지로 포화 및 불포화 triglycerides로 구성되어 있으나 식물성 오일과는 달리 지방산의 분포가 넓으며 약간의 홀수 직쇄형 지방산을 포함하고 있다. 전형적인 지방산의 분포와 몇가지 동물성 오일의 성질을 다음 Table 4, 5에 수록하였다.

Table 4. 동물성 오일의 지방산 분포

지방산	Lard	Beef Tallow	Neatsfoot Oil	Menhaden	Herring
C ₁₄	1-4	3-6	2-4	7-16	3-8
C _{16:0}	26-28	23-28	17-25	17-29	13-27
C _{16:1}	-	3-11	3-10	7-18	5-8
C _{18:0}	5-14	7-17	3-6	3-4	1-7
C _{18:1}	41-51	45-47	48-62	11-23	12-22
C _{18:2}	2-15	2-7	2-12	0-3	0-4
C _{18:3}	-	-	-	1-2	0-4
C ₂₀₊	-	-	-	6-16	11-52

Table 5. 동물성 오일의 물리적, 화학적 성질

지방산	Lard	Beef Tallow	Neatsfoot Oil	Menhaden	Herring
비중, 25°C	0.92	0.95	0.91	0.93	0.90
용해점, °C	27	27	-2	38-42	NA
동점도, cSt					
40°C	41.0	NA	39.8	26.9	NA
100°C	8.63	NA	8.32	7.13	NA
점도지수	196	-	192	249	-
전산가	0.1-3.5	0.3-2.0	13-35	5	2-44
요오드가	46-70	35-48	66-76	150-185	115-160

NA: Not Available

가. 육지동물성 오일(지방)

이 분류에 속하는 오일은 포유류 지방으로 부터 얻어지며 이 지방들은 C₁₆과 C₁₈의 지방산을 다량 함유하고 있다. 지방산의 성분이 식물성 오일과 유사하나 육지동물성 오일은 완전히 포화된 triglycerides로 구성되어 있으며, 포화지방산의 함유량이 높으므로 낮은 요오드가를 나타내며 궁극적으로 녹는 점이 높다. 따라서 육지동물성 오일은 윤활기유로써 부적당한 것으로 알려져 있다.

나. 魚油(Marine Animal Oil)

어유는 불포화 지방산의 차이에 따라 분류되며, 주로 C₁₆, C₂₀, C₂₂ 지방산과 탄소수가 더 긴 불포화 지방산으로 구성되어 있다. 장쇄형 불포화 지방산은 6개 이상의 이중결합을 포함하므로 (C_{22:6}) 불안정하며, 불쾌한 냄새가 나는 등 취급상의 문제점이 있기 때문에 육지동물성 오일과 식물성 오일에 비해 바람직하지 못하다.

또한 지방산의 구조로부터 알 수 있듯이 어유는 요오드가와 산가가 높기 때문에 적용 가능한 온도 범위가 매우 좁으며 산화안정성과 부식성이 열악하다. 따라서 어유는 윤활기유로 적합하지 못하다.

3-4. 합성 윤활기유

합성 윤활기유는 50여년 동안 윤활유로 사용되어왔고 여러 응용분야에서 기존의 광유보다 우수한 성능을 갖는 수준으로 개발되어 왔다. 광유나 식물성 오일과는 달리 합성 윤활기유는 인

위적으로 합성되므로 사용목적에 맞도록 분자구조를 설계할 수 있으며, 경우에 따라 물성을 예측할 수도 있다. 일반적으로 합성 윤활기유는 광유보다 열 및 산화에 안정하고 점도지수가 높으며 유동점이 낮은 장점을 갖고 있다. 윤활유로 사용되는 합성 윤활기유로는 polyalkylene glycols, polyalphaolefins과 organic esters등이 있다. 합성 윤활기유의 대표적 물성을 광유와 비교해서 다음 Table 6에 수록하였다^{5,6)}.

가. Polyalkylene Glycols(PAGs)

일반적으로 polyglycols로 알려진 polyalkylene glycols은 상업적으로 가장 오래 사용된 합성 윤활기유 중 하나이다. Polyglycol은 glycol과 epoxide의 공중합에 의해 합성된 선형 copolymer로써 여러 종류가 있으며 제조과정에 따라 그 물성도 다양하다. 중합과정에 사용하는 ethylene oxide와 propylene oxide의 비율을 조절함에 따라 수용성 또는 유용성 polyglycol을 합성할 수 있으며, 제조공정을 조절하여 polyglycol의 분자량을 조절할 수 있으므로 넓은 범위의 점도를 얻을 수 있다.

일반적으로 polyglycol은 150이상의 고점도지수, 매우 낮은 온도에서의 유동성(-20 내지 -50°C의 응고점)을 가질 뿐만 아니라 휘발성이 낮고 인화점은 대략 200°C이상으로 높다. 그러나 ethylene oxide계 polyglycol은 광유와 친화성이나 용해성이 없으며 윤활유에 사용되는 일반적인 첨가제들과도 용해성이 없다. 반면에 저점도 polyglycol을 제외한 propylene oxide계 poly-

Table 6. 합성 윤활기유의 물리적 성질

성질	Dibasic ester	Polyol ester	Polyglycol	Polyalphaolefin
비중, 25°C	0.91	1.00	1.01	0.83
용해점, °C	-55	-54	<-40	-54
동점도, cSt				
40°C	28.2	26.4	23.6	29.0
100°C	5.2	5.3	5.3	5.6
점도지수	124	135	167	132
전산가(TAN)	0.05	0.02	0.50	0.03

glycols은 광유와 친화성이 매우 좋다.

나. Polyalphaolefins

가장 널리 사용되고 있는 합성 윤활기유인 polyalphaolefins(PAOs)은 적절한 촉매 존재하에 1-Decene을 중합시켜 제조하며 주로 trimer, tetramer, pentamer와 약간의 고중합체로 구성되어 있다. 중합정도에 따라 PAOs(C₃₀-C₁₂₀)의 분자량이 결정되며, 이에 따라 여러 범위의 점도를 갖는 PAOs가 얻어진다. PAOs로 제조된 합성 윤활유의 물성은 최상급의 광유로 제조된 윤활유의 가장 우수한 물성과 유사하다. PAOs의 장점으로 높은 점도지수, 우수한 저온 유동점, 매우 낮은 응고점, 우수한 열 및 산화안정성 등을 꼽을 수 있다.

다. Organic Esters

Organic esters는 알코올과 유기산의 반응에 의해 제조되며, dibasic acid ester(또는 di-ester)와 hindered polyol ester(또는 polyol ester)가 윤활유로 사용되는 대표적인 organic esters이다. Di-ester는 adipic acid (HOOC-(CH₂)₄-COOH)와 같은 이염기산과 isodecyl alcohol과 같은 긴 사슬 알코올을 반응시켜 제조하며, Polyol ester는 trimethylpropane, pentaerythritol과 같은 polyhydric alcohol과 단염기산을 반응시켜 제조한다. 알코올과 염기산의 조합에 따라 여러 종류의 물성을 나타내는 organic esters를 제조할 수 있다.

Organic esters는 같은 점도 등급의 광유에 비해 응고점이 낮으며, 특히 저온 유동성이 우수하고, 열안정성 및 산화안정성이 우수할 뿐만 아니

라 휘발성이 낮은 장점을 갖고 있다.

3-5. 생분해성(Biodegradability)

생분해성은 넓은 의미로 생리활성에 의해 화학물질이 분해되는 정도라고 정의되어 질 수 있으며 다음과 같은 일반적인 측정항목을 분석함으로써 분해 정도를 알 수 있다.

- 물질의 무게감소
- 최종 생성물질로서 물과 이산화탄소의 생성
- 산소 소비
- 열의 방출 또는 biomass의 증가

생분해를 표현하는 가장 논리적인 방법은 그 물질의 무게감소이며, 이를 증명하기 위한 수많은 방법들이 과학자들에 의해서 규명되고 있다.

가. 생분해 시험

생분해 시험에서 Table 7에 비교한 바와 같이 여러가지 시험방법이 알려져 있으며, 사용하는 측정방법이나 생물학적 및 화학적 현상에 따라 측정치에 차이가 있으며 시험조건, 생분해 변수 등에 따라서도 상당한 차이가 있다.

Table 7에 제시된 시험방법들을 자세히 살펴보면 각각의 시험방법들이 서로 다른 것을 알 수 있다. 예를 들어, AFNOR과 OECD 방법은 근본적으로 수용성 물질의 측정에 적합하고 Sturm과 MITI 방법에서는 단지 에너지 발생에 사용된 시료양과 이산화탄소 방출/산소 소비만을 측정할 뿐이며, biomass생성에 사용된 물질은 계산되어 지지 않는다. 반면에 CEC시험에서는 잔류오일의 양이 측정되므로 에너지 발생과 이산화탄소 방출에 소비된 물질의 양과 biomass 성장에 소비

Table 7. 생분해 시험방법

시험방법	생분해 상수	시험기간(days)	공기주입	시료양(mg/l)	Inoculum(CFU)
Mod. AFNOR	TOC & DOC	28	Shaken	40	5×10^7
Mod. Sturm	CO ₂ Release	28	Blowing air	10-20	10^7 - 10^8
Mod. MITI	O ₂ Depletion	28	Sterring	100	10^7 - 10^8
Mod. OECD	TOC & DOC	28	Shaken	10-40	10^7 - 10^8
CEC L-33-T-82	-	21	Shaken	50	10^6

TOC: Total Organic Carbon, DOC: Dissolved Organic Carbon

된 양이 모두 측정된다. Table 7에서 보듯이 Sturm, MITI 및 CEC 시험방법들은 비수용성 물질의 생분해성을 측정하는데 사용되는 시험방법이다. 시험방법 중에 CEC-L-33-T-82방법은 유압 작동유등과 같은 유탄기유의 생분해성을 측정하는 최초의 시험방법이며, 가장 일반적으로 사용되는 시험방법이다. 여러종류의 생분해성 시험방법들을 종합적으로 평가한 결과, Van der Waals 와 Kenbeek은 CEC-L-33-T-82방법이 생분해성 유탄기유의 분해정도를 측정하는데 가장 적합하다고 보고하였다⁷⁾.

CEC-L-33-T-82 시험방법에 관해서 간단히 살펴보면 다음과 같이 솜으로 막은 플라스크에 시료오일과 박테리아 접종원을 가하고 25°C에서 7, 14, 21일간 배양한다. 일정한 배양시간이 경과하면 플라스크의 내용물을 초음파로 진탕하고 산성화 시킨 후 Freon 113(1,1,2-Trichlorotrifluoroethane)으로 추출한다. 추출물을 Infrared Spectrophotometer(IR)로 분석하여 2930 cm⁻¹에서 CH₃-CH₂-의 최대 흡수띠를 측정한다. 생분해성은 생분해 시킨 물질과 표준물질간의 잔류오일양의 차이를 백분율로 나타낸다.

나. 여러 유탄기유들의 생분해성

최근까지 청정지역에서 사용하는 유탄기유에 대한 명확한 기준이 규정되어 있지 않다. 그러나 전 기쁨에 사용되는 유탄기유의 기준인 독일의 Blue Angel Label을 획득하는 것과 같은 제한된 분야의 제품에는 기준이 설정되어 있다. 이 기준에 의하면 모든 주성분은 쉽게 생분해 되어야 하며 소수의 성분도 본질적으로 생분해 될 수 있어야 한다.

Randles과 Wright는 광유, PAO, PAG, 식물성

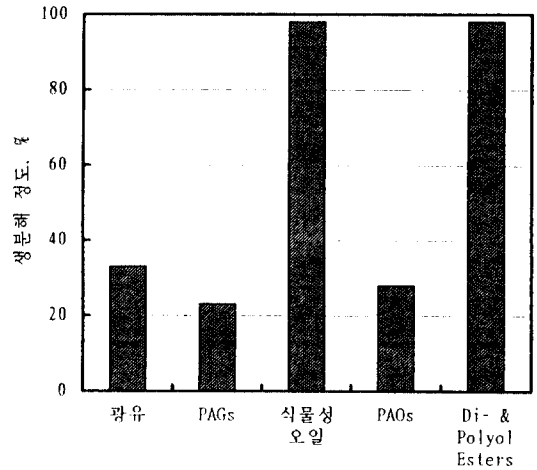


Fig. 1. 여러 유탄기유들의 생분해성 비교

오일 및 organic esters등과 같은 여러 유탄기유들의 생분해성을 비교하였으며, 다음 Fig. 1에 그 결과를 수록하였다. 이 논문에 의하면 광유, PAO, PAG는 생분해성이 매우 낮은 반면, 식물성 오일과 di- 및 polyol esters는 생분해성이 우수한 것으로 보고되어 있다. 또한 phthalate 와 trimellitates와 같은 방향족 에스테르는 같은 점도등급의 di- 및 polyol ester에 비해 생분해성이 다소 떨어진다.

에스테르에 작용하는 미생물의 생화학적 분해 과정에 관해서 많은 연구가 진행되고 있다⁸⁾. 에스테르의 가수분해와 장쇄형 탄화수소의 β-산화는 생분해의 주반응으로 여러 미생물을 사용한 생분해 반응기구가 폭넓게 연구되고 있다. 에스테르 화합물의 branching 정도가 가수분해의 억제와 β-산화 감소를 유발시켜 미생물에 의한 분해속도를 저하시키는 주된 요인으로 작용한다. Randles은 여러 에스테르의 구조에 따른 생분해

성을 비교한 결과 branched 알코올의 분자량이 증가함에 따라 에스테르의 생분해성이 감소한다는 사실을 확인하였다.

이와 유사하게 triglycerides를 포함하고 있는 모든 식물성 오일은 쉽게 생분해 되는데 이는 에스테르 작용기를 갖고 있는 triglycerides가 미생물에 의해 생분해되어 직쇄형 탄화수소로 변하며 이 직쇄형 탄화수소는 쉽게 생분해되기 때문이다.

다. 산화안정성

앞에서 언급한 바와 같이 윤활유로써 식물성 오일의 산화안정성은 광유에 비해 매우 열악하다. 식물성 오일은 공기중에 노출되면 불포화 지방오일의 산화에 의해 점도와 산가가 증가하며 산화안정도와 산화 반응속도는 불포화 지방오일의 양과 종류에 따라 좌우된다. 즉 산화안정성 측면에서 포화 탄화수소의 함량은 높을수록 바람직하나 반면에 응고점이 높아지고 저온 유동성이 나빠져서 윤활유로써 바람직하지 못하게 되는 단점이 있다.

다음 Fig. 2에 오일별 여러종류의 지방산 함량을 비교하여 나타내었다. 오일의 종류에 따라 불포화 지방산의 함량이 각각 다르나, 적절한 추가 공정을 거치면 불포화 지방산을 허용가능한 수준으로 조절할 수 있으며 첨가제를 병용하므로써 선정된 식물성 오일의 산화안정성을 향상시킬 수 있다.

Fig. 2에서 비교한 식물성 오일 중 유채유(Rapeseed oil)가 포화 지방산 오일의 함량이 적으면

Table 8. 유채유와 합성 에스테르 오일의 산화안정성 비교

물성	유채유	NPG Isostearate
Viscosity, cSt		
40°C	45.3	42.9
100°C	9.87	7.76
RBOT, 100°C, min	433	1000+
Catalytic Oxidation (40hr, 100°C, Fe/Cu/Al/Pb)		
Viscosity Incr., %	248	3
NN Incr.	2.7	-0.3
AO (1.2 wt%) Added		

서 적절한 점도를 가지므로 환경收容性 윤활기유로 가장 적합하다. 따라서 식물성 오일의 산화안정성을 비교하기 위해 생분해성이 우수한 에스테르 오일으로써 neopentylglycol isostearate를 선정하여 산화방지제를 배합(Formulation)한 후 두 오일의 산화안정성을 비교하였다. 그 결과를 다음 Table 8에 수록하였다⁹⁾.

수정된 조건인 100°C에서 RBOT(Rotary Bomb Oxidation Test) 시험 결과 에스테르 오일이 정제된 유채유에 비해 여전히 산화안정성이 우수한 것으로 나타났다. 촉매 산화시험에서도 RBOT 시험과 유사하게 에스테르 오일의 경우 점도나 전산가가 거의 변하지 않은 반면 유채유에서도 점도나 전산가가 크게 증가하였다.

단기간의 산화시험에 이어서 시료오일에 구리(Cu), 철(Fe), 알루미늄(Al) 및 납(Pb)을 산화촉매로 가하고 80°C에서 공기를 주입하면서 40°C동점도와 전산가 변화를 측정하는 장기간의 산화시험 결과를 다음 Fig. 3, 4에 수록하였다. 이 산화시험에서도 마찬가지로 유채유의 경우 동점도와 전산가가 크게 증가한 반면 에스테르 오일은 거의 변화가 없었다. 이러한 결과들로 부터 식물성 오일의 본질적인 성질에 따라 정제된 유채유는 아직 고온 산화안정성이 취약한 근본적인 단점을 갖고 있음을 알 수 있다.

에스테르계 윤활유는 전통적으로 광유에 비해

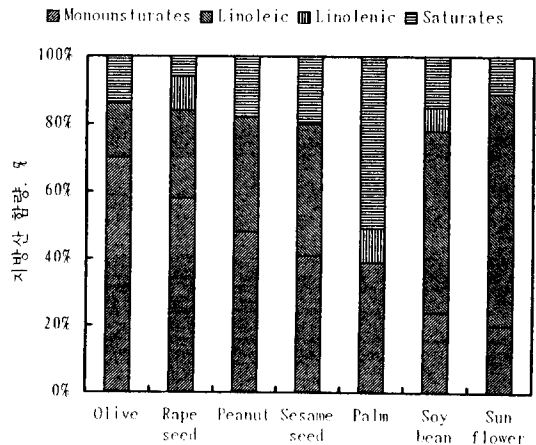


Fig. 2. 식물성 오일의 지방산 분포

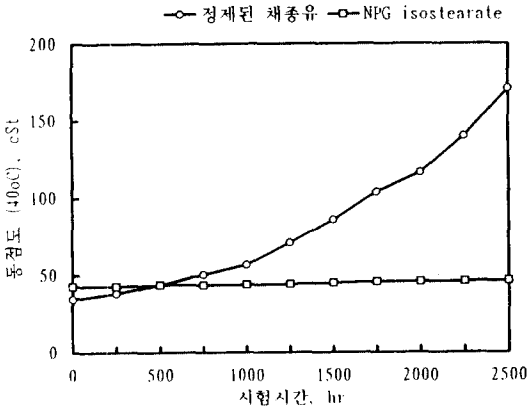


Fig. 3. 장기간의 산화시험 결과(40°C 동점도 변화)

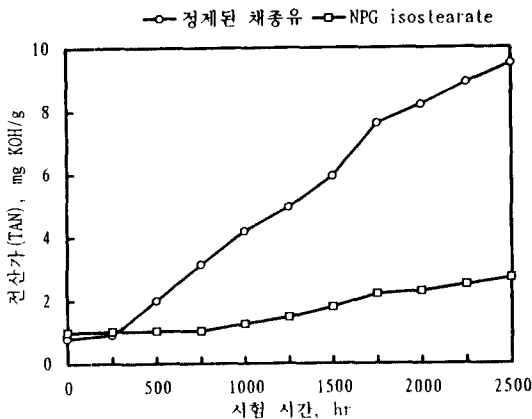


Fig. 4. 장기간의 산화시험 결과(전산가 변화)

서 산화안정성이 우수하다. 이러한 윤활유로써의 우수한 물성은 종종 더 효율적으로 사용되어질 수 있다. 즉, 안정성이 증가하므로 윤활유로써의 수명이 늘어날 것으로 예상된다. 물론 윤활유를 오랜기간 사용하면 환경적으로 유리하다. 에스테르 오일을 대체하고 있는 식물성 오일의 주된 약점은 점점 더 요구되는 응용분야에 필요로 하는 물성이 부족하다는 사실이다. 정제된 유채유는 산화안정성이 에스테르의 수명에 비해 1/2에서 1/3정도일 것으로 예상되고 있다.

4. 결 론

앞에서 언급한 다소의 약점에도 불구하고 정제된 유채유는 고도의 물성이 요구되지 않는 응용분야에서 환경收容性 윤활기유로 사용될 수 있는 잠재력을 갖고 있다. 예를 들어 전기톱용 윤활유, 공기공구용 윤활유 및 wire rope용 윤활유등이 이에 해당된다. 산화안정성이 우수한 에스테르계 오일은 유압작동유, 2-사이클 엔진유, 기어유 및 다목적용 그리이스 등에 적합하다. 향후 환경문제에 관한 관심이 전세계적으로 증가하면 환경收容性 윤활유에 대한 또 다른 요구분야가 발생될 것이며, 이러한 예로 농기계용과 기차 철로 마모방지용 그리이스등을 들 수 있다. 환경에 민감한 산업 즉, 어업, 건설업, 임업 및 광업과 같은 새로운 응용분야에서 고려해야 할 문제점으로는 생분해성, 기술가능성, 최종비용 그리고 이로부터 얻어지는 잇점 등이 있다.

본 고찰에 따라서 이러한 문제점들에 대한 해답으로 환경收容性 윤활유의 물성들에 관한 자료 개발이 이루어져야 한다.

참고문헌

1. Sgerin, D. ED., "Baileys industrial Oil and Fat Products", 4th Ed. Vol 1, 2, Willey-Interscience, New York, 1982.
2. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed., Vol. 9, Wiley-Interscience, New York, 1983.
3. Gunderson, P. C. and Hart, A. W., "Synthetic Lubricants", Reinhold Publishing Company, 1962.
4. Synthetic Lubricants published by Mobil Oil Cooperation, 1987.
5. Law, D. A. et al., "Development and performance Advantage of Industrial, Automotive

- and Aviation Synthetic Lubricants", J. of Syn. Lubr., 1(1), 1984.
6. Randles, R. D., "Environmentally Considerate Ester Lubricants for the Automative and Engineering Industries", J. of Synthetic Lubrication, 9(2), 1992.
 7. Van der Waals, G. and Kenbeek, D., "Testing Application and Future Development of Environmentally Friendly Ester Base Fluids", J. of Syn. Lubr., 10(1), 1993.
 8. Macrae, A. R. and Hammond, R. C., "Biotechnology and Genetic Engineering Review", 3, 1993, 217.
 9. Private Communication.