

대두유 에스테르에 의한 수용성 윤활유의 물성 연구

許道成* · 申修凡 · 金敏錫 · 金惠淑

인세대학교 자연과학대학 화학과

(2000. 2. 24 접수)

The Synthesis and Physical Properties of Water Soluble Metal Working Oil by Soybean Oil Ester

Do Sung Huh*, Su Bum Shin, Min Suk Kim, and Hye Sook Kim

Department of Chemistry, Inje University, Kyungnam 621-749, Korea

(Received February 24, 2000)

요 약. 새로운 품질의 수용성 윤활유를 얻기 위해 시중에서 쉽게 구입할 수 있는 지방산인 대두유와 고분자 알콜로부터 에스테르 화합물을 합성하고 그 물성을 실험하였다. 아울러 대두유에 의한 에스테르 화합물의 합성과 그 물성을 보다 정량적으로 분석하기 위해 대두유의 주된 구성 지방산인 올레익산에 대해 동일 실험을 수행하여 그 물성을 비교하였다. 에스테르 합성반응에 사용된 고분자 알콜은 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 공중합 화합물(PE)로서 분자량에 따라 PE-61(평균분자량: 2000), PE-62(평균분자량: 2500), 그리고 PE-64(평균분자량: 3200) 세 가지 화합물을 사용하였다. 합성된 에스테르 화합물의 물성은 물과 혼합한 이후 수용액 상태의 여러 농도에서 pH, 비중, 표면장력, 유동점도를 측정하여 비교하였다.

ABSTRACT. We have synthesized ester compounds from the soybean oil and some polymer alcohol compounds and studied the physical properties of the synthesized esters. We have performed this experiment for the purpose of testing the physical properties by soybean oil ester compounds as a water-soluble metal working lubricant. In addition, we have studied similar experiments for oleic acid which is main component of soybean oil. The polymer alcohol which is composed as a copolymer by the propylene oxide and ethylene oxide was used for the synthesis of soybean oil ester. We have studied the physical properties, pH, specific gravity, surface tension, viscosity for the synthesized ester compounds in aqueous solution state varying the mixing ratio of water.

서 론

금속 가공 윤활유는 여러 종류가 있으며, 사용되는 윤활유의 물에 대한 용해도 특성에 따라 지용성(water-insoluble) 윤활유와^{1,2} 수용성(water-soluble)윤활유로^{1,2} 나뉜다. 이전에는 광유에 의한 지용성 윤활유가 대부분 사용되어 왔으나 기름성분에 의한 작업환경의 열악화와 사용 후 폐수처리 과정에서의 환경오염 문제로 인해 환경 친화적인 물에 잘 녹을 수 있는 수용성 윤활유에 대한 관심이 증대되고 사용 비용도 증가되는 추세이다. 수용성 윤활유를 사용할 경우 불과 함께 혼

합하여 사용할 수 있으므로 경비가 절감될 뿐 아니라 사용 후 처리가 쉬워 환경문제도 감소시킬 수 있는 효과가 있다. 현재 수용성 윤활유로 사용되는 기본 물질은 주로 카르복실산의 암모늄염 또는 금속염이³ 사용되고 있다. 하지만, 수용성 윤활유는 불과 혼합되어 사용되어야 하는 특성으로 인해 몇 가지 문제점을 가진다. 수용성 윤활유가 가지는 대표적인 문제점으로는 가공되는 금속이 물에 노출됨으로써 산화되어 생기는 녹슴 현상이다. 녹이 잘 스는 금속이 철과 알루미늄이고 아울러 가공공정에 주로 사용되는 금속이 이 두 가지 금속임을 감안하면 수용성 윤활유에서 방청 효과

(corrosion-inhibition effect)는⁴ 무엇보다 우선적으로 고려되어야 할 특성이다. 따라서 수용성 윤활유에는 대부분의 경우 가공 금속의 녹음을 방지하기 위해 방청제(corrosion-inhibitor)⁴와 각종 첨가제(additives)가^{4,5} 함께 사용된다. 하지만, 방청제를 첨가하여 사용할 경우 방청제 성분에 의해 기본 윤활유가 가지는 안정성(stability)이⁶ 감소되어 또 다른 부작용이 발생한다. 윤활유에서의 불안정성이란 조성 성분이 분리되는 현상으로 윤활 효과를 잘 이루기 위한 얇은 막의 분산이 잘 이뤄지지 않음을 의미한다. 이 점은 수용성 윤활유에 혼합되는 불의 성질에 의해서 많은 영향을 받는데, 특히 물의 경도(Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 농도)가⁷ 높을수록 심각하며 경도 성분은 지방산과 결합하여 물에 녹지 않는 고체 침전물을 형성하여 공장 기계 각 부위에 부착함으로써 공장기계를 마모하고 열을 발생시켜 정교한 가공을 어렵게 한다.

그러므로 이러한 수용성 윤활유가 가지는 문제점을 보완하기 위해 여러 종류의 수용성 윤활유가 개발되고 있으며, 특히 대표적인 문제점인 방청문제를 해결하기 위해 새로운 형태의 수용성 윤활유가 합성되고 있다. 이 경우 방청제의 첨가없이 그 자체 화합물에 의해 방청효과를 높일 수 있는 기유(base oil)의 개발에 많은 연구가 이뤄지고 있다. 이에 본 연구에서는 기존의 카르복실산의 염이 아닌 지방산 에스테르 화합물에 대한 수용성 윤활유 특성을 알아보기 위해 몇 가지 에스테르 화합물을 합성하고 그 물성을 실험하였다. 에스테르 합성에 사용된 지방산은 대두유의 주된 구성 성분인 올레익산이며 비교 확인을 위해 이와 유사한 화합물인 sebacic 산에 대한 합성 실험도 수행하였다. 에스테르 합성에 사용된 알콜은 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 공중합 화합물(PE)로서 분자량에 따라 PE-61(평균 분자량: 2000), PE-62(평균 분자량: 2500), 그리고 PE-64(평균 분자량: 3200)의 세 가지 화합물을 사용하였다. 아울러 시중에서 쉽게 구입할 수 있는 지방산 대두유에 대해 같은 방법으로 에스테르 합성을 한 후 여러 가지 조절된 수용액 상태에서 비슷한 물성 실험을 하였다. 그 결과 물과의 혼합비와 pH 값에 의해 수용성 특성에 차이가 나타났으나 모든 경우 수용성 윤활유로서의 가장 중요한 물성인 표면장력은 35 dynes/cm 이하의 값을 유지하며 방청 실험에서도 비교적 좋은 결과를 확인할 수 있었다.

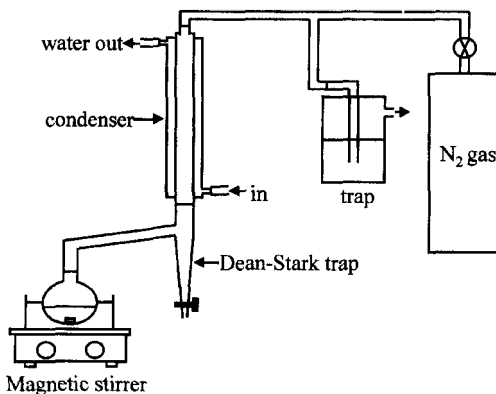


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction system for the synthesis of ester products.

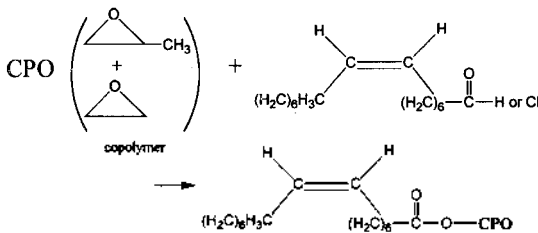
실 험

지방산과 알콜을 혼합하여 에스테르를 합성하기 위해 Fig. 1과 같이 제작한 트랩 실험 장치를 이용하였으며, 고온의 반응 온도(200 °C 이상) 유지를 위해 magnetic stirrer hot plate(Cole-Parmer, G04812-002)를 사용하였다. 표면장력 측정을 위해서는 고리 표면장력계(Cole-Parmer, E59951-001)를 사용하였으며, 점도 측정을 위해서 오스트발트 점도계를 사용하였다. 합성 실험과정은 모든 실험에서 동일하게 진행하였으며, 반응 혼합물을 200-230 °C로 조절하면서 10시간 가량 반응시킨 후 검붉은 액체 생성물이 확인되면 반응을 중지하고 생성물을 실온에서 5시간 가량 보관하였다. 5시간 보관된 생성화합물은 적당한 농도로 불과 혼합됨과 아울러 KOH에 의해 pH가 조절되어 물성 실험이 이뤄졌다. 에스테르 합성을 위해 사용한 반응물의 혼합비는 무게비로 공중합 알콜 80%, 지방산 18%, 그리고 반응촉매로 PTSA(Para Toluene Sulfonic Acid, Junsei)가 0.2%, 그리고 기타 미량의 첨가물이 혼합되었다. 반응에 사용된 시료는 올레익산(cis-9-octadecenoic acid, Aldrich), sebacic 산(1,8-octanedicarboxylic acid, Aldrich), Triethanol amine(Aldrich), KOH(Junsei), 대두유(공업용), PE-61, 62, 64(공업용)이다.

결과 및 고찰

프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드에 의한 공중합체가 유기산 또는 유기산 클로라이드와 반응하여 만

들어지는 에스테르는 수용성 질착유제로의 특성이 있으며, 특히 방청성이 있는 것으로 보고되어 있다.^{5,6} 이에 본 연구에서는 콩에 의해 얻어지는 자연적인 지방 유로서 주된 구성물질이 올레익산인 대두유와 공중합 알콜의 반응에 의해 만들어지는 에스테르에 대한 수용액 상태의 물성을 연구하기 위해 대두유 에스테르화 반응과 그 물성을 실험하였으며, 아울러 주된 구성 성분인 올레익산 에스테르에 대한 합성과 물성 실험을 중점적으로 수행하였다. 대두유는 주된 구성 성분인 올레익산의외에 리놀산(CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH)과 팔미드산(CH₃(CH₂)₁₄COOH)이 미량 함유되어 있으며,⁸ 본 실험에서 수행한 올레익산과 공중합 알콜간의 에스테르화 반응은 다음과 같다.



반응물과 생성물의 적외선 분광 스펙트럼 및 생성물의 수율. 각각의 반응물, 즉 공중합 알콜과 올레익산 및 sebacic 산을 확인하고 그 생성물 및 반응정도를 확인하기 위해 각 반응물과 생성물에 대해 적외선 분광스펙트럼을 얻었다. Fig. 2에 반응물인 세 가지 공중합 알콜과 두 가지 유기산에 대한 분광스펙트럼이 나타나 있으며, Fig. 3에 올레익산 및 sebacic 산에 의해 생성된 반응생성물에 대한 분광스펙트럼이 나타나 있다. sebacic 산에 대해 에스테르화 반응을 실험하고 sebacic 산 및 sebacic 산의 에스테르에 대해 분광스펙트럼을 확인한 것은 본 연구에서의 에스테르 합성 실험에 대한 뒷받침 자료를 얻기 위함이었으며, 얻어지는 sebacic 산의 에스테르에 대한 물성 실험은 본 연구에서는 배제하기로 하였다. 그러므로 올레익산 에스테르 화합물에 대한 생성 수율을 정량적으로 분석하기 위해 올레익산과 세 가지 공중합 알콜에 의한 생성물에 대해 산가, 비누화가, 에스테르가, 생성수율을 화학적으로⁸ 분석하였으며 그 결과는 Table 1과 같다. 적외선 분광 스펙트럼 및 화학적 분석 결과, 반응정도에 있어 세 가지 공중합 알콜에 대해 비슷한 결과가 얻어졌으나 Fig. 3과 Table 1에 나타난 바와 같이 평균 분자량이 가장 큰 PE-64에 대한 에스테르화 정도

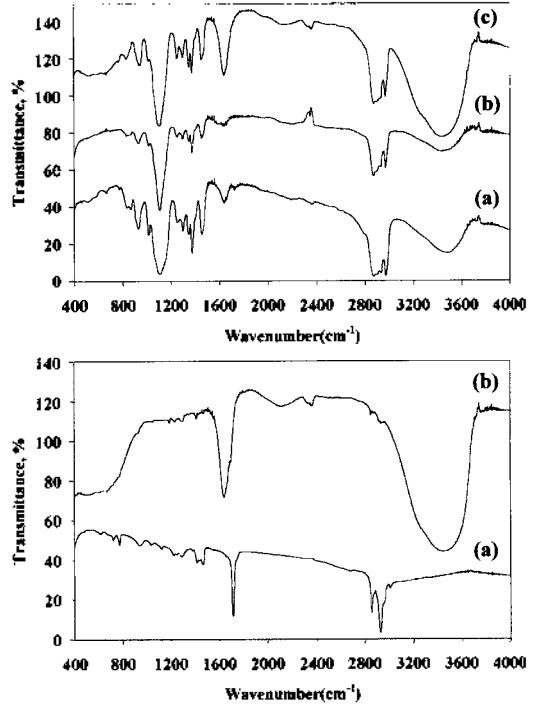


Fig. 2. The IR spectrum data for the reactants of the copolymer alcohol (a) PE-61, (b) PE-62, (c) PE-64(the top), and of the acid reactants (a) oleic acid, (b) sebacic acid (the bottom).

가 가장 낮은 결과치로 얻어졌다.

생성 올레익산 에스테르의 수용성 물성

대두유와 공중합 알콜의 반응에 의해 얻어지는 생성 에스테르의 수용성 물성을 실험하기에 앞서 대두유의 주된 구성 성분인 올레익산 에스테르에 대한 수용성 물성을 우선적으로 실험하였다. 생성 에스테르와 물과의 혼합비를 달리하면서 각 혼합 수용액에 대한 pH와 비중 그리고 표면장력과 점도를 측정하였으며, 물에 대한 생성물의 혼합비를 점차적으로 증가시키면서 측정 한 물성 결과가 Table 2에 나타나 있다. PE-61+올레익산, PE-62+올레익산, 그리고 PE-64+올레익산에 의한 세 가지 에스테르 생성물의 수용액 상태가 큰 차이 없이 비슷한 경향을 나타내고 있다. 특기할 사항은 수용성 윤활유에 있어 가장 중요한 물성인 표면장력 값은 세 가지 에스테르 모두에 대해 물과의 혼합 정도와 상관없이 35 dynes/cm이하의 양호한 결과가 얻어졌다. 이는 25°C 물의 정상적인 표면장력 값인 72 dynes/cm보다 매우 작은 값으로 계면활성제와 같은 적당한 첨가제를 미량 첨가할 경우 질착유로의 가능성

Table 3. The physical properties for the aqueous mixtures of synthesized ester product after triethanol amine addition

	H ₂ O : Product : TEA	pH	Surface Tension	Specific Gravity	Viscosity
PE-62 + Oleic acid	90 : 1 : 9	9.09	35.0	1.050	1.411
	90 : 2 : 8	9.18	35.0	1.022	1.319
	80 : 2 : 18	8.81	35.0	1.004	4.138

대두유 에스테르의 수용액 상태에 대한 물성

대두유의 주성분인 올레익산으로부터 에스테르 화합물을 합성하고 그 생성물의 수용액 상태 물성에 대한 지금까지의 실험을 토대로 시중에서 판매하는 대두유 자체에 대해 지방산 에스테르를 합성하고 그 생성 에스테르의 수용액 상태에 대해 똑 같은 물성 실험을 하기로 하였다. 대두유 에스테르 합성은 올레익산의 경우와 같은 방법으로 수행하였으며, 반응에 사용된 공중합 알콜은 올레익산 실험의 세 가지 공중합체 중 비교적 좋은 수율이 얻어진 PE-62 화합물을 사용하였다. 대두유와 PE-62로부터 얻어진 생성물 자체의 물성과 물을 첨가한 후 수용액 상태에서의 물성이 Table 4에 나타나 있다. 대두유 생성물 또한 약 산성을 가지며 표면장력 값 역시 올레익산 에스테르와 비슷한 값을 나타내고 있으나 점도는 올레익산 에스테르에 비해 현저하게 낮은 값을 보여주고 있다. 이 점은 시중에서

판매하는 대두유에는 시약용인 올레익산과 달리 여러 첨가제가 혼합되어 있기 때문에 나타나는 결과로 여겨진다. 생성된 대두유 에스테르에 대한 수용액 상태에서 의 물성 역시 올레익산 에스테르의 수용액 상태와 비슷한 결과를 보여주고 있으나, pH는 보다 중성에 가까운 값을 보여주고 있다. 하지만, 여전히 올레익산 에스테르의 수용액 상태와 마찬가지로 수용액 상태에서 물과 잘 혼합되지 않는 층 분리 현상이 관찰되었다. 이 점을 해결하기 위해 pH를 조정해보기로 하였다. 이는 앞에서의 올레익산 에스테르 수용액 상태 실험에서 TEA를 첨가하여 pH를 증가시킬 경우 수용액의 에멀전이 잘 생성되는 결과를 근거로 하였다. 대두유 에스테르 생성물에 대해서는 TEA와 같은 부가적인 첨가물의 첨가없이 그 자체 수용액 상태의 물성을 실험하기 위해 KOH의 첨가에 의해서만 pH를 중성 이상으로 조정하였다. 그 결과 Table 5와 같이 물에 대한

Table 4. The physical properties for the synthesized soybean oil ester products and for the aqueous states

	H ₂ O: Product	Color	pH	Surface tension	Specific gravity	Viscosity
(Product) 대두유 + PE-62	90 : 10	yellow/white ^{a)}	5.22	30.0	0.997	0.924
	85 : 15	yellow/white	5.61	31.0	0.976	1.199
	80 : 20	yellow/white	4.92	31.5	0.981	1.561
	75 : 25	yellow/white	5.45	30.0	0.976	1.742
	70 : 30	yellow/white	4.92	31.0	0.957	2.225
	65 : 35	yellow/white	4.70	31.5	0.955	6.016
	60 : 40	yellow/white	4.67	30.5	0.948	6.662
	0 : 100	red-brown	4.59	31.5	0.840	61.550

^{a)}: The color of 'yellow/white' means separation of layer.

Table 5. The physical properties of the aqueous soybean oil ester products after pH adjusting.

	H ₂ O : Product	Color	pH	Surface Tension	Specific Gravity	Viscosity
대두유 에스테르 + H ₂ O+ KOH (pH 조정)	90 : 10	yellow/white	9.01	31.0	0.994	1.134
	80 : 15	yellow/white	9.00	31.0	0.997	1.731
	80 : 20	thin-yellow (mixing)	9.03	32.0	0.998	2.398
	75 : 25	thin-yellow (mixing)	9.10	31.0	0.987	3.669
	70 : 30	thin-yellow (mixing)	8.80	30.0	0.985	8.990
	65 : 35	thin-yellow (mixing)	8.75	29.0	0.982	13.618
60 : 40	thin-yellow (mixing)	8.70	30.0	0.980	22.673	

생성물의 혼합비가 20% 이하인 경우에는 여전히 층 분리가 일어나지만 생성물의 혼합비가 이보다 클 경우 잘 섞임은 물론이고 표면장력 및 점도 역시 적절한 수준을 유지하는 좋은 결과가 얻어졌다.

대두유 에스테르 수용액의 방청 효과에 대해 아울러 실험하였다. 실험방법은 질소 기체를 계속적으로 흘릴 수 있도록 입구와 출구가 있는 직경 12 cm의 마개 있는 petri dish를 주문 제작하여 Table 5의 수용액종 물과 잘 혼합되는 20%수용액을 2/3정도 채우고 2 cm × 3 cm × 0.2 mm 크기의 표면이 잘 가공된 알루미늄 판과 같은 크기의 철 판을 담근 후 질소 기체를 흘리면서 육안으로 금속 판의 표면상태를 관찰하였다. 그 결과 철 판의 경우 5.6일 정도 별 다른 변화없이 유지되었으며 7일 정도 경과한 후 표면이 산화에 의해 조금씩 부식되는 현상을 관찰할 수 있었다. 알루미늄 판에 있어서는 같은 조건에서 10일 정도 경과한 후 유사한 현상을 관찰할 수 있었다. 일반적인 수용성 윤활유의 부식방지 기간이 수일에서 일주일 정도이므로 대두유 에스테르의 수용액에 대한 방청 효과는 좋은 것으로 판단할 수 있지만, 이는 육안 관찰에 의한 결과일 뿐 아니라 사용 현장에서와 달리 질소 기체에 의해 산소의 접촉을 막은 실험 방법에 많은 영향을 받은 것으로 여겨진다. 그렇더라도 시중에서 판매되고 있는 각종 방청 첨가제를 미량 첨가하여 사용할 경우 방청성에 대한 좋은 효과가 얻어질 것으로 고려된다.

결 론

시중에서 쉽게 구입할 수 있는 대두유의 수용성 금속 가공 윤활유에로의 활용 가능성에 대해 실험하였다. 이를 위해 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 공중합 알콜과 대두유를 반응시켜 에스테르를 생성하고 그 생성물의 물성을 확인한 후 물과 혼합한 수용액

상태에 대해서 몇 가지 중요한 물성을 실험하였다. 시중에서 판매하는 대두유가 순수 시약이 아닌 혼합물이므로 에스테르 반응과 그 생성물의 물성을 뒷받침하기 위해 대두유의 주된 구성 성분인 올레익산에 대해 동일한 실험을 대두유 실험에 앞서 수행하여 참고 자료로 하였다. 대두유로부터 얻어지는 에스테르 화합물은 산성을 띄고 있어 물과 혼합한 수용액 상태에서도 pH가 4-6의 값을 유지하였다. 이러한 산성의 수용액 상태에서는 시간이 경과함에 따라 층이 분리되는 현상이 나타나므로 KOH에 의해 pH를 중성 이상으로 조정할 경우 적정 혼합비 이상에서는 층 분리 없이 잘 혼합되는 결과가 얻어졌다. 수용성 윤활유에 있어 중요한 물성인 표면장력 값은 모든 경우 35dynes/cm 이하의 값으로 적정수준을 유지하였으며, 수용성 윤활유가 안고 있는 문제점 중의 하나인 방청성문제에 있어서는 육안 실험을 통하여 확인한 결과 비교적 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

교육부의 BK21 지원사업에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Lee, G. *Chemworld* **1995**, 33, 33.
2. 한국하우톤기술부 절삭 연삭유제 선택과 적용; 서울, 1994; p 50.
3. Kirk-O, *Encyclopedia of Chemical Technology*; Interscience Publishers: 1967.
4. Ranney, M. W. *Lubricant Additives*; Park Ridge: 1973.
5. Nakagawa, H.; Watanabe, S.; Fujita, T. *日油本化學會誌* **1997**, 45, 925.
6. Richard, J. W.; Adams, P. E. *European Patent Application* 1991, application number 90308593.4.
7. Colin, B. *Environmental Chemistry*; Freeman: 1995.
8. Kim, B. H. *理化學辭典*; 교육서관: 1993.
9. Huh, D. S.; Shin, S. B. *Inje Journal*, **1999**, 14, 183.