

폴리올 에스테르의 합성 및 열 안정성

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 and Jeong-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, hot-tube test, TGA.

1. 서 론

폴리올 에스테르 오일은 열 안정성, 산화안정성이 우수하고 윤활특성이 좋으며 낮은 온도에서도 매우 우수한 점도특성을 갖기 때문에 항공용, 선박용, 냉동기용 등으로 사용된다[1-4]. 특히 고온에서의 윤활이 필요한 경우에 사용되며 오일 교환을 필요로 하지 않는 부품에 사용되기 때문에 열안정성 등의 물성은 아주 중요하다. 왜냐하면 maintenance-free의 상태로 사용되기 때문에 열안정성이 우수하지 않은 오일을 사용하여 부품이 손상되면 큰 문제를 야기할 수 있다. 이와 같이 열안정성이 우수한 폴리올 에스테르를 합성하기 위하여 최근에도 많은 연구들이 진행되고 있으며 이들을 평가할 수 있는 분석방법들도 병행하여 개발되고 있다. 지금까지 연구되어 온 폴리올 에스테르의 열안정성을 평가하는 방법은 DSC[5], PDSC[6], 산화안정성(FED-STD-791)[7], TGA[8,9]등의 방법이 대표적이다. PDSC를 사용하여 열안정성을 평가하는 방법은 일정한 온도와 압력 하에서 화합물이 분해되는 시간을 측정하는 방법으로 열안정성을 정확하게 평가할 수 있다는 장점이 있지만 고가의 분석장비이고 정교한 실험 technique이

요구되는 문제점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 여러 종류의 폴리올 에스테르 윤활제를 합성하고 이들의 열안정성을 비교하기 위해 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)은 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 capillary 30 m, 80~300°C, 8°C/min)를 사용하여 분석하였다.

2-2. PE ester 합성

환류 냉각기, Dean-Stark trap을 장치한 250 mL 1구

[†]주저자 · 책임저자 : kwchung@pado.kRICT.re.kr

등근바닥 플라스크에 PE(0.15 mole)와 카르복실산(0.6 mole)을 가한 후 승온하여 220~230°C에서 약 12시간 교반하였다. Dean-Stark trap에 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 얻었다.

2-3. 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 PE ester의 합성 과정과 동일하다.

2-4. Hot tube 시험

고온 열 안정성을 평가하기 위하여 Hot tube 시험기를 사용하여 평가하였다. 시험방법은 구멍이 뚫린 알루미늄 블록히터에 유리튜브(ID : 2 mm, OD : 7.5~8 mm, Length : 37.8 cm)를 수직으로 끼운 후, 유리튜브의 아래쪽에 한쪽에는 공기를 10 mL/min의 유속으로 흐르게 하고, 다른 한쪽에는 syringe pump로 시료 오일을 0.35 cc/hr의 속도로 주입하여 유리튜브로 통과시키면서 일정온도에서 24시간 동안 시험을 하였다. 시험 후, 유리튜브의 내부를 유기 용제로 세척하고 유리튜브의 내부 표면에 눌러붙은 바니쉬의 부착상태를 정수 1에서 10까지로 분류하여 등급을 정하였다. 여기서, 수치가 낮을수록 유리튜브 표면에 눌러붙은 바니쉬가 거의 없음을 의미하고 클수록 눌러붙은 정도가 심함을 의미한다. 또한, 시험 후 오일의 40°C 동점도, 전산가를 측정하여 비교함으로써 오일의 고온에서의 열 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 생성물의 확인

반응 종결 후 생성물의 확인은 GC chromatogram과 분자량을 측정하여 확인하였다. PE와 valeric acid의 반응으로 생성된 에스테르(PE-C₅ ester)의 경우 GC에서 두 개의 피크가 나타난다(Fig. 1). 15분대 부근에서 나타나는 피크는 완전히 에스테르 화합물로 치환되지 않은 중간체 화합물로 생각된다. PE의 경우 화학

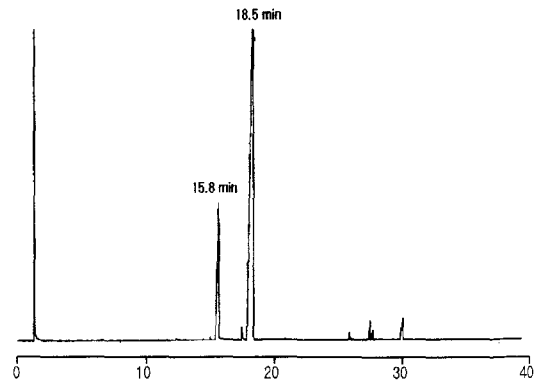


Fig. 1. GC chromatogram of PE-C₅ ester.

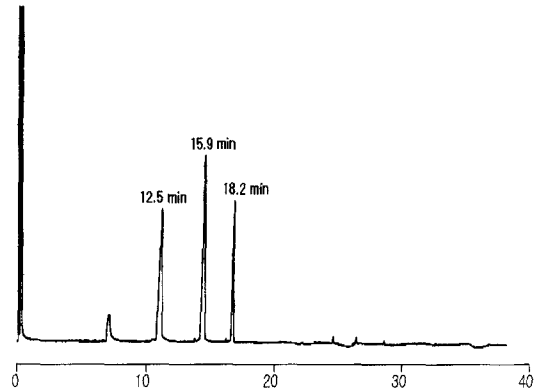


Fig. 2. GC chromatogram of PE-C₅ ester after 30 min reaction.

구조상 탄소를 중심으로 4개의 -OH기를 포함하는 4가 알코올이다. 따라서 acid와의 반응 시 2가, 3가의 알코올을 보다 더 많은 입체적 장애의 영향을 받을 것이다. Fig. 2는 반응 시작 후 30분 경과 후의 GC 크로마토그램으로 4개의 피크가 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 Fig. 1에서 알 수 있었으며 충분히 반응하여도 15분대의 피크가 완전히 없어지지 않았다.

3-2. 에스테르 화합물의 열분석 결과

합성 결과 얻어진 에스테르 화합물들의 기본적인 물성 평가를 위해 동점도(kV)와 전산가(TAN)를 측정하

Table 1. Basic physical properties of several polyol esters

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

Table 2. Initial decomposition temperature of polyol esters by TGA thermograms

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

였다(Table 1). 동점도는 PE esters가 DiPE esters 보다 더 높은 경향을 나타내었으며, PE esters의 경우 분자량이 증가할 수록 동점도가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 DiPE esters의 경우는 일정한 경향을 나타내지 않았다. 합성한 폴리올 에스테르 화합물들의 열 안정성을 알아보기 위해 TGA(질소분위기, 승온속도 10°C/min)와 Hot tube 실험을 하였다. TGA 실험결과 PE esters의 경우 250°C 부근에서 분해가 시작되어 350°C 부근에서 화합물이 대부분 분해되었다. Table 2에 나타낸 초기 분해온도는 탄소수가 큰 카르복실산을 사용하여 합성한 에스테르일수록(분자량이 커질수록) 높게 나타났다. 즉, 사용한 카르복실산의 알킬기가 길수록 열에 대한 안정성이 우수한 화합물임을 알 수 있다. DiPE esters의 경우는 340~400°C 사이에서 분해가 일어났다. DiPE esters 화합물도 알킬기가 길수록 초기 분해온도가 높게 나타났으며 PE esters 보다 열 안정성이 더 우수하였다.

최근 Schiloberg, R. H.등이 연구한 TMP esters

화합물의 고압시차주사열량계에 의한 열/산화 안정성을 평가한 결과에 의하면 acid의 알킬기가 짧을수록, linear acid 보다는 branched acid의 경우에 열/산화 안정성이 더 우수하였다[4]. 본 연구에서는 Hot-tube 시험법(락카등급 1(아주 우수)~9(아주 나쁨))을 사용하여 에스테르의 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 나타내어 열안정성이 아주 우수하였으나 시험온도 290°C에서는 알킬기의 구조가 C₈인 ester(Sample No 4)의 락카등급이 8을 나타내어 열 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다.

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 열 안정성에 비해 우수하지 않음을 알 수 있었다.

Table 3. Hot-tube results of several polyol esters

Sample number	Esters	Hot tube (at 275°C)			Hot tube (at 290°C)			Hot tube (at 300°C)		
		kV	TAN	Rating	kV	TAN	Rating	kV	TAN	Rating
1	PE-C ₅	30.83	82.86	1	24.06	95.27	1	35.81	68.93	1
2	PE-C ₆	36.59	66.33	1	32.13	100.8	1	40.51	83.95	1
3	PE-C ₇	50.78	60.78	1	47.16	85.00	1	55.03	70.37	1
4	PE-C ₈	66.47	95.65	1	55.33	95.47	8	79.85	67.19	8
5	DiPE-C ₅	33.91	122.4	1						
6	DiPE-C ₆	53.59	111.8	1						
7	DiPE-C ₇	81.45	79.69	5						
8	DiPE-C ₈	94.26	87.70	8						

Table 4. Kinematic viscosity, TAN, Hot-tube lacquer rating of mixed polyol esters

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

*lacquer rating of top part of hot tube.

이상의 Hot-tube 시험결과로부터 알킬기의 탄소수가 길어질 수록 열 안정성은 떨어졌으며 이와 같은 결과는 앞에서 인용한 문헌의 내용과도 일치하였다. 일반적으로 제트 항공기용의 에스테르 화합물은 여러 종류의 혼합 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 esters의 경우(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 No. 14 ester의 락카등급이 약간 변화하였으나 알킬기를 단독으로 사용하여 합성한 esters의 Hot-tube 시험 결과(Table 3의 Sample No 4)에 비해 열 안정성이 우수하였다. DiPE esters의 경우(Sample No 15~20), 동일한 알킬기를 가진 PE esters 화합물 보다 락카등급이 크게 나타났다. 즉, 시험온도 300°C에서 Sample No 10, 11, 12, 13 화합물들은 락카등급이 1로 나타났지만, DiPE ester 화합물인 Sample No 16, 17, 18, 19 화합물들에서는 락카등급이 5, 6, 8, 4로 높게 나타났다. 이것은 같은 알킬기를 가진 에스테르화합물에서 PE가 DiPE 보다 열 안정성이 더 우수한 것으로 나타났다. 이와 같이 DiPE esters의 열안정성이 PE esters에 비해 떨어지는 원인으로서는 폴리올 에스테르의 동점도에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 동일한 알킬기를 사용하는 경우에 DiPE esters의 동점도가 PE esters에 비해 높으며

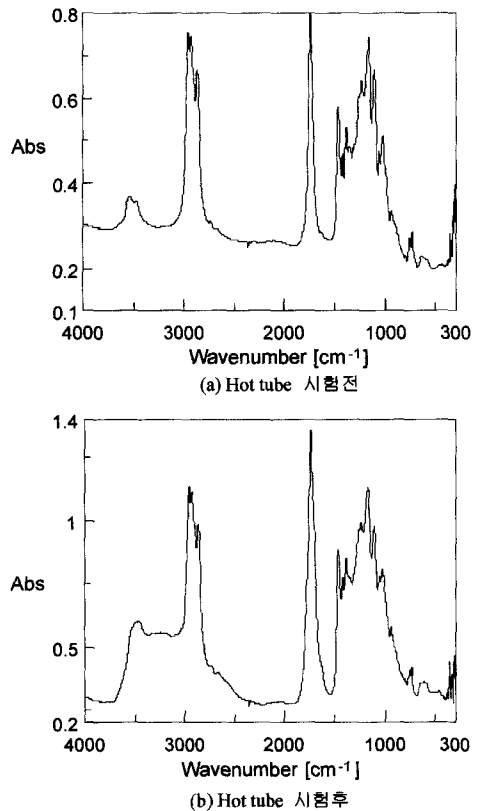


Fig. 3. FT-IR spectra of DiPE-C₅/C₇ ester.

Hot-tube 내에서 공기에 의한 유동속도가 느려 상대적으로 열부하를 많이 받았기 때문으로 해석된다.

Table 5. Carbonyl peak analysis by FT-IR spectra

Polyol ester		P_{CO}/P_{CH}^*	TAN
PE-C ₅	시험전	0.73	0.2
	시험후(275°C)	1.12	82.86
	시험후(290°C)	1.17	95.27
PE-C ₅ /C ₇	시험전	0.54	0.55
	시험후(290°C)	0.92	63.44
	시험후(300°C)	0.93	82.19
DiPE-C ₅ /C ₇	시험전	0.54	0.95
	시험후(290°C)	1.12	88.27
	시험후(300°C)	1.03	92.95

P_{CO}/P_{CH} is integration ratio by FT-IR.

3-3. FT-IR 분석

Hot tube 시험 전과 후 오일의 FT-IR 분석을 통해 화학적 구조 변화를 관찰하고자 하였다. Hot tube 시험 후 오일은 고온에서 산화물로 인해 TAN 값이 크게 상승하는데 이런 산화물들은 FT-IR에서 1600~1800 cm^{-1} 부근에서 카르보닐 그룹의 특징적인 피크를 나타낸다.

Fig. 3은 DiPE-C₅/C₇ ester(Sample No 16)의 Hot tube 시험전·후의 FT-IR 스펙트럼이다. 시험 전 오일의 카르보닐 피크는 강하고 날카로운 모양을 나타내지만 시험 후 산화물의 생성으로 이 부근에서 카르보닐 피크들이 겹쳐짐으로써 부드러운 형상을 나타낸다. 따라서 TAN 값의 증가에 따른 카르보닐 피크 면적의 증가 정도를 알아보기 위해 FT-IR 스펙트럼에서 탄화수소와 카르보닐 피크의 상대적 면적비를 구하였다(Table 5).

Table 5에서 Hot tube 시험전의 오일들은 TAN 값이 0.2~0.9 mgKOH/g이고, P_{CO}/P_{CH} 값이 0.5~0.7로 나타나지만 고온에서의 Hot tube 시험 후 TAN 값이 약 60~100 mgKOH/g으로 크게 증가함에 따라 P_{CO}/P_{CH} 값이 0.9~1.1로 증가하였다. P_{CO}/P_{CH} 값의 증가는 산화물의 생성으로 인한 카르보닐 피크의 면적이 증가된 결과임을 알 수 있다.

4. 결 론

여러 종류의 카르복실산과 polyol(PE, DiPE)을 사용하여 폴리올 에스테르를 합성 한 후 카르복실산의 알킬기 길이에 의한 화합물들의 열 안정성을 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 화합물들의 동점도와 TAN 값이 증가하였고 산화물의 생성으로 카르보닐 피크의 면적이 증가함을 알 수 있었으나 ester 화합물의 화학구조 변화는 일어나지 않았다.

3. Hot-tube 시험법으로 평가하는 경우 화합물의 lacquer 등급은 acid의 알킬기가 길수록 좋지 않게 나타났으며 PE esters보다 DiPE esters에서 유리튜브 표면에 눌러붙은 바니쉬가 많이 나타났다. 또한 같은 종류의 알킬기를 가진 esters의 경우 PE esters 화합물이 DiPE ester 보다 열 안정성이 우수한 것으로 나타났으며 linear acid를 지닌 에스테르 화합물들은 acid의 알킬기가 짧을 수록 열 안정성이 우수하였다.

참고문헌

1. Bakunin V. N. and Parenago O. P., "A Mechanism of Thermo-Oxidative Degradation of Polyol Ester Lubricants," J. Syn. Lub., Vol. 9 (2), pp. 127, 1992.
2. Maier K. J., "Aircraft Engine Oils and Thermal Behaviour at High temperature," Synth. Lub., vol. 3 (3), pp. 163, 1986.
3. Hiroyuki F., Ken-ichi S. and Masanori I., "Novel Refrigeration Lubricants for Use with HFC Refrigerants," Tribology International, vol. 33, pp. 707, 2000.
4. Krevolis Jr MA, Schlosberg R. H. and Duncan C. B., "Refrigeration Working Fluid Composition Containing Difluoroethane or Pentafluoroethane and A Polyolester Lubricant," US Patent No. 5494597, 1996.
5. Bowman W. F. and Stachowiak G. W., "New Criteria to Access the Remaining Useful Life of Industrial Turbine Oils," Lubr. Eng., vol. 52 (10), pp. 745, 1998.
6. Zhang Y., Pei P., Perez J. M. and Hsu S. M., "A New Method to Evaluate Deposit Forming Tendency of Liquid Lubricants by Differential Scanning Calorimetry," Lubr. Eng., vol. 48 (3), pp. 189, 1992.
7. Bartl P. and Volkl Chr., "Thermo-Oxidative Stability of High Temperature Stability Polyol Ester Jet Engine Oils-A Comparison of Test Methods," Syn. Lub., vol. 3 (3), pp. 163, 1999.
8. Li H. and Hsu S. M., "Thermal-Oxidative Characteristics of Some High Temperature Diesel Lubricants," Synth. Lubr., vol. 13, pp. 129, 1996.
9. Perez. J. M., "Oxidative Properties of Lubricants using Thermal Analysis," Thermochim. Acta, vol. 357, pp. 47, 2000.