

## 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 합성 및 윤활특성

백승엽 · 김영운<sup>†</sup> · 정근우 · 유승현 · 박수진\*

한국화학연구원 그린화학연구단 산업바이오화학연구센터, \*인하대학교 화학과  
(2011년 1월 4일 접수, 2011년 2월 7일 채택)

## Synthesis and Lubricating Properties of Succinic Acid Alkyl Ester Derivatives

Seung-Yeob Baek, Young-Wun Kim<sup>†</sup>, Keun-Wo Chung, Seung-Hyun Yoo, and Su-Jin Park\*

Green Chemistry Research Division, Surfactant & Lubricant Research Team, KRICT, Daejeon 305-600, Korea

\*Department of chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received January 4, 2011; Accepted February 7, 2011)

폴리올 에스테르 등의 에스테르 윤활제는 생분해성 및 윤활성능이 우수하여 금속가공유 및 유압작동유등의 윤활기유로 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 윤활성 향상제로 사용하기 위하여 알킬 무수 숙신산과 여러 가지 지방 알콜과의 축합반응을 행하여 알킬 숙시네이트 유도체를 합성하였다. 합성된 알킬 숙시네이트 유도체의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼으로 분석하였으며 GC 크로마토그램을 통하여 화합물의 순도를 확인하였다. 또한, 합성 유도체의 기본물성으로 점도특성, 굴절률, 전산가, 유동점 등을 측정하였으며 응용물성으로 윤활특성을 SRV 시험기와 4-ball 마모 시험기로 마찰계수(COF) 및 마모흔 직경(SRV WSD 및 4-ball WSD)을 측정하여 평가하였다. 기본물성 평가결과, 점도 특성, 굴절률 및 유동점은 알킬 숙시네이트 유도체에 함유된 알킬기의 탄소수가 증가할수록 높아졌으며 전산가는 0.2~4 mgKOH/g를 나타내어 금속가공유 및 유압작동유의 윤활제로 사용가능함을 알 수 있었다. 윤활성능 평가 결과, SRV WSD 0.391~0.689 mm, SRV COF 값은 0.110~0.138, 4-ball WSD 값은 0.49~0.55 mm를 나타내어 에스테르의 구조에 따라 차이를 나타내었다. 특히, SRV 시험에서 비교물질로 사용된 폴리올 에스테르인 TMPTO와 윤활성능을 비교하였을 때 SRV WSD 결과, 알킬기에 따라 다른 차이를 나타냈지만 비교물질에 비해 비교적 우수한 값으로, SRV COF 결과, 알킬기에 대한 영향을 받지 않고 비교물질에 비해 약간 떨어지는 값을 나타내었다.

In this paper, a series of alkyl succinic acid esters for base oil were synthesized by condensation reaction of succinic anhydride and fatty alcohol. The structures of the synthesized esters were confirmed by <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR spectrum and GC analysis. Basic properties of esters such as kinematic viscosity (KV), refractive index (RI), total acid number (TAN) and pour points were measured and lubricating properties such as SRV wear scar diameter (SRV WSD), fraction coefficient (COF) and 4-ball wear (4-ball WSD) were also evaluated. As the results of basic properties, KV, RI and pour point of synthetic esters increased as the carbon chain of the esters increased. Measurement value of total acid number (TAN) was indicated between 0.2~4 mgKOH/g, and that metal working fluids and pressure working oils are acceptable to use as base oil. Also, lubricating properties of the esters showed as follows: 0.391~0.689 mm of SRV WSD, 0.110~0.138 of SRV COF and 0.49~0.55 mm of 4-ball WSD depended on the structure of the esters. In a comparison on the lubrication capacity of the SRV test based on polyester TMPTO, SRV WSD result showed that a better performance caused by the alkyl group. On the other hand, SRV COF test was not influenced of the alkyl group which the capacity of the lubricant was slightly diminished than the comparison material, regardless of the alkyl group.

**Keywords:** lubricating properties, succinic acid ester, SRV WSD, SRV COF, 4-ball WSD

### 1. 서 론

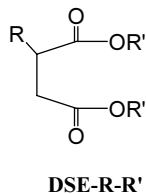
석유자원의 고갈과 환경적인 측면에서 바이오 공정 부산물을 원료로 하는 정밀화학 제품의 개발 필요성이 점점 증가하고 있다. 최근에는 기존 석유화학 산업으로부터 지속적 녹색성장이 가능한 신 재생에너지로의 전환이 이루어지고 있고, 그린에너지 및 바이오산업의 비중이

확대될 것으로 예상되며 온실가스 저감 및 석유자원 고갈에 따른 석유산업 대체 바이오 산업공정의 개발은 전 세계가 앞 다투어 개발하고 있다. 이 중 바이오 기반 숙신산을 활용한 알킬 숙시네이트는 석유 기반 공정에 비해 가격 경쟁력이 있어 석유화학제품에서 유래된 물질을 대체할 수 있는 고부가 범용 화학물질이 될 잠재력을 가지고 있다. 2009년 세계시장에 따르면 숙신산 유도체는 정밀화학용 31%, 플랜트 산업용 14%, 의약품 12%, 식료품용 9%, 고분자 7%, 사진산업 6%, 농업용 1%, 기타 20%로 소비되고 있으며 그 양은 약 30~50 Kt에 육박

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: ywkim@pado.kRICT.re.kr)

하고 있다[1]. 이와 같이 숙신산 유도체는 식품, 의약품 및 화장품 산업 등 범용 기초 원료원으로 사용되고 있는 매우 중요한 화합물로서 최근 생분해성 플라스틱으로 높은 관심을 끌고 있는 지방족 폴리에스터인 폴리부틸렌 숙시네이트의 제조 원료로도 사용되는 등 향후 정밀 화학 산업에서 차지하는 비중이 점차 증가하는 물질이다. 정밀화학 분야 중에서는 빙결방지제, 엔진 냉각용, 용제, 경유 연소향상제, 계면활성제, 윤활제 및 방청제 등으로 활용되고 있다[2-8]. 또한 온실 가스인 CO<sub>2</sub>가 저감되는 양은 4.5 t으로 에틸 락테이트 1.3 t, 에틸렌 1.9 t, 에탄올 2.7 t에 비해 CO<sub>2</sub> 저감에 크게 기여하고 있다[9]. 윤활제 및 방청제 등으로 사용가능한 알킬 숙시네이트 유도체는 기존 광유계 윤활기유보다 윤활성능 및 생분해성능이 우수하여 광유계 윤활기유를 대체할 수 있을 것으로 판단된다. 일반적으로 윤활성능은 윤활기유에 내마모제를 첨가하면 피삭재 표면의 윤활피막으로 인하여 피삭재 사이에서 발생하는 마찰과 마모를 감소시킴으로써 향상시킬 수 있다. 이러한 마찰과 마모의 감소로 생기는 기계의 효율은 연료소비를 줄여 주게 되어 에너지 절감효과를 얻을 수 있는 장점이 있다. 경계윤활지역에서 마찰과 마모를 감소시키는 중요한 원인은 내마모제와 피삭재 표면과의 화학적 결합에 의한 윤활피막을 얼마나 효과적으로 형성하느냐에 의존한다. 즉, 윤활피막은 내마모제의 화학적 구조에 의하여 좌우되며 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 내마모제는 Mo-DTC (Mo-dithiocarbamate), Zn-DTP (Zn-dialkylthiophosphate)와 같이 분자 내에 Mo, Zn 등의 중금속을 함유하고 있거나 염소화 화합물, 붕소 화합물 등이 내마모제(Antiwear Additive) 및 극압제(Extreme Pressure Additive)로 가장 많이 사용되고 있는 첨가제이다[10,11]. 하지만, 이러한 첨가제는 Mo와 Zn와 같은 중금속과 내연기관의 배기가스 촉매의 피독현상이 있는 P를 함유하고 있어서 환경오염을 유발할 가능성이 있다[12]. 따라서 내마모첨가제의 사용량을 최소화하기 위해서는 윤활기유 자체의 윤활성능이 우수하여야 한다. 분자의 구조적 방법으로 윤활성능을 향상 시키는 방법으로는 에스테르를 가지고 있는 구조 이미 가지고 있어도 더 많은 에스테르를 가지고 있는 구조가 윤활성능을 향상시키는 것으로 알려져 있다[13-16].

본 논문에서는 금속가공용 및 유압작동유에 사용되는 광유계 윤활기유를 대체하고 내마모 첨가제의 사용량을 최소화하기 위하여 다음 구조와 같은 여러 종류의 알킬 숙신산 에스테르 유도체를 합성하고 이들의 윤활성능을 평가하였다.



## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 분석

알킬 숙신산 에스테르 유도체 합성에 사용한 시약들은 알킬 무수 숙신산류 시약으로는 n-octylsuccinic anhydride (TCI, 95%), n-dodecylsuccinic anhydride (TCI, 95%), n-hexadecyl succinic anhydride (TCI, 95%), 2-dodecen-1-yl succinic anhydride (TCI, 95%), n-hexadecenyl succinic anhydride (TCI, 94%)를 사용하였고, 지방 알콜류 시약으로는 1-hexanol (aldrich, 98%), 1-octanol (aldrich, 99%), 2-ethylhexanol (al-

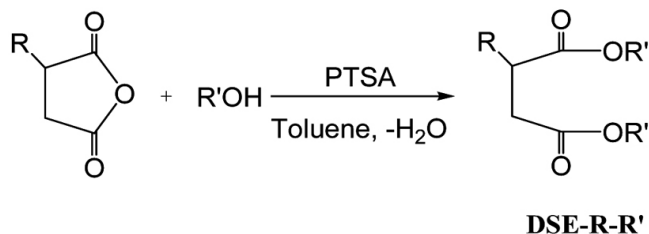


Figure 1. Synthesis of alkyl succinic acid ester derivatives.

drich, 99.6%), 1-decanol (aldrich, 98%), 1-dodecanol (aldrich, 98%), 1-tetradecanol (aldrich, 97%), oleyl alcohol (aldrich, 85%)을 사용하였다. 촉합 촉매로는 산촉매인 p-Toluenesulfonic acid monohydrate (p-TSA) (Junsei, 99%)를 사용하였으며, 반응 용매로는 Toluene (SK chemical, LP grade)을 사용하였다. 반응 후 정제할 때 사용한 용매와 시약으로는 Ethyl acetate (EA) (SK chemical, LP grade) 및 magnesium sulfate anhydrous (daejung, 99%)를 사용하였다.

합성된 알킬 숙신산 에스테르 유도체의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, BRUKER)와 FT-IR (FTS165, BIO-RAD) 스펙트럼, GC (Agilent Technologies 7890A Model)로 분석하였다. GC 분석조건은 다음과 같다. HP-1 Capillary GC Column (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm), 가열조건은 온도 50 °C에서 320 °C, 10 °C/min의 온도상승을 시킨다. 또한 injector의 온도는 250 °C이고, detector의 온도는 300 °C이다.

동점도(Kinematic viscosity, KV)는 HVM 472 (HERZOG사)를 이용하여 ASTM D445 표준방법에 의해서 40와 100 °C의 점도를 측정하였다[17,18]. 굴절율(Refractive index, RI)은 RFM 340 (Bellingham Stanley Ltd.)로 측정하였고, 전산가(total acid number, TAN)는 702 SM Titrimo (Metrohm)을 이용하여 각각 측정하였다. 유동점(Pour Point, PP)은 Automated Pour Point & Cloud Point tester (CPP 5Gs, ILS)를 이용하여 ASTM D97 표준 방법에 의하여 측정하였다[19-21].

합성된 알킬 숙신산 에스테르 유도체의 윤활성능시험은 ASTM D4172 표준방법과 ASTM D5707 표준방법에 의하여 4-ball 마모흔 직경 (4-ball WSD), SRV 마모흔 직경(SRV WSD) 및 SRV 마찰계수(SRV COF)를 각각 측정하여 평가하였다. ASTM D4172 표준방법은 seta-shell four ball lubricant tester (STANHOPE-SETA사 제조)를 이용하여 4-ball 마모흔 직경(4-ball WSD)을 측정하였다(시험조건 : 상온, 회전수 1200 rpm, 시간 60 min, 하중 20 kgf)[22]. ASTM D5707 표준 방법은 SRV 시험기(Optimol co)를 이용하여 SRV WSD 및 SRV COF를 측정하였다(시험조건 : temperature 80 °C, 하중 50 N, frequency 50 Hz, stoke 1 mm)로 측정하였다[23].

### 2.2. 알킬 숙시네이트 유도체의 합성

알킬 숙신산 에스테르 유도체의 합성은 다음 Figure 1에서 보는 바와 같이 p-톨루엔술폰산 촉매 하에서 알킬 무수 숙신산과 지방 알콜과의 축합반응을 행하여 합성하였다.

대표적으로 DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>의 합성과정은 다음과 같다. 옥틸 무수 숙신산 25 g (0.177 mol)와 도데칸올 43.9 g (0.235 mol), 용매로 toluene을 250 mL 둥근 플라스크에 함께 첨가한 다음 교반시킨다. 80 °C까지 온도를 올린 후 촉매로 p-톨루엔 술폰산을 2 wt% 넣고 130 °C까지 온도를 올려 8 h 동안 반응시킨다. 반응이 완료됨을 확인하고 EA와 물을 사용하여 정제하고 정제과정에서 반응에 촉매로 사용했던 p-톨루엔술폰산은 탄산수소나트륨으로 중화 시킨다. 정제 완료 후 무수 황산마그네슘으로 물을 제거하고 용매인 EA를 증류하여 생성물 64.7 g

Table 1. <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR and GC Results of DSE-R-R'

Esters	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS)	FT-IR (cm <sup>-1</sup> )	GC (min)
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub>	4.07 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.71 (q, 1H), 2.41 (q, 1H), 1.60 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 32H), 0.88 (m, 9H)	2965, 1736, 1470, 1210, 1185, 749	19.6
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>8</sub>	4.06 (m, 4H), 2.84 (m, 1H), 2.69 (quartet, 1H), 2.39 (quartet, 1H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 40H), 0.88 (t, 9H)	2968, 1731, 1470, 1215, 1185, 748	21.8
DSE-C <sub>8</sub> -iC <sub>8</sub>	3.85 (m, 4H), 2.85 (m, 1H), 2.72 (quartet, 1H), 2.42 (quartet, 1H), 1.56 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 28H), 0.88 (t, 15H)	2965, 1731, 1464, 1210, 1189, 748	20.8
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	4.07 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (quartet, 1H), 2.42 (quartet, 1H), 1.60 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 48H), 0.88 (t, 9H)	2965, 1732, 1470, 1210, 1184, 746	23.4
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>	4.05 (m, 4H), 2.84 (m, 1H), 2.70 (quartet, 1H), 2.41 (quartet, 1H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 60H), 0.88 (t, 9H)	2976, 1731, 1476, 1210, 1188, 748	26.5
DSE-C <sub>8</sub> -Oleyl	5.35 (m, 4H), 4.06 (m, 4H), 2.84 (m, 1H), 2.67 (quartet, 1H), 2.38 (quartet, 1H), 2.01 (m, 8H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 56H), 0.88 (t, 9H)	3035, 1731, 1645, 1470, 1208, 1185, 963, 748	29.6
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>6</sub>	4.06 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (quartet, 1H), 2.41 (quartet, 1H), 1.60 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 32H), 0.88 (t, 9H)	2968, 1735, 1470, 1214, 1180, 748	21.8
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>8</sub>	4.07 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (quartet, 1H), 2.40 (quartet, 1H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 40H), 0.88 (t, 9H)	2975, 1732, 1470, 1216, 1185, 743	23.4
DSE-C <sub>12</sub> -iC <sub>8</sub>	3.99 (m, 4H), 2.84 (m, 1H), 2.72 (quartet, 1H), 2.42 (quartet, 1H), 1.56 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 36H), 0.88 (t, 15H)	2965, 1738, 1470, 1210, 1185, 746	22.6
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>10</sub>	4.06 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.71 (quartet, 1H), 2.40 (quartet, 1H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 48H), 0.88 (t, 9H)	2967, 1731, 1410, 1210, 1185, 743	25.0
DSE-C <sub>12</sub> -Oleyl	5.35 (m, 4H), 4.06 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (quartet, 1H), 2.41 (quartet, 1H), 2.01 (m, 8H), 1.60 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 68H), 0.88 (t, 9H)	3030, 1729, 1645, 1465, 1210, 1185, 963, 742	32.2
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	4.06 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (quartet, 1H), 2.41 (quartet, 1H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 40H), 0.88 (t, 9H)	2968, 1731, 1472, 1210, 1180, 748	23.8
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>8</sub>	4.06 (m, 4H), 2.80 (m, 1H), 2.71 (quartet, 1H), 2.40 (quartet, 1H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 48H), 0.88 (t, 9H)	2975, 1733, 1470, 1216, 1185, 748	25.1
DSE-C <sub>16</sub> -iC <sub>8</sub>	3.99 (m, 4H), 2.84 (m, 1H), 2.72 (quartet, 1H), 2.42 (quartet, 1H), 1.55 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 44H), 0.88 (t, 15H)	2976, 1733, 1461, 1208, 1180, 750	24.7
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>10</sub>	4.06 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (quartet, 1H), 2.41 (quartet, 1H), 1.60 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 56H), 0.88 (t, 9H)	2966, 1733, 1470, 1215, 1185, 749	26.6
DSE-C <sub>16</sub> -Oleyl	5.35 (m, 4H), 4.05 (m, 4H), 2.84 (m, 1H), 2.67 (quartet, 1H), 2.38 (quartet, 1H), 2.01 (m, 8H), 1.61 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 72H), 0.88 (t, 9H)	3045, 1734, 1640, 1469, 1205, 1182, 966, 744	38.0

(colorless liquid, 수율 97.5%)를 얻었다. 반응의 진행정도는 GC 크로마토그램으로 확인하였으며 합성된 DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> 유도체의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR (Figure 2), FT-IR 스펙트럼(Figure 3)으로 확인하였다. 여러 종류의 알킬 숙신산 에스테르를 알킬 무수 숙신산과 알코올을 달리하여 합성하였으며 <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR, GC 크로마토그램 결과를 Table 1에 나타내었다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) : δ = 4.05 (m, 4H, 2OCH<sub>2</sub>), 2.84 (m, 1H, CH), 2.69 (quartet, 1H, -CHCHH'CO), 2.40 (quartet, 1H, -CHCHH''CO), 1.61 (m, 6H, 3CH<sub>2</sub>), 1.40~1.15 (m, 54H, 27CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 9H, 3CH<sub>3</sub>)  
 FT-IR : ν (cm<sup>-1</sup>) = 2964, 2877, 1730 (C=O), 1470, 1210, 1183 (ester C-O), 749  
 GC 25.0 min

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 합성

숙신산 알킬 에스테르는 알킬 무수 숙신산과 지방 알코올과의 축합반응을 행하여 합성하였으며 GC 크로마토그램으로 반응의 종결점을 확인하였다. 즉, 옥틸 무수 숙신산과 도데칸올과의 축합반응으로 생성된

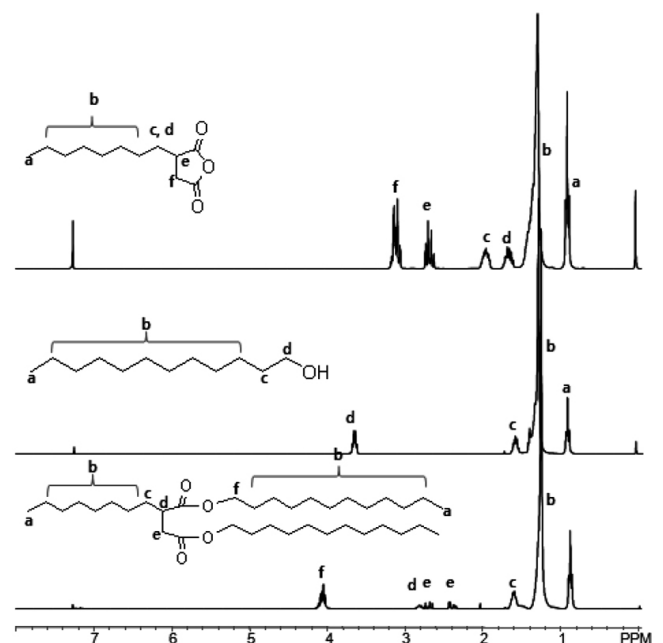


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ester.

Table 2. Basic Properties of DSE-R-R' Ester Derivatives

Esters	R	R'	Yield, %	Kinematic Viscosity, cSt			RI	TAN, mgKOH/g	Pour Point, °C
				@40 °C	@100 °C	VI			
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>6</sub>	97	7.440	2.230	108	1.434	0.2	-85
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub>	89	11.10	2.890	128	1.440	4.3	-42.5
DSE-C <sub>8</sub> -iC <sub>8</sub>	C <sub>8</sub>	i-C <sub>8</sub>	98	11.50	2.870	93	1.438	0.4	-75
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	99	14.21	3.650	149	1.440	2.9	-22.5
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>12</sub>	97	18.07	4.420	165	1.443	0.8	-12.5
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>14</sub>	79	24.52	5.570	177	1.444	2.9	0
DSE-C <sub>8</sub> -Oleyl	C <sub>8</sub>	oleyl	93	29.20	6.740	201	1.453	1.2	-25
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>6</sub>	74	12.46	3.520	176	1.438	1.4	-52.5
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub>	65	15.34	3.830	147	1.441	0.4	-35
DSE-C <sub>12</sub> -iC <sub>8</sub>	C <sub>12</sub>	i-C <sub>8</sub>	77	17.80	3.960	120	1.455	0.7	-70
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub>	64	21.12	4.830	159	1.442	4.3	-5
DSE-C <sub>12</sub> -Oleyl	C <sub>12</sub>	oleyl	98	37.59	8.020	194	1.446	1.0	-17.5
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>6</sub>	90	17.22	4.220	158	1.441	0.7	-17.5
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>8</sub>	77	18.15	4.470	169	1.443	0.2	-35
DSE-C <sub>16</sub> -iC <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	i-C <sub>8</sub>	77	24.68	5.100	139	1.444	0.4	-35
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>10</sub>	91	25.77	5.720	173	1.444	0.9	0
DSE-C <sub>16</sub> -Oleyl	C <sub>16</sub>	oleyl	77	41.21	8.750	199	1.455	1.2	7.5

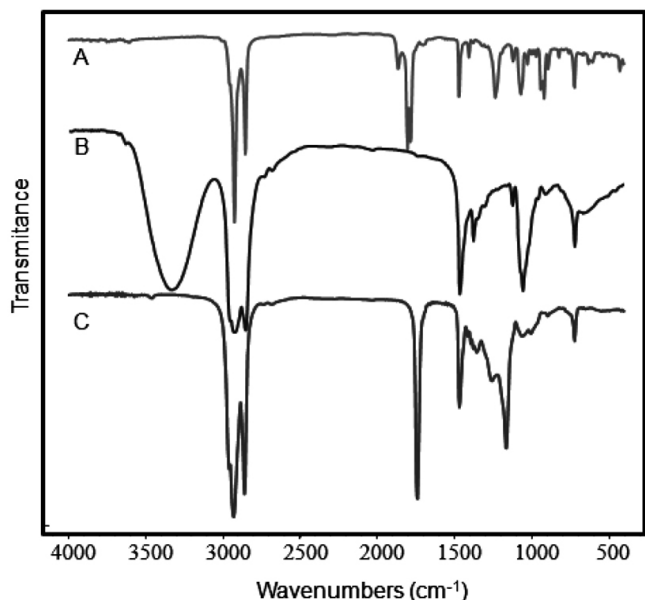


Figure 3. FT-IR spectra of DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ester (A : n-octylsuccinic anhydride, B : dodecanol, and C : DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>).

숙신산 알킬 에스테르(DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)의 반응 결과, GC 크로마토그램에서 반응물인 도데칸올은 15.2 min, 옥틸 무수 숙신산은 13.7 min에서 피크가 나타났으며 반응시간이 경과함에 따라 이들 피크는 감소하고 24.9 min의 피크가 새로이 커짐을 확인하였다. 이의 구조를 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼(Figure 2) 및 FT-IR 스펙트럼(Figure 3)으로부터 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼(Figure 2)으로부터 도데칸올의 δ 3.65 ppm (-OCH<sub>2</sub>)의 피크가 사라지고 반응 후 얻어진 에스테르 생성물의 δ 4.09 ppm (-COOCH<sub>2</sub>) 피크가 새롭게 나타났다. 또한, 에스테르 반응결과, 무수

숙신산 링의 δ 3.18 ppm (-CHCH<sub>2</sub>CO) 피크가 사라지고 링이 개환되면서 생긴 에스테르기로 인하여 δ 2.69 ppm, 2.40 ppm (-CHCH<sub>2</sub>CO, -CHCH<sub>2</sub>CO) 피크가 새롭게 나타났으며 δ 1.61 ppm 피크의 프로톤 수가 2에서 6으로 증가하였다. 이상의 결과로부터 원하는 구조의 에스테르가 생성됨을 확인하였다. FT-IR 스펙트럼(Figure 3)에서는 도데칸올의 수산화기에 기인한 3400 cm<sup>-1</sup> 피크, 무수 숙신산 카르보닐기에 기인한 1808, 1753 cm<sup>-1</sup>이 사라지고 생성물인 에스테르의 카르보닐 피크(1730 cm<sup>-1</sup>)로부터 원하는 구조의 생성물이 얻어졌음을 확인하였다.

### 3.2. 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 기본물성

금속가공유 및 유압작동유의 윤활기유로 사용하기 위해서는 점도 특성, 전산가, 유동점 등의 기본물성이 우수하여야 한다. 따라서 본 연구에서 합성한 숙신산 알킬 에스테르 유도체들의 동점도와 굴절률, 전산가와 유동점 등의 기본물성을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 40 및 100 °C에서 동점도의 경우, Table 2 및 Figure 4에서 보는 바와 같이 직쇄형 지방 알콜 알킬기의 탄소수가 증가할수록 증가하였으며 온도에 따른 점도변화정도를 나타내는 점도지수(Viscosity Index)도 증가하였다. 여기서 점도지수는 40 및 100 °C에서 동점도 변화폭이 클수록 낮아지고 40 및 100 °C에서 동점도 변화폭이 적을수록 높은 값을 나타낸다. 즉, 점도지수가 높을수록 점도특성이 우수하다는 것을 의미한다. 한편, DSE-R-iC<sub>8</sub> 유도체의 점도지수가 DSE-R-C<sub>8</sub> 유도체의 점도지수에 비해 현저히 낮은 값을 낸다. 이는 가지형 알킬기(2-Ethylhexanol)를 함유하고 있는 DSE-R-iC<sub>8</sub> 유도체의 온도에 따른 동점도 변화폭이 직쇄형 지방 알콜 알킬기(n-octanol)를 함유하고 있는 DSE-R-C<sub>8</sub> 유도체의 온도에 따른 동점도 변화폭이 훨씬 크다는 것을 나타내며 점도특성이 상대적으로 나쁘다는 것을 의미한다. 굴절률은 숙신산 알킬 에스테르 유도체에 함유되어 있는 알킬기의 탄소수가 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 에스테르 화합물이 금속가공유 및 유압작동유의 윤활기유로 사용되기 위해서는 전산가(TAN, total acid num-

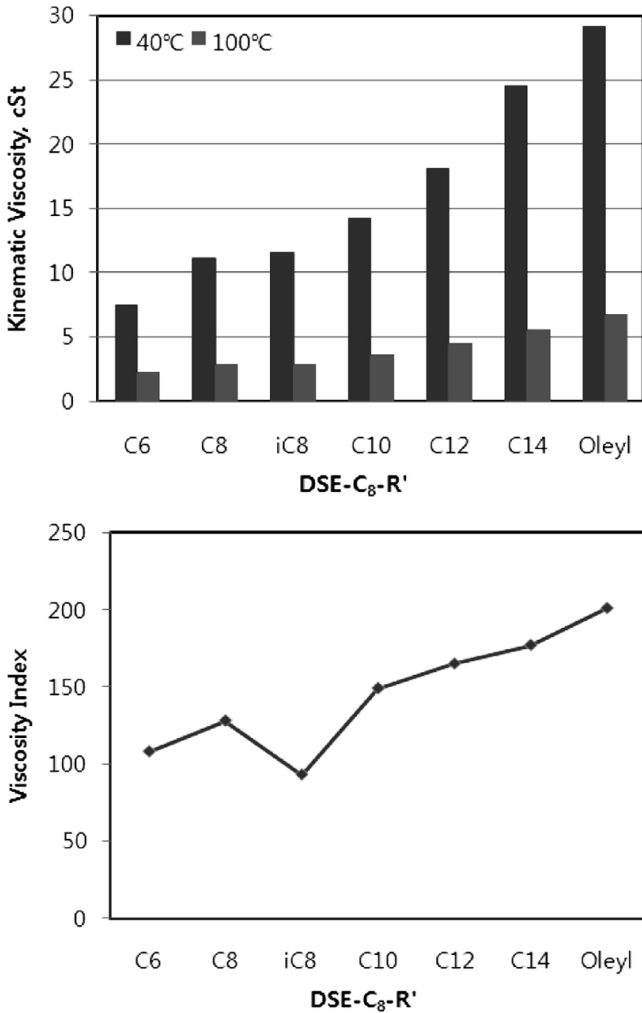


Figure 4. KV (top) and VI (bottom) results of DSE-C<sub>8</sub>-R' esters.

ber)는 아주 중요한 물성이며 되도록 낮은 값을 나타내어야 한다. 합성 에스테르 유도체의 전산가를 측정된 결과, 대부분 1 mgKOH/g 이하를 나타내어 윤활기유로 사용가능한 것으로 판단된다. 유동점은 윤활제의 저온에서의 흐름성을 나타내는 중요한 물성이며 유동점이 낮을수록 우수한 윤활제라 할 수 있다. 합성 숙신산 알킬 에스테르의 유동점을 측정된 결과, 유도체에 함유되어 있는 직쇄형 지방 알콜 알킬기의 탄소수가 증가할수록 유동점이 높아지는 결과를 확인할 수 있었다. 한편, 가지형 알킬기가 함유되어 있는 유도체의 유동점이 직쇄형 지방 알콜 알킬기를 함유하고 있는 유도체에 비해 현저히 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉, 가지형 알킬기를 함유하고 있는 유도체가 직쇄형 지방 알콜 알킬기를 함유하는 유도체에 비해 온도가 낮아질수록 좋은 흐름성을 나타내게 되고 우수한 윤활제라 할 수 있다.

이상의 기본물성을 종합적으로 판단하면 점도특성은 직쇄형 지방 알콜 알킬기를 함유하고 있는 유도체가 가지형 알킬기를 함유하는 유도체에 비해 우수하고 저온에서의 흐름성은 상반되는 현상을 나타낸다. 따라서 직쇄형 지방 알콜 알킬기와 가지형 알킬기를 혼합한 유도체를 금속가공유 및 유압작동유의 윤활기유로 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

Table 3. Lubricating Properties of DSE-R-R'Ester Derivatives

Esters	4-ball WSD, mm	SRV scar size, mm	SRV friction coefficient
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub>	0.4953	0.689	0.138
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>8</sub>	0.5170	0.455	0.111
DSE-C <sub>8</sub> -iC <sub>8</sub>	0.4967	0.523	0.136
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	0.5321	0.462	0.117
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>	0.5001	0.391	0.123
DSE-C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>	0.5148	0.483	0.119
DSE-C <sub>8</sub> -Oleyl	0.4974	0.511	0.110
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>6</sub>	0.4889	0.562	0.125
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>8</sub>	0.5180	0.618	0.127
DSE-C <sub>12</sub> -iC <sub>8</sub>	0.5065	0.574	0.124
DSE-C <sub>12</sub> -C <sub>10</sub>	0.4641	0.613	0.123
DSE-C <sub>12</sub> -Oleyl	0.4897	0.535	0.111
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	0.4820	0.621	0.131
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>8</sub>	0.4964	0.601	0.130
DSE-C <sub>16</sub> -iC <sub>8</sub>	0.4798	0.551	0.129
DSE-C <sub>16</sub> -C <sub>10</sub>	0.5077	0.528	0.119
DSE-C <sub>16</sub> -Oleyl	0.4924	0.523	0.116
Ref	0.5954 (100N BO)	0.517 (TMPTO)	0.104 (TMPTO)

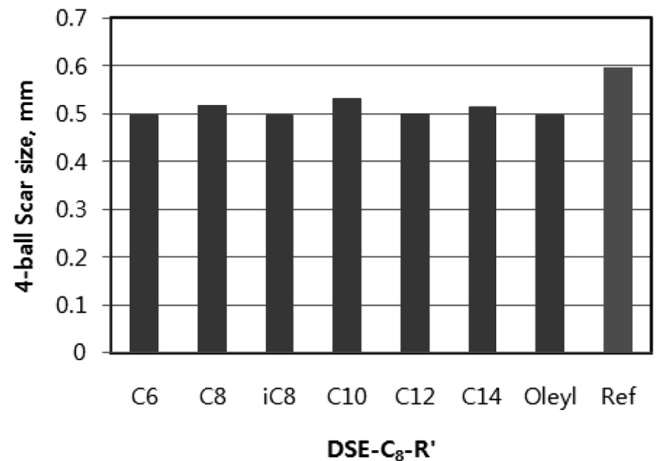


Figure 5. 4-ball wear scar diameter results of DSE-C<sub>8</sub>-R' esters.

3.3. 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 4-ball 윤활성능(4-ball WSD)

알킬 숙신산 에스테르 유도체를 100N BO에 1 wt% 첨가하여 4-ball 내마모능을 평가한 결과, Table 3 및 Figure 5와 같았다. 100N BO에서 4-ball 마모흔의 직경은 알킬 숙신산 에스테르 유도체의 구조마다 줄어드는 마모흔의 크기는 다르지만 100N BO 마모흔 직경에 비해 0.09 ~ 0.13 mm 작아진 0.4641 ~ 0.5180 mm를 나타내었다. DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>와 blank인 100N BO의 마모흔 사진을 Figure 6에 나타내었다. 즉, 합성 알킬 숙신산 에스테르 유도체가 4-ball 윤활성능을 발휘하는 것으로 판단되며 이는 분자 내에 함유되어 있는 에스테르 구조가 ball 표면과 윤활피막을 형성하기 때문이라 생각되며 윤활피막의 형성 정도는 유도체의 알킬기 구조에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

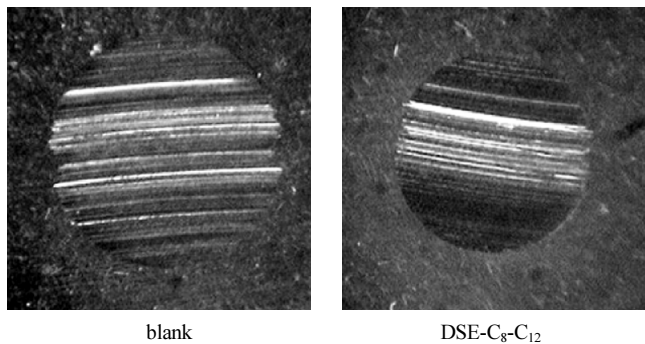


Figure 6. 4-ball wear scar photographs of blank (100N BO) and DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ester.

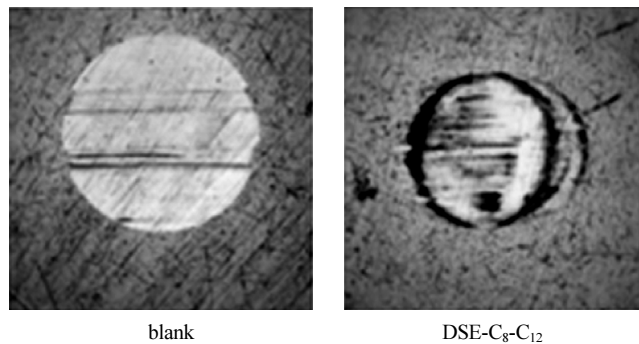


Figure 8. SRV wear scar photographs of blank (TMPTO) and DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ester.

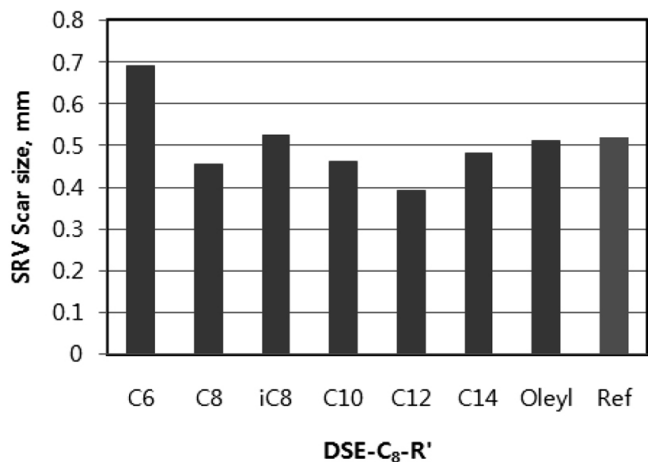


Figure 7. SRV wear scar diameter results of DSE-C<sub>8</sub>-R' esters and blank (TMPTO).

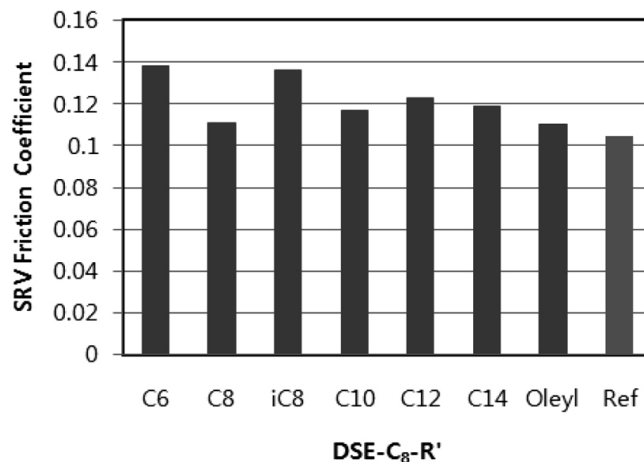


Figure 9. SRV COF results of DSE-C<sub>8</sub>-R' esters and blank (TMPTO).

### 3.4. 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 SRV 윤활성능(SRV WSD 및 SRV COF)

알킬 숙신산 에스테르 유도체의 윤활성능을 SRV 시험기를 사용하여 평가하였다. 금속가공유 및 유압작동유에 사용가능성을 살펴보기 위하여 합성 에스테르 유도체 원액의 윤활성능을 평가하였으며 폴리올 에스테르인 TMPTO (Trimethylol propane triolate)와 윤활성능을 비교하였다. SRV 마모흔 직경(SRV WSD) 결과를 Table 3 및 Figure 7에 나타내었다. DSE-C<sub>8</sub>-R' 유도체의 경우, 알킬기의 탄소수가 증가할수록 SRV 마모흔 직경이 감소하여 도데실(C<sub>12</sub>)인 유도체 (DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)에서 0.391 mm로 가장 낮은 값을 나타내었다가 다시 탄소수가 증가할수록 마모흔 직경이 커지는 결과를 나타내었다. DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> 유도체의 마모흔 직경은 비교제품인 TMPTO의 마모흔 직경 0.517 mm에 비해 0.126 mm 정도 낮은 값을 나타내었다. 즉, DSE-C<sub>8</sub>-R'의 SRV 마모흔 직경 결과를 살펴볼 때 SRV 윤활성능은 에스테르 유도체의 구조에 큰 영향을 받는 것으로 판단되며 알킬 숙신산 에스테르 유도체에 함유된 알킬기의 선택이 SRV 윤활성능에 매우 중요한 인자로 생각된다. 반면, DSE-C<sub>12</sub>-R' 및 DSE-C<sub>16</sub>-R' 유도체의 SRV 마모흔 직경 결과는 알킬기에 큰 영향을 받지 않는 결과를 나타내었으며 비교제품인 TMPTO의 SRV 마모흔 직경에 비해 더 큰 값을 나타내었다. DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>과 비교제품인 TMPTO의 SRV 마모흔 사진을 Figure 8에 나타내었다.

또한, SRV COF 결과를 Table 3에 나타내었다. 측정 결과 알킬 숙

신산 에스테르 유도체의 구조에 큰 영향을 받지 않았으며 0.111 ~ 0.138의 값을 나타내었고 가지형 알킬기를 함유한 에스테르 유도체의 COF 값이 직쇄형 지방 알콜 알킬기의 COF에 비해 약간 높은 값을 나타내었다. 전체적으로 비교제품인 TMPTO의 COF (0.104)에 비해 약간 높은 값을 나타내었다. DSE-C<sub>8</sub>-R'과 TMPTO의 SRV COF 결과를 Figure 9에 나타내었다.

## 4. 결 론

금속가공유 및 유압작동유의 친환경 윤활기유로 사용 가능한 여러 종류의 알킬 숙신산 에스테르 유도체를 합성하여 기본물성, 4-ball WSD, SRV WSD 및 SRV COF 등의 윤활성능을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 동점도의 경우, 직쇄형 지방 알콜 알킬기의 탄소수가 증가할수록 증가하였으며 온도에 따른 점도변화정도를 나타내는 점도지수도 증가하였다.
- 2) 굴절률의 경우, 숙신산 알킬 에스테르 유도체에 함유되어 있는 알킬기의 탄소수가 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) 합성 에스테르 유도체의 전산가를 측정된 결과, 대부분 1 mgKOH/g 이하를 나타내어 윤활기유로 사용가능한 것으로 판단된다.
- 4) 유동점 측정 결과, 유도체에 함유되어 있는 직쇄형 지방 알콜 알킬기의 탄소수가 증가할수록 유동점이 높아지는 결과를 확인할 수 있었다. 한편, 가지형 알킬기가 함유되어 있는 유도체의 유동점이

직쇄형 지방 알콜 알킬기를 함유하고 있는 유도체의 유동점에 비해 현저히 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

5) 4-ball 윤활성능 평가 결과, 100N BO에 1 wt% 첨가하여 측정된 4-ball WSD 값은 100N BO 마모흔 직경에 비해 0.09~0.13 mm 작아진 0.4641~0.5180 mm를 나타내었다.

6) SRV 윤활성능(SRV WSD 및 SRV COF) 평가 결과, 에스테르 유도체에 함유된 알킬기의 탄소수가 증가할수록 마모흔 직경이 작아지다가 다시 커지는 결과를 나타내었으며 DSE-C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> 유도체의 마모흔 직경은 0.391 mm로 가장 작은 값을 나타내었다. 한편, SRV COF 결과 알킬 숙신산 에스테르 유도체의 구조에 큰 영향을 받지 않았으며 0.111~0.138의 값을 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행하고 있는 산업원천기술개발사업(숙신산계 정밀화학중간체 제조 및 응용기술개발, Contract No 10033530)의 일환으로 수행되었으며, 연구지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Colin A. Houston & Associates, Inc, Macinsey report, Agglomerations, The International Detergent Newsletter July/Aug, **19**, 4, (2008).
- Robson, U. S. Patent 5,972,852 Oct. 26 (1999).
- Anderson *et al.*, U. S. Patent 5,798,331 Aug. 25 (1998).
- W. Bruce, Hotter *et al.*, U. S. Patent 3,785,981 Jan. 15 (1974).
- Maurits Krukziener *et al.*, U. S. Patent 3,331,776 July. 18 (1967).
- Afton Chemical Corporation, KR-A-1020060048672, 05, 18 (2006).
- Ciba Holding Inc., KR-A-1020050046781, 05, 18 (2005).
- Ethyl Corp, KR-A-1019960010840, 04, 20 (1996).
- B. G. Hermann, K. Blok, and M. K. Patel, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7915 (2008).
- A. M. Barnes, K. D. Bartle, and V. R. A Thibon, *Tribol. Int.*, **34**, 389 (2001).
- S. Jahanmir, *J. Tribol.*, **109**, 577 (1987).
- J. J. Dickert and C. N. Rowe, *J. Org. Chem.*, **32**, 647 (1967).
- S. C. Cermaka, T. A. Isbell, R. L. Evangelista, and B. L. Johnson, *Ind. Crops Prod.*, **33**, 132 (2011).
- Elomari *et al.*, U. S. Patent 2010/0311625 A1 Dec. 9 (2010).
- P. A. Bertrand, *Tribol. Lett.*, **16**, 201, April (2004).
- R. O. Dunn and M. O. Bagby, *JAOCS*, **72**, 895 (1995).
- American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D445-97, Philadelphia (2000).
- American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D446-97, Philadelphia (2000).
- American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D97-05, Philadelphia (2005).
- U. Nestor, Jr. Soriano, P. M. Veronica, and M. Matsumura, *Fuel*, **85**, 25 (2006).
- W. A. Affens, J. M. Hall, and R. N. Hazlett, *Fuel*, **63**, 543 (1984).
- American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D4172-94, Philadelphia (2000).
- American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D5707-98, Philadelphia (2000).