J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng., Vol. 30, No. 5, October 2014, pp. 256~264 ISSN 1229-4845(Print) · 2287-4666(Online)
Journal of the Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers http://Journal.kstle.or.kr

DOI http://dx.doi.org/10.9725/kstle.2014.30.5.256

지방산 기반 에스토라이드 합성 및 윤활특성

손정매[1] · 유승현[1] · 이상준[1,2] · 신지훈[1] · 정근우[1] · 양영도[3] · 김영운[1,2†]

[1]한국화학연구원 융합화학연구본부 산업바이오화학연구센터
[2]과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학 전공, [3]이맥솔루션 중앙연구소

Synthesis and Lubricant Properties of Estolides based on Fatty Acid

Jeong-Mae Son[1], Seunghyun Yoo[1], Sangjun Lee[1,2], Jihoon Shin[1], Kunwo Chung[1], Youngdo Yang[3] and Young-Wun Kim[1,2†]

[1]Integrated Chemistry Research Division, Industrial Bio-based Materials Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
[2]Department of Green Chemistry and Environmental Biotechnology, Korea University of Science & Technology (UST), 113 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea
[3]EMAX Solutions Co., LTD. 38 Yuseong-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea
(Received July 7, 2014 ; Revised August 24, 2014 ; Accepted September 2, 2014)

Abstract – Enhancing the value of fine chemicals based on biomass resources is an important objective for addressing environmental and other concerns such as demand for renewable or green products, as well as from the political perspective to reduce dependence on fossil feedstock associated with the use of petroleum-based products. Based on these considerations, we studied the synthesis of estolide using waste plant-based oil materials and their application as lubricants and pour point depressants. Five estolides were prepared by varying molar ratio of palmitic acid (PA) to oleic acid (OA) using a reaction time of 48 h. The estolides were characterized by size exclusion chromatography (SEC) and nuclear magnetic resonance (NMR). The isolated yields were in the range of 57-78 % and purity was 93-97%, showing iodine values of 18.2-37.8, total acid numbers (TANs) of 75.6-94.2 mg KOH/g and estolide numbers (ENs) of 1.2-1.8. Increasing the ratio of OA to PA in the synthesis decreased the kinematic viscosity and clouding point of the estolides. Four ball wear test of the estolides as a base oil demonstrated that the wear scar diameter (WSD) of the estolides was significantly lower (0.320-0.495 mm) than the WSD of general base oils such as 150N and Yubase (0.735 and 0.810 mm, respectively), indicating better wear resistance of the estolides. However, the lubricant property was found to be independent of the amount of OA in the estolides. These new materials are prospective candidates for application as a lubricant base oil.

Keywords: estolides (에스토라이드), fatty acid (지방산), lubricants (윤활제), wear scar diameter (마모흔 직경)

1. 서 론

과거 수십 년 동안 활발하게 사용되었던 여러 종류의 석유 기반 윤활유 제품들이 석유자원 고갈에 따른 석유 가격 급등 및 환경적 이슈에 따라 점점 사용이 제한되고 동등한 물성을 갖는 환경친화적 제품으로 대체되고 있는 실정이다[1-3]. 이에 따라 생분해성이 높고, 저독성이며 윤활성능과 점도 특성이 우수한 환경친화적이고 재생가능자원인 식물유 유래 바이오 윤활제에 대한 관심이 높아지고 있다[4-11]. 하지만, 불행하게도 식물유래 바이오 윤활제품은 열안정성 및 산화안정성이 우수하지 못하고 저온 유동특성이 열악한 문제점을 갖고 있다[12-15]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 식물유로부터 유래되는 지방산 유도체를 활용하여 에스토라이드, 폴리에스토라이드 등을 제조하여 식물유와 블렌딩하거나 단독으로 바

†Corresponding author : ywkim@krict.re.kr
Tel: +82-42-860-7605, Fax: +82-42-860-7049

이오 윤활제로 사용하는 연구들이 진행되고 있다[16-19].

또한, 에스토라이드는 온실가스를 저감할 수 있을 뿐만 아니라 수입에 의존하는 석유기반 제품과는 달리 오일을 수입하지 않아도 되는 장점이 있다. 특히, 에스토라이드는 식물유 유래 지방산의 카르복실산 그룹과 이중결합이 반응하여 합성되는 식물유 기반 에스테르 오일의 일종이기 때문에 식물유래 지방산 보다 산화안정성이 뛰어난 생분해성 오일이다. 또한, 에스토라이드의 에스테르 구조는 2차 가지형 에스테르 구조로 기존 식물유 보다 가수분해 안정성이 우수하고 석유 기반 광유계 윤활기유 보다 윤활특성이 우수하기 때문에 유압 유체, 크랭크 케이스 오일, 코팅, 화장품, 헤어케어 제품, 윤활유, 식품 유화제, 안료 분산제, 가소제 등으로 폭넓게 응용될 수 있다[20-22].

한편, 에스토라이드 합성 시 촉매의 종류, 온도 조건, 반응 시간에 따라 락톤 등의 부 생성물이 생성되는 문제가 발생하기 때문에 최적 조건으로 원하는 에스토라이드를 합성하는 것이 중요하며, 다양한 포화지방산과 반응하여 산화 안정성을 높인 연구가 많이 진행되어 있다[23-28].

본 연구에서는 식물유래 지방산에 가장 많이 포함되어 있는 올레산을 사용하여 팔미틱산과 반응하여 에스토라이드를 합성하는 최적의 조건을 확립하였으며 이를 이용하여 생분해성 윤활제, 윤활성향상제, 유동점강하제 등의 응용가능성을 살펴보았다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 실험

2-1-1. 시약 및 분석방법

에스토라이드 합성에 사용한 지방산은 올레산(Aldrich사, 90%)과 팔미틱산 (Acros사, 98%)이며, 촉매로는 과염소산(JAMSSEN사, Perchloric acid, 70%)을 사용하였으며, HPLC분석에 사용된 용매인 테트라하이드로퓨란(THF), 아세토나이트릴, 아세톤과 GC분석에 사용된 헥산은 Burdick & Jackson사의 HPLC grade를 사용하였다. 에스토라이드 합성 후 중화하는데 사용된 중탄산 나트륨(sodium bicarbonate)과 소듐클로라이드(NaCl) 및 황산나트륨(Na_2SO_4)은 삼전 화학 제품을 사용하였고, 그 외에 용매는 EP급 시약을 별도의 정제 없이 사용하였다.

에스토라이드의 조성은 SEC(Size Exclusion Chromatography) 분석을 행하여 분석하였다(Waters 410 RI detector, Waters 2487 UV detector, Waters 515 pump, 컬럼: Styragel HR 0.5 THF 7.8×300 mm 2ea, HR 1.0 THF 7.8×300 mm 1ea). 표준물질로 글리세롤 유도체(폴리글리세롤)를 식물유래 지방산(분자량 280)과 에스테르화 반응하여 폴리글리세롤 지방산 에스테르 분자량 360, 분자량 620, 분자량 880, 분자량 1200, 분자량 1500의 물질을 합성하여 SEC 표준시료로 사용하였다. 분자량에 대한 표준곡선을 기준으로 합성한 생성물의 분자량을 확인하였으며, 분자량 면적에 대한 적분을 통하여 생성물의 모노머산, 에스토라이드 함량을 분석하였다. 에스토라이드의 폴리에스토라이드 분포는 역상 액체크로마토그래피(Agilent 1260 Infinity System, 컬럼: ZORBAX SB-C8 4.6 mm×250 mm, 5-Micron, stable bond, Agilent, USA, 검출기: NQAD사)로 분석조건은1 mL/min 유속으로 용매 기울기는 acetonitrile: acetone=60:40 (1 min)→15 min → acetonitrile: acetone=0: 100 (5 min) → 4 min → acetonitrile: acetone=60:40 (2 min)으로 총 27분간 분석하였다[30].

합성한 에스토라이드 구조는 ^{1}H-NMR(500 MHz, Bruker), ^{13}C-NMR(125MHz, Bruker) 및 FT-IR(FTS165, Bio-Rad) 스펙트럼으로 분석하였다. 에스토라이드 전산가(TAN) 분석은 ASTM D664[31], 요오드가(IV) 분석은 ASTM D5558[32] 유동점(Pour Point)분석은 ASTM D97[33], 담점(Cloud Point)분석은 ASTM D2500[34] 표준방법으로 각각 분석하였다.

에스토라이드와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 윤활 특성은 4-ball 마모시험 분석과 HFRR 분석을 통하여 평가하였으며 각각 ASTM D4172[35] 및 ASTM D6179[36] 표준방법으로 행하였다.

2-2. 합성과정

에스토라이드는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 지방산

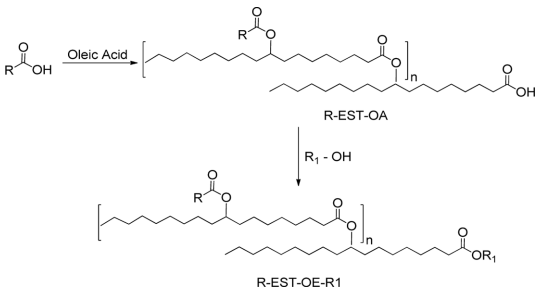

Fig. 1. Synthetic scheme of estolide and estolide 2-ethylhexyl ester derivatives.

의 카르복실산 부분이 다른 지방산의 불포화사이트에 반응하여 에스테르화 반응을 통하여 합성한 에스토라이드를 합성하였다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르는 합성된 에스토라이드에 2-에틸헥실 알코올로 에스테르화 반응을 행하여 합성하였다.

2-2-1. 에스토라이드의 합성 (R-EST-OA)

에스토라이드는 올레산과 팔미틱산의 비율을 달리하여 다음과 같이 합성하였다. 삼구 500 mL 둥근 플라스크에 올레산과 팔미틱산(708 mmol, 190-200 g)을 넣고 60°C 까지 승온한 후, 촉매로 과염소산 ($HClO_4$, 35.4 mmol, 0.5 eq)을 넣고 24시간 40-60 mmHg 조건 하에서 반응하였다. 반응 후, 물과 EA(ethyl acetate)를 이용해 추출하고 추출과정에서 촉매로 사용한 과염소산은 포화 중탄산나트륨 수용액으로 중화시킨다. 추출 후 무수 황산나트륨을 이용해 EA에 포함된 물을 제거하고 EA 및 미반응 지방산을 진공 증류(160-200 °C, 0.03-0.04 mmHg)하여 순수한 에스토라이드(93.4-97%)를 얻었다. 합성한 에스토라이드의 구조는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR 로 분석하였다. ^{1}H-NMR의 수소가 정수가 아닌 숫자가 나타나는 것은 올레산과 팔미틱산의 비율에 따른 알킬 사슬의 길이와 불포화도에 기인한 것이다.

C16-EST-1OA:

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) ppm : δ 5.37-5.33 (m, 0.4 H, -CH=CH-), 4.86-4.83 (m, 1.1 H, -CH-OC=O-), 2.32 (t, 2.0 H, -CH_2(C=O)-O-CH-), 2.27-2.26 (m, 2.4 H, -CH_2(C=O)-O-CH_2-), 1.96-1.20 (m, 59.8 H), and 0.88-0.84 ppm(m, 6.5 H, -CH_3)

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) ppm : δ 180.0, 173.8, 130.3, 74.0, 34.7-22.6, 14.1

FT-IR cm^{-1} : 3264, 2928, 2856, 1735, 1712, 1465, 1378, 1248, 1178, 1113, 967, 723

2-2-2. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 합성 (R-EST-OE-R1)

앞에서 합성한 에스토라이드를 사용하여 2-에틸헥실 알코올과 에스테르화 반응을 행하여 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 합성하였으며 대표적으로 C16-EST-1OA를 사용하여 합성한 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 합성과정은 다음과 같다. 3구 250 mL 둥근 플라스크에 C16-EST-1OA (40 g), 2-에틸헥실 알코올 (55.3 g, 425 mol)을 넣고 60 °C까지 승온한 후 촉매로 과염소산(Perchloric acid, $HClO_4$,1.217 mL, 14.16 mmol) 넣은 후 6시간 동안 40-60 mmHg 조건 하에서 반응하였다. 반응 후 물과 EA(ethyl acetate)를 이용해 추출하고 추출과정에서 촉매로 사용한 과염소산은 포화 중탄산나트륨 수용액으로 중화시킨다. 추출 후 무수 황산나트륨을 이용해 EA 중 포함되어 있는 물을 제거하고 EA 및 미반응 2-에틸헥실 알코올을 진공 증류 (110-120 °C, 18-30 mmmHg)하여 순수한 C16-EST-1OE-2EH를 얻었다. 합성한 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 구조는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR 로 분석하였다. ^{1}H-NMR의 수소가 정수가 아닌 숫자가 나타나는 것은 올레산과 팔미틱산의 비율에 따른 알킬 사슬의 길이와 불포화도에 기인한 것이다.

C16-EST-1OE-2EH:

^{1}H NMR (125 MHz, $CDCl_3$), ppm:δ 5.31-5.30 (m, 0.5 H, -CH=CH-), 4.86-4.83 (m, 1.1 H, -CH-OC=O-), 3.93 (d, 2.0 H, -OCH_2-($CH(CH_2)CH_2$-), 2.21 (m, 4.2H, -CH_2(C=O)-O-CH_2-, -CH_2(C=O)-O-CH-), 1.96-1.20 (m, 66.8 H), and 0.88-0.84 ppm(m, 12.7 H, -CH_3)

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$), ppm:δ 173.8, 173.5, 130.4, 73.9, 66.6 38.8,34.7- 22.6, 14.0, 11.0

FT-IR cm^{-1}: 2928, 2856, 1735, 1465, 1378, 1248, 1178, 1113, 967, 723

3. 결과 및 고찰

3-1. 에스토라이드와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르 합성

올레산과 팔미틱산의 비율을 달리하여 에스토라이드

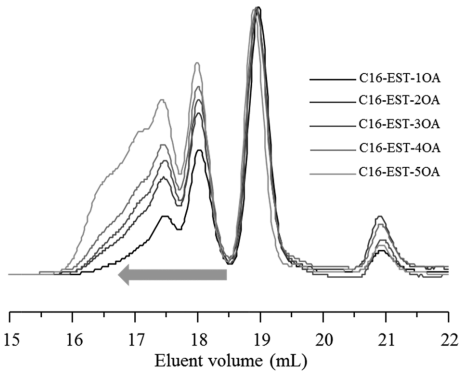

Fig. 2. SEC chromatograms of estolide derivatives.

Table 1. Synthetic results of estolides

EXP. Code	Reaction Condition, mole ratio		Composition[1], %		After distillation		
					Composition, %		Yield[3]
	C16:0	C18:1	Monomer[2]	Estolide	Monomer	Estolide	
C16-EST-1OA	1.0	1.0	43.3	56.7	5.3	94.7	54.6
C16-EST-2OA	1.0	2.0	32.5	67.5	6.6	93.4	59.4
C16-EST-3OA	1.0	3.0	30.0	70.0	5.0	95.1	68.2
C16-EST-4OA	1.0	4.0	27.5	72.5	6.5	93.5	74.2
C16-EST-5OA	-	5.0	21.6	78.4	3.0	97.0	79.0

[1]Analyzed by GPC
[2]Unreacted fatty acid
[3]Unreacted fatty acid Yield based on mass of pure estolide obtained via distillation

Table 2. Composition of estolide derivatives HPLC area %

EXP. Code	Mono estolide	Di estolide	Tri estolide	Tetra estolide	Penta estolide	Hexa estlolide	Hepta estolide
C16-EST-1OA	56.5	25.4	12.5	5.6	-	-	-
C16-EST-2OA	39.0	26.3	17.9	9.3	7.5	-	-
C16-EST-3OA	30.9	24.6	19.3	12.6	5.7	6.9	-
C16-EST-4OA	29.4	25.7	18.1	11.8	8.1	6.9	-
C16-EST-5OA	17.6	17.9	18.4	15.2	11.7	10.1	9.1

를 합성하였으며 반응정도를 SEC로 분석한 결과를 Fig. 2와 Table 1에 나타내었다. Fig. 2의 SEC분석에서 올레산의 비율이 증가함에 따라 올레산의 이중결합으로 인하여 에스토라이드의 생성량이 많아지는 것을 확인 할 수 있었으며 고분자량의 에스토라이드가 생성되었다. 또한, Table 1의 결과로부터 올레산의 비율이 증가함에 따라 에스토라이드 생성량이 늘어나고 미반응 지방산의 비율이 감소하여 에스토라이드의 수율도 54.6%에서 78.4%까지 증가하는 것으로 나타났다. 미반응의 지방산을 증류하여 에스토라이드 함량이 93.4~97.0%인 고순도 에스토라이드를 합성하였다. 한편, 팔미틱산이 증가할수록 에스토라이드 수율이 감소하는 이유는 팔미틱산은 분자내에 이중결합을 함유하고 있지 않아 capping acid로서만 작용할 뿐 에스토라이드의 분자량이 커지는 것에는 영향을 주지 않기 때문으로 판단된다.

에스토라이드의 폴리에스토라이드 분포는 HPLC 분석을 통하여 확인하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 모노 에스토라이드의 생성량은 올레산의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 폴리에스테르 생성량은 증가하였다. 폴리에스테르의 분포는 지방산의 에스테르 결합이 1~7까지 분포하였으며 올레산의 비율이 증가할수록 에스토라이드의 에스테르 결합이 증가하는 것으로 나타났다.

합성된 에스토라이드를 진공 하(0.03-0.04 mmHg),

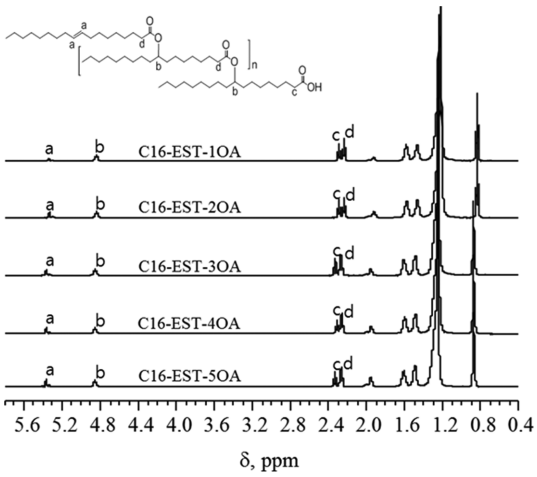

Fig. 3. ^{1}H-NMR spectra of estolide derivatives.

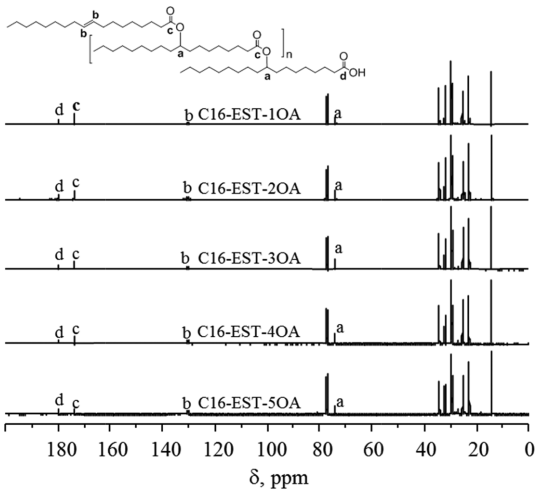

Fig. 4. ^{13}C-NMR spectra of estolide derivatives.

고온(200 °C)에서 증류하여 고순도 에스토라이드를 합성하였으며 고순도 에스토라이드의 구조는 ^{1}H-NMR (Fig. 3), ^{13}C-NMR(Fig. 4) 및 FT-IR(Fig. 5) 스펙트럼을 통하여 확인하였다. ^{1}H-NMR 분석에 의하면 올레산과 팔미틱산의 α-acid의 프로톤에서 기인한 δ 2.32 ppm의 피크가 줄어들고, 에스토라이드의 α-ester의 프로톤에서 기인한 δ 2.25 ppm의 피크가 생성되는 것으로부터 에스토라이드가 합성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, α-acid (a-methylene proton shift, δ 2.32 ppm)와 α-ester (a-methylene proton shift, δ 2.25 ppm)의 비율은 α-ester/α-acid로 계산했을 때 Estolide number (EN)로 나타낼 수 있으며, Fig. 1의 scheme에 나타나 있는 n, 즉, 에스토라이드의 길이를 의미한다. 올레산의 비율이 증가함에 반응할 수 있는 이중결합의 수가 증가하여 EN도 증가한다.

Fig. 4의 ^{13}C-NMR 스펙트럼 분석 결과로부터 올레산과 팔미틱산의 카르복실기 카본 피크가 δ 180 ppm에서 나타나며, 에스토라이드의 에스테르 카본 피크는 ν 173.8 ppm에서 나타나는 것으로부터 에스토라이드가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 올레산의 이중결합의 카본피크는 ν 130.3 ppm에서 나타나며, 팔미틱산의 비율이 많을수록 피크가 작은 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5의 FT-IR 스펙트럼에서는 올레산과 팔미틱산의 카르복실산 그룹에 의한 피크 (ν 1712 cm^{-1})가 줄어들고, 에스토라이드의 에스테르에 의한 피크 (ν 1735 cm^{-1})가 새롭게 나타나는 것으로 에스토라이드가 합성되었음을 확인 할 수 있었다. 또한, 올레산의 비율이 커질수록 카르복실산 그룹의 피크(ν 1712 cm^{-1})보다 에스토라이드의 에스테르에 의한 피크(ν 1735 cm^{-1})가 크게 나타났다. 왜냐하면, 에스토라이드의 반응이 더 많이 진행 됨에 따라 올레산의 이중결합과 카르복실산이 에스테르 결합이 되면서 카르복실산의 피크가 작아지고 에스테르 결합이 증가하여 에스테르 피크가 크게 나타나기 때문이다.

앞에서 합성한 고순도 에스토라이드를 사용하여 2-에틸헥실 알코올과 과염소산 촉매 존재하에 에스테르화 반응을 행하여 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 합성하였으며 FT-IR 스펙트럼 (Fig. 6)으로 구조를 확인하였다.

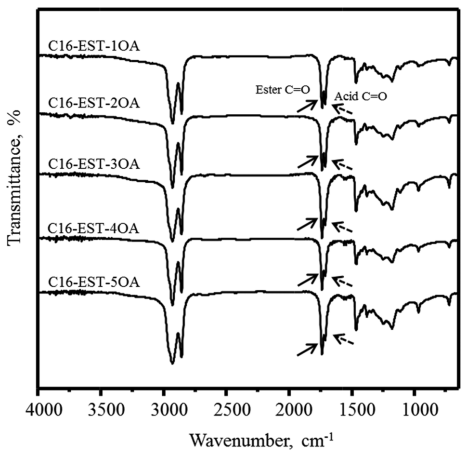

Fig. 5. FT-IR spectra of estolide derivatives.

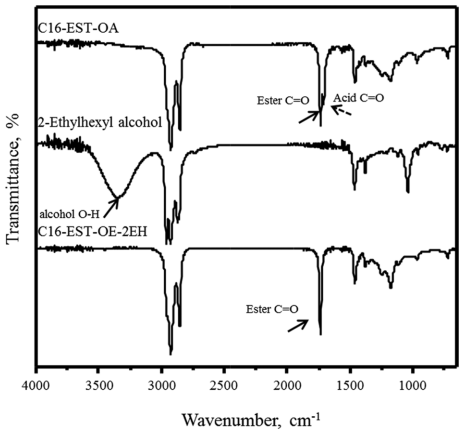

Fig. 6. FT-IR spectra of estolide (C16-EST-OA), 2-ethylhexyl alcohol, and estolide 2-ethyhexylester.

Table 3. Properties of several saturated estolides and estolide 2-ethylhexylester

EXP. Code	Iodine value	TAN mgKOH/g	EN[1]	%Capped[2]	EXP. Code	TAN mgKOH/g
C16-EST-1OA	18.2	94.6	1.17	70.9	C16-EST-1OE-2EH	0.22
C16-EST-2OA	21.9	87.0	1.33	50.9	C16-EST-2OE-2EH	0.14
C16-EST-3OA	25.0	81.3	1.50	44.9	C16-EST-3OE-2EH	1.78
C16-EST-4OA	37.8	83.0	1.64	38.1	C16-EST-4OE-2EH	0.22
C16-EST-5OA	32.4	75.2	1.70	0.0	C16-EST-5OE-2EH	0.19

Fig. 6에서 보는 바와 같이 에스토라이드의 카르복실산 그룹의 피크(ν 1712 cm^{-1})와 2-에틸헥실 알코올의 알코올 피크(ν 3342 cm^{-1})가 사라지고 에스토라이드의 에스테르에 의한 피크(ν 1735 cm^{-1})만이 남을 때까지 반응을 진행하였다.

고순도 에스토라이드의 요오드가, 전산가, EN (Estolide Number) 및 %capped와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 전산가 분석결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 에스토라이드의 요오드가는 올레산의 비율이 높아짐에 따라 18.2에서 32.4로 크게 나타났다. 이는 올레산의 비율이 증가할수록 capping acid가 올레산이 되고, 올레산의 이중결합으로 인해 요오드가가 커지며, 반대로 팔미틱산의 비율이 증가할수록 요오드가가 낮은 것은 에스토라이드의 capping acid의 팔미틱산 비율이 증가하여 이중결합이 적어지는 것이며, 요오드가가 낮아지는 것은 산화 안정성이 높아지는 것을 의미한다. %capped는 GC 분석을 통해서 팔미틱산과 올레산의 비율을 백분율로 나타낸 것이며, 팔미틱산의 비율이 높아질수록 팔미틱산의 capping acid의 비율은 올레산 100%에서 팔미틱산 70.9%까지 증가한다. 전산가는 oil 1 g에 들어 있는 산의 양을 나타내며 전산가 수치가 낮아지는 것은 에스토라이드의 길이가 길어져 분자량이 커진 것을 의미한다.

에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 전산가는 반응 후 남은 에스토라이드의 산을 측정하였으며, 실험 결과 0.135-1.776 mgKOH/g의 값을 나타내었다.

3-2. 에스토라이드 및 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 물성

합성 에스토라이드와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 동점도와 유동점을 분석하여 Table 4에 나타내었으며 에스토라이드의 40 ℃ 동점도는 178.0~316.7 cSt, 100 ℃ 동점도는 20.7~32.9 cSt를 나타내었다. 40 ℃와

Table 4. Physical properties of estolides and estolide 2-ethylhexyl esters

EXP. Code	KV, @40℃, cSt	KV, @100℃, cSt	Viscosity Index	Pour point, ℃	Cloud point, ℃
C16-EST-1OA	178.0	20.7	137	-7.5	-8.0
C16-EST-2OA	188.4	22.1	141	-12.5	-12.0
C16-EST-3OA	266.4	28.4	141	-20.0	-20.0
C16-EST-4OA	308.1	32.4	146	-17.5	-17.0
C16-EST-5OA	316.7	32.9	145	-30.0	-30.0
C16-EST-1OE-2EH	50.5	9.4	172	-17.5	-18.0
C16-EST-2OE-2EH	51.8	9.7	175	-22.5	-23.0
C16-EST-3OE-2EH	67.6	11.7	169	-27.5	-29.0
C16-EST-4OE-2EH	69.7	12.0	171	-32.5	-32.0
C16-EST-5OE-2EH	83.4	13.8	171	-33.0	-32.5

[1]EN(estolide number) = α–ester/α-acid determined by ^{1}H-NMR.
[2]%Capped = percent saturated fatty acid/ percent unturated fatty acid) determined by gas chromatography.

Table 5. Lubricity data of estolides and estolide 2-ethylhexyl ester

EXP. Code	4-ball (mm)	HFRR (μm)	EXP. Code	4-ball (mm)
C16-EST-1OA	0.422	463	C16-EST-1OE-2EH	0.550
C16-EST-2OA	0.436	478	C16-EST-2OE-2EH	0.555
C16-EST-3OA	0.407	462	C16-EST-3OE-2EH	0.566
C16-EST-4OA	0.495	450	C16-EST-4OE-2EH	0.609
C16-EST-5OA	0.522	436	C16-EST-5OE-2EH	0.798

[1]Base Oils: 0.810 mm for Yubase6 and 0.735 mm for 150N, [2]Blank (ULSD): 647 μm, 120 ppm in ULSD

100 ℃ 동점도는 올레산의 비율이 증가할수록 크게 나타났으며 이는 분자량이 큰 폴리에스토라이드의 생성량이 많아졌기 때문으로 판단된다. 한편, Viscosity Index는 137~146를 나타내어 올레산의 함량에 따른 차이가 크게 나타나지 않았다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 40 ℃ 동점도는 50.5~83.4 cSt, 100 ℃ 동점도는 9.4~13.8 cSt로 나타났다. 40 ℃와 100 ℃ 동점도는 에스토라이드의 동점도 보다 훨씬 작은 값을 나타내었으며, Viscosity Index는 169-175로 에스토라이드의 점도지수 보다 큰 값을 나타내었다.

에스토라이드의 유동점 (pour point)은 -7.5 ~ -22 ℃로 나타났으며, 담점 (cloud point)은 -8 ~ -32.5 ℃로 나타났다. 올레산의 팔미틱산에 대한 비율이 증가할수록 녹는 점이 높은 팔미틱산의 capping acid비율이 감소하여 유동점과 담점은 낮아지는 경향이 나타났으며 일반적으로 동일 시료에서 담점이 유동점 보다 높은 값을 나타내지만 본 연구에서 합성한 에스토라이드의 유동점과 담점은 비슷한 결과를 나타내었다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 유동점(pour point)은 -17.5 ~ -33 ℃로 나타났으며, 담점(cloud point)은 -18-32.5 ℃로 나타났으며, 에스토라이드에 비해서 점도와 유동점이 낮아지며, 올레산과 팔미틱산의 비율에 따른 점도와 유동점은 에스토라이드와 같은 경향성을 나타내었다.

3-3. 에스토라이드 및 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 윤활성능

윤활제 및 윤활유 첨가제로 가능성을 살펴보기 위하여 합성 에스토라이드 및 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 윤활성능을 4-ball 마모시험과 HFRR마모성능을 행하여 평가하였다. Table 5는 올레산과 팔미틱산의 비율에 따른 에스토라이드와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 윤활성능 실험 결과를 나타내었다. 에스토라이드의 4-ball마모흔 직경은 0.422~0.552 mm를 나타내어 Yubase 6(0.810 mm) 및 150N(0.735 mm)에 비해서 훨씬 낮은 값을 나타내었으며 이는 에스토라이드의 4-ball 내마모성능이 우수함을 의미한다. 올레산과 팔미틱산의 비율에 따른 차이는 크게 나타나지 않았으며, HFRR분석결과, 또한 436-463 μm로 blank가 647 μm에 비해 우수한 내마모성능을 나타내었다. 올레산의 비율에 따른 차이는 나타나지 않았다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 4-ball마모흔 직경은 0.550-0.798 mm를 나타내었으며 올레산의 비율이 적을수록 4-ball 내마모성능이 우수하였다.

4. 결 론

식물유래 지방산에 가장 많이 포함되어 있는 올레산을 사용하여 팔미틱산과 반응하여 에스토라이드를 합성하였으며 2-에틸헥실 알코올과 에스테르화 반응을 행하여 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 합성하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 올레산과 팔미틱산의 비율을 달리하여 에스토라이드를 합성한 결과, 에스토라이드 수율은 56.7~78.4%이었으며 순도는 93.4~97.0%를 나타내었다.

2. 고순도 에스토라이드의 기본물성 분석 결과, 요오드가는 18.2~37.8, TAN은 75.6~94.2 mgKOH/g, EN은 1.17~1.70, 팔미틱산의 %capped은 0~70.9% 을 나타내었다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 TAN은 0.135~1.776 mgKOH/g 으로 나타내었다.

3. 팔미틱산에 대한 올레산의 비율이 증가할수록 동점도는 높아지고 유동점과 담점은 낮아지는 경향을 나타내었다.

4. 에스토라이드 4-ball 내마모성능은 윤활기유에 비해 우수한 결과를 나타내었지만, 올레산의 비율에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다. 한편, 에스토라이드

2-에틸헥실 에스테르의 4-ball 내마모성능은 올레산의 비율이 증가할수록 윤활성능이 낮아지는 경향을 나타내었다.

Acknowledgement

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업중 폐금속유용자원 재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 : GT-11-C-01-270-0).

References

[1] Cermak, S. C., Bredsguard, J. W., John, B. L., Macalvin, J. S., Thompson, T., Isbell, K. N., Feken, K. A., Isbell, T. A., "Synthesis and physical properties of new estolide esters", *Industrial Crops and Products*, Vol. 46, pp. 386-391, 2013.

[2] Zerkowski, J. A., "Estolides: From structure and function to structured and functionalized", *Lipid Technology*, Vol. 20, No. 11, pp. 253-256, 2008.

[3] Biresaw, G., Cermak, S. C., Isbell, T. A., "Film-forming properties of estolides", *Tribology Letters*, Vol. 27, No. 1, pp. 69-78, 2007.

[4] Wang, Y., Eli, W., "Synthesis of Biodegradable High-Alkali Magnesium Oleate Detergent", *Industrial & Engineering chemistry Research*, Vol. 49, pp. 2589-2592, 2010.

[5] García-Zapateiro, L. A., Delgado, M. A., Franco, J. M., Valencia, C., Ruiz-Méndez, M. V., Garcés, R., Gallegos, C. "Oleins as a source of estolides for biolubricant applications", *Grasas Y Aceites*, Vol. 61, No. 2, pp. 171-174, 2010.

[6] Birova, A., Cvengro, J., "Lubricating Oils Based on Chemically Modified Vegetable Oils", *Journal of Synthetic Lubrication* , Vol. 4, No. 18, pp. 291-299, 2002.

[7] Salimon, J., Salih, N., Yousif, E., "Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits", *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 112, pp. 519-530, 2010.

[8] Yao, L., Hammond, E. G., Wang, T., Bhuyan, S., Sundararajan, S., "Synthesis and Physical Properties of Potential Biolubricants based on Ricinoleic Acid", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 87, No. 8, pp. 937-945, 2010.

[9] Smith, M. A., Zhang, H., Forseille, L., Purves, R. W., "Characterization of novel triacylglycerol estolides from the seed oil of Mallotus philippensis and Trewia nudiflora", *Lipids*, Vol. 48, No. 1, pp. 75-85, 2013.

[10] Aguieiras, E. C. G., Veloso, C. O., Bevilaqua, J. V., Rosas, D. O., da Silva, M. A. P., Langone, M. A. P., "Estolides synthesis catalyzed by immobilized lipases", *Enzyme research*, Vol. 2011, pp. 1-7, 2011.

[11] García-Zapateiro, L. A., Franco, J. M., Valencia, C., Delgado, M. A., Gallegos, C., "Viscous, thermal and tribological characterization of oleic and ricinoleic acids-derived estolides and their blends with vegetable oils", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, No. 4, pp. 1289-1298, 2013.

[12] Biresaw, G., Bantchev, G. B., Cermak, S. C. "Tribological Properties of Vegetable Oils Modified by Reaction with Butanethiol", *Tribology Letters*, Vol. 43, No. 1, pp. 17-32, 2011.

[13] Cermak, S. C., Isbell, T. A, Evangelista, R. L., Johnson, B. L., "Synthesis and physical properties of petroselinic based estolide esters", *Industrial Crops and Products*, Vol. 33, No. 1, pp. 132-139, 2011.

[14] Cermak, S. C., Isbell, T. A., "Improved oxidative stability of estolide esters", *Industrial Crops and Products*, Vol. 8, No. 3, pp. 223-230, 2003.

[15] Cermak, S. C., Isbell, T. A., "Synthesis and Physical Properties of Cuphea-Oleic estolides and esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 81, No. 3, pp. 297-303, 2004.

[16] Moser, B. R., Cermak, S. C., Isbell, T. A., "Evaluation of Castor and Lesquerella Oil Derivatives as Additives in Biodiesel and Ultralow Sulfur Diesel Fuels", *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp. 1349-1352, 2008.

[17] Asadauskas, S., Erhan, S. Z., "Depression of pour points of vegetable oils by blending with diluents used for biodegradable lubricants", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 76, No. 3, pp. 313-316, 1999.

[18] García-Zapateiro, L. A., Franco, J. M., Valencia, C., Delgado, M. A., Gallegos, C., Ruiz-Méndez, M. V., "Viscosity modification of high-oleic sunflower and castor oils with acid oils-derived estolides for lubricant applications", *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 115, pp. 1173-1182, 2013.

[19] Cermak, S. C., Biresaw, G., Isbell, T. A., "Comparison of a New Estolide Oxidative Stability Package", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 85, No. 9, pp. 879-885, 2008.

[20] Hayes, D. G., Kleiman, R., "Lipase-catalyzed synthesis and properties of estolides and their esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 72, No. 11, pp. 1309-1316, 1995.

[21] Cermak, S. C., Isbell, T. A., "Pilot-plant distillation of meadowfoam fatty acids", *Industrial Crops and Products*, Vol. 15, No. 2, pp. 145-154, 2002.

[22] Isbell, T. A., Cermak, S. C., "Purification of meadowfoam monoestolide from polyestolide", *Industrial Crops and Products*, Vol. 19, No. 2, pp. 113-118, 2002.
[23] Erhan, S. M., Kleiman, R. Isbell, T. A., "Estolides from meadowfoam oil fatty acids and other monounsaturated fatty acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 70, No. 5, pp. 461-465, 1993.
[24] Isbell, T. A., Kleiman, R., Plattner, B. A., "Acid-catalyzed condensation of oleic acid into estolides and polyestolides", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 71, No. 2, pp. 169-174, 1994.
[25] Erhan, S. M., Kleiman, R., Isbell, T. A., "Methods for increasing estolide yields in a batch reactor", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 72, No. 6, pp. 671-674, 1995.
[26] Isbell, Terry A., "Chemistry and physical properties of estolides", *Grasas Y Aceites*, Vol. 62, No. 1, pp. 8-20, 2011.
[27] Showell, J. S., Swern, D. Noble, W. R., "perchloric acid isomerization of oleic acid", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 33, No. 7, pp. 2697-2704, 1968.
[28] Isbell, T. A., Kleiman, R. "Mineral acid-catalyzed condensation of meadowfoam fatty acids into estolides", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 73, No. 9, pp. 1097-1107, 1996.
[29] Isbell, T. A., Kleiman, R., "Characterization of estolides produced from the acid-catalyzed condensation of oleic acid", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 71, No. 4, pp. 379-383, 1994.
[30] Cermak, S. C., Isbell, T. A., "Synthesis of estolides from oleic and saturated fatty acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 78, No. 6, pp. 557-565, 2001.
[31] D664, "Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
[32] D5558, "Standard Test Method for Determination of the Saponification Value of Fats and Oils", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
[33] D97, "Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
[34] D2500, "Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
[35] D4172, "Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method)", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
[36] D6179, "Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR)", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.