J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng., Vol. 31, No. 5, October 2015, pp. 195~204 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.2015.31.5.195

식물유 기반 에스토라이드 합성 및 윤활 특성

손정매 · 김남균 · 신지훈 · 정근우 · 윤병태 · 김영운†

한국화학연구원 융합화학연구본부 산업바이오화학연구센터

Synthesis and Lubricant Properties of Vegetable Oil based on Estolides

Jeong-Mae Son, Nam-Kyun Kim, Jihoon Shin, Kunwo Chung, Byung-Tae Yoon and Young-Wun Kim†

Integrated Chemistry Research Division, Industrial Bio-based Materials Research Group, KRICT, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
[1]EMAX solutions Co., LTD

(Received June 30, 2015; Revised August 31, 2015 ; Accepted August 31, 2015)

Abstract – Several researches are focused on improving the value of fine chemicals based on biomass resources due to environmental and other concerns associated with the use of petroleum-based products. Therefore, the synthesis and application of estolides derived from plant-based waste oil materials and their application as lubricants and as processing oil for butyl rubber products have been studied. Four kinds of estolide were prepared with conversions of 71~92% over 24h using various vegetable oils, as determined by size exclusion chromatography (SEC) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. FT-IR spectroscopy determines the esterification of estolides using 2-ethylhexyl alcohol. The estolides have iodine values of 35~90, α-ester/α-acid ratios of 0.45~0.55, and total acid number of 114~134 mg KOH g^{-1}. Four ball wear tests show that the wear scar diameters (WSDs) of estolides as base oil significantly decreased to 0.328~0.494 mm, compared to WSDs of 0.735 and 0.810 mm of WSD for 150N and Yubase 6, respectively, as general base oil. Thus, the estolides have better wear resistance and satisfying design objectives for the engineering of a variety of lubricant base oils.

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

1. 서 론

오랜 시간 동안 사용되었던 석유기반의 윤활유 제품들이 석유자원의 고갈로 인하여 원자재 가격 급등과 다양한 환경적 요인에 따라 사용이 점점 제한되고 비슷한 물성을 갖는 친환경적인 제품으로 대체되고 있는 실정이다[1-3]. 그러므로 윤활성능과 점도 특성이 우수하면서 생분해성이 높고, 독성이 적어서 친환경 적이고 재생 가능한 식물유 유래의 바이오 윤활제에 대한 관심이 높아지고 있다[4-11]. 이러한 식물유래 바이오 윤활제품들은 저온 유동 특성과 산화 안정성과 열 안정성에서 우수하지 않다는 문제점을 가지고 있다[12-15]. 식물유 유래 바이오 윤활제품의 문제점을 해결하기 위하여 지방산 유도체를 사용하여 에스토라이드나 폴리에스토라이드 등을 첨가하여 사용하거나 단독으로 바이오 윤활제로의 활용에 대한 연구들이 많이 진행되고 있다[16-19].

식물유에서 유래한 지방산 유도체를 사용하여 합성한 에스토라이드는 수입에 의존할 수 밖에 없는 석유기반 제품들과는 다르게 국내에서 폐자원을 재활용하여 얻을 수 있으며, 석유제품의 사용으로 인한 온실가스의

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

생성 또한 저감할 수 있다. 그리고 단점이었던 산화안정성과 열 안정성은 지방산의 카르복실산 그룹과 이중결합이 반응하여 합성되는 에스테르 구조로서 이중결합이 줄어 들어 산화안정성과 열안정성이 향상되고, 높은 생분해도로 환경친화적인 장점이 있다. 에스토라이드의 2차 가지형 에스테르 구조는 기존의 식물유 보다 가수분해 안정성이 우수하며, 석유 기반 광유계 윤활기유 보다 윤활특성이 우수하기 때문에 유압 유체, 크랭크 케이스 오일 분산제, 코팅, 화장품, 헤어케어 제품, 윤활유, 식품 유화제, 안료, 가소제 등으로 폭넓게 응용될 수 있다[20-22].

에스토라이드를 합성시 락톤 등의 부산물이 생성되는 문제가 발생하기 때문에 촉매의 종류, 온도 조건, 반응 시간이 매우 중요하며, 다양한 포화지방산과 반응하여 지방산의 이중결합으로 인해서 낮아진 산화 안정성을 높인 연구가 많이 진행되어 있다[23-29].

본 연구에서는 올레산과 팔미틱산의 반응에 의한 에스토라이드 합성에 관한 선행연구로 확립된 방법으로[30]식물유 폐자원을 사용하여 제조된 지방산을 사용하여 에스토라이드를 합성하였으며, 이를 이용하여 부틸고무를 이용하는 Bladder의 공정유로서의 응용가능성을 살펴보았다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 실험

2-1-1. 시약 및 분석방법

에스토라이드 합성에 사용한 식물유 폐자원은 폐식물유(C사의 대두유 제조 시 발생하는 다크오일과 미강유 제조 시 발생하는 다크오일) 및 폐식용유를 사용하였다(Table 1). 촉매로는 과염소산(JAMSSEN사, Perchloric acid, 70%)을 사용하였으며, HPLC분석에 사용된 용매인 테트라하이드로퓨란(THF), GC분석에 사용된 헥산은 Burdick & Jackson사의 HPLC grade를 사용하였다. 에스토라이드 합성 후 중화하는데 사용된 중탄산나트륨(sodium bicarbonate)과 소듐클로라이드(NaCl) 및 황산나트륨 (Na_2SO_4)은 삼전 화학 제품을 사용하였고, 그 외에 용매는 EP급 시약을 별도의 정제없이 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 2 ea, HR 1.0 THF 7.8×300 mm 1 ea). 표준물질로 글리세롤 유도체(폴리글리세롤)를 식물유래 지방산(분자량 280)과 에스테르화 반응하여 폴리글리세롤 지방산 에스테르 분자량 352, 분자량 616, 분자량 860, 분자량 1214, 분자량 1550의 물질을 합성하여 SEC 표준시료로 사용하였다. 분자량에 대한 표준곡선을 기준으로 합성한 생성물의 분자량을 확인하였으며, 분자량 면적에 대한 적분을 통하여 생성물의 모노머산, 에스토라이드 함량을 분석하였다.

합성한 에스토라이드 구조는 ^{1}H-NMR(500 MHz, Bruker), ^{13}C-NMR (125 MHz, Bruker) 및 FT-IR (FTS165, Bio-Rad) 스펙트럼으로 분석하였다. 에스토라이드 전산가(TAN) 분석은 ASTM D664[31], 요오드가(IV) 분석은 ASTM D5558[32], 동점도 분석은 ASTM D445, 유동점(Pour Point)분석은 ASTM D97 [33], 운점(Cloud Point)분석은 ASTM D2500[34] 표준방법으로 각각 분석하였다.

에스토라이드와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 윤활 특성은 4-ball 마모시험 분석을 통하여 평가하였으며, 각각 ASTM D4172[35] 표준방법으로 행하였다. 파라핀 오일(Michang Co. 프로세스유 P-1)과 에스토라이드, 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 점도는 BROOKFIELD Viscometer DV-II+PRO 점도계로 분석하였고, 부틸 고무 bladder의 공정유로서의 활용 특성을 평가하였으며, T90, Tmax, Tmin 는 Rheometer DRM-100 Model로 측정하였고, 경도(Hardness)는 KS M 6784:2009 기준하여 Shore A Type으로 GS-706N Model로 측정하였으며, 인장강도(Tensile strength), 모듈러스(Modulus) 100%, 신율(Elongation) 및 인열강도(Tear strength)는 KS M ISO 37:2012 기준하여 대경엔지니어링의 DUT-500CM Model로 측정하였고, 내마모도(Abrasion resistance)는 KS M 6625:2013 기준하여 NBS Abrasion Tester로 측정하였다.

2-2. 합성과정

에스토라이드는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 식물유 폐자원기반 지방산의 카르복실산 부분이 다른 지방산의 불포화사이트에 반응하여 에스테르화 반응을 통하여 에스토라이드를 합성하였다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르는 합성된 에스토라이드에 2-에틸헥실 알코올로 에스테르화 반응을 행하여 합성하였다.

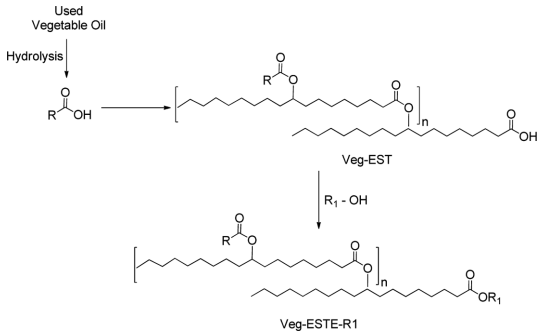

Fig. 1. Synthetic scheme of estolide and estolide 2-ethylhexyl ester derivatives.

2-2-1. 식물유 폐자원 활용 지방산 제조

식물유 폐자원은 가수분해 산물인 유리 지방산, 모노 글리세라이드, 디 글리세라이드, 트리 글리세라이드 등의 다양한 혼합물을 함유하고 있기 때문에, 본 연구에서는 쌀 가공 공정에서 발생하는 다크오일(미강다크오일), 식용유 제조과정에서 발생하는 다크오일(대두다크오일), 폐식용유 및 우지 등의 동식물 폐자원을 사용하여 가수분해반응을 행하였다. 가수분해반응은 35 L 고압반응기에 동식물 폐자원 10 kg, 물 5 kg, 촉매 *p*-TSA (4-toluene sulfonic acid) 5 g, 안정제로 HPA (hypophosphorous acid, 50% 수용액) 10 g을 투입하여 200°C에서 5~7 h 동안 가수분해 반응을 행하였으며, 1 h 간격으로 시료를 채취하여 TAN(total acid number, mg KOH/g)을 측정하여 반응을 종결하였다. 가수분해 반응을 통하여 생성된 유리 지방산은 1 torr 이하의 진공하에서 증류를 통하여 회수하였다. 증류 공정을 통하여 회수된 유리지방산의 회수율은 미강 다크오일 76.7%, 식용 다크오일 78.0%, 폐식용유 81.8%로 식물자원의 종류에 따라 다른 결과를 나타내었다. 대표적으로 폐식용유의 NMR과 IR을 나타내었다.

Soy Bean Fatty Acid :

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):δ 5.30~5.42 (m, 25H), 2.77 (m, 1H), 2.33 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.04 (m, 3H), 1.63 (m, 2H), 1.42~1.15 (m, 19H), 0.88 (m, 3H)

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ 180.4, 130.1, 129.9, 129.7, 128.0,127.9, 34.1, 31.9, 29.7-29.0, 27.2, 25.6, 24.7, 22.7, 14.1

FT-IR ν (cm^{-1}) = 3010, 2921-2852, 1710, 1464, 1412, 1295, 940

Table 1. Composition of vegetable oil fatty acid

Area (%)

	SBFA[1]	SBDFA[2]	RBFA[3]	TOFA[4]
C16:0	18.14	18.07	17.08	0.00
C18:0	4.91	4.74	3.11	0.00
C18:1	36.91	26.90	37.11	44.20
C18:2	37.65	46.32	40.69	24.87
C18:3	2.39	3.97	2.01	11.49
C20:0	0.00	0.00	0.00	2.50
C20:1	0.00	0.00	0.00	10.17
C20:2	0.00	0.00	0.00	4.96
C22:0	0.00	0.00	0.00	1.81
	100.00	100.00	100.00	100.00

[1]SBFA: Soy bean fatty acid, [2]SBDFA: Soy bean dark fatty acid, [3]RBFA: Rice bran fatty acid, [4]TOFA: Tall oil fatty acid

2-2-2. 에스토라이드의 합성

에스토라이드는 식물유를 달리하여 다음과 같이 합성하였다. 3구 500 mL 둥근 플라스크에 식물유 (531 mmol, 150 g)를 넣고 60°C 까지 승온한 후, 촉매로 과염소산($HClO_4$, 106 mmol, 0.2 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 EA를 증류하여 합성된 에스토라이드를 얻었다. 합성한 에스토라이드의 구조는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR로 분석하였다. ^{1}H-NMR의 수소가 정수가 아닌 숫자가 나타나는 것은 식물유의 지방산의 비율에 따른 알킬 사슬의 길이와 불포화도에 기인한 것이다.

EST-SBFA:

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) ppm:δ 5.37-5.33 (m, 0.4 H, -CH=CH-), 4.86-4.83 (m, 0.4 H, -CH-OC=O-), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 2H, -CH_2(C=O)-O-CH-), 2.27-2.26 (t, J = 7.3 Hz,1H, -CH_2(C=O)-O-CH_2-), 1.96-1.20 (m, 32H), and 0.88-0.84 ppm (m, 4 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

2-2-3. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 합성

앞에서 합성한 에스토라이드를 2-에틸헥실 알코올과 에스테르화 반응을 행하여 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 합성하였으며, 합성과정은 다음과 같다. 3구 500 mL 둥근 플라스크에 식물유(531 mmol, 150 g)를 넣고 60°C까지 승온한 후, 촉매로 과염소산($HClO_4$, 106 mmol, 0.2 eq)을 넣고 40~60 mmHg 조건 하에서 24시간 반응을 시키고, 2-에틸헥실 알코올(1,062 mmol, 2 eq)을 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 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 얻었다. 합성한 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 구조는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 FT-IR로 분석하였다. ^{1}H-NMR의 수소가 정수가 아닌 숫자가 나타나는 것은 식물유의 지방산의 비율에 따른 알킬 사슬의 길이와 불포화도의 차이에서 기인한 것이다.

EST-2EH-SBFA

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$), ppm:δ 5.31-5.30 (m, 0.4 H, -CH=CH-), 4.86-4.83 (m, 0.3H, -CH-OC=O-), 3.93 (d, 2H, $-OCH_2(CH(CH_2)CH_2-)$, 2.21 (t, J = 7.6 Hz, 3H, $-CH_2(C=O)-O-CH_2-$, $-CH_2(C=O)-O-CH-$), 1.96-1.20 (m, 45H), and 0.88-0.84ppm(m, 10H, $-CH_3$)

^{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

식물유를 달리하여 에스토라이드를 합성하였으며, 반응 정도를 SEC로 분석한 결과를 Tables 2~3와 Fig. 2에 나타내었다. Table 1의 결과로부터 지방산의 비율이 달라짐에 따라 에스토라이드의 전환율이 달라지는데 불포화 지방산의 비율이 가장 많은 EST-TOFA가 91.78%로 에스토라이드의 전환율이 높았고, EST-SBFA가 81.37%로 많았으며, EST-SBDFA와 EST-RBFA가 77.33%, 70.51%씩 합성되었다. 이중결합이 많은 불포화 지방산의 비율이 높은 EST-TOFA의 경우에 Mn 값이 759로 분자량이 적은 에스토라이드의 합성이 많이 진행되었으며, PDI 값도 1.23으로 적은 분자량의 분포가 많았으며, EST-SBFA의 경우에는 Mn 값이 1186으로 높은 분자량의 에스토라이드가 합성되었으며, PDI 값도 1.53으로 다양한 분자량의 에스토라이드가 합성되는 것으로 나타났다. 에스토라이드에 2-에틸헥실알코올로 에스테르화한 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 경우 에스토라이드에서 미반응 지방산을 제거하지 않고, 반응을 진행하여 에스토라이드의 생성량이 비슷하며, Fig. 2에 나타난 바와 같이 SEC 분석에서 식물유 지방산의 비율에 의해서 합성되는 경향성이 다르게 나타났다. 특히 EST-2EH-TOFA의 크로마토그램은 다른 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르와 매우 다른 경향성을 나타냈으며, EST-2EH-SBFA, EST-2EH-SBDFA, EST-2EH-RBFA는 비슷한 경향성을 나타내었다.

Table 2. Synthetic results of estolides

EXP. Code	Reaction Condition			Composition[1],%	
	Catalyst	Temp (°C)	Time (h)	Monomer[2]	Estolide
EST-SBFA	0.2	60	24	18.63	81.37
EST-SBDFA	0.2	60	24	22.67	77.33
EST-RBFA	0.2	60	24	29.49	70.51
EST-TOFA	0.2	60	24	8.22	91.78
EST-2EH-SBFA	0.2	60	6.5	21.85	78.15
EST-2EH-SBDFA	0.2	60	6.5	26.5	73.5
EST-2EH-RBFA	0.2	60	6.5	29.62	70.35
EST-2EH-TOFA	0.2	60	6.5	8.98	91.02

[1]Analyzed by SEC
[2]Unreacted fatty acid

Table 3. SEC results of several estolides

EXP. Code	Mn	Mw	Mp	PDI
EST-SBFA	1186	1815	3717	1.53
EST-SBDFA	1072	1510	580	1.41
EST-RBFA	871	1083	581	1.24
EST-TOFA	759	938	850	1.23

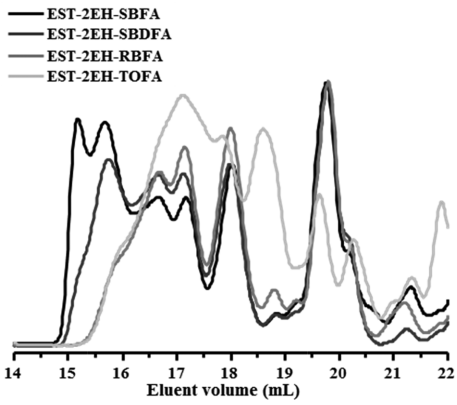

Fig. 2. SEC chromatograms of estolide 2-ethylhexylester derivatives.

합성된 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 식물유의 지방산의 α-acid의 프로톤에서 기인한 δ2.32 ppm의 피크가 줄어들고, 에스토라이드의 α-ester의 프로톤에서 기인한 δ2.25 ppm의 피크가 생성되는 것으로부터 에스토라이드가 합성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, δ-acid (a-methylene proton shift, δ2.32 ppm)와 α-ester (a-methylene proton shift, δ2.25 ppm)의 비율은 α-ester/α-acid로 나타낼 수 있다. 식물유의 불포화지방산의 비율이 증가함에 따라 반응할 수 있는 이중결합의 수가 증가하여 전환율이 높아질 수 있으며, 지방산 분자에 이중결합의 수가 몇 개가 있느냐에 따라서 에스토라이드의 구조가 달라질 수 있다.

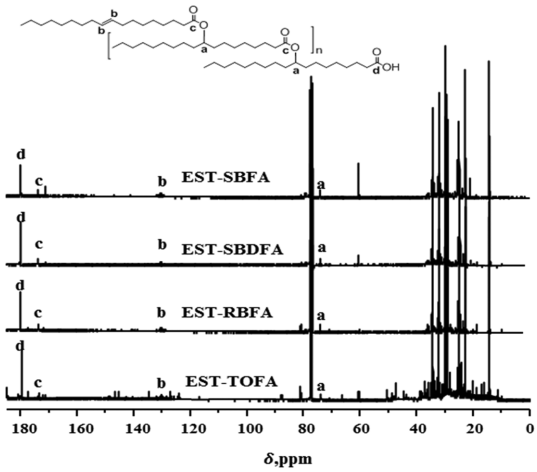

Fig. 4. ^{13}C-NMR spectra of estolide derivatives.

Fig. 4의 ^{13}C-NMR 스펙트럼 분석 결과로부터 식물유 지방산의 카르복실기 카본 피크가 δ180 ppm에서 나타나며, 에스토라이드의 에스테르 카본 피크는 δ 173.8ppm에서 나타나는 것으로부터 에스토라이드가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 불포화 지방산의 이중결합의 카본피크는 δ130.3 ppm에서 나타나며, 불포화 지방산의 비율이 클수록 피크가 큰 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5의 FT-IR 스펙트럼에서는 식물유 지방산의 카르복실산 그룹에 의한 피크(ν 1712 cm^{-1})가 줄어들고, 에스토라이드의 에스테르에 의한 피크(ν 1735 cm^{-1})가

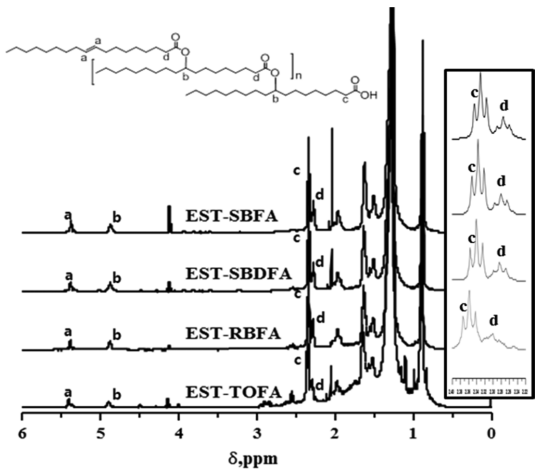

Fig. 3. ^{1}H-NMR spectra of estolide derivatives.

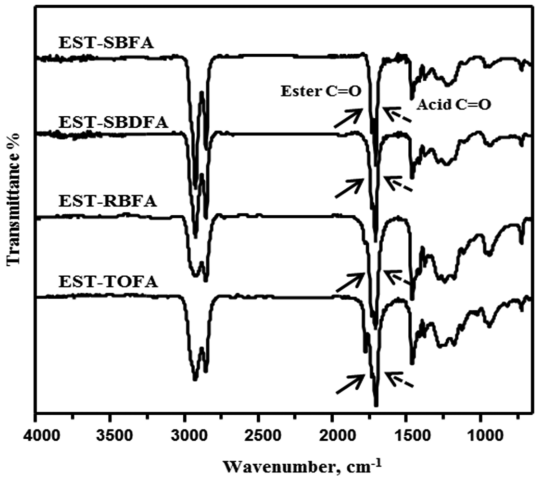

Fig. 5. FT-IR spectra of estolide derivatives.

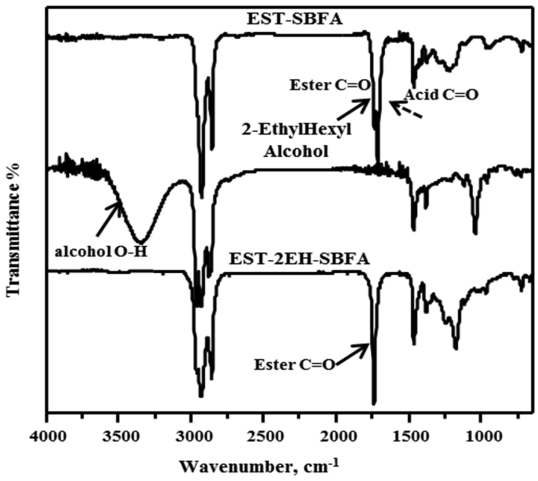

Fig. 6. FT-IR spectra of estolide(EST-SBFA), 2-ethylhexyl alcohol, and EST- 2EH-SBFA.

새롭게 나타나는 것으로 에스토라이드가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 식물유의 불포화 지방산의 비율이 커질수록 카르복실산 그룹의 피크(ν 1712 cm^{-1})에 대한 에스토라이드의 에스테르에 의한 피크(ν 1735 cm^{-1})가 크게 나타났다. 왜냐하면, 에스토라이드의 반응이 더 많이 진행됨에 따라 불포화 지방산의 이중결합과 카르복실산이 에스테르 결합이 되면서 카르복실산의 피크가 작아지고 에스테르 결합이 증가하여 에스테르 피크가 크게 나타나기 때문이다.

합성한 식물유 에스토라이드와 2-에틸헥실 알코올의 에스테르화 반응을 행하여 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 합성하였으며 FT-IR 스펙트럼으로 구조를 확인하였다(Fig. 6).

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.

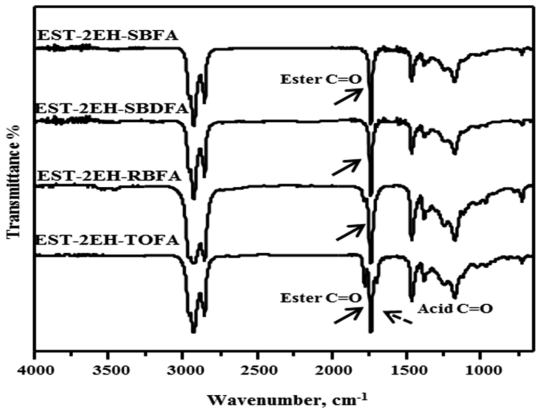

Fig. 7. FT-IR spectra of estolide 2-ethyhexylester derivatives.

이렇게 에스테르화 반응을 한 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 7에 나타내었고, EST-2EH-SBFA, EST-2EH-SBDFA와 EST-2EH-RBFA는 에스토라이드의 카르복실산 그룹의 피크(ν 1712 cm^{-1})가 거의 사라진 반면 EST-2EH-TOFA는 에스토라이드의 카르복실산 그룹의 피크(ν 1712 cm^{-1})가 계속 남아 있었으며 다른 식물유와 다른 경향을 보였다.

에스토라이드의 요오드가, 전산가, α-ester/α-acid와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 전산가 분석결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 에스토라이드의 요오드가는 반응이 많이 진행되는 경우에 이중 결합이 반응하여 적어지므로 요오드가도 낮아지게 된다. 포화지방산의 비율이 높은 SBFA와 SBDFA의 경우에는 포화지방산이 capping acid로 에스토라이드 합성에 영향을 주어 반응 에스토라이드 생성량이 적고 미반응의 이중결합이 많아서 37.96~41.39로 요오드가가 높게 나오고, 포화지방산의 비율이 낮은 TOFA의 경우에는 반응이 많이 진행되었어도 불포화 지방산이 capping acid이기 때문에 요오드가는 높게

Table 4. Properties of Several Saturated Estolides and Estolide 2-ethylhexylester

EXP. Code	Iodine value	α-ester/α-acid	TAN mgKOH/g	EXP. Code	TAN mgKOH/g
EST-SBFA	41.39	0.47	130.89	EST-2EH-SBFA	1.55
EST-SBDFA	37.96	0.45	133.88	EST-2EH-SBDFA	2.18
EST-RBFA	35.45	0.48	125.57	EST-2EH-RBFA	2.09
EST-TOFA	89.55	0.55	114.48	EST-2EH-TOFA	22.27

[1] α–ester/α-acid determined by ^{1}H-NMR.

나올 수 있다. α-ester/α-acid값은 합성한 에스토라이드가 고순도가 아니기 때문에 0.45~0.55의 수치로 나타났다. 전산가는 114.48~133.88 mgKOH/g로 EST-TOFA의 전산가 값이 가장 낮았는데 이는 에스토라이드가 상대적으로 많이 생성됨을 의미한다.

에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 전산가를 분석한 결과 1.55~22.27 mgKOH/g의 값을 나타내었으며, EST-2EH-TOFA의 경우에 Fig. 7의 에스토라이드 카르복실산 피크(ν 1712 cm^{-1})가 가장 많이 남아 있는 것으로 확인 가능하며, TOFA의 지방산 조성에서 보는 바와 같이 이중결합이 많은 지방산의 조성이 많아서 다른 지방산들과는 다르게 지방산 하나에 두개 이상의 지방산이 결합한 구조로 합성이 가능하게 되고 다른 에스토라이드보다 분자 구조가 달라져서 지방산의 에스테르화 반응성이 낮아져서 전산가가 다른 에스토라이드보다 높게 나타났다.

3.2. 에스토라이드 및 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 물성 및 윤활성능

합성한 에스토라이드와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 동점도와 유동점 그리고 윤활 특성을 분석하여 Table 5에 나타내었으며, 에스토라이드의 40°C 동점도는 294.7~1030.0 cSt, 100°C 동점도는 27.34~89.13 cSt를 나타내었다. 40°C와 100°C 동점도에서 EST-TOFA가 가장 높은 점도를 나타내었는데 이는 에스토라이드가 가장 많이 합성되었기 때문으로 보이며, 한편 Viscosity Index(VI)는 123~171를 나타내어 합성에 이용한 식물유의 지방산에 따라 다르게 나타났다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 40°C 동점도는 53.93~306.8 cSt, 100°C 동점도는 9.4~24.87 cSt로 나타났다. 40°C와 100°C 동점도는 에스토라이드의 동점도 보다 훨씬 작은 값을 나타내었으며, VI는 104~169로 EST-2EH-SBFA, EST-2EH-SBDFA와 EST-2EH-RBFA는 에스토라이드의 점도지수 보다 큰 값을 나타내었지만, EST-2EH-TOFA는 171에서 104로 낮아지는 경향을 나타내었다.

에스토라이드의 유동점 (pour point)은 -7.5 ~ -25°C로 나타났으며, 운점 (cloud point)은 -15 ~ -25°C로 나타났다. 녹는점이 높은 포화 지방산의 비율이 높으면 유동점과 운점은 높고, 포화 지방산이 많고, 미 반응 지방산의 비율이 낮아지면 유동점과 운점이 낮아지는 경향이 나타났다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 유동점 (pour point)은 -12.5 ~ -25°C로 나타났으며, 운점 (cloud point)은 -6 ~ -24°C로 나타났으며, 에스토라이드에 비해서 유동점과 운점이 낮아지는 경향성을 나타내었다.

윤활제 및 윤활유 첨가제로 가능성을 살펴보기 위하여 합성 에스토라이드 및 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 윤활성능을 4-ball 마모시험을 행하여 평가하였다. 에스토라이드의 4-ball 마모흔 직경은 0.33~0.50 mm를 나타내었으며, 식물유 지방산 비율에 따른 차이는 크지 않았지만 Group III Yubase-6 (0.81 mm) 및 Group II 기유인 150N(0.74 mm)에 비해서 훨씬 낮은 값을 나타내었다. 이는 에스토라이드의 4-ball 내마모성능이 우수함을 의미하며, 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 4-ball 마모흔 직경은 0.65~0.69 mm를 나타내었으며 Yubase-6와 150N에 비해서는 좋지만 에스토라이드보다는 낮게 나타났다.

Table 5. Physical Properties of Estolides and Estolide 2-ethylhexyl Esters

EXP. Code	KV, @40°C, cSt	KV, @100°C, cSt	Viscosity Index	Pour point, °C	Cloud point, °C	4-ball WSD[1], mm
EST-SBFA	313.6	35.12	158	20	21	0.37
EST-SBDFA	480.3	44.27	145	25	25	0.33
EST-RBFA	294.7	27.34	123	20	23	0.34
EST-TOFA	1030	89.13	171	-7.5	-15	0.50
EST-2EH-SBFA	109.8	16.95	169	-17.5	-16	0.65
EST-2EH-SBDFA	77.11	12.52	161	-15	-15	0.65
EST-2EH-RBFA	53.93	9.4	158	-12.5	-6	0.68
EST-2EH-TOFA	306.8	24.87	104	-25	-24	0.69

[1]Base Oils: 0.81 mm for Yubase 6 and 0.74 mm for 150N

3.3. 에스토라이드 및 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 부틸 고무 공정유 활용평가

부틸 고무의 bladder 제작에 사용되는 공정유에 적용 가능성을 실험하였다. 공정유로서의 활용성을 살펴보기 위해서 기존에 공정유로 사용되고 있는 파라핀 오일과 에스토라이드 및 에스토리아드 2-에틸헥실 에스테르의 온도에 따른 점도를 평가하여 Fig. 8에 결과를 나타내었다. 기존에 사용중인 파라핀 오일과 EST-2EH-SBFA, EST-2EH-SBDFA와 EST-2EH-RBFA은 비슷한 점도변화를 나타내었고, EST-SBFA, EST-2EH-TOFA는 20°C 파라핀 오일보다 높은 점도를 나타냈으며, 140°C에서는 파라핀 오일과 비슷한 점도를 나타내었다. 공정유로 파라핀 오일과 점도가 비슷한 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 공정유로 했을 때 bladder 의 물성을 평가한 결과를 Table 6에 나타내었다. Reference로는 기존에 공정유로 사용하는 파라핀 오일(Michang Co. 프로세스유 P-1)의 결과를 나타내었다. Rheometer에서 T_{max}값은 대조군으로 사용된 파라핀 오일이 19.4였으며, 에스토라이드와 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르는 18.2~19.4를 나타내었으며, T_{min} 값은 7.8-8, ΔMH 값은 10.3~11.4를 나타내었으며, EST-2EH-TOFA가 가장 근사치를 나타내었다. 경도는 57~61, 인장강도는 119.75~123.99 kgf/cm^2, 모듈러스 100%는 19.81~21.78 kgf/cm^2, 신율은 599.03~629.98%, 인열강도는 44.22~45.23 kgf/cm^2, 내마모도는 74~87%로 나타났다. 기존에 사용되는 파라핀 오일과 비교했을 때, EST-2EH-TOFA가 가장 유사한 값을 나타내었다.

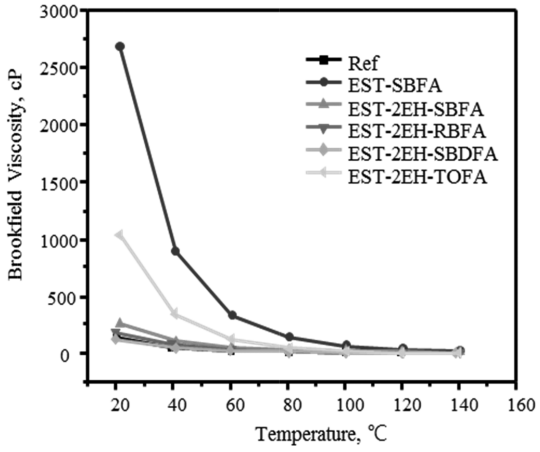

Fig. 8. Brookfield viscosity change of temperature Estolides and Estolide 2-ethylhexyl Esters.

4. 결 론

식물 폐자원인 SBFA, SBDFA, RBFA, TOFA을 이용하여 에스토라이드를 합성하였으며, 2-에틸헥실 알코올과 에스테르화 반응을 행하여 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르를 합성하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 식물 유래 지방산들 중에서 불포화지방산의 비율이 가장 많은 EST-TOFA가 91.78%로 에스토라이드의 전환율이 가장 높았고, EST-SBFA가 81.37%로 많았으며, EST-SBDFA와 EST-RBFA가 77.33%, 70.51%씩 합성되었다.

Table 6. Physical properties of estolides and estolide 2-ethylhexyl esters at butyl rubber processing oil

Properties			Blank (Ref.)	EST-SBFA	EST-2EH-SBFA	EST-2EH-RBFA	EST-2EH-SBDFA	EST-2EH-TOFA
Rheometer 180°C × 12 min	T_{max}	lb-in	19.4	18.2	18.7	18.9	19.1	19.4
	T_{min}		8.1	7.9	7.8	7.8	7.8	8
	ΔMH		11.3	10.3	10.9	11.1	11.3	11.4
Hardness		A type	63	57	59	60	61	61
Tensile strength		kgf/cm^2	126.09	120.5	119.75	123.99	120.19	123.27
Modulus 100%		kgf/cm^2	22.52	21.36	20.76	20.99	19.81	21.78
Elongation		%	595.78	613.85	599.03	629.98	629.23	608.48
Tear strength		kgf/cm	42.87	45.23	44.22	44.8	45.1	44.33
Abrasion resistance	NBS	%	78	74	87	86	80	75

2. 식물 유래 지방산을 이용하여 합성한 에스토라이드의 기본 물성을 분석한 결과 요오드가는 35.45~89.55, TAN은 114.48~133.88 mgKOH/g, α-ester/α-acid ratio는 0.45~0.55로 나타내었다. 에스토라이드 2-에틸헥실 에스테르의 TAN은 1.55~22.27 mgKOH/g으로 나타내었다.

3. 포화지방산의 비율이 가장 작은 EST-TOFA가 가장 낮은 유동점과 운점을 나타내었다.

4. 에스토라이드 4-ball 마모시험 결과 내마모성능은 윤활기유에 비해 우수한 결과를 나타내었지만, 식물유의 지방산 비율에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다.

5. 에스토라이드의 부틸 고무 공정유 활용 평가 결과 기존에 공정유로 사용되는 파라핀 오일과 비교해서 유사한 물성을 나타내며, 부틸 고무 공정유로서의 가능성을 나타내었다.

Acknowledgements

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 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 lubri-

cant applications", *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 115, pp. 1173-1182, 2013.

[18] 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.

[18] 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.

[19] 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.

[20] Isbell, T. A., Cermak, S. C., "Purification of meadowfoam monoestolide from polyestolide", *Industrial Crops and Products*, Vol. 19, No. 2, pp. 113-118, 2002.

[21] 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.

[22] 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.

[23] 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.

[24] Isbell, Terry A., "Chemistry and physical properties of estolides", *Grasas Y Aceites*, Vol. 62, No. 1, pp. 8-20, 2011.

[25] 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.

[25] 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.

[26] 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.

[27] Son, J., Yoo, S., Lee, S., Shin, J., Chung, K., Yang, Y., Kim, Y., "Synthesis and lubricant properties of estolides based on fatty acid", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 30, No. 5, pp. 256-264, 2014.

[28] D664, "Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.

[29] D5558, "Standard Test Method for Determination of the Saponification Value of Fats and Oils", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.

[30] D97, "Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.

[31] D2500, "Standard test method for cloud point of petroleum products", ASTM international, West Consho- hocken, PA, 2012.

[32] D4172, "Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method)", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.