

## 대두유 에스테르를 이용한 수용성 윤활유 개발에 관한 연구

김선일\*, 이윤아, 노성희  
 조선대학교 화학공학과  
 (sibkim@chosun.ac.kr\*)

## Development of Water-Soluble Lubricating Oil by Soybean Oil Ester

Sun-Il Kim\*, Yoon-Ah Lee, Sung-Hee Roh  
 Dept. of Chemical Engineering, Chosun University  
 (sibkim@chosun.ac.kr\*)

## 서론

여러 산업 분야에 적용되는 금속소재 생산에 필요한 금속가공용 유제는 그 수요량이 급증하고 있는 추세이며 이에 따라 독성 및 냄새가 없는 환경친화형 유제 개발이 시급하다. 윤활유제는 공업규격에 따라 크게 유용성과 수용성으로 구분되며 과거에는 절삭성능과 부식방지성이 우수한 유용성 유제가 주로 사용되어 왔으나, 환경적 측면에서 가공작업과정과 폐유처리과정에서 유독성과 환경공해 등의 문제가 제기됨에 따라 환경친화적 수용성 윤활유의 개발과 사용이 점차 증가하고 있는 실정이다. 현재 개발된 수용성 금속가공유제는 유용성 절삭유제에 비해 절삭성능이 떨어지고 거품이 생성되는 작업상 문제점을 안고 있으며 이것을 해결하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 윤활유제에는 여러 종류의 첨가제가 배합되어 있는데 그 중에서 절삭성능에 직접적인 영향을 미치는 유성향상제의 개발에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 현재 연구되고 있는 유성향상제로는 폴리알킬렌글리콜의 지방산에스테르, 폴리알킬렌글리콜에테르, 폴리알킬렌글리콜과 지방산의 혼합물, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 에스테르, 이염기산의 모노에스테르, 히드록시스테아린산의 에스테르 등이며 이들을 다른 첨가제와 배합하여 금속 가공 성능에 미치는 영향에 관한 연구가 많은 관심을 끌고 있다<sup>1)2)</sup>. 21세기의 화학 산업은 "Clean industry"로의 전환이 요구되며 이를 위해 공장 내에 유기용제 등에 의한 환경오염을 제거할 수 있는 기술 개발이 요구되고 이를 위해 기존의 유기용제를 물분산형이나 수용액 형태로 제조함으로써 이러한 문제를 해결함과 동시에 공장 주변의 환경도 개선할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 친환경 수용성 윤활유제를 개발하기 위하여 인체에 자극성이 적은 식물성 에스테르를 베이스로 대두유와 공중합알코올의 에스테르 합성반응실험을 수행하였다. 또한 대두유의 주성분중 하나인 oleic acid와 공중합알코올의 합성반응실험을 수행하여 물성을 비교하였다.

## 실험

본 연구의 에스테르 합성에 사용된 지방산은 시판용 대두유와 oleic acid (technical grade 90%; Aldrich)이며, 알코올은 폴리프로필렌 글리콜 에틸렌 옥사이드 중합체 (PE-62; molecular weight: 2500)를 사용하였다. 합성반응 촉매로 para toluene sulfonic acid (PTSA; Aldrich) 및 NaOH (Junsei)를 사용하였으며, 합성반응 후 pH 조절을 위하여 5N KOH (Junsei)를 사용하였다. 지방산과 중합체 알코올의 에스테르 합성반응은 500 mL 4구 파이렉스 플라스크에 지방산과 PE-62를 넣고 반응촉매를 첨가하여 테프론 교반기, 온도계와 환류냉각기를 설치한 후 교반하면서 반응을 수행하였으며, 합성반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 에스테르 합성반응의 확인은 적외선 분광기(infrared spectrometer, IR; Bruker)를 이용하였으며, 대두유와 oleic acid의 에스테르 합성반응의 생성물 및 촉매에 의한 반응정도를 비교하였다.

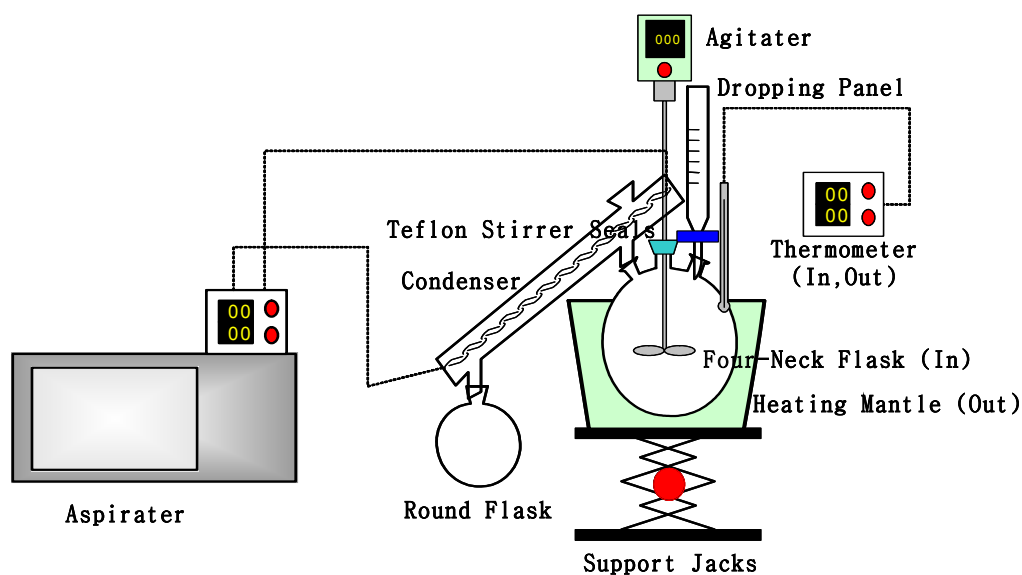


Fig. 1. Schematic diagram of reaction system for synthesis of ester products.

식물성 지방산 에스테르화합물에 대한 반응정도 및 물성을 비교하기 위하여 먼저 대두유의 주성분인 oleic Acid에 PE-62를 혼합하여 합성실험을 수행하였다. 그 후 대두유와 PE-62를 혼합하여 합성실험을 수행하였으며, 각 합성반응물의 결과를 FT-IR을 이용하여 비교하였다. 또한 반응시간, 촉매의 조건을 변화시키면서 합성반응실험을 수행하여 FT-IR 분석 데이터의 반응물 진동피크와 생성에스테르 화합물 진동피크를 비교하였다. 지방산과 중합체 알코올의 에스테르 합성반응 조건을 Table 1에 나타내었다. 이때 반응 온도는 heating mantle를 이용하여 200~230℃로 유지하였으며, 교반속도는 digital stirrer를 이용하여 200 rpm으로 일정하게 유지하였다. 지방산과 중합체 알코올의 에스테르 반응 종결 시점은 합성에스테르 액체의 색이 검붉은색으로 변색 되었을 때 반응을 중지하여 6시간 이상 실온에서 냉각하여 보관하였다.

Table 1. Reaction Conditions of Esterification

	Reactant		Catalyst	Reaction temp.	Reaction press.	Reaction time
R-1	Oleic acid (36 g)	PE-62 (160 g)	-	200~230℃	-550 mmHg	25 hr
R-2	Oleic acid (36 g)	PE-62 (160 g)	PTSA (0.4 g)	200~230℃	-550 mmHg	5 hr
R-3	Soy bean oil (36 g)	PE-62 (160 g)	-	200~230℃	-550 mmHg	25 hr
R-4	Soybean oil (36 g)	PE-62 (160 g)	PTSA (0.4 g)	200~230℃	-550 mmHg	5 hr
R-5	Soybean oil (36 g)	PE-62 (160 g)	PTSA (0.2 g)	200~230℃	-550 mmHg	10 hr
R-6	Soybean oil (36 g)	PE-62 (160 g)	PTSA (0.1 g)	200~230℃	-550 mmHg	10 hr
R-7	Soybean oil (36 g)	PE-62 (160 g)	NaOH (0.36 g)	200~230℃	-550 mmHg	10 hr

## 결과 및 토론

본 연구에서는 지방산 에스테르 화합물에 대한 수용성 윤활유 특성을 알아보기 위하여 몇 가지 에스테르 화합물의 합성실험을 수행하였다. 지방산 에스테르 합성에 사용된 식물성유는 대두유를 사용하였으며, 합성반응 비교실험을 위하여 대두유의 주성분인 *oleic acid*에 대한 합성실험을 수행하였다. 유기산이나 유기산 클로라이드와 프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드에 의한 공중합체가 반응하여 생성되는 에스테르는 수용성 윤활 특성이 있으며, 특히 방청성이 우수한 것으로 보고되어 있다<sup>3)</sup>. 유기산과 공중합 알코올의 에스테르화 반응 메커니즘을 Fig. 2-1과 Fig. 2-2에 나타내었다.

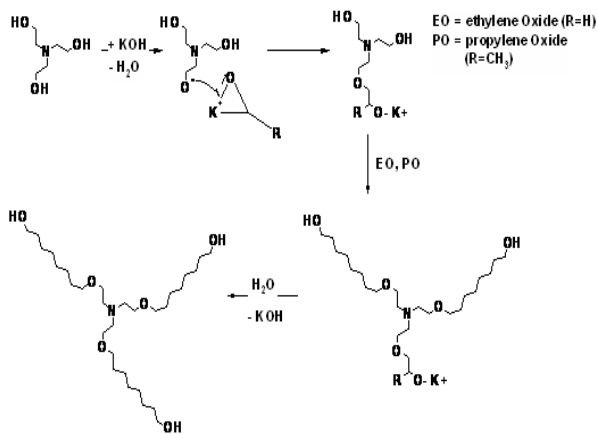


Fig. 2-1. Synthesis of copolymer alcohol.

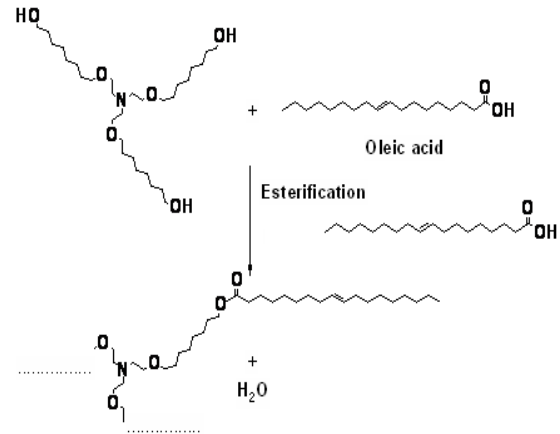


Fig.2-2. Esterification of oleic acid.

에스테르 합성반응은 지방산(18 wt%), 공중합알코올(PE-62, 80 wt%), 촉매(0.05~0.2 wt%)를 혼합하여 반응시켰으며, 촉매를 첨가하지 않은 경우(R-1, R-3)에는 반응이 25 hr 정도 경과한 후에 반응이 완결되었다. *Oleic acid*와 PE-62 반응물에 대한 에스테르 합성반응(R-2)의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 에스테르화는 알코올의 -OH에서 -H가, 카르복시산의 -COOH에서 -OH가 떨어져 나와 에스테르 O-C=O를 형성하므로 생성물 peak의 1708.6 cm<sup>-1</sup>에서 ester peak가 관찰되었으며, 카르복시산의 O-H peak 2922.1 cm<sup>-1</sup>이 반응으로 인하여 사라지고 공중합알코올의 O-H peak 2968.5 cm<sup>-1</sup>만 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 4에 나타낸바와 같이 대두유와 PE-62 반응물에 대한 에스테르 합성반응(R-4)에서도 유사한 FT-IR 분석 결과를 관찰할 수 있었다. 따라서 대두유를 지방산으로 이용하여 윤활 특성이 있는 에스테르화합물의 생성 가능성을 확인할 수 있었다.

수용성 윤활유는 물과 함께 사용할 수 있으므로 경비가 절감될 뿐만 아니라 사용 후 처리가 용이하므로 환경오염도 감소시킬 수 있다. 그러나 물과 혼합되어 사용되어야 하므로 가공되는 금속이 물에 노출됨으로써 산화현상에 의한 방청문제를 고려하여야 하며, 일반적인 수용성 윤활유의 pH는 보통 8~9 정도를 유지해야 한다. PH가 8 이하로 낮으면 약취, 부패 발생, 부식, 미생물 균형의 변화에 문제가 생기고 9 이상으로 높으면 피부병, 페인트 박리, 알루미늄 변색 등의 문제가 발생하기 때문에 적절한 pH의 유지는 매우 중요하다. 에스테르 합성반응에 촉매로 0.2%의 PTSA를 첨가한 경우(R-2, R-4) 생성물의 pH는 1.1~1.2로 강산성이었다. 물론 강산성 용액에 tri-ethanolamine (TEA)이나 KOH를 첨가하여 pH 조절이 가능하다. 하지만 pH가 너무 낮은 에스테르 합성반응물에는 pH 조절 후 각종 첨가제<sup>4)</sup>를 첨가하더라도 윤활유로의 기능 상실이 예측되므로 PTSA 촉매의 첨가량을 0.1% (R-5) 및 0.05% (R-6)로 감소시켰다. 에스테르 합성반응에 촉매 첨가량을 감소시키면 따라 반응은 느리게 진행되었지만 생성물의 pH는 7.0~8.5로 안정적인 값을 얻을 수

있었다. 에스테르 합성반응에 알칼리 촉매를 첨가하는 경우의 반응속도는 산 촉매를 첨가하는 경우에 비하여 약 1000배 이상 빠르다고 알려져 있다<sup>5)</sup>. 그러나 알칼리 촉매로 NaOH를 첨가한 경우(R-7) 에스테르 합성반응물의 수용액은 균질하지 못하고 하부에 침전물이 가라앉는 현상이 발생되어 촉매로 사용시 부가적인 조작이 필요할 것으로 사료된다.

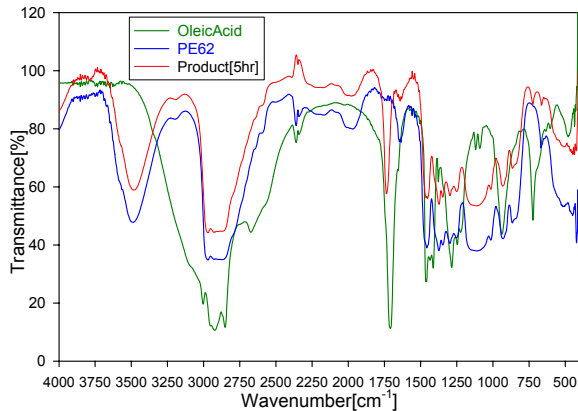


Fig. 3. FT-IR spectrum data for reaction of oleic acid (R-2).

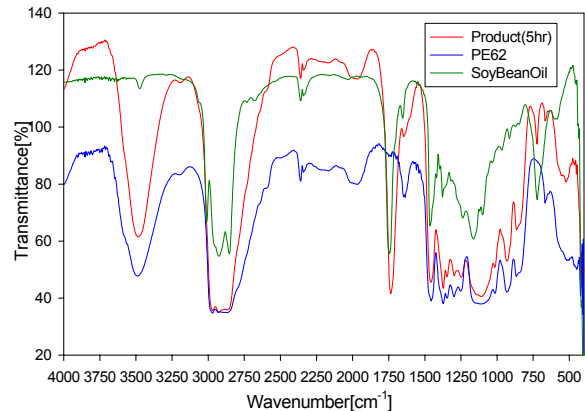


Fig. 4. FT-IR spectrum data for reaction of soybean oil (R-4).

## 결론

본 연구에서는 친환경 수용성 윤활유제를 개발하기 위하여 인체에 자극성이 적은 식물성 에스테르를 베이스로 대두유와 공중합알코올의 에스테르 합성반응실험을 수행하였다. 또한 대두유의 주성분중 하나인 oleic acid와 공중합알코올의 합성반응실험을 수행하여 반응정도 및 물성을 비교하였다. 합성반응 과정은 FT-IR 데이터로부터 에스테르 peak를 분석하여 반응이 진행되는 것을 관찰하였으며, 대두유를 지방산으로 이용하여 윤활 특성이 있는 에스테르화합물의 생성 가능성을 확인할 수 있었다. 반응속도 촉진을 위해 첨가한 산 촉매 PTSA는 0.2 wt% 이상을 첨가할 경우 생성물의 pH가 급격히 하강됨으로 인해 금속가공 윤활유로서의 방청성이 저하될 것으로 예측된다. 따라서 대두유 에스테르 합성 반응시 PTSA 첨가량은 0.1 wt% 정도가 적당할 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. Yong, W., Qunji, X. and Lili, C., "Tribological Properties of Some Water-Based Lubricants Containing Polyethylen Glycol under Boundary Lubrication Conditions," J. of Synthetic Lubrication, 13(4), 375-380(1997).
2. Watanabe, S., Nakagawa, H. and Ohmori, Y., "New Cutting Fluid Additives Derived from Half Esters of Dimer Acids," Tri-bolosist, 42(1), 81-84(1997).
3. Nakagawa, H., Ohmori, Y., Watanabe, S., Fujita, T. and Sakamoto, M., "New Cutting Fluid Additives Derived from Ester of Higher Hydroxy Fatty Acid," Tribologist, 43(5), 436-439(1997).
4. Nakagawa, H.; Watnabe,S.;Fujita, T.日油本化學會誌 ,45,925(1997).
5. Nouredini, H. and D. Zhu, Kinetics of transesterification of soybean oil, JAOCS,74(11), 1457-1463(1997).