환경친화적인 합성기유 후보물질로서의 몇가지 폴리올에스터 오일의 가수분해속도 비교

한 두 희† · 마사부미 마스꼬*

한국화학연구원 응용화학연구부, 동경공업대학 화학공학과*

Comparison of the Hydrolysis Rate of Several Polyol Ester Oils as a Candidate for Environmentally Adapted Synthetic Base Oil

Du Hee Han† and Masabumi Masuko*

Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

* Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

요 약: 분자구조가 서로 다른 7종의 폴리올에스터 오일에 대한 가수분해속도가 측정되었다. 사용된 폴리올에스터는 2가 및 4가의 다가알콜과 서로 다른 탄소수의 직쇄 혹은 분기지방산으로 합성된 다가에스터 화합물이며, 이들의 가수분해반응은 p-톨루엔설폰산을 촉매로 사용하는 온건한 산성조건하에서 수행되었다. 폴리올에스터 오일의 가수분해과정에서 생성되는 부분에스터와 다가알콜 및 지방산 등의 구조가 확인되었고 반응시간의 경과에 따른 가수분해 생성물들의 농도가 측정되었다. 각 반응단계의 속도상수는 속도식과 실험적으로 얻은 각 화합물들의 농도로부터 최소제곱법에 의해 구하였고, 얻어진 가수분해 속도상수가 서로 비교되었다. 폴리올에스터 오일의 가수분해 속도는 지방산의 분자구조에 가장 크게 영향을 받는다. 즉, 직쇄지방산에 의한 폴리올에스터 오일은 분기지방산에 의한 폴리올에스터 오일보다 가수분해속도가 매우 빠르며, 분기지방산에 의한 폴리올에스터 오일 중에서는 가지사슬의 모양과 위치가 가수분해속도에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 본연구에서 사용된 7종의 폴리올에스터 오일에 대한 가수분해속도는 물분자가 폴리올에스터 오일의 카르보닐 탄소를 공격할 때 인접한 가지사슬에 의한 입체장애효과를 비교함으로써 효과적으로 설명할 수 있다.

† 주 저자 (e-mail: dhhan@pado.krict.re.kr)

Abstract: The hydrolysis rates of seven kinds of polyol ester base oils [POEs] of different branch shape were investigated by using a simple apparatus under mild acidic condition. Seven polyol ester base oils were made of poly hydric alcohols of two-four valence, normal or branched fatty acids of different carbon number. p-Toluene sulfonic acid was used as acid catalyst to accelerate the rate of hydrolysis. Partial esters and fatty acid produced by sequential hydrolysis of POEs were identified and their concentrations were determined by calibrated-internal standard method using Gas Chromatography. The rate constants of each step in sequential hydrolysis were determined by the least square method from rate equation and the concentration of each component, were compared with one another. It was shown that the rate of hydrolysis of POEs was strongly affected by whether molecular structure of fatty acid was straight chain or branch chain and which position was branched. The hydrolysis stability for all the POEs can be reasonably explained by using a steric hindrance effect anticipated from their molecular structures affecting as water molecule makes an attack on the carbonyl carbon of POEs.

Keywords: *polyol ester base oils, hydrolysis, stability, polyhydric alcohols, fatty acids, reaction rate*

1. 서 론

공장 및 자동차의 배출가스에 의한 지구의 온난화, 프레온 등에 의한 오존층의 파괴, 열대우림의 감소, 사막의 급격한 확대, 산성비에 의한 환경파괴 등과 같은 심각한 지구규모의 환경문제는 지난 20 년간, 지구환경 보존의 중요성과 관련하여 국제사회가 공동으로 대처하고 해결해야 하는 과제로 부각되어 왔다. 따라서 이들 문제에 관한 논의를 위하여 1987 년 카나다의 몬트리얼에서는 CFC 계 기존냉매의 사용규제에 관한 의정서가 채택되었고, 1992 년 6 월 브라질의 리오데자네이로에서는 각국의 정상들이 참여하는 UN 환경개발회의 (UNCED)가 개최되었다. 이와같은 일련의 지구환경 보존에 관한 국제협약에 따라 윤활유산업 분야에서는 새로운 대체냉매인 HFC 계 냉매에 적합한 냉동기유[1-6]와 수질 및 토양의 오염을 방지할 수 있는 생분해성 윤활유[7-11]를 개발해야 한다는 요구가 증대되었다. 그 이후 많은 연구자들에 의해 폴리올에스터 오일은 새로운 냉동기유로서뿐만 아니라 생분해성 오일로서도 사용할 수 있는 적합한 윤활소재로 인정되어 주목받게 되었다. 그 이유로서는, 폴리올에스터 오일은 분자내에 전기음성도가 큰 산소원자들을 포함하므로 이들에 의한 분극현상 때문에 기존의 광유보다 높은 극성을 갖게 되며 따라서 기존의 CFC-12 냉매보다 극성이 높아진 HFC-134a 냉매에 대한 용해성[12,13]이 우수하여 HFC-134a 를 사용하는 압축시스템의 냉동기유로서 적합한 것으로 판명되었다. 그리고 생분해성 윤활유는 유채유와 같은 식물유와 기존의 에스터 및 에테르 작용기를 갖는 합성윤활유들이 사용되고 있으나 [11] 이들은 열 및 산화에 대한 안정성이 우수하지 못 하다는 약점 때문에 생분해성 윤활유로의 적용이 극히 제한적이며 특히 가장 큰 시장을 점유하는 자동차용 엔진오일 및 고온에서 작동되는 각종 공업유를 위한 생분해성 윤활기유로는 사용할 수 없는 실정이다. 그러

나 폴리올에스터 오일은 네오펜틸그리콜 및 펜타에리스리톨과 같은 알코올기의 β위치에 수소원자가 없는 다가알콜을 사용하여 얻어진 에스터화합물이므로 카르보닐기의 산소와 6 고리천이상태가 형성되지 않으므로 기존의 에스터들보다 열 및 산화에 대한 안정성이 우수하다. 따라서 폴리올에스터계 합성유는 식물유 및 기존 에스터화합물의 단점으로 지적되는 고온에서의 산화안정성이 매우 우수하여 내열 및 내산화성이 요구되는 분야에의 생분해성 윤활기유로서 용도가 개척될 것으로 생각된다. 그러나 폴리올에스터계 합성유는 에스터화합물 특유의 흡습성 때문에 공기중으로부터 2000~3000ppm 정도의 수분을 흡수하며 따라서 엔진시스템 내부의 산에 의해 가수분해가 일어나고 결국, 오일로서의 물성을 잃어버릴 염려가 있다.

본연구에서는 분자구조가 서로 다른 7종의 폴리올에스터 오일에 대한 가수분해속도가 측정되었다. 가수분해는 산성조건 하에서 수행되었으며, 그들의 가수분해속도는 폴리올에스터 오일로서의 가수분해안정성의 관점에서 서로 비교되었다. 그리고 폴리올에스터 오일의 분자구조와 연속적인 가수분해속도의 차이를 서로 연계하여 논의하였다.

2. 실 험

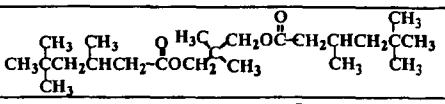
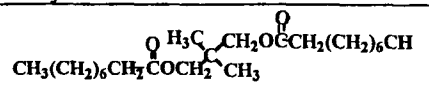
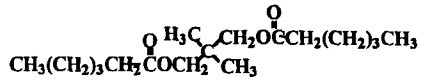
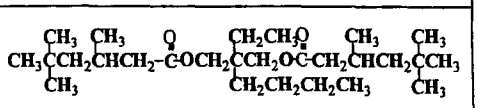
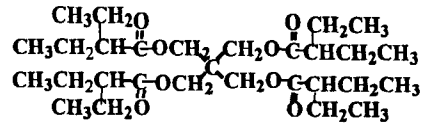
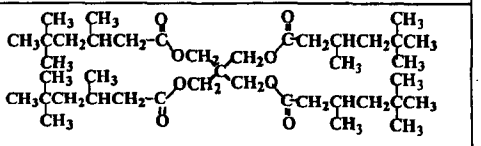
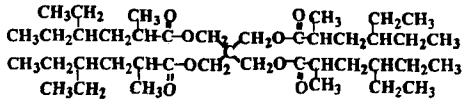
2.1. 가수분해 반응

뚜껑이 달린 직경 13mm 의 유리관이 반응용기로서 사용되었다. 서로 다른 구조의 7종의 폴리올에스터 오일 (6.0×10^{-4} mol)이 1,4-다이옥산(6ml)을 포함하는 증류수(1.2×10^{-2}mol) 용액에 용해되었다. 이 용액에 산성촉매로서 p-톨루엔설폰산(1.8×10^{-4}mol)을 첨가하였다. 1,4-다이옥산은 반응혼합물을 균일계로 유지하기 위한 용매로서 사용되었다. 반응혼합물을 90℃로 가열하고 최대 160 시간까지 교반하면서 수차례 시료를 채취하여 가스크로마토그라피로 분석하였다. 연속적인 가수분해반응에 의해 생성되는 부분에스터, 다가알콜 및 지방산들에 대하여 반응시간의 경과에 따른 농도변화가 측정되었다.

2.2. 시료로서 사용된 폴리올에스터 오일

Table 1 에는 본연구에서 시료로 사용한 폴리올에스터 오일의 종류 및 그들의 구조를 나타내었다. **Table 1** 에서 보는 바와 같이, 7종의 폴리올에스터 오일은 2가 및 4가의 다가알콜과 탄소수 C6 ~ C9 의 직쇄 및 분기 지방산에 의해 합성된 에스터화합물이며, 다가알콜로서는 neopentyl glycol [NPG], 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol [BEPG]의 2가알콜과 pentaerythritol [PE]의 4가 알콜이 사용되었다. 직쇄지방산으로서는 n-hexanoic acid [n-C6], n-nonanoic acid [nC9]가 사용되었고 분기지방산으로서는 2-ethyl butanoic acid [iC6], 3,5,5-trimethyl hexanoic acid [iC9], 2-methyl 4-ethyl hexanoic acid [α -C9]가 각각 사용되었다. **Table 1** 에 나타낸 7종의 시료유는 가스크로마토그라피에 의한 분석결과 순도가 98%이상이며, 용매로 사용된 1,4-다이옥산과 산성촉매로서 사용한 p-톨루엔설폰산은 시약용 등급의 시제품을 각각 정제 없이 사용하였다.

Table 1. List of polyol ester base oils

Name	Code	Molecular structure
Neopentyl glycol di 3,5,5-trimethyl hexanoate	NPG-iC9	
Neopentyl glycol di n-nonanoate	NPG-nC9	
Neopentyl glycol di n-hexanoate	NPG-nC6	
2-Butyl-2-ethyl-1,3-propanediol di 3,5,5-trimethyl hexanoate	BEPG-iC9	
Pentaerythritol tetra 2-ethyl butanoate	PE-iC6	
Pentaerythritol tetra 3,5,5-trimethyl hexanoate	PE-iC9	
Pentaerythritol tetra 2-methyl 4-ethyl hexanoate	PE -α C9	

2.3. 가스크로마토그라피 분석

시료유인 폴리올에스터와 가수분해생성물인 부분에스터, 알콜, 지방산 등의 농도는 내부표준법을 이용한 가스크로마토그라피법으로 분석하였다. 내부표준물질로서는 methyl carprylate 와 butyl carprylate 를 사용하였으며 시료유의 고유 머무름 시간에 따라 내부표준물질을 달리 사용하였다. 부분에스터, 알콜, 지방산 등의 가스크로마토그라피의 FID 검출기에 대한 감도를 증가시키기 위하여 가수분해 생성물중의 –OH 기는 1,1,1,3,3,3-hexamethyl di silazane [HMDS]와의 반응에 의하여 –OTMS 로 치환되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산촉매 가수분해 반응기구

Figure 1 에는 일반적으로 알려진 산촉매하에서의 가수분해 메카니즘을 나타내었다. 이는 **$A_{AC}2$ (acid-catalyzed, acyl-oxygen cleavage, bimolecular)** [14] 메카니즘으로서 사면체구조의 중간체를 거쳐 반응이 진행되는 전형적인 친핵성 첨가/제거 반응이다. 에스터화합물(I)이 사면

체구조의 중간체 (Ib)로 변환되는 과정에서 카르보닐 탄소의 혼성궤도함수는 sp^2 에서 sp^3로 변화하고 양성자가 첨가된 에스터화합물 (Ia)가 사면체구조의 중간체(Ib)로 변환되는 단계가 전체반응의 속도결정단계이다. 따라서 사면체구조의 천이상태에 있어서의 치환체들에 의한 혼잡도에 따라 반응속도가 결정되며 이들의 입체장애효과에 따라 반응속도는 매우 민감하게 달라질 것으로 생각된다. 즉, 카르보닐 탄소주변의 치환체들인 R 혹은 R' 그룹이 커질수록 카르보닐 탄소에 대한 물분자의 공격은 방해를 받으므로 에스터화합물(I) 은 가수분해되기 어렵다. 결국, 이 경우의 에스터화합물은 가수분해속도가 늦어지며 가수분해안정성은 증가하게 된다.

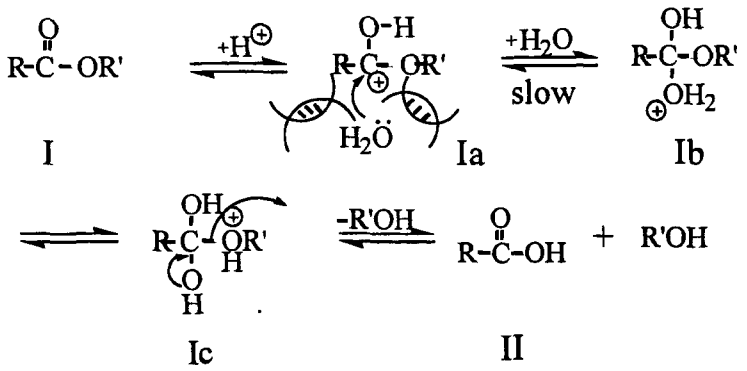


Figure 1. Hydrolysis mechanism of $A_{AC}2$(acid-catalyzed, acyl - oxygen cleavage, bimolecular).

본연구에 사용된 폴리올에스터 오일의 가수분해반응은 위에 기술한 반응 메카니즘을 따라 진행되는 것으로 판단되며 이는 아래에서 고찰하고자 한다.

3.2. 폴리올에스터 오일의 산촉매 가수분해 반응

본연구에 사용된 7종의 폴리올에스터 오일은 분자내에 2개 혹은 4개의 에스터작용기를 포함하는 구조이므로 이들에 대한 가수분해의 전과정이 2혹은 4단계의 다단계 반응을 통하여 연속적으로 진행된다. 즉, Figure 1에 나타낸 가수분해 메카니즘은 2혹은 4단계의 다단계 반응중의 각 단계에서 진행되는 과정이다. 본연구에서는 Figure 1에 나타낸 어느 한 단계에 있어서의 폴리올에스터 오일의 가수분해반응에 미치는 분자구조의 영향을 고찰하는 것뿐만 아니라 폴리올에스터 오일의 연속적인 가수분해반응의 각 단계에 대한 반응속도상수를 구하여 이들을 서로 비교함으로써 에스터작용기 하나가 분해되면서 그다음 단계의 가수분해반응에 어떤 영향을 주는 지에 관하여 고찰하고자 하였다. 폴리올에스터 오일의 연속적인 가수분해 전과정에 대한 가수분해 속도식은 아래와 같이 가정할 수 있으며 이를 다음의 Figure 2에 나타내었다.

REACTION EQUATION (I)

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C \xrightarrow{K_3} D \underset{K_b}{\overset{K_4}{\rightleftharpoons}} E$$

$C_A = C_{A0} exp.(K_1 t)$ ----------(1)

$C_B = C_{A0} k_1 \{exp.(-k_1 t) - exp.(-k_2 t)\}/(k_2 - k_1)$ ---- ----------(2)

$C_C = C_{A0} k_1 k_2 \{(exp.(-k_1 t) - exp.(-k_3 t))/(k_3 - k_1) - (exp.(-k_2 t) - exp.(-k_3 t))/(k_3 - k_2)\}/(k_2 - k_1)$ --------(3)

$C_D = C_{A0} - C_A - C_B - C_C - C_E$ ----------(4)

$C_E = C_{A0} k_4 [\{1 - exp.(-(k_4 + k_b)t)\}/(k_4 + k_b) - k_2 k_3 \{exp.(-k_1 t) - exp.(-(k_4 + k_b)t)\}/\{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 + k_b - k_1)\} + k_1 k_3 \{exp.(-k_2 t) - exp.(-(k_4 + k_b)t)\}/\{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)(k_4 + k_b - k_2)\} - k_1 k_2 \{exp.(-k_3 t) - exp.(-k_4 + k_b)t)\}/\{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)(k_4 + k_b - k_3)\}]$ ----------(5)

REACTION EQUATION (II)

$$A \xrightarrow{K_1} B \underset{K_a}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} C$$

$C_A = C_{A0} exp.(k_1 t)$ ----------(6)

$C_B = C_{A0} - C_A - C_C$ ----------(7)

$C_C = C_{A0} k_2 \{exp.(-(k_2 + k_a) t) - exp.(-k_1 t)\}/(k_2 + k_a - k_1) + C_{A0} k_2 \{1 - exp(-(k_2 + k_a)t)\}/(k_2 + k_a)$ -------(8)

Figure 2. Sequential hydrolysis equation of POEs of four and two valence.

반응식(I)의 경우에 있어서, [A]는 4 가의 pentaerythritol 에 의한 폴리올에스터 화합물이며, [B], [C], [D]는 [A]화합물의 가수분해 생성물인 부분에스터로서 각각 3 가에스터, 2 가에스터, 1 가에스터 화합물을 나타낸다. 그리고 [E]는 가수분해의 최종생성물인 pentaerythritol 을 나타낸다. 그리고 마지막 단계의 역반응을 제외하고는 가수분해의 전과정에 대한 각 단계에서의 역반응은 무시되었다. 이와같은 가정하에 시료유와 가수분해 생성물의 농도는 가수분해 속도상수와 반응시간의 함수인 식(1) - (5)로 표현될 수 있다. 한편, 반응식(II)의 경우에 있어서, [A]는 2 가의 neopentylglycol 과 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol 에 의한 폴리올에스터 화합물 즉, NPG-에스터 및 BEPG-에스터이며, [B]는 [A]화합물의 가수분해 생성물인 부분에스터로서 1 가에스터 화합물을 나타낸다. 그리고 [C]는 가수분해의 최종생성물인 neopentylglycol 과 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol 을 나타낸다. 반응식(II)의 경우에서도 마지막 단계의 역반응을 제외하고는 역반응이 무시되었다. 시료유와 가수분해 생성물의 농도는 식(6) - (8)로 표현될 수 있다. 실험에 의해 얻어진 각각의 화합물의 농도는 Figure 2 의 식(1) - (8)에 의한 이론치와 매우 잘 일치하며 이로부터 최소제곱법을 사용하여 연속적인 가수분해과정에 대한 각 단계의 속도상수가 결정되었다. Figure 3 에는 PE-iC9 의 가수분해 전과정에서 생성되는 각각의 화합물들의 농도를 반응시간에 대하여 도시한 그림으로 나타내었다.

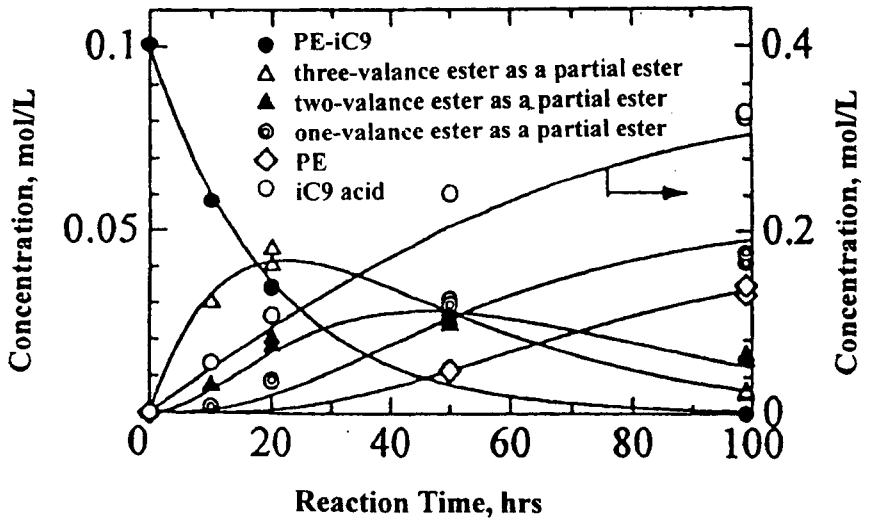


Figure 3. The concentration of each component in sequential hydrolysis process of PE-iC9.

Figure 3 에서 볼 수 있듯이 가수분해 시간의 경과에 따라 시료유인 PE-iC9 의 농도는 계속하여 감소하게 되고 동시에 가수분해에 의한 최종생성물인 PE 와 iC9 지방산은 연속적으로 증가한다. 한편, 부분에스터로서의 3 가에스터 화합물인 pentaerythritol tri 3,5,5-trimethyl hexanoate, 2 가에스터 화합물인 pentaerythritol di 3,5,5-trimethyl hexanoate, 1 가에스터 화합물인 pentaerythritol mono 3,5,5-trimethyl hexanoate 의 농도는 반응의 초기단계에는 PE-iC9 의 농도가 감소하면서 증가하게 되지만 시간의 경과에 따라 점차적으로 감소되어 최종생성물인 PE 와 iC9 지방산으로 변환된다. Figure 3 의 실선은 Figure 2 의 식(1)-(5)로부터 얻어진 이론치이며, 가스크로마토그라피법에 의해 실험적으로 얻어진 값은 점으로 표시되었다. 실험적으로 얻어진 각각의 화합물의 농도는 식(1)-(5)에 의한 이론치와 잘 일치한다. 이와같은 방법으로 7 종의 폴리올에스터 오일의 연속적인 가수분해과정의 각 단계에 대한 속도상수를 결정하였고 이들을 Table 2 에 정리하여 나타내었다.

Table 2. the rate constants of each step in sequential hydrolysis of POEs

	k_1,1/s	k_2,1/s	k_3,1/s	k_4,1/s	k_a,1/s	k_b,1/s
BEPG-iC9	5.0E-06	1.0E-05	-	-	5.2E-06	-
NPG-iC9	1.0E-05	1.0E-05	-	-	7.3E-06	-
NPG-nC9	5.6E-05	6.1E-05	-	-	3.6E-05	-
NPG-nC6	7.4E-05	5.6E-05	-	-	2.8E-05	-
PE-iC6	1.5E-06	3.4E-06	4.4E-06	Uncertain*	-	Uncertain*
PE-iC9	1.4E-05	1.1E-05	1.2E-05	1.1E-05	-	1.4E-05
PE - α C9	8.4E-06	1.1E-05	Uncertain*	Uncertain*	-	Uncertain*

* k_4, k_b of PE-iC6 and k_3, k_4, k_b of PE-α C9 could not be selected because of large deviation.

3.3. 폴리올에스터 오일의 연속적인 가수분해 반응

3.3.1. 첫단계의 속도상수 K_1의 분석

Table 2 에서 보는 바와 같이, 첫번째 단계의 가수분해 속도상수인 K_1은 다음의 순서로 증가한다. 즉, PE-iC6 < BEPG-iC9 < PE -α C9 < NPG-iC9 < PE-iC9 < NPG-nC9 < NPG-nC6.

위의 K_1값의 순서로부터, 분기지방산인 iC6 , iC9, α C9 등에 의한 폴리올에스터는 직쇄지방산인 nC9 및 nC6 에 의한 폴리올에스터보다 가수분해되기 어렵다는 것을 알 수 있다. 이들의 상대적인 속도의 차이를 비교하기 위하여 Figure 4 에 각각의 폴리올에스터 오일에 대한 K_1 값을 비교하였다. Table 2 와 Figure 4 로부터, NPG-nC6 의 가수분해 첫단계의 반응속도는 PE-iC6 보다 약 50 배 빠르며 같은 다가알코올의 NPG-iC9 보다는 7.4 배가 더 빠르다. 이는 Figure 1 에서 지적한 바와 같이, 폴리올에스터 오일의 가수분해속도는 분자내의 가지사슬에 의한 입체장애효과에 매우 민감하여 속도결정단계의 천이상태에서의 치환체들에 의한 혼잡도에 크게 영향을 받는 것으로 생각할 수 있다. 직쇄지방산의 길이의 차이에 따른 가수분해 속도의 비교에 있어서는 그들의 속도의 차가 크지는 않다 하더라도 직쇄지방산의 길이가 짧은 NPG-nC6 가 NPG-nC9 의 속도보다 약간 빠르다. 그리고 분기지방산에 의한 폴리올에스터 중에서 4 가에스터 화합물인 PE-에스터들의 가수분해속도를 비교하면 다음의 순서로 속도가 빨라진다. 즉, PE-iC6 < PE -α C9 < PE-iC9.

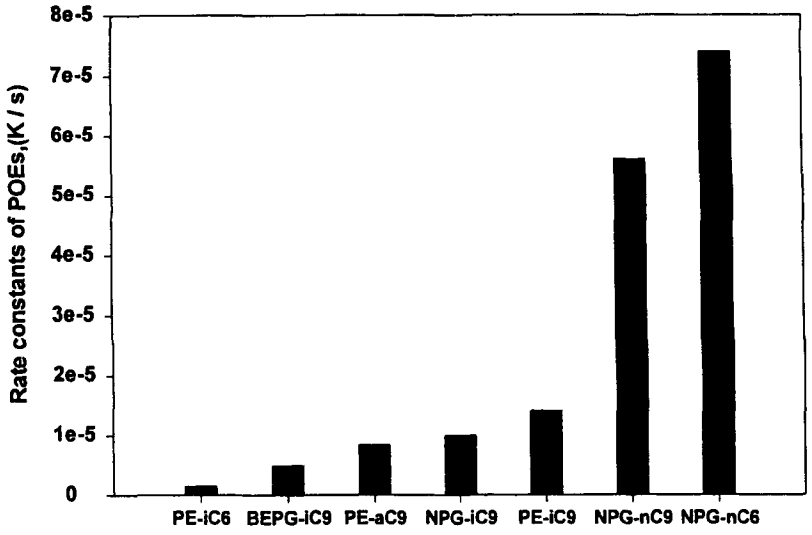


Figure 4. Comparison of K_1 of rate constant of first step of POEs.

Table 1 에서 알 수 있듯이, iC6 산과 α C9 산의 경우는 에스터작용기의 가장 가까운 위치인 2-위치에 각각 에틸과 메틸그룹의 가지사슬을 갖는다. 그러나 iC9 산의 경우는 3-위치와 말단의 5-위치에 모두 3 개의 메틸그룹의 가지사슬을 갖고 있으나 2-위치에는 가지사슬이 없다. 그러므로 물분자가 위의 PE-에스터들의 카르보닐 탄소를 공격할 때, 카르보닐 탄소로부터 가장 가까운 위치인 2-위치에 에틸그룹의 가지사슬을 갖는 iC6 산의 경우가 가장 크게 입체장애효과를 나타내게 될 것으로 판단되며 따라서 가수분해속도가 가장 느리다. 같은 이유로 PE-α C9 은 PE-iC6 보다 분해속도가 빠르지만 PE-iC9 보다는 느리다. 결국, PE-에스터들에 대한 가수분해속도는 PE-iC6 < PE-α C9 < PE-iC9 의 순으로 증가하게 된다고 설명 할 수 있다. Table 2 로부터, PE-α C9 의 가수분해속도는 PE-iC6 보다 5.6 배가 더 빠르며, PE-iC9 은 PE-iC6 의 속도보다 9.3 배 더 빠르다. 이 실험결과로부터, 폴리올에스터 오일의 가수분해안정성은 가지사슬의 크기가 클수록 동시에 말단부의 가지사슬보다는 카르보닐 탄소로부터 가까운 위치에 가지사슬이 존재할수록 증가하게 된다는 것을 확인할 수 있다. 다음에는 다가알콜의 구조가 폴리올에스터 오일의 가수분해안정성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 BEPG-iC9, NPG-iC9, PE-iC9 의 가수분해속도를 비교하였다. 이들의 속도는 BEPG-iC9 < NPG-iC9 < PE-iC9 의 순서로 증가한다. Table 2 와 Figure 4 에서 알 수 있듯이, 이들의 속도의 차이는 앞에서 비교한 지방산의 구조에 따른 속도의 차이보다는 작지만 PE-iC9 의 가수분해속도는 BEPG-iC9 보다 2.8 배 빠르며, NPG-iC9 보다는 1.4 배가 더 빠르다. 이와같은 현상은 2 가 알콜인 BEPG 의 부틸 및 에틸그룹의 가지사슬에 의해 물분자의 카르보닐 탄소에 대한 공격이 방해받기 때문이라고 생각할 수 있다. 그리고 4 가에스터인 PE-iC9 의 분해속도는 2 가에스터인 NPG-

iC9 보다 약간 빠르다. 이는 에스터 작용기의 수가 많아지면 초기단계에 있어서의 가수분해는 보다 쉽게 일어날 수 있다는 것을 나타낸다.

3.3.2. 연속적인 다단계 분해반응의 속도상수 분석

Figure 5 에는 시료유로서 사용된 모든 폴리올에스터 오일의 속도상수를 비교하여 나타내었다.

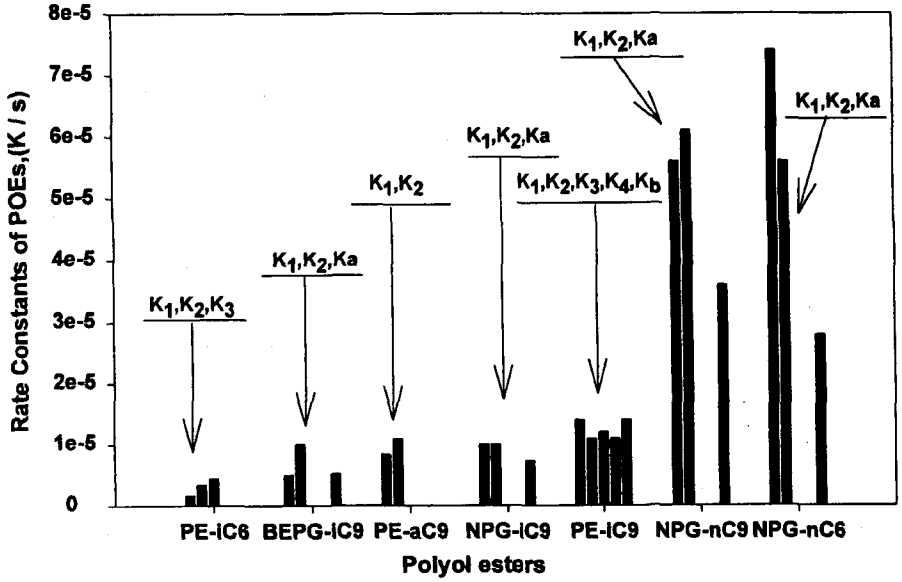


Figure 5. The comparison of sequential rate constants of POEs.

Figure 5 에서 보면, 입체장애효과가 큰 폴리올에스터 오일들인 PE-iC6, BEPG-iC9, PE-α C9 의 K_2 값은 그들 각각의 첫번째 단계의 반응속도인 K_1 보다 크다. 그리고 PE-iC6 의 K_3 값은 두번째 단계의 반응속도인 K_2 보다 크다. 이와같은 결과로부터 입체장애효과가 큰 폴리올에스터 오일의 경우에는 가수분해가 연속적으로 진행됨에 따라 그들의 속도가 가속된다는 사실을 알 수 있다. 이는 먼저, 입체장애효과가 큰 폴리올에스터로부터 분기지방산들이 가수분해에 의해 연속적으로 제거되면 인접한 다른 에스터작용기에 대한 입체장애효과를 감소시키게 되어 카르보닐 탄소에 대한 물분자의 공격이 쉬워지기 때문이라고 생각된다. 그러므로 이 폴리올에스터 오일들의 연속적인 가수분해에 따른 속도상수는 점차로 증가하게 된다고 설명할 수 있다. 한편, 시료유로 사용된 모든 폴리올에스터 오일들의 K_2 값의 크기를 비교하면 다음과 같다. 즉, PE-iC6 < BEPG-iC9 ≒PE-α C9 ≒ NPG-iC9 ≒ PE-iC9 < NPG-nC6 ≒ NPG-nC9. 위의 순서에서 분기지방산에 의한 폴리올에스터 오일들의 K_2 는 PE-iC6 의 경우를 제외하면

서로 유사한 값을 나타낸다. 이 결과는 앞에서 언급한 바와 같이, 첫단계의 가수분해가 진행됨에 따라 인접한 에스터작용기에 대한 입체장애효과가 완화되는 현상과 BEPG 의 알코올 부분의 가지사슬에 의한 입체장애효과가 완화되어 나타난 것임을 알 수 있다. 그러나 PE-iC6 의 iC6 지방산의 2-위치에 치환된 에틸그룹에 의한 입체장애효과는 아직 존재하며 또 직쇄지방산과 분기지방산의 차이에 따른 입체장애효과도 여전히 존재 함을 알 수 있다. 마지막으로 각각의 폴리올에스터 오일의 역반응에 대한 속도상수인 Ka 와 Kb 의 순서는 각 시료유의 마지막 단계의 속도상수의 순서와 유사함을 알 수 있다. 즉, 2 가폴리올에스터 오일의 K_2 와 4 가폴리올에스터 오일의 K_4 를 함께 비교하면 BEPG-iC9 ≒ NPG-iC9 ≒ PE-iC9 < NPG-nC6 ≒ NPG-nC9 의 순서로 가수분해속도가 증가 한다. 이는 Ka 와 Kb 의 순서인 BEPG-iC9 ≒ NPG-iC9 < PE-iC9 < NPG-nC6 ≒ NPG-nC9 의 순서와 대체로 일치한다.

3.3.3. 2 가에스터의 속도상수 K_1 과 K_3 의 분석

PE-에스터의 부분에스터로서의 2 가에스터와 NPG-iC9, BEPG-iC9 과 같은 2 가에스터 화합물의 속도상수인 K_3 와 K_1 이 Figure 6 에 함께 비교되었다. 이들은 PE-iC6 ≒ BEPG-iC9 < NPG-iC9 ≒ PE-iC9 < NPG-nC9 < NPG-nC6 의 순서로 증가한다. Figure 6 에서 보는 바와 같이, PE-iC6 가 가수분해에 의해 2 가에스터로 전환되면 가수분해에 대한 안정도는 BEPG-iC9 과 거의 같아진다. 이는 PE-iC6 의 가수분해가 진행되어 인접한 2 개의 에스터작용기가 제거되면 3 번째의 에스터작용기로부터 지방산이 이탈되는 단계에서의 입체장애효과는 초기의 인접한 에스터작용기에 의한 입체장애효과가 감소하여 BEPG-iC9 의 치환기들에 의해 생기는 입체장애정도와 거의 같아졌기 때문이라고 설명할 수 있다. 즉, 지방산의 구조만을 비교하면 iC6 < iC9 의 순서로 BEPG-iC9 의 반응속도가 빨라져야 하지만, 다가알콜의 구조를 비교하면 BEPG <PE 의 순서로 PE 의 분해속도가 크므로 이들의 효과가 서로 상쇄되어 반응에 미치는 입체장애정도가 서로 거의 같아져서 유사한 반응속도를 나타내게 되었다고 해석할 수 있다. 한편, PE-iC9 의 부분에스터로서의 2 가에스터와 NPG-iC9 의 비교에 있어서는 그들의 가수분해속도의 차이가 PE-iC9 의 첫단계의 속도(K_1)와 NPG-iC9 의 속도(K_1)사이의 차(Figure 4)보다 작다는 것을 알 수 있다. 이는 PE-iC9 의 가수분해가 진행되어 인접한 2 개의 에스터작용기가 제거되면 구조적으로 같은 지방산에 의한 2 개의 에스터작용기만을 포함하게 되며 따라서 에스터작용기의 수가 많아지는 경우 가수분해가 촉진되는 현상이 상쇄되었기 때문이라고 설명할 수 있다.

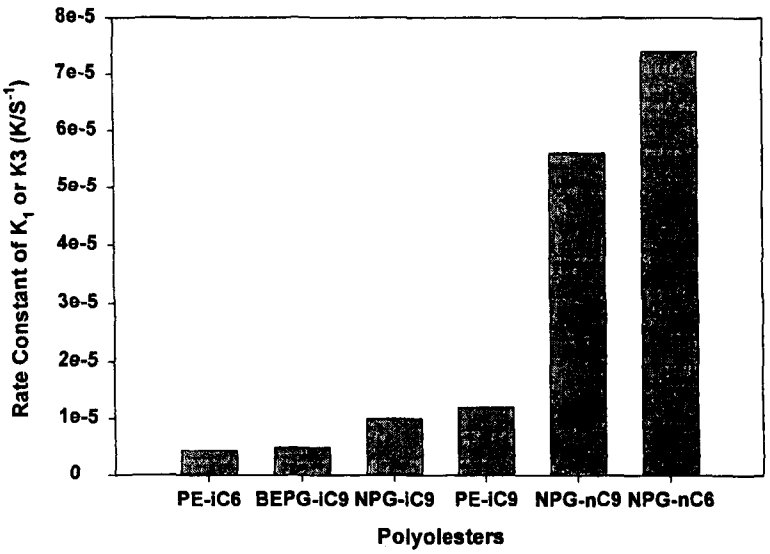


Figure 6. Comparison of K_1 and K_3 of rate constant of two-valance ester.

3.3.4. 1 가에스터의 속도상수 K_2와 K_4의 분석

PE-iC9 의 부분에스터로서의 1 가에스터와 NPG-iC9, NPG-nC9, NPG-nC6, BEPG-iC9 등의 부분에스터로서의 1 가에스터들의 가수분해 속도상수인 K_4와 K_2가 Figure 7 에 비교되었다. Figure 7 에서 보면, K_2와 K_4의 순서는 BEPG-iC9 ≒ NPG-iC9 ≒ PE-iC9 < NPG-nC6 ≒ NPG-nC9 의 순서로 증가한다. 위의 순서로부터, BEPG-iC9, NPG-iC9, PE-iC9 의 마지막 단계의 가수분해속도는 거의 같다는 것을 알 수 있다. 이는 폴리올에스터 오일의 가수분해가 연속적으로 진행되어 마지막 단계에 이르면 에스터작용기의 수가 가수분해속도에 미치는 영향 및 BEPG 와 같은 다가알콜의 치환체에 의한 입체장애효과 등이 모두 상쇄되어 동일한 가지사슬의 지방산에 의한 1 가 에스터 화합물들의 가수분해속도는 같아진다고 설명할 수 있다. 결국, 마지막 단계의 폴리올에스터 오일의 가수분해속도는 직쇄지방산과 분기지방산의 차이에 의한 입체장애효과에 의해서만 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다.

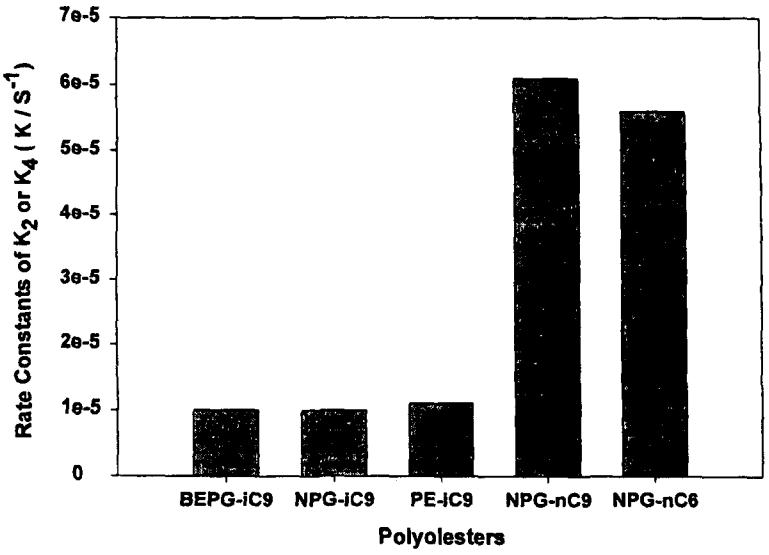


Figure 7. Comparison of K_2 and K_4 of rate constant of two-valance ester.

3.3.5. 3 가에스터의 속도상수 K_2 의 분석

4 가에스터인 PE-에스터의 부분에스터로서의 3 가에스터들의 가수분해 속도상수인 K_2 가 Figure 7 에 비교되었다. Figure 7 에서 보면, 이들의 순서는 PE-iC6 < PE-iC9 ≒ PE-αC9 의 순으로 증가함을 알 수 있다. 여기서 지적할 수 있는것은 PE-iC6 는 한단계의 가수분해반응을 거쳐 3 가에스터 화합물로 변환된다 하더라도 가수분해안정성은 PE-iC9 및 PE-αC9 의 3 가에스터 화합물보다 안정하다는 것을 확인할 수 있다.

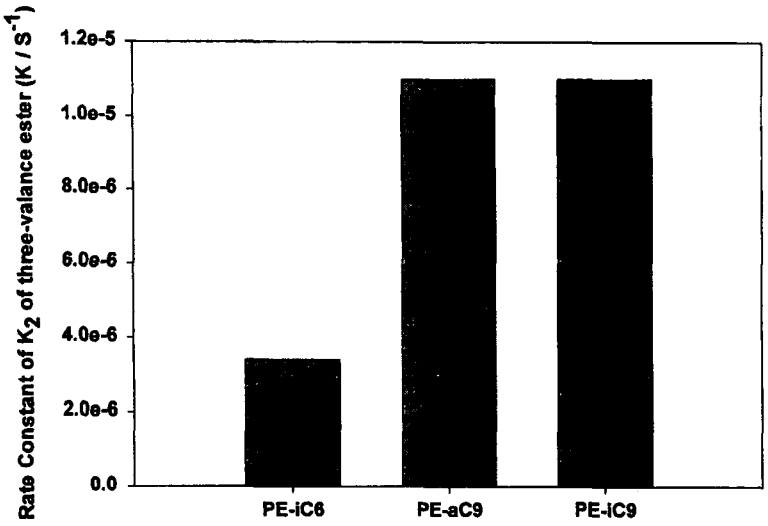


Figure 8. Comparison of K_2 of rate constant of three-valance ester .

4. 결 론

서로 다른 구조의 7종의 폴리올에스터 오일에 대한 가수분해속도는 인접한 가지사슬에 의한 입체장애효과에 따라 매우 민감하게 달라진다. 뿐만 아니라 연속적인 가수분해 전과정의 속도는 분자내의 에스터작용기의 수와 각 에스터작용기들이 인접한 에스터작용기에 미치는 입체장애효과에 의해서도 영향을 받는 것으로 확인되었다. 본연구에서 조사된 폴리올에스터 오일의 가수분해속도에 미치는 분자구조의 영향으로서 아래와 같이 정리할 수 있다.

① 분기지방산에 의한 폴리올에스터 오일은 직쇄지방산에 의한 폴리올에스터 오일보다 훨씬 더 가수분해되기 어렵다.

② 분기지방산에 의한 폴리올에스터 오일중에서 카르보닐 탄소로부터 가까운 위치에 가지사슬을 갖는 폴리올에스터 오일이 말단부에 가지사슬을 갖는 폴리올에스터 오일보다 가수분해되기 어렵다.

③ 폴리올에스터 오일의 가수분해 속도는 지방산의 구조뿐만 아니라 알코올의 구조에 의해서도 영향을 받는다.

④ 한단계의 가수분해에 의해 생성된 부분에스터 화합물이 연속적으로 가수분해될 때, 특히 입체장애효과가 큰 가지사슬을 갖는 폴리올에스터 오일은 가수분해속도가 점점 빨라진다.

참 고 문 헌

(1) O'Sullivan,D.A., Chemical & Engineering News, June 26, 33-36, (1989).

(2) Zurer,P.S., Chemical & Engineering News, March 6, 29-31, (1989).

(3) Zurer,P.S., Chemical & Engineering News, May 30, 16-18, (1988).

(4) Zurer,P.S., Chemical & Engineering News, July 24, 7-13, (1989).

(5) Johnstonn,G.E., Shim,J. and Brechot,P.D., "Refrigerating Oils for Use with non-CFC, non-Ozone-Depleting Refrigerants-Key Performance and Retrofitting Issues", Synth. Lubr., 11(4), 243-265 (1995).

(6) Sundaresan,S.G. and Finkenstadt, W.R.,"Polyalkylene Glycol and Polyol Ester Lubricant Candidates for Use with HFC-134a in Refrigeration Compressors " ASHRAE Trans., 98, 1, pp 796-803,(1992).

(7) Asadauskas,S.J., Perez,J.M., Duda,J.L., "Suitability of basestocks for biodegradable lubricants" Prepr.-Am.Chem.Soc., Div.Pet.Chem.,42(1),246-249,(1997).

(8) Novick,N.J.,Mehta,P.G.,McGoldrick,P.B., "Assessment of the biodegradability of mineral oil and synthetic ester base stocks, using CO_2 ultimate biodegradability test and CEC-L-33-T-82" Synth. Lubr.,*13(1), 19-30 (1996).*

(9) Randles,S.J., Wright,M., "Environmentally considerate ester lubricants for the automotive and engineering industries" Synth. Lubr.,9(2), 145-161 (1992).

(10) Murr, Torsten, "Comparison of various rapidly biodegradable lubricants" Mineraloeltechnik, 37(7), 17pp (1992).

(11) 北村奈美："Biodegradable lubricants"トライボロジスト, 38, No.5, 427-433, (1993).

(12) Remigy,J.C., Nakache,E., Brechot,P.D., "Structure effect of refrigeration polyolester oils for use in HFC-134a compressors" Synth. Lubr., 14(3), 237-247, (1997).

(13) Takaishi,Y., Oguchi,K., "Solubility of the solutions of HFC-134a and polyolester base oil" Sci. Tech. Froid, 141-148, (1993).

(14) P. Sykes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", Longman, 4th Edition, 1975, p236-237.