

윤활연구

# 에스테르계 합성윤활유 Synthetic Lubricants Based on Esters Fluids ( I )

고려대학교 이과대학 화학과  
물리화학 연구실  
최 주 환

## I. 서 론

19세기까지 천연오일과 지방(트리글리세라이드, 에스테르 혹은 지방산과 같은)은 여러 종류의 응용 분야에 윤활제로서 사용된 물질들이었다. 내연기관용 엔진들의 개발과 함께 천연 에스테르들은 온도에 따른 안정도 요구를 만족시키지 못하여서 자연히 시장에서 사라지고 이들 엔진들의 개발시점에서 유용하게 되었던 석유로부터 생산되는 광유계 오일들로 대체되었다. 그러나 1940년경부터 가스 터빈 엔진의 개발과 함께 광유는 이러한 응용분야의 더욱더 가혹한 요구조건들을 충분히 충족시킬 수 없다는 것이 뚜렷하게 되었다.

합성 에스테르들, 첫째 디에스테르 그리고 폴리아에스테르들은 이러한 요구사항들을 잘 만족시키도록 개발되었다. 과거 60~70년 동안 합성 에스테르의 장점은 다른 응용분야에 대해서 잘 인식되었다. 그 시기로부터 에스테르는 자동차용 엔진오일, 기어오일, 콤프레셔 오일 그리고 유압 작동유등을 만들기 위한 배합에 사용되고 있다. 최근에 에스테르는 고성능의 부분합성이나 전환성 윤활유를 배합 제조하기 위해 흔히 자주 사용되고 있는 물질이다.

## A. 천연오일과 지방에 대한 광유의 시장성 비교

천연오일과 지방의 전세계의 전체 생산량은 대략  $63 \times 10^6$ 톤 이며 광유는 대략  $2.8 \times 10^9$ 톤 정도로 추정된다. 이들 양은 천연 오일과 지방의 세계적 생산량은 전체 오일 시장의 단지 2.2%이며 이러한 천연오일과 지방의 주된 원천은 식물성 야채(70%)이며 그 나머지는 동물성 지방과 해양 오일이다. 천연오일과 지방의 전체 생산량의 주된 부분(86%)은 식품과 동물의 사료등의 응용분야에 주로 사용되는 반면 그 나머지는 비누나 유지화학용으로 사용된다.

광유계 오일 시장은 역시 그 응용분야에 의해 나누어 진다. 95%는 에너지 목적을 위해 사용되고 석유화학을 위해 4% 그리고 단지 1%만이 광유계 윤활기유로서 사용된다. 유지화학과 석유화학 사이의 비교에서 유지화학은 전체 화학시장의 3%를 차지한다. 화학 시장안에서 광유계 윤활기유의 시장점유율은 약 20%이다. 아마도 관심은 유지화학과 석유화학사이의 직접적인 경쟁이 되는 분야에 있는데 이 경쟁적 시장은  $1.5 \times 10^6$ 톤으로 예측되며, 여기에는 지방산 알코올, 글리세린, 지방산 아민, 지방산 그리고 기타 다

른 물질들이 포함된다. 이러한 시장에 있어서의 중복검침은 유지산업의 생산량의 33%, 석유화학산업의 약 1.5%를 차지한다.

### B. 지방산 에스테르

합성윤활기유로서의 에스테르의 생산을 위해 사용되는 원료물질은 알코홀과 지방산이다. 대부분의 알코홀은 어떠한 지방산과 같은 석유화학물질들로부터 유도된다. 그러나 지방산의 대부분은 천연 식물성과 동물성 오일 그리고 지방으로부터 제조되는데 이들은 주로 트리글리세라이드들이다. 다른 유형의 지방산을 포함하는 트리글리세라이드의 예들은 쇠기름(수지)과 땅콩기름들이다. 지방산이나 카르복시산의 생산은 잘 알려진 기술-예를들면 분리공정, 증류공정 그리고 탈납공정등-에 따라서 수행된다. 첨가되는 변형된 제품들은 올레인 산의 단일 그리고 디 카르복시산으로의 산화 그리고 이산의 디 그리고 트리 카르복시산으로의 고분자화와 같은 다른공정에 의해서 얻어진다(그림 1 참조).

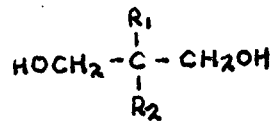
선택적인 지방산과 알코홀의 선택으로 관심있는 응용분야에 대해 요구되는 성질들을 갖는 에스테르를 생산할 수 있다. 단일, 디, 폴리에스테르 그리고 복잡한 에스테르들과 같은 이들 에스테르들은 지방산과 알코홀의 선택에 의존하여 물에 대한 용해에서부터 광유에 대한 용해까지 변화한다. 윤활유 산업에서 광유와 양립하는 에스테르는 가장 중요하며, 일반적으로 문헌에서 실제적으로 에스테르계 합성윤활기유로서 이름지어진 이들 유형의 에스테르에 본고는 집중기로 하겠다.

## II. 폴리올 에스테르계 합성윤활유 (Neopolyol esters)

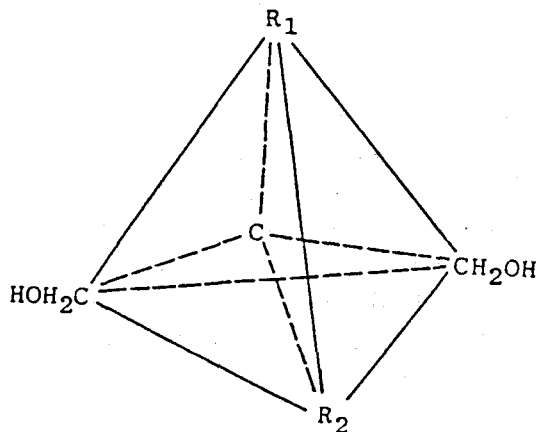
### A. 화학

#### A.1 정의

neopentyl polyol esters라 불리우며 합성윤활기유로 사용되는 네오 폴리올 에스테르 (Neopolyol esters)는 네오 폴리올 (Neopolyol) 과 하나 혹은 그 이상의 가지를 포함하는 지방족 선형 단일 카르복시산과의 반응으로 얻어지는 에스테르이며 이때 4~10개의 탄소원자를 갖는 산은 항공기용 에스테르계 윤활유를 제조하는데 사용되며 4~16개의 탄소원자를 갖는 산은 자동차용의 응용을 위한 에스테르 제조에 사용된다. 윤활기유 제조에 유용한 전형적인 네오 폴리올의 일반적인 분자식은 :



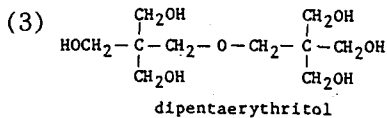
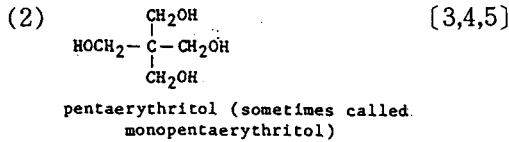
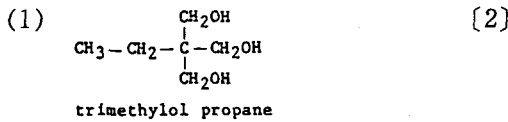
여기서 R<sub>1</sub>은 1~4개의 탄소원자 혹은 methylol 기(-CH<sub>2</sub>OH)를 갖는 알킬기이며 R<sub>2</sub>는 1~4개의 탄소원자 혹은 -CH<sub>2</sub>-OR<sub>3</sub>기를 갖는 알킬기이며 여기서 R<sub>3</sub>은 수소원자나 포화 지방족 탄화수소 혹은 5~10개의 탄소원자를 갖는 산소화된 탄화수소기이며 하나 혹은 그 이상의 일차 히드록실치환체를 포함한다[1]. 이 구조식은 neopolyol 분자의 3차원적 성질을 표현하지는 못한다. 더 정확하게 나타내려면 중심의 탄소원자 주위에 분포된 4개의 기들을 갖는 그리고 3차원 공간에서 서로의 거리가 같은 사면체로써 나타내는 것이다. :



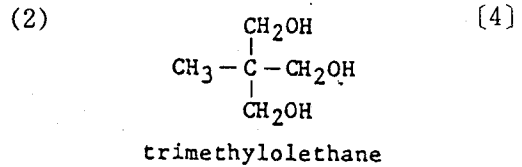
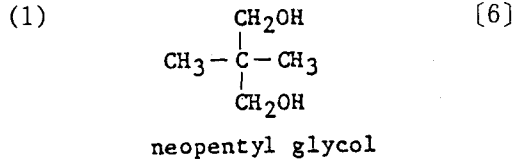
B. 원료물질

B.1 Neopolyols

neopolyol 에스테르계 윤활유의 90% 이상을 제조키 위해 사용되는 주된 neopolyols는 다음과 같다. :



88wt.%의 pentaerythritol(PE)과 12wt.%의 dipentaerythritol(di-PE)의 혼합물인 상업적으로 가능한 "technical pentaerythritol"은 합성 윤활기유를 제조키 위해 neopolyol로서 PE나 di-PE 단독으로 보다는 훨씬 더 자주 사용된다. 다른 상업적인 neopolyols는 다음과 같다. :



위의 두가지 polyols는 앞서의 3가지 polyols만큼 합성윤활기유의 제조에 광범위하게 사용되지는 않는다. 위의 모든 polyols는 백색 결정이거나 고체 가루이다. neopolyols의 성질들은 표 1에 정리하여 나타내었다. "technical pentaerythritol"에 대한 typical 실험치와 판매 규격들은 표 2에 나타내었다.



**Table 1**  
PROPERTIES OF NEOPOLYOLS

|                                     | Monopentaerythritol*<br>(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ; 136.147<br>mol wt) |                    | Dipentaerythritol*<br>(C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> ; 254.279<br>mol wt) |                    | Trimethylolmethane<br>(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> ; 120.148<br>mol wt) |                    | Trimethylol Propane<br>(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ; 136.175<br>mol wt) |                    | Neopentyl Glycol<br>(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ; 104.149<br>mol wt) |                    |
|-------------------------------------|---|--------------------|--|--------------------|---|--------------------|--|--------------------|---|--------------------|
|                                     | Typical Value   | Specifica-<br>tion | Typical Value  | Specifica-<br>tion | Typical Value   | Specifica-<br>tion | Typical Value  | Specifica-<br>tion | Typical Value   | Specifica-<br>tion |
| Hydroxyl content, wt%, min          | —   | 49.3               | —  | 38.0               | —   | 41.0               | —  | 37.5               | —   | —                  |
| Acidity as formic, wt%, max         | —   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | —  | 0.002              | —   | —                  |
| Moisture content, wt%, max          | —   | 0.20               | —  | 1.0                | —   | 0.30               | —  | 0.05               | —   | 0.3                |
| Ash content, wt%, max               | —   | 0.01               | —  | 0.03               | —   | 0.01               | 0.005  | —                  | —   | —                  |
| Assay, wt%                          | —   | 98.0               | —  | 6 (mono-PE, max)   | —   | —                  | —  | —                  | —   | ca 99%             |
| Phthalic color, Gardner, max        | —   | 1                  | —  | 3                  | —   | 1                  | —  | 1                  | —   | —                  |
| Color of 10% aq. soln., Pt-Co units | —   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | —  | 5 max              | —   | —                  |
| Melting point, °C                   | 261-262   | —                  | 217-219  | —                  | 190-200   | —                  | 58.8   | 58 min             | —   | 125-130            |
| Boiling point, °C (mm Hg)           | 276 (30)  | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 160 (5)  | —                  | 207-212 (760)   | —                  |
|                                     | —   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 210 (50)   | —                  | —   | —                  |
|                                     | —   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 295 (760)  | —                  | —   | —                  |
| Density, gm/cc                      | 1.396   | —                  | 1.365  | —                  | 1.22  | —                  | 1.0742 (100°C, molten)   | —                  | 1.066   | —                  |
| Heat of combustion, kcal/gm-mol     | 661   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 864  | —                  | —   | —                  |
| Heat of formation, kcal/gm-mol      | 222.6   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | —  | —                  | —   | —                  |
| Heat of vaporization, kcal/gm-mol   | 22  | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 17.89@ 200°C   | —                  | —   | —                  |
| Specific heat, cal/gm-mol, at 100°C | 60.8  | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 78.0 (at 30.9°C)   | —                  | —   | —                  |
| at 190°C                            | 103.3   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | —  | —                  | —   | —                  |
| Flash point, COC, °F                | 500   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 355  | —                  | —   | 217.4              |
| Heat of fusion, cal/gm              | —   | —                  | —  | —                  | —   | —                  | 43.83  | —                  | —   | —                  |
| Bulk density, lb/gal                | —   | —                  | 5.9  | —                  | 6.2-6.3   | —                  | —  | —                  | —   | 4.2                |
| Reference(s)                        | 408355<br>408358  | —                  | 408356   | —                  | 408356  | —                  | 408353   | —                  | 408357  | —                  |

\*For properties of technical pentaerythritol, see Table 8.4.

Table 2

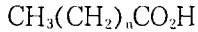
PROPERTIES OF TECHNICAL PENTAERYTHRITOL

88 wt% Monopentaerythritol  
12 wt% Dipentaerythritol

|   | Technical Pentaerythritol                        |                     | Reference |
|---|--|---------------------|-----------|
|   | Typical Value                                    | Sales Specification |           |
| Hydroxyl content, wt%, min              | --   | 47.9-48.4           | 408355    |
| Moisture content, wt%, max              | --   | 0.30                |           |
| Ash content, wt%, max                   | --   | 0.01                |           |
| Monopentaerythritol, wt%, min           | --   | 86.0-90.0           |           |
| Phthalic color, Gardner, max            | --   | 1                   |           |
| Formals, wt%, max                       | --   | 2                   |           |
| Appearance                              | White crystalline solid with no discernable odor | --                  | 408354    |
| Screen analysis, wt%                    |  |                     |           |
| Retained on:                            |  |                     |           |
| 18 mesh                                 | 4.5  | --                  |           |
| 20 mesh                                 | 1.1  | --                  |           |
| 100 mesh                                | 79.9   | --                  |           |
| 200 mesh                                | 11.2   | --                  |           |
| 325 mesh                                | 1.5  | --                  |           |
| through 325 mesh                        | 1.8  | --                  |           |
| Normal bulk density, lb/ft <sup>3</sup> | 45-50  | --                  | 408356    |
| Free flow density, lb/ft <sup>3</sup>   | 38-42  | --                  |           |
| Particle density, gm/ml                 | 1.397  | --                  |           |
| Melting range, °C (°F)                  | 228 (442-464)                                    | --                  |           |

B.2 산

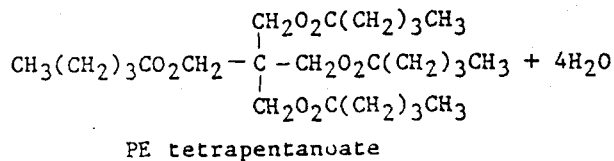
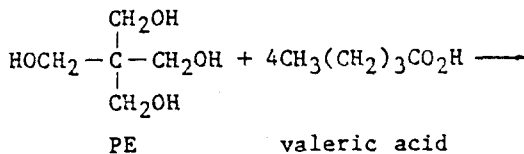
neopolyol esters를 제조키 위해 가장 자주 사용되는 산들의 일반적인 분자식은 :



여기서 n값은 보통 2~8이다. 이들 산들은 천연지방과 천연오일의 가수분해로부터 제조되기 때문에 흔히 "Short-chain fatty acids"라 불린다. 이들 산은 역시 탄화수소들의 산화나 올레핀들의 "oxo"반응으로부터 역시 만들어진다. 이들 산들의 성질들은 표 3에 정리하여 나타내었다.

C. 에스테르화 반응

neopolyol ester는 여러가지 방법들에 의해 제조될 수 있다. 한가지 방법은 직접적인 에스테르화 반응인데 이 반응에서는 neopolyol은 산이나 산들의 혼합물과 직접적으로 반응한다. 특허들이나 다른 문헌들을 모두 검토 연구한 결과 직접적인 에스테르화 반응 방법만이 합성윤활기유를 위한 neopolyol esters의 제조를 위해 상업적으로 사용된다. 그래서 이후에는 이 직접적인 에스테르화 반응 방법만 고려하기로 하겠다. 직접적인 에스테르화 반응의 예는 아래에 주어졌다. 여기서는 반응물로서 PE와 valeric acid를 사용하였다. :



에스테르화는 평형반응이며 평형이 완성되지 않는다면 반응이 완전히 이루어지지 않는다. 비휘발성 neopolyol esters의 경우에 물이 형성되자마자 곧장 더 휘발성인 물을 제거해줌으로써 이 반응은 이루어진다. 자일렌이나 톨루엔과 같은 azeotroping agent는 물이 증기화하는 온도를 낮추어 주기 위해 사용될 수 있다. 그러나 반응은 대기압과 에스테르의 끓는점 이하이나 물의 끓는점 100°C보다 훨씬 높은 온도에서 수행되므로 azeotroping agent의 사용은 요구되지 않는다. 약 5%의 여분의 산이 사용되는데 이것은 짧은 사슬의 지방산은 neopolyols보다 더 휘발성이 있기 때문이며 증류에 의해서 회수될 수 있다. 그리고 반응은 이들의 증기화 온도를 낮추고 가능한 분해를 최소화하기 위해 진공상태 아래에서 수행된다. 조금이라도 남아있는 산들은 석회와 같은 알칼리성 물질을 첨가함으로써 중화될 수 있다. 에스테르화 반응을 더 빨리 수행키 위해 (즉, 에스테르화 반응속도를 빠르게 하기 위해) para-toluene sulfonic acid와 같은 촉매를 사용한다(관련 특허들을 참조하라).

Table 3

PROPERTIES OF SHORT-CHAIN FATTY ACIDS\*

|   | Valeric<br>(Pentanoic)<br>$C_5H_{10}O_2$ | Caproic<br>(Hexanoic)<br>$C_6H_{12}O_2$ | Heptylic<br>(Heptanoic)<br>$C_7H_{14}O_2$ | Caprylic<br>(Octanoic)<br>$C_8H_{16}O_2$ | Pelargonic<br>(Nonanoic)<br>$C_9H_{18}O_2$ | Capric<br>(Decanoic)<br>$C_{10}H_{20}O_2$ |
|---|--|---|---|--|--|---|
| Molecular weight  | 102.10                                   | 116.15                                  | 130.18                                    | 144.21                                   | 158.23                                     | 172.26                                    |
| Melting point, °C   | -33.5                                    | -3.4                                    | -7.1                                      | 16.7                                     | 12.5                                       | 31.6                                      |
| Boiling point, °C   | 187.0                                    | 205.8                                   | 223.0                                     | 239.7                                    | 255.6                                      | 270.0                                     |
| Density, 20°/4°   | 0.942                                    | 0.929                                   | 0.922                                     | 0.910                                    | 0.907                                      | 0.895 (30°)                               |
| Refractive index, 20°C  | 1.4086                                   | 1.4170                                  | 1.4230                                    | 1.4280                                   | 1.4322                                     | 1.4169 (70°)                              |
| Neutralization value  | 549.34                                   | 483.00                                  | 430.96                                    | 389.05                                   | 354.56                                     | 325.69                                    |
| Solubility, acids in H <sub>2</sub> O,<br>lb/100 lb H <sub>2</sub> O (°C) | 3.3 (16)                                 | 0.968 (20)                              | 0.244 (20)                                | 0.068 (20)                               | 0.026 (20)                                 | 0.015 (20)                                |
| Solubility, H <sub>2</sub> O in acids,<br>% H <sub>2</sub> O (°C)         | —  | 7.57 (31.7)                             | 9.98 (42.5)                               | 3.88 (14.4)                              | 3.45 (10.5)                                | 3.12 (29.4)                               |
| Heats of combustion,<br>kcal/mol <sup>†</sup>                             | 681.6                                    | 831.0                                   | 986.1                                     | —  | —  | 1,453 (s)                                 |
| Viscosity, centipoises<br>(°C)  | 1.970 (25)                               | 2.814 (25)                              | 3.784 (25)                                | 5.16 (20)                                | 8.08 (20)                                  | 4.34 (50)                                 |
| Heats of vaporization,<br>Btu/lb <sup>‡</sup>                             | 321                                      | 281                                     | 254                                       | 229                                      | 211  | 195                                       |
| Specific heats, Btu/lb-<br>°F (at °C) <sup>§</sup>                        | —  | 0.51 (23)                               | —   | 0.51 (46)                                | —  | 0.50                                      |

\*Source: B-12615, unless otherwise noted.

<sup>†</sup>Values for heats of combustion in the liquid state except as indicated by (s) for the solid state.

<sup>‡</sup>Calculated value at the boiling point based on method by Ibrahim & Kuloor (36229).

<sup>§</sup>Source: B-12614, B-12616 for liquid acids.

D. 물리적 성질들에 미치는 에스테르 조성의 효과

합성기유로서의 neopolyol esters의 물리적인 성질들과 조성 사이의 관계를 고찰한 초기의 연구자료들 중 한가지는 Barnes와 Fainman의 1957년의 연구논문이다[7]. 그 당시에는 이들 에스테르들은 광유와 dibasic acid esters(III항에서 논의 됨)와 비교해서 우수한 열 안정성 때문에 합성 윤활기유로서 먼저 고려되어졌다. 4가지 상업적으로 생산된 neopolyol(neopentyl glycol, trimethylolethane, trimethylol propane, 그리고 pentaerythritol)과 두가지 실험실적으로 제조된 polyols(2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 그리고 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol)과 여러가지 짧은 사슬의 지방산들을 반응시켜 48개의 에스테르를 제조하였다. 여기서 이들 산들은 직쇄형 이거나 가지형 그리고 이들 두가지 형태의 혼합물들이 역시 사용되었다. 이들 산들은 3가지 출처로부터 얻어졌다. : 천연 지방과 천연유로부터 직쇄형이, 석유계 올레핀의 산화로부터 가지형이 그리고 일산화탄소의 수소화로부터의 액체 생성물의 가성 추출로부터 이들 두가지 유형의 혼합물이 얻어졌다. 이같은 48가지 에스테르에 대한 연구자료로부터 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

- 직쇄형 산들로부터 제조된 에스테르들은 높은 인화점과 유동점을 나타내었으며
- 가지형 산들로부터 제조된 에스테르들은 더 낮은 인화점과 유동점을 나타내었으며
- 혼합된 산들로부터 제조된 에스테르들은 높

은 인화점과 낮은 유동점을 나타내었다.

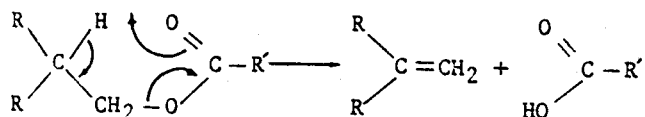
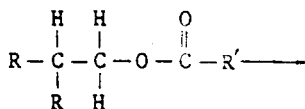
- 직쇄형 산들과 trimethylol propane으로부터 제조된 에스테르들의 유동점은 직쇄형 산들과 neopentyl glycol, trimethylol ethane ghrdms pentaerythritol과의 반응으로 제조된 에스테르보다 더 낮았다.

- 실험적으로 제조된 polyols의 가지화 정도가 클수록 더 낮은 유동점을 보였다.

이들 에스테르들의 윤활성과 디에스테르의 그것은 그들의 마찰의 static과 kinetic coefficients(즉 마찰계수)를 측정함으로써 경계조건들 아래에서 결정된다. 동력학적 계수에 대한 정적 계수의 비가 1이하일때 부드러운 미끄러짐이 일어난다. Barnes와 Fainman의 연구결과들은 다음 두가지 사항을 보였다. :

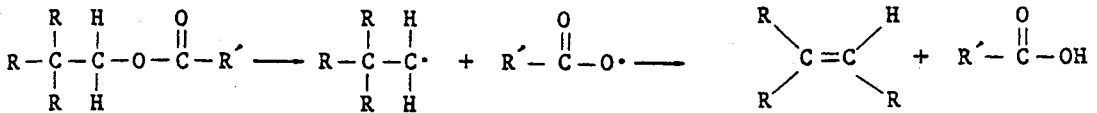
- 많은 가지화된 산들로부터 제조된 에스테르는 같은 크기의 동일한 사슬길이를 갖는 직쇄형 사슬의 산들로부터 제조된 에스테르와 비교할때 훨씬 윤활성능이 떨어진다.
- 직쇄형과 고도로 가지화된 산들의 혼합물로부터 제조된 에스테르들의 윤활성은 직쇄형 산이나 고도로 가지화된 산들 만으로부터 제조된 에스테르들 사이의 중간값을 갖는다.

neopolyol esters중 베타 수소가 결합된 에스테르들은 260~316°C의 범위에서 dibasic acid esters에 대한 232~246°C와 비교해서 훨씬 우월한 열 안정성을 나타낸다. 베타 탄소원자에 한 개의 수소원자를 갖는 에스테르의 보편적인 분해 메카니즘은 다음과 같은 알파올레핀과 산들로 분해되는 여섯 탄소원자로 형성된 고리의 형성을 통해서 일어난다.





위의 반응들을 유발키 위해 요구되는 온도는 neopolyol esters를 분해시키기 위해 요구되는 온도보다도 더 낮다. 베타수소들이 메틸이나 더 높은 알키기로 대체될때 6 탄소원자로 구성된 고리(6-membered ring)는 형성될 수 없으며 에스테르의 분해는 자유라디칼들의 형성에 의하여 더 높은 온도에서 일어난다. :



trimethylol propane과 pentaerythritol 에스테르들과 di-branched-octyl-azelate를 사용하여 260°C에서 열 분해시험을 한 결과 dibasic acid ester는 neopolyol esters보다 거의 3배나 빨리 분해되었다. 1962년에 출간된 Gunderson과 Hart의 저서[8]에서는 윤활유 성질들에 미치는 분자구조의 영향에 관해서 보다더 구체적으로 기술되어져 있다.

Barnes와 Fainman에 의해 연구된 48개의 에스테르들중 어느것도 미군과 일반 상업용 제트 항공기를 위해 요구되는 점도-온도, 유동점 그리고 인화점에 대한 현재의 물리적 성질 규격들 모두를 만족시키지 못하였다는 것은 중요한 사실이다. 이들 규격들로부터 응용 가능한 인용 발체사 항들은 표 4에 수록하였다. 한개의 polyol과 하나의 acid로써 제조된 에스테르로 정의되는 간단한 에스테르로써 그러한 광범위한 온도 범위를 포함하는 요구되는 성질들에 대한 규격들 모두를 만족시킨다는 것은 불가능하다. 1957년 Barnes와 Fainman의 연구논문[7] 이래 윤활기유들에 있어서의 연구개발 작업의 대부분은 에스테르들의 혼합물들을 사용하여, 즉 에스테르화 반응전의 반응물들을 혼합함으로써 얻어지는 물리적 성질들의 요구되는 규격 사항들을 만족시키는 방향으로 돌려지고 있다. 1960년도 이래 나타나고 있는 유용한 특허들의 검토된 사항은 이러한 연구 경향을 증명한다.

### E. 윤활기유 배합

1970년대 초반 합성윤활기유를 위한 최적 배합비를 결정키 위해 광범위한 실험실적 연구들이 Niedzielski에 의해 수행되었다. 연구결과들은 두개의 논문으로 발표되었는데 그 하나는 1976년 [9]에 그리고 다른 하나는 1977년[10]에

발표되었다. 그의 연구논문 내용에서는 원하는 에스테르 혼합물들을 제조하는 적절한 방법의 반응물들을 조화롭게 결합시켜서 평형과정으로 알려진 단일 단계로 에스테르화 반응을 시키는 것이라는 사실을 보여주고 있다. 정제 후 결과 산물인 에스테르들은 열적으로 안정하였다. 에스테르 혼합물을 얻기 위한 대안적 방법은 개개의 에스테르를 생산한 후 그들을 혼합하는 것이다. 이 방법은 보편적으로 실제 사용에서 직면하게 되는 상승된 온도에서 더 이상의 평형(즉 트랜스 에스테르화)을 또다시 치루는 안정성이 변화하는 혼합물을 낳게했다. 즉, 이 혼합물은 물리적 성질에서의 결과적인 변화를 갖게된다.

#### E.1 에스테르 혼합물들의 평형 조성

에스테르 혼합물들의 궁극의 평형조성은 통계적으로 계산된다. 형성할 수 있는 다른 종류의 화합물들의 수는

$$\frac{(n + m - 1)!}{n!(m - 1)!}$$

에스테르 혼합물들 속에 있는 각 구성 화합물들의 개개의 농도는

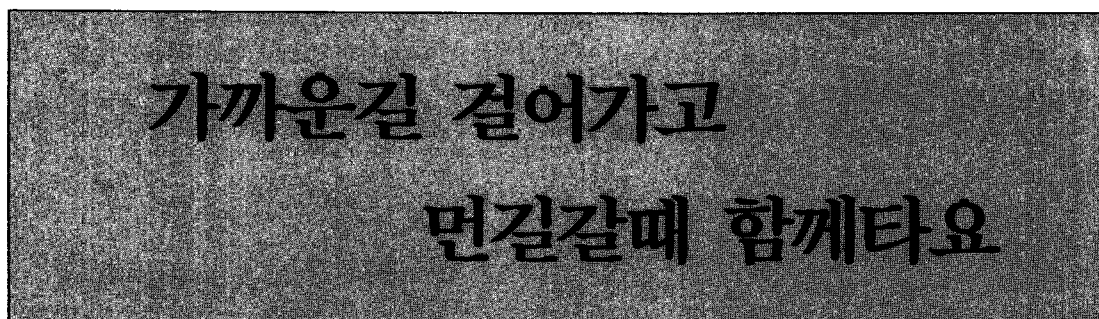
$$\frac{n!(fx)^a(fy)^b(fz)^c \dots (fq)^j}{a!b!c! \dots j!}$$

**Table 4**

EXCERPTS FROM SPECIFICATIONS FOR AIRCRAFT  
TURBINE ENGINE LUBRICANTS

| Property               | Specification                              |  |                           |                           |
|------------------------|--|--|---------------------------|---------------------------|
|                        | U.S. Military                              |  | Commercial*               |                           |
|                        | MIL-L-7808H,<br>Air Force<br>(ref. 429146) | MIL-L-23699B,<br>Navy<br>(ref. 429147) | PWA 521C<br>(ref. 429285) | GE D50TF<br>(ref. 429285) |
| Viscosity, centistokes |  |  |                           |                           |
| At 210°F (98.9°C)      | 3.0 min                                    | 5.0-5.5                                | 5.5 max                   | 5.0 min                   |
| At 100°F (37.8°C)      | Report                                     | 25.0 min                               | 100 max                   | 25.0 min                  |
| At -40°F (-40°C)       | —  | 13,000 max                             | 13,000 max                | 13,000 max                |
| At -65°F (-53.9°C)     | 17,000 max                                 | —                                      | —                         | —                         |
| Pour point, max        | —  | -65°F<br>(-54°C)                       | -75°F<br>(-59°C)          | —                         |
| Flash point, min       | 400°F<br>(204°C)                           | 475°F<br>(246°C)                       | 400°F<br>(204°C)          | 400°F<br>(204°C)          |

\*Abbreviations: PWA = Pratt & Whitney Aircraft.  
GE = General Electric.



위의 두식에서  $n = \text{polyol의 몰계수}$   
 $m = \text{각각 다른 종류의 카르복시산}$   
 $f_x = X \text{의 몰분율}$   
 $f_y = Y \text{의 몰분율, ... 등등}$   
 $a + b + c + \dots + j = n$

위의 식들의 이용은 한가지 예로서 잘 설명되어진다. 에스테르가 pentaerythritol과 각각 0.25, 0.50, 그리고 0.25 몰분율(산)을 포함하는 valeric, heptanoic 그리고 pelargonic산들의 혼합물로부터 제조된다고 가정하면

$n = \text{pentaerythritol의 몰계수} = 4$   
 $m = \text{다른 종류의 카르복시산들의 수} = 3$   
 생성되는 다른 종류의 에스테르들의 수는  
 $(4 + 3 - 1)!$

$$= 15$$

$4!(3 - 1)!$   
 15가지의 화합물들의 개개의 농도(몰분율)는 표5에 나타내었다. 9번 화합물 pentaerythritol monovalerate diheptanoate mono-pelargonate의 농도를 유지키 위한 계산 예는 다음과 같다.

$$\text{mol fraction} = \frac{4!(0.25)^1(0.50)^2(0.25)^1}{1!2!1!}$$

표5로부터 에스테르 혼합물 속의 3가지 간단한 에스테르들의 몰분율 농도는 :

|  |          |
|--|----------|
| Compound 1 - Pentaerythritol tetravalerate     | 0.003906 |
| Compound 11 - Pentaerythritol tetrapelargonate | 0.003906 |
| Compound 15 - Pentaerythritol tetraheptanoate  | 0.062500 |

임을 볼 수 있다.

에스테르 혼합물에서 간단한 에스테르들의 낮은 농도들은 그들의 중요성이 이전에 과대 평가되었다는 것을 보여준다. 몰분율 농도들로부터 단지 하나의 산의 산균을 포함하는 단순한 에스테르들은 에스테르 혼합물의 단지 약 7 몰%만을 차지한다. 두가지나 세가지 다른 산종류로부터의 여러가지 복합 조화된 것을 포함하는 혼합

된 에스테르들은 에스테르 혼합물 전체의 93 몰%를 구성한다. 그러므로 단순한 에스테르들의 성질들과 혼합된 에스테르들의 성질들 사이의 실제적 상호관계는 개발되지 않았다는 사실은 별로 놀랍지가 않다. Niedzielski의 연구사항은 pentaerythritol과 dipentaerythritol의 혼합물과 다음과 같은 3가지 부류의 카르복시산 혼합물의 사용에 기초하고 있다. :

- (1) C<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>
- (2) C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> or C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>
- (3) C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>

그는 역시 표 4에 나타낸 바와 같은 PWA 521C와 MIL-L-23699B 규격을 사용하였다. 그리고 아무도 그 자격을 취득하지 못한 미공군의 주된 목표 규격인 MIL-L-27502에 따랐다. 가장 나중의 규격인 MIL-L-27502로부터의 몇 가지 발췌된 내용은 아래에 나타내었다. :

그의 연구는 210°F(98.9°C)와 -40°F(-40°C)에서의 점도, 유동점, 그리고 인화점에 대한 모든 규격들을 충족시키는 에스테르 배합비를 발견하는데에 목적이 있다.

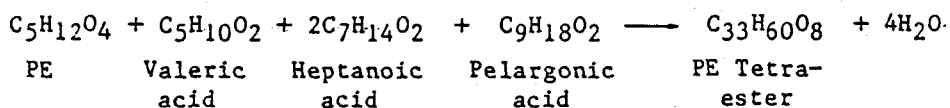
| Property               | MIL-L-27502   |
|------------------------|---------------|
| Viscosity, centistokes | --            |
| At 500°F (260°C)       | 1.0 min       |
| At 400°F (204°C)       | --            |
| At 210°F (98.9°C)      | --            |
| At 100°F (37.8°C)      | --            |
| At -40°F (-40°C)       | 15,000 max    |
| Pour point, max        | -65°F (-54°C) |
| Flash point, min       | 475°F (246°C) |

Table 5

PRODUCTS RESULTING FROM REACTION OF PENTAERYTHRITOL  
AND AN ACID MIXTURE

Components of Acid Mixture: Valeric Acid, 25 mol%  
Heptanoic Acid, 50 mol%  
Pelargonic Acid, 25 mol%

Reaction:



| Compound Number | Functionality of Polyol | Acyl Groups per Molecule of PE Tetraester |                |                 | Mol Fraction    |
|-----------------|-------------------------|---|----------------|-----------------|-----------------|
|                 |                         | Valerate (X)                              | Heptanoate (Y) | Pelargonate (Z) |                 |
| 1               | 4                       | 4   | 0              | 0               | 0.003906        |
| 2               | 4                       | 3   | 0              | 1               | 0.015625        |
| 3               | 4                       | 3   | 1              | 0               | 0.031250        |
| 4               | 4                       | 2   | 0              | 2               | 0.023438        |
| 5               | 4                       | 2   | 1              | 1               | 0.093750        |
| 6               | 4                       | 2   | 2              | 0               | 0.093750        |
| 7               | 4                       | 1   | 0              | 3               | 0.015625        |
| 8               | 4                       | 1   | 1              | 2               | 0.093750        |
| 9               | 4                       | 1   | 2              | 1               | 0.187500        |
| 10              | 4                       | 1   | 3              | 0               | 0.125000        |
| 11              | 4                       | 0   | 0              | 4               | 0.003906        |
| 12              | 4                       | 0   | 1              | 3               | 0.031250        |
| 13              | 4                       | 0   | 2              | 2               | 0.093750        |
| 14              | 4                       | 0   | 3              | 1               | 0.125000        |
| 15              | 4                       | 0   | 4              | 0               | 0.062500        |
|                 |                         |   |                |                 | <u>1.000000</u> |

### E.2 경험적인 모델

윤활제 성질들과 조성 사이를 관계시키기 위하여 경험적인 모델식이 사용되었다. 위에 보여진 세가지 부류의 카르복시산 각각에 대하여 분리된 식이 사용되었다. 식의 상수들을 확립하기 위해 실제 에스테르화 반응으로부터의 실험자료를 이용함으로써 Niedzielski는 세가지 부류의 산의 혼합물들의 pentaerythritol/dipentaerythritol 에스테르들에 대한 조성 한계들을 계산할 수 있었고 점도, 유동점 그리고 인화점은 규격 한계치안으로 만족시켰다. 그는 규격 한계안에서 규격을 만족시키는 제조된 31개의 에스테르의 원료 물질인 카르복시산의 탄소원자의 평균수는 6.35에서 7.16 사이의 좁은 범위안에 있다. 그래서 산들의 적절한 배합의 선택에는 얼마만큼의 범위가 있다. 즉 탄소원자들의 평균수에 의해 한정된다. 산들의 혼합은 경험적으로 확립된 한계치안에서 변화될 수 있으며 혼합산들의 개개의 산들의 유용성에 역시 의존한다. 그리고 이들 산들중 많은것은 단지 하나의 미국 공급자가 가지고 있다. (현재 미국에는 heptanoic acid에 대한 공급자가 없다.) Niedzielski는 역시 만약 100%의 pentaerythritol을 에스테르 제조에 사용한다면 생성 에스테르 혼합물들은 어느것이나 모두 주된 목표 규격들을 만족시키지 못하였으나 technical pentaerythritol(88/12 wt.% 비율의 pentaerythritol/dipentaerythritol의 혼합물)의 사용으로 요구되는 성질들을 갖는 에스테르 혼합물들을 생산한다. technical pentaerythritol은 4군데 미국 공급자와 여러개의 해외의 공급자로부터 공급이 가능하다.

비슷한 경험적인 모델들이 trimethylol propane 대해서 확립될 수 있었으며 다른 상업적으로 가능한 neopolyols, neopentyl glycol과 trimethylol ethane에 대해서도 역시 가능하다. 발간되지 않은 정보자료들은 그러한 내용을 담은 연구들 이었다.

### E.3 점도고찰

Niedzielski의 연구조사[9,10]는 다음 관찰된 사항들을 주었다.

(1) 3가지 neopolyols(neopentyl glycol, trimethylol propane, pentaerythritol)와 6~12개의 탄소원자들을 갖는 카르복시산들로부터 제조된 정상 에스테르들의 100°F(37.8°C)에서의 동점도는 그들의 분자량의 함수이며 선형 방정식으로 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{동점도(cSt, @37.8°C(100°F))} \\ = -21.70 + 0.0798 \times (\text{분자량}) \end{aligned}$$

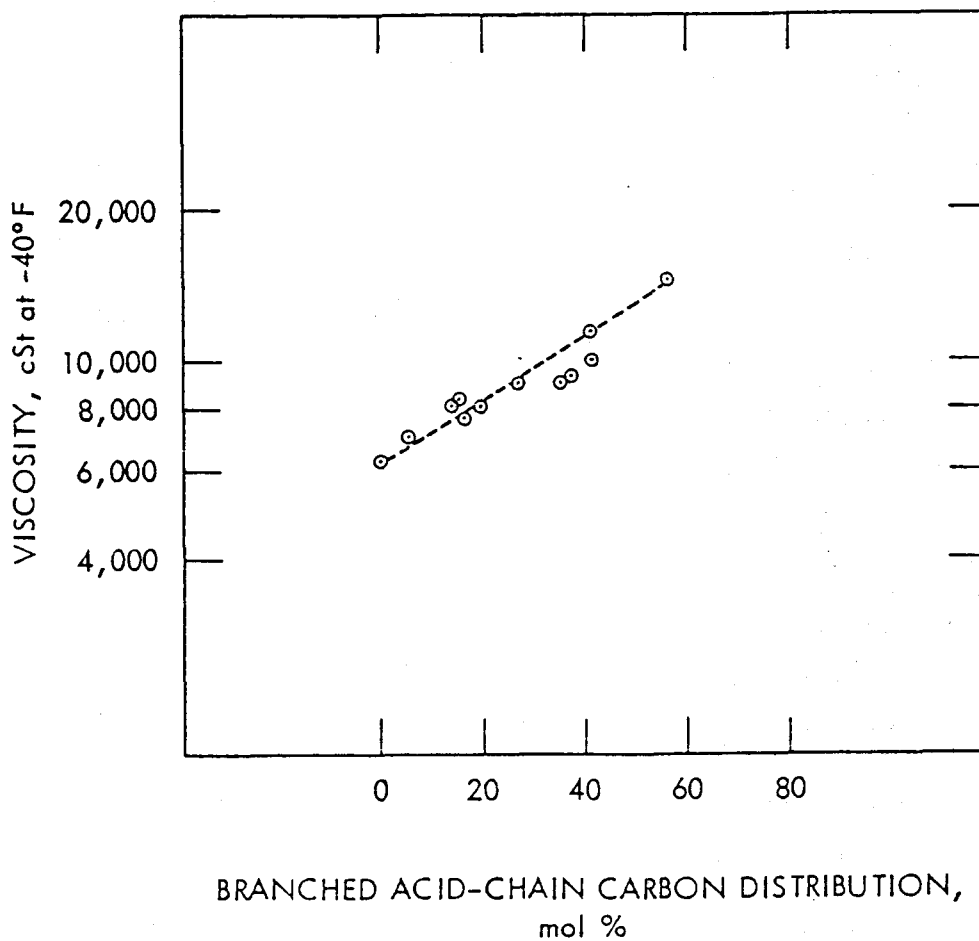
(2) 이들 에스테르들의 -40°F(-40°C)에서의 동점도는 분자량 보다는 더 분자의 모양의 함수이며 가지화된 산의 사슬의 탄소원자 분포의 몰 퍼센트에 따라 증가한다. 이러한 사실은 그림 2에 나타나 있다.

### E.4 기타 다른 성질들

직쇄형 산으로부터 제조된 에스테르들의 부식-산화안정도는 가지화된 산으로부터 제조된 에스테르들의 그것과 비교할 수 있다는 것을 시험결과들은 보였다. 그러나 가지화의 몰퍼센트는 부식-산화안정도에 의해서라기보다는 산들에 존재할 수 있는 -40°F(-40°C)에서의 동점도에 의해서 (그림1 참조) 제한된다. 점도 이외의 다른 열안정도와 온도의존 성질들은 산에 존재하는 가지화 정도에 의해서 의미있게 영향이 미쳐지지는 않는다. 산들의 어떠한 유형도 부식과 산화 첨가체의 성능을 감소시키지는 않는다. 이들 에스테르들의 성질들은 역시 폴리올 functionality(-OH기들의 수)와 산에 존재하는 사슬의 길이에 따라서 변화한다. 이들 성질들은 선택된 산들의 혼합물들을 사용함으로써 큰양으로 조절될 수 있다. 상업적으로 생산되어 시판되고 있는 합성윤활기유로서의 pentaerythritol 지방산 에스테르의 성질들은 표 6에 나타내었다.

**Figure 2**

EFFECT OF ACID-CHAIN BRANCHING ON VISCOSITY  
AT -40°F OF PENTAERYTHRITOL ESTERS



**Table 6**

PROPERTIES OF PENTAERYTHRITOL FATTY ACID ESTER  
SYNTHETIC LUBRICANT BASE STOCK

|   | <u>PE Fatty Acid Ester</u> |
|---|----------------------------|
| Viscosity, cSt                            |                            |
| At 210°F                                  | 4.95                       |
| At 100°F                                  | 25.1                       |
| At 0°F                                    | 595                        |
| At -40°F                                  | 6,284                      |
| Pour point, °F                            | -90                        |
| Specific gravity, 25°C                    | 0.993                      |
| Color, ASTM                               | 2.0                        |
| Flash point, °F, COC                      | 480                        |
| Fire point, °F, COC                       | 555                        |
| Auto ignition temperature, °F, ASTM D2155 | 790                        |
| Moisture content, %                       | 0.02                       |
| Foaming tendency, ASTM D892               |                            |
| Sequence I                                | Nil                        |
| Sequence II                               | Nil                        |
| Sequence III                              | Nil                        |
| Evaporation, wt%                          |                            |
| After 6.5 hours, 400°F                    | 4.3                        |
| After 22 hours, 300°F                     | 1.06                       |
| Shell 4-ball wear test                    |                            |
| Scar diameter, mm 54°C, 600 rpm, 1 hour   |                            |
| 1 kg load                                 | 0.18                       |
| 10 kg load                                | 0.41                       |
| 40 kg load                                | 0.66                       |

Source: 429286 (Stauffer Chemical Company).

F. 관련 특허들의 검토

유탄유로서 사용되는 neopolyol esters에 관련된 특허들은 매우 많다. 이들을 종합적으로 검토해 보면 이들 특허들은 단일의 neopolyol, monohydric 알코올 혹은 다른 폴리올들의 혼합물과 적어도 하나의 mono 카르복시산을 채용한 고전적이고 직접적인 에스테르화 반응 기술을 보이고 있다. 에스테르화 반응은 대기압하에서 촉매와 azeotroping agent의 채택이나 비채택으로 수행되었다. 비록 이들 특허들이 에스테르화 반응조건들의 범위를 나타내고 있다손 치더라도 공정설계의 기초를 형성기 위한 충분한 정보자료들은 이들 특허 내용상에는 없다.

대체적으로 특허예들에서의 모든 연구실험들은 반응시간과 온도등을 최적화 하기 위한 시도는 없는 단지 실험실적 초자기구에 의한 실험으로 실시되었다. 산들은 비록 디 카르복시산이나 폴리 카르복시산들이 가끔 사용된다 할지라도 보편적으로 짧은 사슬의 선형 지방산들이었다. 몇가지 경우에서는 산으로서 시클로 지방족 혹은 방향족 산들이 사용된 경우도 있었다. 많은 경우들에서는 에스테르계 합성기유들과 적절한 첨가제들을 배합함으로써 최종적인 유탄유가 제조 생산되었다. acyl기 탄소원자들의 요구되는 평균적인 수를 주기 위해 탄소원자들의 최소와 최대의 수에 있어서 제한된 산들의 혼합물들이 자주 지적되었다. 산 혼합물에서 전체 산들과 관련한 가지화된 산들의 몰 퍼센트에서의 상한값의 한계치를 갖는 가지화된 alkanolic acids가 역시 사용되었다.

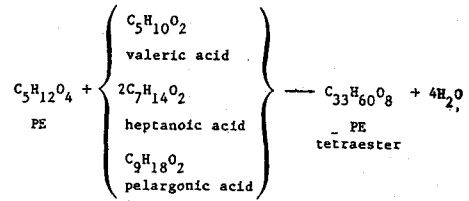
Stauffer 화학회사에 귀속되어 있는 유일한 특허(11)는 neopolyol ester(trimethylol propanetriheptanoate)와 선형 알파 올레핀 올리고머(주로 수소화된 trimeric과 tetrameric decene-1)와의 혼합을 나타내고 있다. 20 무게 퍼센트의 neopolyol ester를 포함하는 배합은 Mobil사의 "Mbil 1"과 Chevron사의 "Subzero Fluid"(12,13)이다. 에스테르는 첨가제의 용해도와 오일에 의한 실제 평창과 같은 어떤 성질들

을 변형시키기 위해 사용된다.

G. 에스테르화 반응 ; 반응열

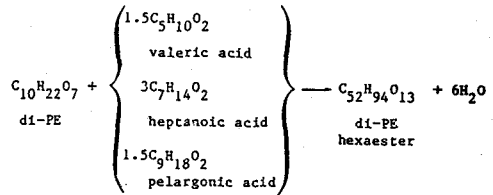
평균적인 에스테르 분자식으로 나타낸 반응은 다음과 같다. :

(1) For PE (88 wt% of technical PE):



$\Delta H_R^\circ = -30.4 \text{ kg-cal/gm-mol } (-54,700 \text{ Btu/lb-mol})$   
 (25°C; solid PE; liq. acids, tetraester, water; exothermic)

(2) For di-PE (12 wt% of technical PE):



$\Delta H_R^\circ = -575.3 \text{ kg-cal/gm-mol } (-1,035,400 \text{ Btu/lb-mol})$   
 (25°C; solid di-PE; liq. acids, hexaester, water; exothermic)

PE와 3가지 산들과의 반응으로 생성된 15가 PE tetraesters의 조성은 앞의 화학 부분에서 논의 되었다. 동일한 계산과정을 사용하면 di-PE(functionality=6)과 3가지 산들로부터 제조된 다른 종류들의 에스테르들의 수는 총 28개이다. 이것은 15+28의 합인 43개의 다른 종류의 에스테르들을 만든다는 것을 말한다. 이것은 바로 항공기 제트 터빈용 유탄유 제조를 위해 요구되는 광범위한 온도 범위의 유용한 성질들을 제공하는 에스테르들의 다중도이다. 이들 43개의 에스테르들을 합성키 위한 반응의 반응열의 계산은 위에 보여준 것과 같이 두개의 평균 에스테르 분자식(PE tetraester와 di-PE hexaester)에 기초한 두개의 화학 반응식에 기초하였



다. 반응열은 에스테르의 생성열로부터 계산되며 이것이 용이치 못할때는 Prausnitz와 Sherwood의 문헌[14]에서 Benson의 방법에 의해서 에스테르의 연소열로부터 계산하였다.

H. 열 물리적인 자료

폴리올과 산들의 증기압력은 보편적으로 여러 가지 출처로부터 입수 가능하다. 한가지 예를 들면 [15]등이 있다. PE와 technical PE의 에스테르들에 대한 증기압들은 Niedzielski에 의해 측정되어 구해졌으며[9] 그값은 아래 나타내었다. : 증기-액체 평행 자료는 증기압 자료와 Raoult의 법칙을 이용하여 계산되었다. PE 에스테르와 technical PE 에스테르에 대한 초기 열분해 온도는 각각 569°F(298°C)와 549°F(287°C)이다. 이들 초기 분해 온도들은 공정 흐름도에서 보여주는 제일 높은 공정온도(455°F)보다 더 높다.

| Temperature |     | Vapor Pressure (mm Hg) |                                     |
|-------------|-----|------------------------|-------------------------------------|
| °F          | °C  | PE Ester               | Tech PE Ester<br>(88% PE/12% Di-PE) |
| 400         | 204 | 7.4                    | 4.3                                 |
| 450         | 232 | 12                     | 9.2                                 |
| 500         | 260 | 18.8                   | 18.2                                |
| 550         | 288 | 29.5                   | 38                                  |
| 600         | 316 | 60                     | 110                                 |
| 650         | 343 | 158                    | 330                                 |
| 700         | 371 | 360                    | 840                                 |

알려진 알코홀, 디올 그리고 생성된 에스테르들에 대한 잠열들을 비교해 봄으로써 에스테르들에 대한 기화잠열은 외삽법으로 구해지는데 그값은 150Btu/lb 이었다. 밀도, 점도 그리고 비열과 같은 다른 자료들은 제조자들의 PE 에스테르 기유에 대한 데이터 기록으로부터 얻어졌다[16, 17]. (계속)

생활의 지혜

■ 질긴 쇠고기를 연하게 요리하려면

질긴 쇠고기라도 조금만 연구하면 연하고 맛있게 요리할 수가 있다. 고기를 요리하기 한두 시간 전에 식초로 씻어 두었다가 사용한다. 또 도마위에 헝겊을 깔고 그 위에 고기를 올려 놓은 다음 빈 병으로 한참 두들겨 본다. 그러면 고기의 힘줄이 파괴되어 살이 한결 부드러워진다. 특히 구이로 하려고 할 때는 이 방법이 좋다.

■ 조개류 속의 흙을 토하게 하려면

조개류는 그안에 모래와 같은 흙이 들어 있어서 이것을 토하게 하지 않고 요리를 하면 흙을 넣은 요리를 먹는 셈이 되고 만다. 조개류는 요리하기전에 보통의 큰 주발에 소금을 약간 넣은 물에 가득 붓고 여기에 식칼이나 쇠못 같은 것을 넣은 다음 거기에 조개의 아가리를 아래로 가게하여 넣어둔다.

이렇게 하면 조개는 안에 든 조개를 토해 내게 되는데 식칼이나 쇠못은 그효과를 보다 강하게 하는 역할을 한다.

조개류의 껍테기를 문지듯이 하여 씻으면 미끌미끌한 점액이 제거된다.