

윤 활 연 구

# 생분해성 윤활기유의 기술동향



한국화학연구원  
정근우 박사

## 1. 서론

각종 윤활유의 원료로 광범위하게 사용되는 광물유는 석유화학 계통의 대표적인 원료물질로서 지금까지도 화학 산업을 필두로 기계, 금속, 제철, 전자, 자동차 산업 등 거의 모든 산업분야에 걸쳐 널리 사용되고 있다. 그러나 최근에 환경보호 운동으로 인해 유럽을 중심으로 환경친화형 생분해성 유제에 대

한 정부 또는 민간차원에서의 요구가 거세어지면서 일부 제품은 이미 생분해도에 대한 인증을 필수적으로 요구하고 있다. 생분해성을 가지는 유제의 원료물질로는 자연계로부터 생산가능한 천연에스테르인 식물유와 인위적으로 알콜과 지방산으로부터 합성한 합성에스테르계가 주로 사용되고 있다.

유제의 원료로 사용가능한 식물유의 종류 및 물성치는 다음 Table 1과 같다.

Table 1. 윤활기유로 사용가능한 식물유의 물성치<sup>(1)</sup>

물성	유채유	해바라기유	올리브유	대두유	
비중, 25℃	0.92	0.9	0.92	0.93	
녹는점, ℃	-12	-18	-6	-10~-16	
점도, cSt	40 ℃	46.9	31.0	43.1	26.7
	100 ℃	10.11	7.53	8.90	7.49
점도지수	211	226	193	291	
전산가	0.3~1	2.7~11.2	0.3~1	0.3~2	
요드가	97~108	125~136	80~84	120~141	

식물유를 생산할 수 있는 식물은 현재까지 약 25만종이 알려져 있으며 그 중에서 약 22종의 식물유가 상업적인 규모로 생산되고 있다. 식물유는 자연에서 재생가능하므로 자원의 고갈 문제가 없으며 생분해성이 우수한 장점이 있으나 분자구조내에 가지고 있는 불포화 이중결합에 의해 열안정성이나 산화안정성이 광물유제에 비해 현격히 떨어지는 단점이 있다.

역사적으로 식물유가 윤활제로 사용된 것은 고대 이집트 시대까지 거슬러 올라가며 거대한 석상을 운반하는 데 윤활제로 추정되는 물질을 뿌려주는 것이 이 당시의 벽화에서 보이고 있다. 그 이후 1800년대까지는 동물유나 식물유를 윤활제 원료로 사용하여 각종 윤활작용에 사용하였으나 윤활제로서 요구되는 여러 가지의 물성 특히 고온안정성, 산화안정성 등이 부족함에 따라 석유가 발견된 후부터는 광물유로 교체되어 현재 식물유는 거의 식용으로 사용될 뿐이었다. 1980년대에 들어와서 유제의 생분해성, 취급 용이성 및 폐유의 후처리에 대한 관심이 높아짐에 따라 유제에 대한 더 많은 환경적 규제가 강화되었으며 이러한 환경적 규제는 1980년대에 독일, 스위스, 오스트리아 등의 유럽국가를 시작으로 1990년대에 들어서는 미국, 일본 등에서 일부 제품에 대한 사용규제가 개시되었고 최근에는 호주에서도 유제에 대한 생분해도 입증자료를 요구하고 있는 실정이다. 현재 생분해성 인증이 요구되는 유제는

환경과 직접적으로 관련이 있는 분야에 사용되는 것으로 예를 들면 농기계용 각종 유제, 건설장비용, 2사이클 엔진유 및 그리스 등이다. 따라서 생분해성 인증제도를 시행하고 있는 외국에서는 환경인증마크를 제정하여 특정 분야에는 인증제품 만을 사용하도록 법으로 규제하고 있다.

생활수준이 향상되고 삶의 질이 윤택해짐에 따라 많은 사람들이 환경보호에 더욱 관심을 기울이며 우리가 사용하는 모든 화학물질의 환경친화적 특성은 제품개발에 있어서 필수적으로 고려되어야 할 중요한 요소로 자리잡고 있다. 특히 물 부족이 심각한 사회문제로 대두되고 있는 유럽국가에서는 일찍부터 오일에 의한 토양 및 지하수 오염문제에 관심이 높아 환경친화적 유제에 대한 중요도가 크게 부각되어 있다. 일부 국가에서는 법적 규제를 통해 환경친화형 유제의 사용을 의무화하고 있는 추세이며 가장 기본적인 요소가 생분해성이다. 본 고에서는 생분해성 윤활제의 원료로 사용되는 식물유와 합성에스테르의 화학구조, 물성 및 생분해 시험 방법에 대해 간략히 소개하고자 한다.

## 2. 식물유의 화학구조 및 윤활유로서의 물성<sup>(2)</sup>

식물유의 화학구조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 에스테르 구조를 가지고 있으며 R은 포화 또는 불포화 탄화수소이며 이 부분의 구조가 오일의 성질을 좌우한다. 식물유는 가수분해 반응

에 의해 글리세린이라는 알콜과 지방산으로 분해된다. 지방산의 구조, 즉 R의 구조가 식물유의 성질을 좌우하며 자연

상태에 존재하는 지방산은 혼합물의 형태로 이루어져 있으며 그 예를 Fig. 2에 나타내었다.

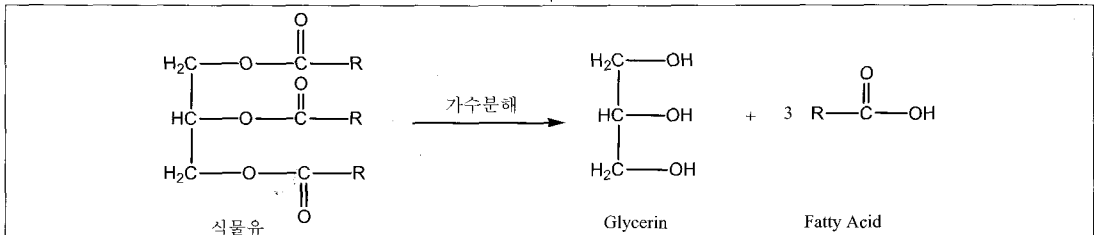


Fig. 1 식물유의 가수분해 반응식

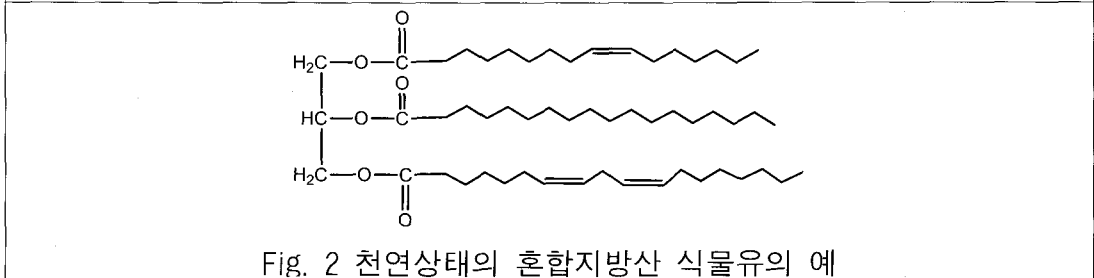


Fig. 2 천연상태의 혼합지방산 식물유의 예

그 중에서 윤활유로 사용가능한 지방산은 탄소수 16개의 팔미틴산 또는 18개의 스테아린산이 주로 사용되며 분자내에 불포화 이중결합의 유무에 따라

포화지방산, 불포화지방산으로 분류된다. 다음 Table 2에 식물유 중에 함유된 대표적인 지방산의 종류와 화학구조를 나타내었다.

Table 2 식물유에 함유된 지방산의 종류와 화학구조

	화합물 명	화학식	약호
포화 지방산	hexadecanoic acid (palmitic acid) 팔미틴산	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	C16 : 0
	octadecanoic acid (stearic acid) 스테아린산	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	C18 : 0
불포화 지방산	octadecenoic acid (oleic acid) 올레인산	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	C18 : 1
	octadecadienoic acid (linoleic acid) 리놀레인산	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH = CHCH <sub>2</sub> CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	C18 : 2
	octadecatrienoic acid (linolenic acid) 리놀레닉산	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH = CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	C18 : 3

Table 2에서 보면 탄소수와 불포화 결합수를 약호로 나타내고 있다. 즉 탄소수는 n으로, 불포화결합수는 m으로 표기하며 「Cn:m」 또는 「n:m」으로 줄여서 표기하는 경우도 있다.

한편, 윤활유로 사용하기 위해서는 상온에서 적절한 유동성을 가져야 하며 이러한 유동성은 분자 내에 불포화결합의 수와 위치에 따라 달라진다. 예를 들어 탄소수가 18개로 같은 스테아린산과 올레인산을 비교해 보면 스테아린산은 포화 지방산으로 상온에서 고체이지만 올레인산은 이중결합을 한 개 갖고 있어 불포화 지방산이며 상온에서 액상이다. 쉬운 예로 식물유는 대개 불포화 지방산으로 구성되어 있어 상온에서 액상이지만 동물성 유지는 포화지방산으로 구성되어 상온에서 반고체인 경우가 많다.

이와 같이 유동성에 유리한 불포화 지방산은 윤활유로서의 요구성능 중 하나인 산화안정성에는 오히려 나쁜 영향을 미치고 있다. 즉, 불포화 결합을 이루고 있는 탄소와 수소의 결합이 활성화되어 결합이 쉽게 끊어져 자유라디칼을 생성하게 되며 이러한 자유라디칼이 산화반응을 촉진하게 되기 때문이다.

식물유 중에 불포화 결합이 많을수록 안정성이 떨어지며 예를 들어 앞의 표에서 불포화기가 한 개 있는 올레인산에 비해 불포화기가 3개 있는 리놀레

닉산과 포화지방산인 스테아린산의 혼합물의 경우가 산화에 더 취약하다. 따라서 식물유의 산화안정성을 높이기 위해서는 가능한 한 불포화기를 줄이는 것이 중요하며 최근에는 미국에서 불포화기를 최대 한 개만 함유하도록 유전자 조작에 의한 품종개량을 통해 안정성이 우수한 식물유를 제조하는 연구가 진행되었다.

특히 1991년 미국의 North Iowa 대학에서는 대두유를 원료로 하는 공업용 윤활제(ABIL)의 연구 프로그램을 통하여 대두유의 부분적인 수소화 반응 또는 유전자 조작에 의해 만들어진 올레인산 함유량이 많은 대두유는 산화안정성이 월등히 우수하게 된다는 결과를 얻었다<sup>(3)</sup>. 또한 미국의 듀폰사에서 개발한 유전자 조작 대두유는 올레인산을 80% 이상 함유하고 ASTM D-2271의 유압펌프시험에서 1000시간후의 점도증가가 2.3%로 일반적인 대두유나 다른 식물유에 비해 점도증가가 적고 산화안정이 우수하다고 보고하고 있다. 그 결과로서 대두유, 피마자유, 해바라기유 등의 올레인산 함유율을 70~90%까지 올린 일명 'high oleic' 이라는 제품이 상업화되고 있다.

### 3. 합성에스테르계 오일의 화학구조와 안정성<sup>(4)</sup>

합성에스테르는 알콜과 지방산으로

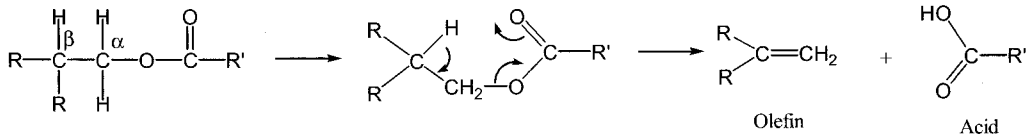
부터 원하는 화학구조의 오일을 인위적으로 합성하여 얻는 에스테르계 오일의 총칭으로서 사용하는 알콜의 종류에 따라 모노에스테르, 디에스테르, 폴리올에스테르 등으로 구분하고 있다. 그 중에서 특히 생분해성 윤활유로 사용되는 것은 폴리올에스테르로서 -OH기를 두 개 이상 가지고 있는 알콜 예를 들어 neopentyl glycol(NPG, -OH 2개), trimethylol propane(TMP, -OH 3개), pentaerythritol(PE, -OH 4개) 또는 dipentaerythritol (diPE, -OH 6개) 등과 monobasic 지방산 (C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>)과의 반응에 의해 합성되고 있다. 폴리올에스테르계 합성오일은 원료로 사용하는 폴리올과 지방산의 종류를 바꾸어줌으로써 점도, 유동점 등 물리적 성질이 다른 오일을 다양하게 얻을 수 있는 장점

이 있다. 또한 폴리올에스테르는 동일한 점도의 오일인 경우 디에스테르에 비해 30~50 °C 정도 열안정성이 높고 가수분해 안정성도 우수하기 때문에 식물유에 비해 성능면에서 유리하지만 가격이 고가인 단점이 있다.

일반적으로 에스테르계 오일의 열안정성은 다음의 여러 가지 요인에 의해 결정된다.

① β -탄소에 수소가 존재하는지의 여부

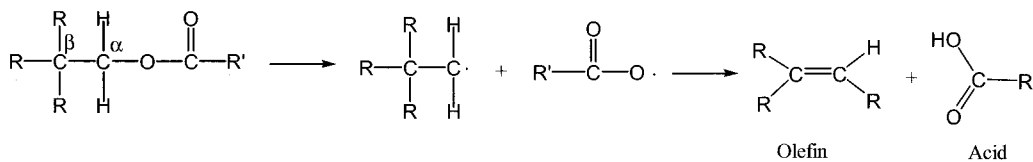
디에스테르는 알콜의 β -탄소에 수소가 결합되어 있으므로 반응-1과 같은 경로를 거쳐 β -hydrogen elimination 반응에 의해 안정한 6-membered cyclic 중간체를 거쳐 산과 올레핀을 생성하면서 분해가 일어난다.



반응-1

그러나 폴리올에스테르는 분자구조내에 β -수소가 없고 대신에 알킬기가 치환되어 있기 때문에 반응-1과 같은 분해반응이 일어나지 않으며 따라서 상대적으로 안정성이

높다. 그러나 폴리올에스테르는 열에 의해 반응-2와 같이 free radical이 생성되는 열분해가 일어난다.



반응-2

② 사용하는 알콜의 안정성

폴리올에스테르의 경우 원료로 사용하는 알콜의 안정성은 PE > diPE > TMP > NPG 의 순서로 떨어진다. 따라서 PE를 원료로 사용한 폴리올에스테르는 TMP를 원료로 한 경우에 비해 열안정성이 우수하며 NPG의 경우 열안정성이 가장 낮다. 이는 Table 3에 나타낸 NOACK 증발성 자료로부터도 확인할 수 있다. 즉, 지방산으로 *n*-C<sub>9</sub>

acid를 사용하여 PE, TMP, NPG 등의 폴리올과 반응하여 얻어진 폴리올에스테르에 있어서 PE-*n*-C<sub>9</sub>는 증발량이 0.9%에 불과하지만 TMP는 2.3%, NPG는 31.2%로 열에 의해 분해되어 저분자량 물질이 많이 생성됨을 알 수 있다.

다음 Table 3에 폴리올 종류에 따른 폴리올에스테르의 대표적인 물리적 성질을 비교하였다.

Table 3 폴리올에스테르의 대표적인 물리적 성질

폴리올*	지방산	점도 (cSt)		점도지수	유동점(°C)	'NOACK 증발성 (250°C/h, %loss)
		@40	@100			
NPG	<i>n</i> -C <sub>7</sub>	5.6	1.9	-	-64	-
	<i>n</i> -C <sub>9</sub>	8.6	2.6	145	-55	31.2
	<i>c</i> -C <sub>8</sub> /C <sub>10</sub>	8.1	2.4	119	-53	32.4
TMP	<i>n</i> -C <sub>7</sub>	13.9	3.4	120	-60	11.8
	<i>n</i> -C <sub>9</sub>	21.0	4.6	139	-51	2.3
	<i>n</i> -C <sub>8</sub> /C <sub>10</sub>	20.4	4.5	137	-43	2.9
	Oleate	46.8	9.4	191	-39	-
	iso-C <sub>9</sub>	51.7	7.2	98	-32	6.7
PE	<i>n</i> -C <sub>9</sub>	32.2	6.1	140	-7	0.9
	<i>n</i> -C <sub>8</sub> /C <sub>10</sub>	30.0	5.9	145	-4	0.9
	iso-C <sub>9</sub>	129.2	11.6	70	-22	-
	<i>n</i> -C <sub>5</sub> / <i>n</i> -C <sub>7</sub> /iso-C <sub>9</sub>	33.7	5.9	110	-46	2.2
DiPE	<i>n</i> -C <sub>5</sub> / <i>n</i> -C <sub>7</sub> /iso-C <sub>9</sub>	230.0	19.5	120	-15	1.2

\* 폴리올 : NPG: Neopentylglycol, TMP: Trimethylolpropane, PE: Pentaerythritol, DiPE: Di-Pentaerythritol

③ 사용하는 지방산의 종류

에스테르 오일의 산화안정성에 중요한 영향을 미치는 요인은 사용하는 지방산의 분자구조이다. 일반적으로 primary (-CH<sub>3</sub>) > secondary (-CH<sub>2</sub>-) > tertiary (-CH-) 의 순서로 산화에 약하며 secondary type이 primary type에 비해 약 15배 정도 산화에 불안정하다는 연구보고가 있다<sup>(5)</sup>. 가지달린 구조의 지방산은 tertiary type의 분자구조를 가지므로 산화에 취약하며 따라서 알킬기가 직쇄상의 지방산이 가지달린 형태의 지방산에 비해 산화에 안정하며 분자길이가 짧은 지방산이 길은 지방산에 비해 안정하다.

또한 지방산의 화학구조내에 이중결합을 가지고 있는 경우, 예를 들어 올레인 산과 같이 분자내에 이중결합을 가진 지방산을 사용하여 합성한 폴리올레이트 오일은 고온에서 산화안정성이 떨어져 슬러지 형성에 원인을 제공하기도 한다. 그러나 지방산의 길이가 길어지면 저온에서의 유동성이 나빠지므로 오일의 사용용도에 따라서는 예를 들어 사용온도가 높지 않으면서 저온유동성이 요구되는 유압작동유 같은 경우에는 폴리올레이트 형태의 에스테르계 오일이 사용된다.

다음 Fig. 3에 직쇄상 지방산과 가지달린 형태의 지방산을 PE와 NPG에 반응시켜 얻은 폴리올에스테르의 열중량분석 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 PE의 직쇄 지방산에스테르의 경우 열분해 개시온도가 가장 높

으며 (약 320 °C), NPG의 가지달린 지방산에스테르의 150 °C에 비해 약 2배 정도의 우수한 열안정성을 가지고 있다. 따라서 항공기용 터빈오일에는 주로 PE의 직쇄 지방산에스테르가 사용된다.

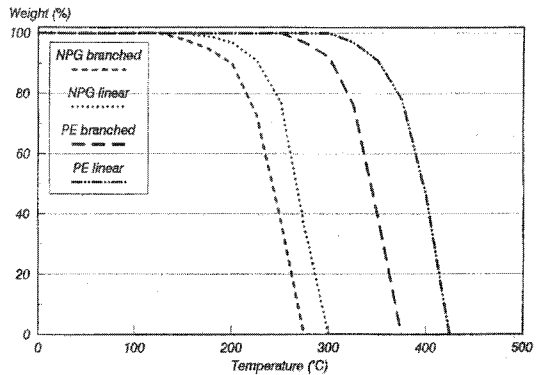


Fig. 3 폴리올에스테르의 열중량 분석결과

4. 생분해도 시험방법<sup>(6)</sup>

‘생분해’라는 단어의 의미는 유기화학물질이 미생물에 의해 산화분해되어 이산화탄소와 물 및 생성균체로 변하는 과정을 말한다. 유기화학물질의 생분해성은 화학구조에 따라 좌우되며 특히 생체 구성물질인 탄수화물이나 아미노산, 지방산 등의 화학물질은 분해되기 쉽다. 방향족 화합물은 일반적으로 분해되기 어려우나 치환기의 종류에 따라 분해정도가 달라진다. 특히 분자내에 -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -CN, -CH<sub>3</sub> 등의 치환기가 있는 방향족 화합물은 분해되기 쉽지만 -SO<sub>3</sub>H, -NO<sub>2</sub>, 할로젠 등이 치환된 경우는 분해되기 어렵다. 또한 직쇄상의 탄화수소는 가지달린 탄화수

소에 비해 생분해가 쉽게 되며 4급 탄소를 가진 화합물은 생분해가 매우 어렵다. 이와 같이 유기물질의 구조가 생분해도에 미치는 영향은 많은 연구를 통해 밝혀져 있지만 생분해도를 측정하는 시험방법은 사용하는 균종이 정해져 있지 않고 시료량이 매우 소량이며 시험자의 숙련도 및 적용하는 시험방법 등에 따라 재현성이나 반복성 등에 차이가 있다.

일반적으로 운활제의 생분해도 시험방법은 미생물을 이용하여 운활제의 분해시험을 실시한 후 미분해된 운활제의 잔류량을 측정하는 방법과 분해시험 동안에 미생물이 호흡에 소비하는 산소량 또는 미생물의 호흡에 의해 발생된 이산화탄소량을 측정하는 3가지 방법으로 대별된다. 국제적으로 인정된 시험방법은 CEC-L-33-A-93, OECD Test Guideline에 의한 5가지 시험법 및

ASTM D5864 등이 있다.

그 중에서 외국에서 주로 사용되는 생분해도 측정방법으로 CEC-L-33-A-93법과 OECD 302C법에 대한 간략한 개요를 Table 4에 나타내었다.

CEC-L-33-A-93법은 유기물질 50ppm에 활성오니를 넣고 20~25 °C에서 21일간 진탕·배양한 후 잔류하는 유기물질을 1,1,2-trichlorofluoroethane으로 추출하고 이를 적외선분광법으로 분석하여 2930cm<sup>-1</sup>에서 흡수피크의 크기를 측정하여 초기에 비해 80% 이상 줄어들었을 경우 합격기준으로 하고 있다.

OECD 302C법은 일명 수정 MITI법이라고도 부르며 유기물질 30ppm에 활성오니 100ppm을 넣고 미생물 호흡률 측정기에 넣고 25 °C ± 2 °C의 조건에서 28일간 배양하면서 미생물의 호흡에 의해 소비되는 산소량을 측정하여 60% 이상 분해되면 합격기준으로 하고 있다.

Table 4 생분해도 시험방법의 개요

시험방법		CEC-L-33-A-93	OECD 302C(수정 MITI법)
시험조건	Inoculum	활성오니	건조된 활성오니 100ppm
	시료 양	50 ppm	30ppm
	온도	20 °C ~ 25 °C	25 °C ± 2 °C
	기간	21 days Incubation & Shaking	28 days Incubation
생분해도 측정방법	IR 분석을 통해 2930cm <sup>-1</sup> 에서 CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> 의 최대흡수띠를 측정하여 시료유와 표준물질 간의 잔류오일량의 차이를 백분율로서 나타낸다.	시료의 BOD/COD 생분해도 = BOD-B/COD BOD : 시험 후 시료의 BOD 측정치 B : Blank의 COD 측정치 TOD : 시험 전 시료의 COD 측정치	
비고	생분해도의 상대평가	절대평가 방법 독일의 Blue Angle 마크부여에 사용	
생분해도 합격 수준	21일 후 80% 이상	28일 후 60% 이상 분해	



한편 Table 5에 각종 윤활기유의 생분해도를 정리하여 나타내었다.

Table 5 각종 윤활기유의 생분해도

오일의 종류 및 구분			40 °C 동점도 (cSt)	생분해도, % (CEC-L-33-A-93)	
광유계 기유	파라핀 계	수소화정제 기유	A	16.3	73
			B	45.1	50
		용제정제 기유	C	25.8	58
			D	555	47
	나프텐 계		8.78	0	
합성유 계	에스테르 계	TMPT(trimethylpropane triheptanate)	14.0	100	
		PETE(pentaerythritol tetraester)	33.5	99	
		DIOA(diisooctyl azelate)	12.5	97	
		DTDA(ditridecyl adipate)	26.1	84	
		DIDA(diisidecyl adipate)	14.1	90	
		DTDP(ditridecyl phthalate)	81.6	18	
	탄화수소 계	PAO (poly $\alpha$ -olefin)	32.0	10	
	폴리아킬렌 그리콜 계	폴리에틸렌그리콜	-	> 70	
폴리프로필렌그리콜		-	< 15		
천연유지 계	식물유 계	유채유	30 ~ 50	98	
		대두유	30 ~ 50	97	
		피마자유	30 ~ 50	94	
		해바라기유	30 ~ 50	92	

Table 5에서 보면 식물유계 오일은 92~98%까지 높은 생분해도를 갖는 것을 알 수 있으며 광유계는 전반적으로 생분해도가 떨어지고 있다. 또한 합성유계의 경우는 구성물질에 따라 차이가 있으며 같은 화학구조의 에스테르 화합

물이라도 조성에 따라 생분해도에 많은 차이가 나타나고 있다. 즉, 직쇄지방산을 사용한 TMPT~DIDA 에스테르의 경우 90% 이상의 생분해도를 보이고 있으나 방향족계인 DTDP는 18%의 생분해도를 보이고 있다.

## 5. 결론

윤활유는 사용용도에 따라 요구성능이 다르지만 외국에서는 용도별 윤활성능을 만족시키면서 환경보호 차원에서 생분해성에 대한 요구를 강화시키고 있으며 일부 제품은 생분해성 유제의 사용을 의무화하고 있어 앞으로 언젠가는 국내에서도 특정 사용용도에 생분해성 윤활제의 사용이 의무화될 것으로 예상되고 있다. 현재 생분해성 윤활기유로 사용가능한 오일은 식물유 또는 합성에스테르계 오일이며 식물유는 불포화지방산의 함유로 인해 기존의 광유계 기유에 비해 산화안정성이나 열안정성 등이 떨어지는 문제점이 있으나 재생가능한 자원으로서 가격면에서 매우 유리한 반면 에스테르계 오일은 윤활성능이나 안정성은 우수하지만 가격이 고가인 단점이 있다.

따라서 생분해성 유제를 개발하기 위해서는 각각의 기유가 갖고 있는 장·단점을 고려하여 최종 사용용도에 적합한 생분해성 윤활기유를 선정할 필요가 있으며 아울러 제품개발 시에 배합되는 첨가제의 환경적합성도 고려할

필요가 있다.

결론적으로 앞으로의 모든 윤활제는 생분해성이 기본적으로 요구되는 시대가 도래할 것으로 예상되므로 미리 이에 대한 대비가 필요할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- (1) E.M. Stempel, L.A. Schmid, *NLGI SPOKESMAN*, 25(11), 313 (1991).
- (2) I. Minami, S. Mitsumune, *Tribologist*, 45(11), 789 (2000).
- (3) L. Honary, *NLGI SPOKESMAN* 64(7), 22 (2000).
- (4) L. R. Rudnick, R. L. Shubkin, *Synthetic Lubricants and High-performance Functional Fluids*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc. NewYork, (1999).
- (5) P.J. Sniegowski, *ASLE Trans.*, 20(4), 282-286 (1976).
- (6) N. Kitamura, *Tribologist*, 38(5), 427 (1993).