

## 말론산 에스테르 합성 및 이를 이용한 알루미늄 가공용 절삭유의 제조

이 수<sup>†</sup> · 박근호 · 송주영

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과  
(2006년 2월 6일 접수 ; 2006년 8월 22일 채택)

### Preparation of Aluminum Metalworking Lubricant with Synthesized Malonic Diester

Soo Lee<sup>†</sup> · Keun-Ho Park · Ju-Yeong Song

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,  
Changwon, 641-773, Korea

(Received Feb. 6, 2006 ; Accepted Aug. 22, 2006)

**Abstract** : To provide an aqueous rust inhibitor for metalworking lubricant having low toxicity and excellent rust resistance, we synthesized diester of malonic acid by three consecutive esterifications with over 98% of conversion. This substituted malonic diester could be used as an additive to mineral oil based metalworking lubricant. These metalworking lubricant compositions were showed excellent rust resistance and suitable for various metals and different metalworking processes including hot rolling and cold rolling of aluminum and aluminum alloys.

**Keywords** : malonic diester, esterification, metalworking lubricant, aluminum, rust resistance.

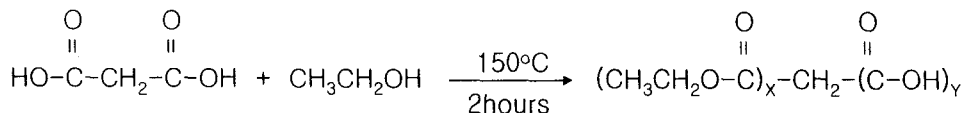
### 1. 서론

알루미늄이나 알루미늄 합금과 같은 금속 재료의 압연공정에서, 작업에 의해 발생한 열을 제거하기 위해서는 냉각제를 사용하는 데, 이러한 목적의 냉각제로는 단순히 물만을 사용하지 않고 다양한 첨가제와 광유 등을 함유한 유제가 사용되어 지고 있다[1-4].

금속 재료 가공에서 사용될 수 있는 적절한 유제의 요건은 압연 가공기계와 금속간의 마찰을 완화시키며 부하를 낮추는 성능이 무엇보다

중요하며, 내마모성, 내부식성 등의 가공특성과 사용시의 안정성 확보 및 환경적 오염을 극소화하는 것 등도 중요한 요소들이다[5]. 이러한 관점에서 전세계적으로 금속 재료인 가공유제는 궁극적으로 가공 특성 뿐 만 아니라, 열적으로 안정하고, 재사용시 물과 기름이 쉽게 분리되는 특징을 가진 o/w형 마이크로유제로 이루어진 수용성 유제의 개발에 초점을 맞추어 연구가 수행되어 왔으며, 그 결과는 주로 특허로 등록되어 있다[6-15]. 그 중에서도 알루미늄 재료를 가공할 때 긴 사슬 지방족 및 방향족을 가진 말론산의 에스테르 화합물을 첨가제로 포함하는 가공유제는 윤활성과 내마모도를 향상시키는 탁월

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : slee@changwon.ac.kr)



Scheme 1. Synthesis of diethyl malonate from malonic acid and ethanol.

한 효과를 나타낸다고 밝혔다[15].

본 연구에서는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 알루미늄 절삭유의 첨가제로 가격이 저렴한 에스테르계 유도체인 디에틸 말론산 에스테르의 최적 합성 조건을 설정하였으며, 합성된 말론산 에스테르를 이염기산인 D-1550 유도체와의 혼용 및 단독으로 사용하였고, 알루미늄 가공용 절삭유제를 제조하여, 그 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

에스테르화 반응을 위한 말론산과 에탄올은 Aldrich사의 시약 1급을 정제없이 사용하였으며, 중화제로 사용된 트리에탄올아민은 (주)덕산화학의 1급 시약을 사용하였다.

절삭유제를 위한 배합성분 중 설폰산 나트륨과 긴사슬 지방산의 아미드 및 염으로 구성된 유화제인 EM-100R과 DO-140은 (주)신콜의 제품을 정제 없이 사용하였으며, NP-3는 (주)한국폴리올의 제품이며, P-8은 (주)쌍용정유의 제품을 사용하였다. 또한 성분 배합에서 가장 중요한 첨가 성분인 산화 알코올인 라우릴산, 올레산 및 도데칸올은 Aldrich사의 시약1급을 정제 없이 사용하였으며, 이염기산인 D-1550은 (주)신콜이 구입한 미국 제품을 직접 사용하였다.

### 2.2. 에스테르화 반응

말론산 1mol에 에탄올 2.2mol 및 촉매로 황산을 300mL 삼구 플라스크에 넣고 질소 분위기에서, 2시간 환류시켰다. 반응물을 rotary evaporator를 통하여, 물과 미반응 에탄올을 제거하였다. 여기서 얻은 생성물에 에탄올 2mol과 촉매를 넣고 다시 2시간 더 환류시켜 2차 반응 생성물을 얻었으며, 이 과정을 한번 더 반복하며 3차 에스테르화 반응을 실시한 후 최종 생성물을 얻었다.

### 2.3. 분석

에스테르화 반응 고찰을 위하여 FT-IR spectrophotometer (Shimazu FT IR 8300, Japan)을 사용하여 ATR 방법으로 측정하였다. 또한 <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (Bruker 300MHz)를 사용하여 최종 에스테르화 생성물의 정확한 구조를 확인하였다. 에스테르화 반응의 수율은 0.5N KOH에 의한 적정 방법으로 산가를 측정하여 산출하였다.

### 2.4. 가공 유제의 배합

200mL 비이커에 DO-140 0.5g, NP-3 2g 및 EM-100R 15g에, 산 또는 에스터 유도체를 0~2g을 첨가하고, 필요량의 TEA를 가하여 2g으로 한 후, 이 용액에 P-8를 첨가하여 100g이 되게 조정한다.

### 2.5. 가공 유제의 성능 평가

조제된 절삭유의 점도는 cone/plate형 점도계 (RVDV II+CP, Brookfield)를 사용하여 측정하였으며, 유화 안정도 시험은 2L 비이커에 경수 900mL를 취하고, 유리막대로 교반, 혼합(약 120회/분)하면서 채취한 유제 10mL를 가하고 계속하여 약 5분간 교반 혼합한 후 100mL 메스실린더(20mm)에 100mL씩 넣어 24시간 방치한 후 분리 층의 높이를 측정하였다.

비휘발분 분석은 시료 10±0.5 g을 취하여, 105±1℃에서 2시간 방치한 후 실온까지 방냉하여 비휘발분을 산출하였다.

또한, 부식시험은 ASTM-D4627-86에 의하여 철편 20개가 놓여진 9cm petri dish에 여파지 (No.2/9cm)를 깔고 3%로 희석된 절삭유 40mL를 가하여, 30분 동안 방치한 후 잔액을 버리고 다시 24시간 동안 20±5℃에 방치한 후 녹슨 철편을 세어 판정하였다. 일반적으로 녹슨 철편이 5개 이하인 경우 방청성이 매우 우수한 것으로 판정한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 디에틸 말론산 에스테르의 합성

Table 1은 말론산와 에탄올을 황산 촉매하에서 1차 에스테르화 반응을 실시하여 디에틸 말론산 에스테르를 합성한 결과이다. 반응 시간이 경과함에 따라 산가가 30분 반응 후 565, 1시간 반응후 534, 그리고 2시간 반응 후 518로 떨어짐을 알 수 있었으며, 이 산가를 전환율로 환산하면 각각 37.1%, 40.0% 및 41.3%가 된다.

Table 2는 1차 에스테르화 생성물을 추가로 에탄올과 2차 에스테르화 반응을 실시하여 디에틸 말론산 에스테르를 합성한 반응의 결과이다. 반응 시간이 지남에 따라 산가가 30분 반응 후에는 155, 1시간 반응 후에는 139, 2시간 반응 후에는 138로 떨어짐을 알 수 있었고, 산가를

전환율로 환산하면 각각 79.5%, 81.5%, 81.5%로 나타났다.

Table 3은 2차 에스테르화 생성물과 에탄올을 3차 에스테르화 반응을 실시하여 디에틸 말론산 에스테르를 얻은 결과이다. 반응 시간이 경과함에 따라 산가가 30분 반응 후에는 32.7, 1시간 반응 후에는 21.2, 2시간 반응 후에는 13.7로 떨어짐을 알 수 있었고, 산가를 전환율로 환산하면 95.4%, 97.0% 및 98.0%로 나타났다.

또한, 1차 에스테르화 반응을 19시간 실시한 결과 전환율은 2시간 반응한 것과 차이를 나타내지 않았다. 이는 축합반응으로 생성된 물에 의한 가수분해가 일어나기 때문인 데, 1차, 2차, 3차로 나누어 물을 제거함으로써 반응수율을 올릴 수 있었다.

Table 1. Results of 1st Esterification

| Reaction                               | 1st Esterification   |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | 150°C, 30min         | 150°C, 1hour         | 150°C, 2hours        |
| Condition                              | 150°C, 30min         | 150°C, 1hour         | 150°C, 2hours        |
| 0.5N KOH(mL)                           | 10.2                 | 10.8                 | 9.8                  |
| Acid(meq)                              | 5.1                  | 5.4                  | 4.9                  |
| Acid value                             | 565                  | 534                  | 518                  |
| Molecular Weight                       | 124.72               | 126.4                | 127.4                |
| Composition<br>( X : ester, Y : acid ) | Y : 1.26<br>X : 0.74 | Y : 1.20<br>X : 0.80 | Y : 1.17<br>X : 0.83 |
| Conversion(%)                          | 37.1                 | 40                   | 41.3                 |

Table 2. Results of 2nd Esterification

| Reaction                               | 2nd Esterification   |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | 150°C, 30min         | 150°C, 1hour         | 150°C, 2hours        |
| Condition                              | 150°C, 30min         | 150°C, 1hour         | 150°C, 2hours        |
| 0.5N KOH(mL)                           | 2.8                  | 2.8                  | 2.5                  |
| Acid(meq)                              | 1.4                  | 1.4                  | 1.25                 |
| Acid value                             | 155                  | 139                  | 138                  |
| Molecular Weight                       | 148.52               | 149.64               | 149.64               |
| Composition<br>( X : ester, Y : acid ) | Y : 0.41<br>X : 1.59 | Y : 0.37<br>X : 1.63 | Y : 0.37<br>X : 1.63 |
| Conversion(%)                          | 79.5                 | 81.5                 | 81.5                 |

Table 3. Results of 3rd Esterification

| Reaction                               | 3rd Esterification     |                      |                      |
|--|------------------------|----------------------|----------------------|
|  | 150°C, 30min           | 150°C, 1hour         | 150°C, 2hours        |
| Condition                              | 150°C, 30min           | 150°C, 1hour         | 150°C, 2hours        |
| 0.5N KOH(mL)                           | 0.6                    | 0.4                  | 0.25                 |
| Acid(meq)                              | 0.3                    | 0.2                  | 0.125                |
| Acid value                             | 32.7                   | 21.2                 | 13.7                 |
| Molecular Weight                       | 157.42                 | 158.32               | 158.88               |
| Composition<br>( X : ester, Y : acid ) | Y : 0.092<br>X : 1.908 | Y : 0.06<br>X : 1.94 | Y : 0.04<br>X : 1.96 |
| Conversion(%)                          | 95.4                   | 97                   | 98                   |

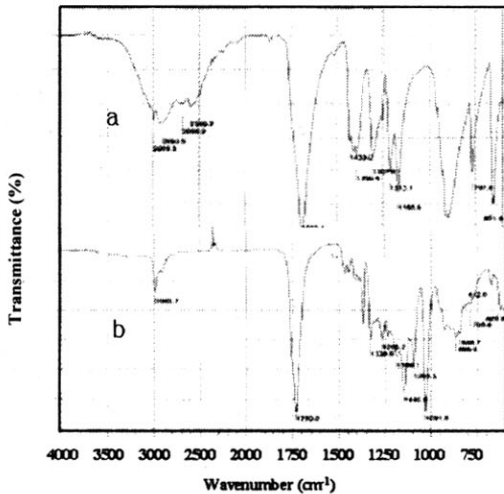


Fig. 1. FT-IR ATR spectra of (a) malonic acid and (b) diethyl malonate after 3rd esterification at 150°C for 2hours.

Fig. 1(a)는 말론산의 FT-IR ATR 스펙트럼으로 OH기가 3500~2500cm<sup>-1</sup> 사이에 넓게 나타나 있고, 산의 C=O기는 1693cm<sup>-1</sup>에 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 3차 에스테르화 반응을 실시한 후의 생성물의 적외선 스펙트럼을 보면 1693cm<sup>-1</sup>에서 산의 C=O 피크가 1730cm<sup>-1</sup>의 에스테르 C=O 피크로 이동한 것으로 관찰되었다.

Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 각각 말론산과 말론산과 에탄올을 150oC 황산 촉매 중에서 3차례 반복하여 에스테르화 반응시킨 생성물의 1H NMR 스펙트럼이다. 여기서 보는 바와 같이

3.4ppm 피크는 말론산의 메틸렌 수소 피크이며 11.2ppm 피크는 산의 수소를 나타내고 있다. 그러나 에스테르화 반응을 한 생성물의 1H NMR 스펙트럼에서는 1.2ppm, 4.2ppm에서 새로운 피크가 나타나는데 이것은 각각 메틸 수소와 메틸렌 수소를 의미한다. 즉 11.2ppm의 산의 수소 피크가 사라지고, 에틸 에스테르의 새로운 피크가 생성물에서 나타남으로 볼 때 에스테르화 반응은 매우 잘 진행되었음을 알 수 있었고, 각 피크를 저분하여 비교한 결과, 3차례의 반복반응으로 95% 이상의 전환율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 Table 3에 나타난 적정을 통한 산가로 전환율을 측정 한 결과와도 잘 일치하였다.

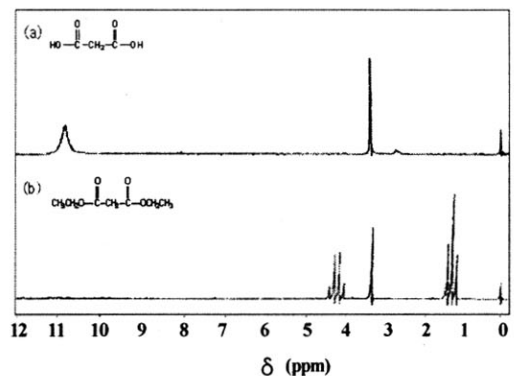


Fig. 2. 1H-NMR Spectra of (a) malonic acid(DMSO-d<sub>6</sub> + CDCl<sub>3</sub>), and (b) diethyl malonate obtained from 3rd esterification(CDCl<sub>3</sub>).

Table 5. General Characteristics of Metalworking Fluids

| Code | Emulsion sta-mm) |       | Nonvolatile (%) | pH   |
|------|------------------|-------|-----------------|------|
|      | Oil              | Cream |                 |      |
| DA-0 | 1.2              | 1.5   | 95.5            | 9.8  |
| DA-1 | 0.9              | 1.8   | 98.5            | 10.3 |
| DA-2 | 0.7              | 1.7   | 98.6            | 9.9  |
| LA-2 | 0.5              | 1.8   | 96.6            | 9.1  |
| DM-1 | 0.3              | 1.3   | 99.0            | 10.6 |
| DM-2 | 0.2              | 1.8   | 95.6            | 10.0 |
| DT-1 | 0.7              | 1.8   | 99.1            | 10.3 |
| DT-2 | 0.6              | 1.8   | 99.2            | 10.6 |
| DT-3 | 1.0              | 1.6   | 98.6            | 10.3 |

### 3.2. Malonate를 함유한 금속가공 유제의 배합 조건

Laemmle 등[15]이 제시한 바와 같이 긴 사슬 알코올을 이용한 말론산의 에스테르 화합물이 알루미늄과 알루미늄 합금과 같은 금속을 가공할 때 표면에 대한 윤활성과 내마모성을 향상시키며, 알루미늄용 절삭 유제로서의 5wt% 블렌딩했을 경우, 매우 우수한 내마모도와 마찰계수가 감소하는 결과를 얻을 수 있음을 근거로 본 실험에서도 화학 구조가 다른 이염기산 및 유도체(malonic diester, D-1550 diacid ester)와

긴 사슬의 유기산과 알코올 등을 함유한 알루미늄 및 알루미늄 합금의 가공에 적절한 가공유를 배합하였다. 금속가공유의 배합은 Table 4에 나타낸 바와 같이 각각의 시료에 P-8 용액을 첨가하여 전체의 용액 무게가 100g이 되게 하였다.

### 3.3. 알루미늄 가공유제의 특성

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 여러 종류의 산 또는 에스테르 화합물을 배합하여 조제한 알루미늄 가공용 유제의 점도는 전단속도가 150/sec

Table 4. Blending of Metalworking Fluids

| Code \ Comp. | D-140 (g) | NP-3 (g) | EM-100R (g) | Acid or derivatives (g)              | TEA (g) | P-8 (g) |
|--------------|-----------|----------|-------------|--------------------------------------|---------|---------|
| DA-0         | 0.5       | 2        | 15          | 0                                    | 0       | 82.5    |
| DA-1         | 0.5       | 2        | 15          | D-1550 ester 1                       | 1       | 80.5    |
| DA-2         | 0.5       | 2        | 15          | D-1550 ester 2                       | 0       | 80.5    |
| LA-2         | 0.5       | 2        | 15          | lauric acid 2                        | 0       | 80.5    |
| DM-1         | 0.5       | 2        | 15          | diethyl malonate 1                   | 1       | 80.5    |
| DM-2         | 0.5       | 2        | 15          | diethyl malonate 2                   | 0       | 80.5    |
| DT-1         | 0.5       | 2        | 15          | D-1550 ester 1<br>diethyl malonate 1 | 0       | 80.5    |
| DT-2         | 0.5       | 2        | 15          | D-1550 ester 1<br>diethyl malonate 1 | 0       | 80.5    |
| DT-3         | 0.5       | 2        | 15          | D-1550 ester 1<br>diethyl malonate 2 | 0       | 80.5    |

이상에서 측정된 결과 대략 20~40cP를 나타내었다.

또한, 농도에 따른 점도를 살펴보았을 때 최종 생성물의 농도가 10%이하일 때는 점도변화가 거의 없었지만 10% 이상일 때는 점도가 많이 상승한다는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 물에 희석시에는 10% 이하를 첨가하는 것이 사용에 무리가 없을 것으로 판단되었다.

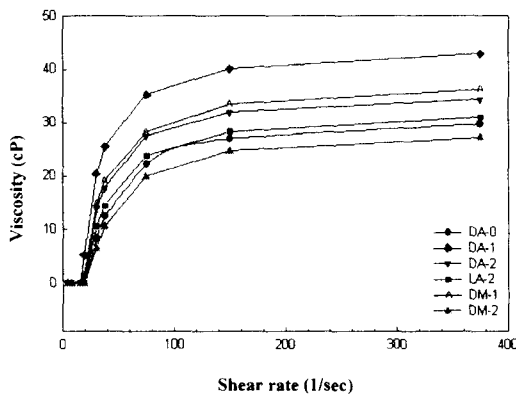


Fig. 3. Viscosities of various metalworking fluids (20°C).

방청성 시험은 KS M 2525와 ASTM 방법을 사용하여 조사하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 방청성 시험 결과는 본 연구에서 합성된 말론산 에스테르 첨가제를 2g 첨가하였을 때 철 시편의 부식이 현저히 억제되었으며, 특히 이염기산 에스테르를 함유한 시료인 DA, DM 및 DT 형 모두 우수한 방청성을 나타내었다. 알루미늄 시편의 경우는 어느 가공 유제의 경우에도 양호한 방청효과를 나타내었다.

본 연구에서 합성한 최종 말론산 에스테르를

첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 성능을 비교한 결과 최종 생성물을 첨가하였을 경우 방청성이 매우 양호하였다. 또한 성능과 원자재의 가격면을 고려한 최적의 배합은 시료가 DM-2인 경우였다.

#### 4. 결론

말론산과 에탄올을 이용하여 디에틸 말론산 에스테르를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수율은 축합반응으로 생성된 물에 의해 가수분해가 일어나기 때문에, 1차로 장시간 반응하는 것보다 몇 회 나누어 일정시간 반응 후 생성 수분을 제거한 후, 재차 축합반응을 시켜야만 보다 높은 전환율을 얻을 수 있었다.
2. 150°C에서 2시간씩, 3차까지 반응시켰을 때 98%의 높은 수율을 얻을 수 있었다.
3. 생성 말론산 에스테르를 새로운 알루미늄 가공용 수용성 절삭 유제의 첨가제로 사용하여 배합한, DM 및 DT형이 이를 첨가하지 않은 수용성 유제보다 방청성이 매우 양호하게 나타났다.
4. 시료 DM-2가 원자재 가격과 방청성, 유화안정성 등의 성능을 비교하였을 때 제일 적절한 배합으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산학연 컨소시엄 연구 결과로 (주)신콜, 경남중소기업청, 경상남도의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

Table 6. Results of Anticorrosion Test

| Test \ Sample         | DA-0 | DA-1 | DA-2 | LA-2 | DM-1 | DM-2 | DT-12 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| ASTM (rusted Fe chip) | 20   | 4    | 4    | 10   | 4    | 2    | 4     |
| KS M 2525 (Al)        | NC*  | NC   | NC   | NC   | NC   | NC   | NC    |

No change on surface of aluminum plate.

## 참고 문헌

1. A. W. Ackerman, The Properties and Classification of Metalworking fluids, *Lubrication Eng.*, **25(7)**, 285 (1969).
2. D. P. Hunsicker and J. S. McCoy, "Compatibility: Metalworking Fluid, Machine Tool, and Lubricant", *Lubrication Eng., -Illinois-*, **52(5)**, 366 (1996).
3. T. Mathiesen, Modified TMP Esters as Multifunctional Additives in Metalworking Fluids, *J. Syn. Lubrication*, **14(4)**, 381 (1998).
4. C. Kajdas, Additives for Metalworking Lubricants-a Review, *Lubrication Science*, **1(4)**, 385 (1989).
5. W. Pependorf, E. R. Miller, N. L. Sprince, M. S. Selim, P. S. Thorne, C. S. Davis, and M. L. Jones, The Utility of Preliminary Surveys to Detect the Cause of Acute Metalworking Fluid Hazards, *Amer. J. Ind. Medicine*, **30(6)**, 744 (1996).
6. R. Burgo and P. Kennedy, "Alpha Branched Esters for Use in Metalworking Fluids and Metalworking Fluids Containing such Esters", U. S. Patent 7,008,909 (2006).
7. C. K. Cox, "Metalworking Fluid", U. S. Patent 4,882,077 (1989).
8. K. Fukutani, M. Tanaka, Y. Ueno, S. Fukushima, K. Wada, and S. Suzuki, "Metal Working Fluid", U. S. Patent 6,448,207 (2002).
9. S. Futahashi, Y. Fukutani, Y. Wada and E. Nakayama, "Metal Working Water and Metal Working Composition", U. S. Patent 6,258,759 (2001).
10. Y. Fukutani, K. Fukutani, Y. Wada, Y. Ueno, S. Fukushima and E. Nakayama, "Rust Preventive", U. S. Patent 6,488,749 (2002).
11. L. Meszaros, H. Schrimpf, and K. Pfitzner, "Glycol Based Antifreeze Concentrates Inhibited with Monocarboxylic Acid Salts Together with Hydrocarbontriazoles and/or -Thiazoles", U. S. Patent 6,080,331 (2000).
12. S. A. Rizvi and C. V. Luciani, "Polyethoxylated Alcohol-Based Phosphonates for Metal Working Lubricants", U. S. Patent 5,985,803 (1999).
13. N. Tanaka, A. Fukushima, K. Morita and A. Miyashita, "Lubricating Composition", U. S. Patent 6,268,316 (2001).
14. K. E. Davis, "Homogeneous Compositions Prepared from Dimercaptothiadiazoles", U. S. Patent 4,136,043 (1979).
15. J. T. Laemmle and J. Bohaychick, "Metalworking Lubricant Composition Containing a Novel Substituted Malonic Acid Diester" U. S. Patent 4,517,105 (1985).