

## 기화성방청제 Dialkylamine (di-)nitrobenzoates 합성 및 방청성능

전 용 진<sup>†</sup> · 박 용 성\* · 소 순 영\*\*

청운대학교 신소재응용화학학과, \*상명대학교 공업화학과, \*\*한화그룹중합연구소,  
(1997년 10월 20일 접수, 1998년 10월 12일 채택)

### Synthesis and Performance of Dialkylamine (di-)nitrobenzoates for Vapor Corrosion Inhibitor

Yong-Jin Chun<sup>†</sup>, Yong-Sung Park\*, and Soon-Young Soh\*\*

Department of New Mat. & Appl. Chem., Chungwoon University, Hongsung 350-800, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea

\*\*Hanwha Research and Engineering Center, Taejon 305-345, Korea

(Received October 20, 1997; accepted October 12, 1998)

요 약: 방청제로 dialkylamine (di-)nitrobenzoates 14개 화합물을 합성하고 첨가제 효과와 함께 방청성능을 조사하였다. 합성화합물은 원소분석, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 분석으로 확인하였으며, 합성한 화합물과 첨가제 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>]의 방청성능은 방청제를 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 1% (w/v) 용해시켜 potentiostatic method로 분극실험하여 조사하였다. 철에 대해 dialkylamine 3, 5-dinitrobenzoates보다 dialkylamine 4-nitrobenzoates 부동태화 전류밀도 (*i<sub>p</sub>*)가 작았으며, diethylamine 4-nitrobenzoate 용액에서 낮은 값 (*i<sub>p</sub>*: 4.78 mA/cm<sup>2</sup>)을 나타내었다. 비철에 대한 *i<sub>p</sub>*값은 dialkylamine 3, 5-dinitrobenzoates가 작았고 dipropylamine 3, 5-dinitrobenzoate와 hexamethylenimine 3, 5-dinitrobenzoate가 낮은 값 (*i<sub>p</sub>*: 36, 37 mA/cm<sup>2</sup>)을 나타내었다. 방청제에 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 NaHCO<sub>3</sub> 첨가효과는 철에 대해 높은 부식억제 효과를 나타냈으나, 비철에서는 좋은 결과를 얻지 못하였다. 철용 방청제 diethylamine 4-nitrobenzoate와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>의 최적 혼합비율은 4:6과 5:5이며, 부동태화 전류밀도 (*i<sub>p</sub>*)는 0.26, 0.85 mA/cm<sup>2</sup>의 최소값을 각각 나타내었다.

**Abstract:** Dialkylamine (di-)nitrobenzoates as vapor corrosion inhibitor were synthesized with dialkylamines and (di-)nitrobenzoic acids. The compounds were analyzed by elemental analyzer, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectrophotometer. Corrosion inhibition of synthetic compounds and additives [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>] against ferrous and non-ferrous metal was investigated by potentiostatic method [1% (w/v) corrosion inhibitor in 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution] respectively. For corrosion inhibition of ferrous metal, dialkylamine 4-nitrobenzoates were better inhibitor than dialkylamine 3, 5-dinitrobenzoates, the passivating current density (*i<sub>p</sub>*) of dialkylamine 4-nitrobenzoate was shown 4.78 mA/cm<sup>2</sup>. While, for non-ferrous metal, dialkylamine 3, 5-dinitrobenzoates were better, those of dipropylamine 3, 5-dinitrobenzoate and hexamethylenimine 3, 5-dinitrobenzoate were shown 36 and 37 mA/cm<sup>2</sup>. Additive effect of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> for corrosion inhibition of ferrous metal was excellent but that of non-ferrous metal was not. Optimum ratios of diethylamine 4-nitrobenzoate with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> were 4:6 and 5:5 (V/V), and passivating current densities (*i<sub>p</sub>*) of the mixtures were shown 0.26 and 0.85 mA/cm<sup>2</sup>, respectively.

**Key words:** Corrosion Inhibitor, Dialkylamine (di-)nitrobenzoate, Passivation Current Density (*i<sub>p</sub>*)

### 1. 서 론

금속의 부식은 표면에 접하는 물, 공기(특히 산소), 염화이온 등의 물질과 반응하여 산화물이나 수화물로 변하여 소모된다. 철의 경우 산소와의 친화력이 커서 공기중에 장기간 노출될 때 자연계에 존재하는 철이 순수한 철(Fe)상태로 존재하지 않고 산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등)형태로 쉽게 산화되어 적층을 형성하게 된다. 이와 같이 대기 중에서 금속이 부식되어 표면이 거칠어지는 현상으로 녹이 발생하는데 금속은 산화물로 존재할 때 더 안정하기 때문에 부식은 어떤 환경에서나 필연적으로 발생되어 많은 경제적 손실을 초래한다. 산업현장에서 철을 비롯한 금속부품이나 제품의 기계가공, 수송, 보관 등 일정기간 녹을 방지하는 일시적 방청의 필요성이 요구된다. 이때 사용되는 방청제의 특징은 방청효과를 갖는 동시에 사용 후 제거가 용이해야 한다. 이 용도로 광유에

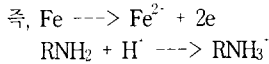
부식억제제를 첨가한 방청유, 열간 침적형이나 용제형의 플라스틱과 함께 기화성방청제가 사용되고 있다. 기화성방청제는 승화성이 있으므로 일정기간 방청작용 후 완전히 휘발되어 처리가 간편한 일시적 방청제로 포장지나 포장필름의 내면에 도포시켜 방청지나 방청필름 등으로 사용된다[1].

기화성방청제는 휘발성분이 금속 결정구조 격자사이의 공간속에 포획되어 금속 표면에서 물리·화학적으로 흡착되면 얇은 막을 형성하고 그 피막에 의해 물과 산소를 차단하여 녹 발생을 방지하는 것으로 금속 표면과 부식 환경간의 직접적인 접촉을 막는 일종의 계면활성제이다. 대개 전기음성도가 큰 O, N, S, P 등의 원소를 함유하는 극성기와 C, H로 구성된 비극성기로 이루어져 있는데, 전자는 친수성으로 부식억제제 분자를 금속표면에 흡착시키는 역할을 하고 후자는 소수성으로 외부 부식환경으로부터 금속표면을 보호하는 역할을 한다[2,3].

부식억제제가 금속표면에 흡착되는 것은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 구별된다. 물리적 흡착은 Man 등이[4] C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>의 탄소가

† 주 저자 (e-mail: yjchun@www.cwunet.ac.kr)

슬을 가진 각급 amine을 사용하여 염산 수용액중에서 철이 이온화되어 용출되고 아민류는 수소이온과 결합하여 암모늄이 되므로 금속표면과 정전기적 인력이나 Van der Waals 인력에 의해,



결합되어 방청효과를 갖는 것이라고 보고하였다. 화학적 흡착은 전자밀도가 높은 주기율표 제 V족 및 VI족의 원소가 고립 전자쌍을 가진 화합물을 만들고, H<sup>+</sup>와 그 전자를 사용하여 '-onium'을 만든다. 아민화합물의 경우 C와 N 사이의 공유전자쌍이 있지만 전기음성도가 큰 N쪽으로 전자쌍은 편재되어 있으므로 금속과 보다 쉽게 공유 또는 이온결합되어 표면에 흡착될 수 있다는 것을 Hackerman 등이 제안하였으나 그들은 부식억제제가 금속표면과 흡착되는 것은 물리적, 화학적 흡착이 서로 공존하는 것이라고 하였다[5].

기화성방청제는 방청대상 금속에 따라 철용, 비철용, 다목적용으로 분류되며, 알려진 철용 기화성방청제는 UNI (sodium nitrite + urotropine), DICHAN (dicyclohexylamine nitrite)과 sodium nitrite와 ammonium benzoate 또는 carbamide 등이 사용되고 있다[6-8]. DICHAN이나 CHC (cyclohexylammonium carbonate)는 우수한 방청제로 각광받고 있지만, 합성방법이 간단하지 않고 가격이 비싸며, 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 매탄올과 같은 유기 용제를 사용하므로 인체에 유독하고 작업시 안전성 등에 문제가 있으며, 응용범위가 좁은 단점을 가지고 있다[7]. 비철용 기화성방청제는 철용 기화성방청제에 비해 알려진 것이 적지만 CHC, benzotriazole, tolyltriazole 등이 비철용으로 방청성을 인정받고 있으며 철용으로도 사용된다[9-11].

본 연구에서는 alkylamine화합물의 금속표면과 물리적, 화학적 흡착력을 높이는 수단으로 (di-)nitrobenzoic acid염의 형태가 되도록 하여 amine기가 보다 쉽게 ammonium기로 전환되어 철·비철 금속에 우수한 방청효과를 갖도록 하는 대상 화합물로서 2차 아민염인 dialkylamine (di-)nitrobenzoate를 각 alkyl기에 따라 14개 화합물을 산·염기 반응으로 합성한다. 이들 화합물을 아민화합물의 alkyl기와 benzoic acid의 nitro기에 따른 방청성능을 potentiostatic method로 분극실험하고, 이를 토대로 방청제와 방청효과 증대가 기대되는 첨가제의 최적 혼합비율과 영향을 고찰하여 기화성방청제의 방청 mechanism 규명과 기화성방청제로 방청지나 방청필름에 사용될 최적 방청액의 formulation 확립의 기초가 되도록 할 것이다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 시험기기

합성에 사용한 시약 dialkylamine 7종과 4-nitrobenzoic acid, 그리고 3, 5-dinitrobenzoic acid는 Aldrich제 특급이며, 첨가제로 사용된 탄산암모늄, 중탄산나트륨은 Kanto제 특급이었다. 용매 아세톤은 EP급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 합성한 화합물은 기기분석을 통하여 확인하였다. C, H, N 원소분석은 CARLO ERBA 1106 Elemental Organic Analyzer로 실시하였고, 적외선 분광 스펙트럼은 Perkin Elmer 16F PC FT-IR Spectrometer를 사용하여 KBr법으로 측정용 하였다. 핵자기공명 스펙트럼은 Bruker AM 200 FT-NMR과 Varian EM 360 NMR Spectrometer로 측정하였다. 분극실험은 지상기전의 Electropotentiostat로 실시하였다.

### 2.2. Dialkylamine (di-)nitrobenzoates 합성

합성은 14개 화합물 모두 동일한 방법으로 실시하였다. 2 L 삼

구 flask에 (di-)nitrobenzoic acid 0.5 mole을 아세톤에 완전히 용해시켰다. 4-Nitrobenzoic acid의 경우는 1600 mL의 아세톤을, 3, 5-dinitrobenzoic acid는 500 mL의 아세톤을 가하여 용해시켰다. 4-Nitrobenzoic acid는 아세톤에 대한 용해도가 낮으므로, 약간 가열 (40 °C 이하로)하거나 매탄올을 10~30 mL 정도 첨가하여 완전히 용해시켰다. (Di-)Nitrobenzoic acid가 완전히 용해된 용액을 ice bath 상에서 냉각시키면서 해당 amine 화합물 0.5 mole을 dropping funnel로 1시간 이상 서서히 적하하였다. 반응 후 생성된 염화합물을 여과하고 아세톤으로 세척하여 상온에서 건조시켰다. 합성된 dialkylamine (di-)nitrobenzoate의 수율은 Table 1과 같다.

### 2.3. 분극 실험

본 연구에서는 실험 2.2에서 합성한 14개 화합물중 물에 대한 용해도가 낮은 4개 화합물을 제외한 10개 화합물 (51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 63, 64)에 대해 부식억제 효과를 시험하기 위해 potentiostatic method로 분극실험을 하였다.

실험에 사용된 시편은 가로, 세로 2 cm이며, 1200 CW emery paper로 연마한 후 증류수, 아세톤, 헥산의 순으로 세척하여 사용하였다. 준비한 시편을 전기화학 시험기에 장착하고, 10 mL의 시험 용액 중에서 실험하였다. 상대 전극은 백금 전극을, 기준 전극은 칼로멜 전극을 사용하였다. 시편을 부식 용액 중에 장착하고 5분 정도 경과 후에 전류값이 영이 되는 전위를 맞춘 후 분극 실험을 실시하였다. 시험 용액은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 탈이온수에 녹인 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 합성된 방청제를 1% (w/v) 농도로 용해시켜 제조하였다.

### 2.4. 첨가제 실험

2.3의 분극실험에서 각각 철과 비철에 대해 부식억제 효과가 큰 화합물을 선정하여 첨가제와 formulation을 실시하였다. 기화성과 부식억제 효과를 향상시킬 수 있는 화합물로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>나 NaHCO<sub>3</sub>를 방청제와 부피비로 8:2부터 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7까지 변화시켜, 혼합하여 분극실험을 실시함으로써 이들의 혼합비율에 따라 부식억제 효과에 어떠한 영향을 미치는지 실험, 고찰하고 부식억제 효과가 가장 큰 혼합비율을 찾았다.

## 3. 결과 및 고찰

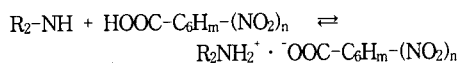
### 3.1. Dialkylamine (di-)nitrobenzoates의 합성

합성된 부식억제제 dialkylamine (di-)nitrobenzoates은 scheme 1과 같이 합성방법은 간단한 산·염기 반응으로, 생성물인 염이 아세톤에 불용이므로 침전시켜 분리, 여과할 수 있었다. 가열이나 촉매 없이 자발적으로 일어나는 발열반응이므로 과열방지를 위해 ice bath 상에서 반응시켰다. 반응이 한꺼번에 진행되면 반응계가 과열될 우려가 있으므로 amine화합물을 서서히 적하하였다. 반응계에 염이 발생되면 amine과 carboxylic acid가 결합반응되어 amide가 생성될 수 있으므로 계의 냉각에 유의하였다. 수율을 높이기 위해서는 반응 용매를 될 수 있는 한 적은 양을 사용하였다. 56, 60, 64 화합물의 경우에는 아세톤에도 소량 용해되기 때문에, 아세톤의 양을 최소화해야만 수율을 높일 수 있었다.

합성된 부식억제제는 7가지 알킬아민과 mono- 또는 dinitrobenzoic acid가 짝을 이룬 14개 화합물로, 이들의 pH는 중성이었다. 알킬아민은 2차 지방족 아민과 cyclic amine이 부식억제제로서 흡착이론 적용에 효과적이며[12], 2차 아민염 화합물이 흡습성 없이 안정하므로[13] 7개의 2차아민을 선정하였다. 합성된 14개 화합물들의 동정, 확인을 위해 기기분석을 실시하였다. 각 화합물의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에 따라 각 화합물의 proton 위치와 크기는 Table 1에 결과를 나타내었다. Alkylamine의 proton 위치는

Table 1. Yield and NMR Spectrum Analysis of Synthesized Dialkylamine (di-)nitrobenzoates

Compound No.	R =	m =	n =	Yield (%)	NMR (60MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , δ ppm)
51	CH <sub>3</sub> -	4	1	84	2.75(s, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 8.3, 8.6(dd, 4H, aromatic CH)
52		3	2	77	2.8(s, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 9.0(s, 2H, aromatic CH), 9.1(s, 1H, aromatic CH)
53	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	4	1	72	1.4(t, J=7Hz, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 3.1(q, J=6Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> -), 8.2(s, 4H, aromatic CH)
54		3	2	65	1.5(t, J=7Hz, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 3.2(q, J=6Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> -), 8.95(s, 1H, aromatic CH), 9.05(s, 2H, aromatic CH)
55	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	4	1	62	0.95(t, J=7Hz, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 1.5(m, J=6Hz, 4H, 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -), 2, 6(t, J=7Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> N-), 8.2(s, 4H, aromatic CH)
56		3	2	54	1.0(t, J=7Hz, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 1.65(m, J=6Hz, 4H, 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -), 2.7(t, J=7Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> N-), 8.95(s, 1H, aromatic CH), 9.05(s, 2H, aromatic CH)
57	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH-	4	1	67	1.05, 1.15(dd, J=7Hz, 12H, 4CH <sub>2</sub> -), 2.95(m, J=7Hz, 2H, 2CH-), 8.3(s, 4H, aromatic CH)
58		3	2	60	1.1, 1.25(dd, J=7Hz, 12H, 4CH <sub>2</sub> -), 3.0(m, J=6Hz, 2H, 2CH-), 9.1(s, 3H, aromatic CH)
59	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	4	1	58	0.9(t, J=7Hz, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 1.35(m, J=6Hz, 4H, 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -), 1.68(m, J=6Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N), 3.0(t, J=7Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> N), 7.95, 8.22(dd, 4H, aromatic CH)
60		3	2	51	1.0(t, J=7Hz, 6H, 2CH <sub>3</sub> -), 1.4(m, J=6Hz, 4H, 2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -), 1.7(m, J=6Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N), 3.0(t, J=7Hz, 4H, 2-CH <sub>2</sub> N), 8.1(s, 3H, aromatic CH)
61	cyclic C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	4	1	94	1.1-2.2(m, 22H, 2 cyclic C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -), 3.05(broad s, 1H, NH), 8.3(s, 4H, aromatic CH)
62		3	2	88	1.15-2.3(m, 22H, 2cyclic C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -), 3.1(broad s, 1H, NH), 9.1(s, 3H, aromatic CH)
63	R <sub>2</sub> NH = Hexamethyl- eneimine	4	1	65	1.5(s, 1H, NH), 1.7(m, 8H, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -), 2.8(t, 4H, 2NCH <sub>2</sub> -), 8.15(s, 4H, aromatic CH)
64		3	2	58	1.5(s, 1H, NH), 1.7(m, 8H, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -), 2.8(t, 4H, 2NCH <sub>2</sub> -), 8.95(s, 1H, aromatic CH), 9.05(s, 2H, aromatic CH)



m	n
3	2
4	1

Scheme 1. Synthesis of dialkylamine (di-)nitrobenzoates.

(di-)nitrobenzoic acid의 차폐효과에 의하여 고유의 alkylamine 보다 낮은 자기장쪽으로 화학적 이동이 일어난 것을 확인할 수 있었다. 또한 C, H, N 원소분석 결과는 계산치와 측정치가 Table 2와 같이 일치하였으며, Table 3의 적외선분광 spectrum 결과는 각 화합물의 작용기에 따라 1634~1656 cm<sup>-1</sup>의 COO 비대칭 진동과 1380 cm<sup>-1</sup>의 COO 대칭 진동의외에 nitro기의 N=O, 방향족 고리의 C=C, 알킬아민의 C-H 진동 영역을 확인하였다.

합성 수율은 각 아민 화합물에 대해 4-nitrobenzoic acid를 반응시킨 경우 (홀수번호 화합물)가 3, 5-dinitrobenzoic acid를 반응시킨 경우 (짝수번호 화합물)보다 수율이 높았다. 그 이유는 4-nitrobenzoate의 amine염 (51, 53, 55, 57, 59, 61, 63)이 3, 5-dinitrobenzoate의 amine염 (52, 54, 56, 58, 60, 62, 64)보다 극성이 커서 아세톤에 대한 용해도가 더 낮기 때문인 것으로 사료된다. 합성한 고체 화합물의 물에 대한 용해도 역시 4-nitrobenzoate의 염들이 3, 5-dinitrobenzoate의 염들보다 더 높았다. 그러나 알킬아민의 종류에 따라 59, 60, 61, 62 화합물은 물에 대한 용해도가 0.5% 미만으로 매우 낮았다. 이것은 alkyl chain이 늘어날수록 친수성이 소수성으로 변하는 것을 의미한다고 생각된다. 그러므로 이들 화합물 (59, 60, 61, 62)은 분극실험 및 방청액 formulation 대

상에서 제외하였다.

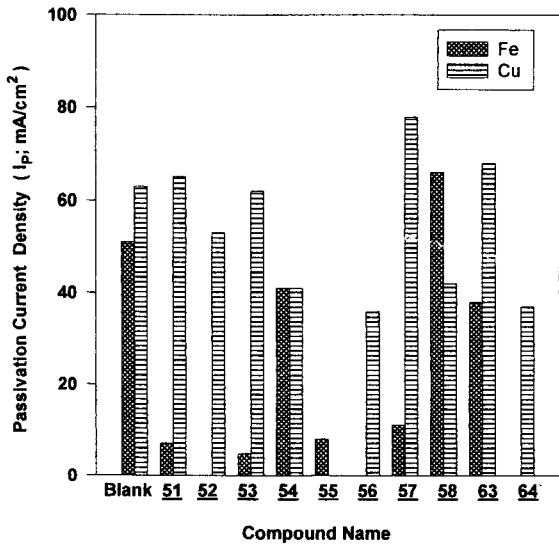
### 3.2. 합성 화합물의 분극실험 결과

물에 대한 용해도가 낮은 4개 화합물을 제외한 10개 화합물 (51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 63, 64)에 대하여 부식억제 효과를 위한 분극실험을 실시하였다. 분극실험은 전해질 용액 중에 있는 금속표면의 부식을 관찰하는 것이기 때문에 대기 중 부식과는 다른 점이 있지만, 화합물의 방청성능 실험, 고찰에서 계에 일정 전위를 주어 짧은 시간 안에 부식현상을 관찰할 수 있기 때문에 시간이 훨씬 절감된다는 장점으로 이용된다. 이 때 전류밀도는 단위면적 단위시간당 전하 이동량으로 전류밀도가 클수록 부식 속도가 빠르다는 것을 의미한다. 전위는 부식 mechanism 중 반응이 일어나는데 필요한 에너지 즉, 그 반응의 문턱 에너지를 나타낸다. 부식억제제를 첨가하게 되면 부식반응의 속도가 감소하여 부동태화 전류밀도 ( $i_p$ ) 값이 작아지며, 정류상태 전위 ( $\Psi_{st}$ ) 값과 부동태화 전위 ( $\Psi_p$ ) 값이 증가한다[14]. 본 실험에서도 합성한 화합물의 첨가로 감소되는 부동태화 전류밀도 ( $i_p$ )를 비교한 분극실험 결과에 대해 고찰하였다.

기화성방청제의 방청 mechanism은 정확하게 규명되어 있지 않으나, 다음 몇 가지 가설들이 있다. 1) 금속표면에 흡착되는 방청제 분자가 금속표면을 소수성으로 만들기 때문에, 물이나 산소와 같은 부식환경과의 반응을 막는다. 2) 방청제가 매질의 pH를 알칼리화시켜 부식반응의 속도를 감소시킨다. 3) 방청제에 의해 생성된 높은 Ohm 저항은 부식전하를 최소화한다. 4) 금속의 저장공간 내에 방청제가 포화됨으로써 상대습도를 떨어뜨린다. 설명된 각각의 가설들이 복합적으로 작용하여 방청성을 나타낸다고 알려져 있다 [2,15].

**Table 3.** Assignment of IR Peaks for Dialkylamine (di-)nitrobenzoates( $\text{cm}^{-1}$ )

Compound No.	$\nu_{\text{asy}} \text{ COO}$	$\nu_{\text{sym}} \text{ COO}$	$\nu \text{ NO}_2$	$\nu \text{ aromatic C-C}$	$\nu \text{ C-H}$
51	1646.1	1381.9	1521.5, 1347.0	1566.4	2737.7
52	1641.1	1386.9	1541.4, 1352.0	1581.3	2777.6
53	1641.1	1381.9	1531.5, 1342.1	1576.2	2717.8
54	1646.1	1376.9	1541.4, 1347.0	1570.0	2787.5, 2737.7
55	1646.1	1381.9	1521.5, 1352.0	1571.3	2767.6, 2697.8
56	1656.1	1381.9	1546.4, 1347.0	1572.0	2777.6, 2697.8
57	1634.2	1386.9	1521.5, 1342.1	1556.4	2117.8,
58	1656.1	1372.0	1541.4, 1347.0	1561.4	2787.5, 2697.8
59	1641.1	1381.9	1521.5, 1342.1	1571.3	2727.7
60	1651.1	1372.0	1546.4, 1347.0	1561.4	2767.6, 2717.8
61	1641.1	1381.9	1526.5, 1342.1	1541.4	2727.7, 2677.9
62	1646.1	1372.0	1541.4, 1352.0	1581.3	2937.1, 2857.3
63	1616.2	1381.9	1516.5, 1347.0	1576.3	2687.9
64	1646.1	1372.0	1541.4, 1347.0	1570.2	2937.1, 2867.3

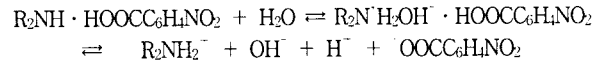


**Figure 1.** Passivation current density( $i_p$ ) of iron and copper in 1% dialkylamine (di-)nitrobenzoates, in 1-M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

3.2.1. 철용 방청제

Figure 1에서 보는 바와 같이 부식억제제로 dialkylamine (di-)nitrobenzoate를 첨가하지 않은 바탕용액에서 철과 구리에 대한 부동태화 전류밀도( $i_p$ )값은 51, 63  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (Blank)이었다. benzoic acid 음이온의 nitro기에 따른 철에 대한 부식억제 효과는 4-nitrobenzoic acid (51, 53, 55, 57, 63)가 3, 5-dinitrobenzoic acid (54, 58)보다 낮은  $i_p$ 값의 결과를 나타냈다. 특히 63을 제외한 51, 53, 55, 57 화합물의 부동태화 전류밀도 값은 5~10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 로서, 철용 기화성방청제로 많이 사용되는 dicyclohexylamine nitrite에 대해 Rosenfeld 등[2]이 실험한 부동태화 전류밀도 값 12.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 보다 작은 값이었다. 이처럼 4-nitrobenzoate amine염은 철의 부식억제 효과가 큰 반면, 3, 5-dinitro benzoate amine염 (54, 58)의 경우는 42~67  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 부동태화 전류밀도 값으로 철 시편에 대해서 부식억제 효과를 별로 나타내지 않고 있다. Dialkylamine nitrobenzoates는 전해질의 물에 의해 다음식과 같이 유기

양이온과 음이온으로 가수분해 또는 분해되는데,



음이온을 유기계 아민과 결합하여 사용될 때,  $\text{I} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 의 순서로 부식억제에 효과적이란 Hackerman 등의 연구[5,16]와 같은 결과로서 양(+)하전의 유기 양이온 (아민화합물)이 nitrobenzoic acid 음이온의 영향으로 금속 표면에 보다 잘 흡착되어 방청제로서 작용하는 것으로 사료된다.

분극실험에서 합성 화합물의 알킬아민에 따라 부식억제 효과가 어떻게 달라지는지를 Figure 1에서 살펴보면, 알킬아민의 분자량이 클수록 즉, amine에 붙어있는 dialkyl group이 methyl (51), ethyl (53), propyl (55), hexamethylene (63)으로 alkyl chain이 늘어날수록 소수성이 커서 금속표면을 외부 환경으로부터 보호할 수 있는 능력은 커지는 반면, 기화성이 낮아지며 비대한 alkyl group 때문에 분자와 분자가 금속표면에 밀집될 수 없게 된다. 따라서, alkyl chain이 너무 짧거나 너무 길지 않아야 부식억제 효과를 갖는 것으로 판단되는데, 본 실험에서도 일치하는 결과로서 5가지 알킬기가운데 ethyl기를 가진 화합물 (53)이 우수한 것으로 Figure 1에 나타났다.

그러므로 본 연구에서 합성한 화합물들의 방청 mechanism은 앞의 가설 1)에 해당되는 작용으로 방청효과를 나타낸다고 사료된다. 합성한 14개의 화합물중 부동태화 전류밀도가 가장 작은 것은 mono-nitrobenzoic acid와 diethylamine을 반응시킨 diethylamine 4-nitrobenzoate (53)로 4.78  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 좋은 부식억제 효과를 갖고 있다.

3.2.2. 비철용 방청제

그러나 비철인 구리에 대해 각 화합물의 부식억제 효과에 대한 분극실험 결과는 4-nitrobenzoate의 amine염 (51, 53, 57, 63)들은 부동태화 전류밀도 ( $i_p$ )가 60~70  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 부식억제제를 첨가하지 않은 바탕용액의  $i_p$ 값 63  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 와 차이가 없거나 더 큰  $i_p$ 값으로 Figure 1에 나타났다. 반면 부식억제제로 3, 5-dinitrobenzoate amine염 (52, 54, 56, 58, 64)들을 첨가한 용액들은  $i_p$  값이 감소하는 효과를 보여주고 있다. 부식억제제 52을 제외한 54, 56, 58, 64의 부동태화 전류밀도 값은 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 결과를 Figure 1에서 보여준다. 특히 dipropylamine 3, 5-dinitrobenzoate (56)와 hexamethylene imine 3, 5-dinitrobenzoate (64)는  $i_p$  값이 36, 37  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 비철인 구리의 부식억제 효과가 크다. 이 결과는 비철 금속에 대한 방청 mechanism이 철용 방청제와는 다르게 진행되는 것으로 사료되므로 이에 대한 추가 연구는 진행되어야 할 것이다.

3.2.3. 철에 대한 첨가제 영향

각 화합물의 분극실험 결과 철에 대해 가장 높은 부식억제 효과를 나타낸 diethylamine 4-nitrobenzoate (53) 화합물에  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와  $\text{NaHCO}_3$ 의 첨가하여 Figure 2와 같이 부식억제 효과가 더 높아짐을 알 수 있었다. 첨가제를 넣지않은 53의  $i_p$ 가 4.78  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 인데 (Figure 2의 10:0 혼합비) 비해 53:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 8:2부터 3:7까지 비율에 따라 첨가한 혼합용액의 부동태화 전류밀도는 3.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  이하로 작아졌다. 혼합비율은  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 의 첨가비율을 증가시킬수록 더 높은 부식억제 효과를 나타내며, 4:6일 때의  $i_p$ 값은 0.26  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 최대의 부식억제 효과를 나타내었다. 이 값은 앞에서 비교한 Rosenfeld 등[2]의 dicyclohexylamine nitrite 부동태화 전류밀도 값 12.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 보다 작은 값으로 본 실험에서 가장 부식억제 효과가 큰 경우이었다.

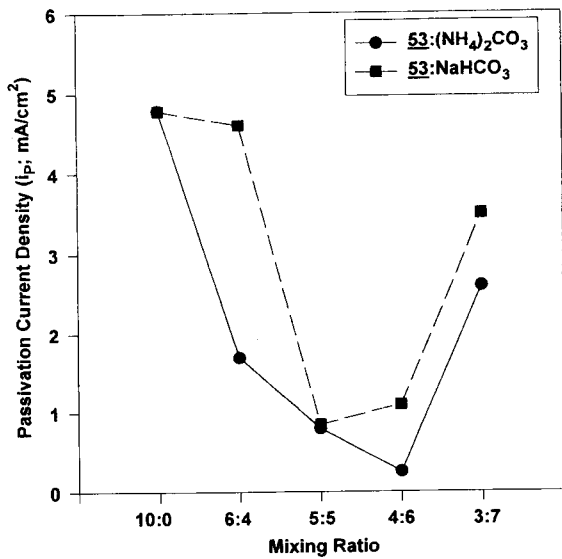


Figure 2. Passivation current density(*i<sub>p</sub>*) of iron with mixing ratio in 1% mixture of 53 and additives, in 1-M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 이와 같이 부식억제 효과를 상승시키는 이유중의 하나는 pH가 중성인 53에 염기성인 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가됨으로써 방청액의 pH를 알칼리화시키는 동시에, 다음 반응식에서와 같이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 가수분해되어 ammonia를 발생시키는 데서 찾을 수 있다.



이것은 앞의 3.2.1에서 언급한 방청 mechanism의 두 번째 가설인 방청제가 매질의 pH를 알칼리화시켜 부식반응의 속도를 감소시킨다[2]와 같은 작용으로 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가되어 방청효과를 높이는 것으로 사료된다.

NaHCO<sub>3</sub> 첨가도 첨가비율의 증가에 따라 철의 부식억제 효과를 향상시키는 결과를 보였주고 있지만, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가효과 보다는 영향이 적었다. 여기서는 53 : NaHCO<sub>3</sub> 혼합비율을 5 : 5로 하였을 때 *i<sub>p</sub>*가 0.85 mA/cm<sup>2</sup>로 높은 부식억제 효과를 나타냈다. 중탄산 이온은 수산화이온과 반응하여 탄산이온이 되면서 물 속에 있는 칼슘 등의 이온과 탄산염을 만드는데, 이러한 탄산염의 얇은 피막이 방식피막의 역할[17]을 하였다고 사료된다.



3.2.4. 비철에 대한 첨가제 영향

구리에 대해 Figure 3처럼 가장 높은 부식억제 효과를 나타낸 dipropylamine 3, 5-dinitrobenzoate (56)에 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 NaHCO<sub>3</sub>를 첨가하여 각각 분극실험을 하였다. 구리의 경우는 철과 달리 첨가된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 부식억제 효과를 높이는 데에 기여하지 못하고, 오히려 부식억제제 화합물 (56)만을 단독으로 사용했을 때의 *i<sub>p</sub>* 값 36 mA/cm<sup>2</sup> 보다 더 큰 *i<sub>p</sub>* 값 40~50 mA/cm<sup>2</sup>을 나타냈다. 혼합비율에 따라서는 5 : 5로 혼합되었을 때가 부식속도를 지연시키지만, 구리의 방청효과는 없었다. NaHCO<sub>3</sub>를 첨가하여도 부식억제 효과를 높이는 데에 기여하지 못하였다. 이 결과 역시 구리의 방청 mechanism이 철과 다르다는 것을 의미한다.

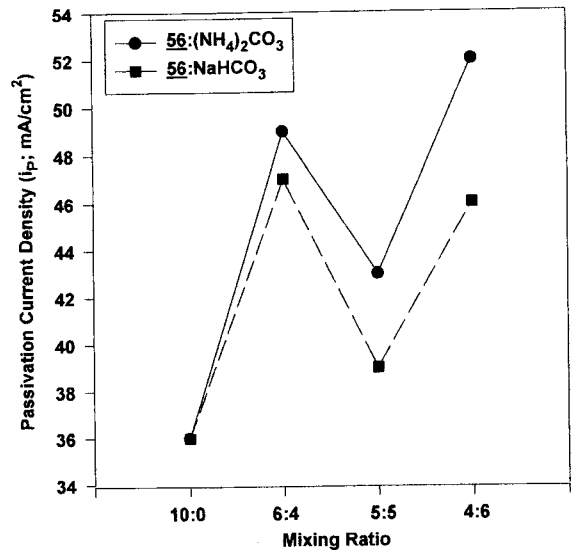


Figure 3. Passivation current density(*i<sub>p</sub>*) of copper with mixing ratio in 1% mixture of 56 and additives, in 1-M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

그러므로 본 연구에서 합성된 dialkylamine 4-nitrobenzoates 화합물은 철용 기화성방청제로서 상당한 방청효과를 갖고 있지만, 비철용으로는 기대에 미치지 못하였다. 비철용으로는 dialkylamine 3, 5-dinitrobenzoates가 일부 방청효과를 갖고 있다. 첨가제 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>나 NaHCO<sub>3</sub>의 첨가효과도 철에 대한 방청성능이 상당히 높았지만 비철에 대해서는 확연한 효과를 보이지 못하였다. 그러므로 비철에 대한 방청 mechanism 규명과 방청제 개발에 대한 연구가 더 필요하다.

4. 결 론

합성한 dialkylamine (di-)nitrobenzoates와 첨가제의 방청용액을 분극실험하여 다음의 결론을 얻었다.

- 1) Dialkylamine (di-)nitrobenzoates 14개 화합물을 산·염기 반응으로 각각 51~94%의 수율로 합성하였다.
- 2) 분극실험 결과, 철에 대해 dialkylamine 4-nitrobenzoates이 dialkylamine 3, 5-dinitrobenzoates화합물 보다 부동태화 전류밀도 (*i<sub>p</sub>*)가 작았으며, dialkyl기중 금속표면에 방청제가 흡착될 때 ethyl기가 효과적이므로 합성한 화합물중 diethyl amine 4-nitrobenzoate (53)가 철용 방청제로 우수하였다. 비철에는 dialkylamine 3, 5-dinitrobenzoates의 부동태화 전류밀도(*i<sub>p</sub>*)가 작았으며, 비철용 방청제로 dipropylamine 3, 5-dinitrobenzoate (56), hexamethyleneimine 3, 5-dinitrobenzoate (64)가 우수하였다.
- 3) 철용 방청제에 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가효과는 매질의 pH를 알칼리화시켜 부식반응 속도를 감소시키기 위한 것으로, 방청제 (53)와 첨가제의 최적 혼합비는 4 : 6이며 부동태화 전류밀도(*i<sub>p</sub>*)는 0.26 mA/cm<sup>2</sup>의 최소값을 나타내었다.
- 4) 철용 방청제에 NaHCO<sub>3</sub>의 첨가효과는 금속표면에 방식피막 형성을 위한 것으로, 방청제 (53)와 첨가제의 최적 혼합비는 5 : 5이며 부동태화 전류밀도(*i<sub>p</sub>*)는 0.85 mA/cm<sup>2</sup>이었다.

감 사

이 논문은 한국학술진흥재단의 공모과제 (과제번호; 06 E 0210) 연구비에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. 김면섭, 한국부식학회지, **9**, 37(1980).
2. I. L. Rozenfeld, B. P. Persiantseva and P. B. Terentiev, *Corrosion*, **20**, 222t(1964).
3. 김면섭, 한국부식학회지, **12**, 31(1983).
4. C. A. Man, *Trans. Electrochem. Soc.*, **72**, 333(1937).
5. a) N. Hackerman and J. D. Sudbury, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 109(1950).  
b) *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 523(1954).  
c) *Corrosion*, **18**, 332t(1962).
6. G. Trabaneli and V. Carassiti, "Advances in Corrosion Science and Technology", **1**, Plenum Press, 147(1970).
7. J. C. Scully, "The Fundamentals of Corrosion", 3rd Ed, Pergamon Press, Oxford (1990).
8. I. L. Rozenfeld, "Corrosion Inhibitors", McGraw-Hill Inc., New York, 297(1981).
9. USP 3791855 (1974).
10. JP 86-15988 (1986).
11. JP 87-109987 (1987).
12. E. Arnold and U. R. Evans, "An Introduce to Metallic Corrosion", 3rd Ed. (1981).
13. J. K. Wolef and K. L. Temple, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1411 (1948).
14. I. L. Rozenfeld, "Corrosion Inhibitors", McGraw-Hill Inc., New York, 6(1981).
15. B. A. Miksic and R. H. Miller, *Ann. Univ. Ferrara Sez. 5 Suppl.*, 217(1980).
16. N. Hackerman and E. S. Snavely, Jr., J. S. Panye, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 677(1966).
17. 김면섭, 한국부식학회지, **14**, 47(1985).