

숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 합성 및 해수에 대한 방청성능

백승엽 · 김영운[†] · 정근우 · 유승현

한국화학연구원 그린화학연구단 산업바이오화학연구센터
(2011년 3월 3일 접수, 2011년 3월 25일 심사, 2011년 4월 25일 채택)

Synthesis and Anti-corrosion Properties of Succinic Acid Alkyl Half-Ester Derivatives

Seung-Yeob Baek, Young-Wun Kim[†], Keun-Wo Chung, and Seung-Hyun Yoo

Green Chemistry Research Division, Surfactant & Lubricant Research Team, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 305-600, Korea

(Received March 3, 2011; Revised March 25, 2011; Accepted April 25, 2011)

숙신산 에스테르 유도체는 방청성능 및 윤활성능이 우수하여 금속가공유 및 유압작동유 등의 첨가제로 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 광유계 윤활기유의 방청제로 사용하기 위하여 알킬 무수 숙신산과 여러 가지 지방 알콜과의 개환반응을 행하여 카르복실 그룹과 에스테르 그룹을 동시에 함유하는 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체를 97% 이상의 수율로 합성하였으며 1 중량% 농도범위에서 광유계 오일에 잘 용해되었다. 합성 유도체는 ¹H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼으로 구조를 확인하였으며, GC 분석을 통하여 화합물의 순도를 확인하였다. 또한, 합성 유도체의 해수에 대한 방청성을 ASTM D665 표준방법과 무게 중량법으로 평가하여 카르복실산 그룹을 함유하지 않는 숙신산 알킬 에스테르 유도체와 비교하였다. 방청성능 평가 결과, 합성 유도체의 농도가 증가하고 분자 내에 포함된 알킬기의 사슬이 짧을수록 상대적으로 방청성능이 우수하였으며 비교물질인 숙신산 알킬 에스테르 유도체는 방청성을 전혀 나타내지 않았다. 무게 중량법으로 평가한 80 중량ppm 농도를 첨가한 오일의 방청효율 % (IE%)는 알킬기의 사슬이 짧을수록 높은 값을 나타내어 최고 95% 이상이었다. 또한, 빌칭속도(Corrosion rate, CR)는 알킬기의 사슬이 짧을수록 낮은 값을 나타내어 80 중량ppm에서 최고 0.3 mm/year 이하를 나타내었다. 즉, 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 해수에 대한 방청성능은 분자 내에 함유되어 있는 카르복실산 그룹으로 인하여 나타나는 것으로 판단되었다.

Succinic acid ester derivatives have been used as additives for the base oil of metal working fluids and pressure working oils. In this paper, a series of succinic acid alkyl half-esters were synthesized with over 97% yields by ring-opening reaction of succinic anhydride and fatty alcohol and were soluble in 100 N base oil within 1 wt% concentration. The structures and purities of ester derivatives were confirmed by ¹H-NMR and FT-IR spectrum and GC analysis. Anti-corrosion properties of the esters in sea water were evaluated through ASTM D665 method and weight loss method and compared to that of succinic alkyl esters without carboxylic acid group in the molecule. As the results, anti-corrosion properties of succinic acid alkyl half-esters with carboxylic acid group were better than those of succinic acid alkyl esters without carboxylic acid group. And, Anti-corrosion properties of the esters with a shorter alkyl chain of high concentration showed better performance than those with longer alkyl chain of low concentration. Inhibition efficiency % (IE%) of the esters was over 95% in the concentration of 80 ppm and corrosion rate (CR) was below 0.3 mm/year at the same concentration. Thus, the corrosion properties of succinic acid alkyl half-esters result from the carboxylic acid groups in molecules.

Keywords: anti-corrosion properties, succinic acid alkyl half-ester, IE%, CR

1. 서 론

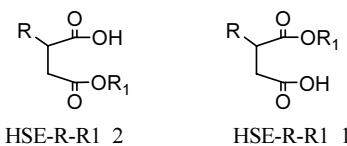
석유자원의 고갈과 환경적인 측면에서 바이오 공정 부산물을 원료로 하는 정밀화학 제품의 개발 필요성이 점점 증가하고 있다. 최근에는 기존 석유화학 산업으로부터 지속적 녹색성장이 가능한 신 재생에너지로의 전환이 이루어지고 있고, 그런에너지 및 바이오산업의 비중이 확대될 것으로 예상되며 온실가스 저감 및 석유자원 고갈에 따른 석

유산업 대체 바이오 산업공정의 개발에 전 세계가 앞 다퉈 뛰어들 것으로 예상된다. 이 중 바이오 기반 숙신산을 활용한 알킬 숙시네이트는 석유기반 공정에 비해 가격 경쟁력이 있어 석유화학제품에서 유래된 물질을 대체할 수 있는 고부가 범용 화학물질이 될 잠재력을 가지고 있다[1]. 숙신산 유도체는 식품, 의약품 및 화장품 산업 등 범용 기초 원료원으로 사용되고 있는 매우 중요한 화합물로써 최근 생분해성 플라스틱으로 높은 관심을 끌고 있는 지방족 폴리에스터인 폴리부틸렌 숙시네이트의 제조 원료로도 사용되는 등 향후 정밀화학 산업에서 차지하는 비중이 점차 증가하는 물질이며 냉결방지제, 엔진 냉각용, 용

[†] 교신저자 (e-mail: ywkim@kRICT.re.kr)

제, 경유 연소향상제, 계면활성제, 윤활제 및 방청제 등으로 활용되고 있다[2-8]. 특히, 금속산업이나 금속가공유 산업 분야에서는 금속의 녹 발생으로 인한 재료의 손상 등이 심각한 문제로 대두되고 있으며 금속 피삭재 표면에 방청피막을 형성하여 피삭재가 수분과의 접촉으로 인하여 생기는 녹을 방지하는 것이 매우 중요하다. 금속 피삭재에 생성되는 녹을 방지할 수 있는 방법으로는 금속 가공시 방청피막을 형성할 수 있는 금속가공유를 사용하거나 가공 후 방청코팅막을 피삭재에 형성함으로써 해결할 수 있다[9-11]. 금속가공유 및 방청코팅막에 사용되는 방청제로는 유기산 유도체[12], 질소 함유 화합물[13-15], 황 함유 화합물[16-18] 등의 첨가제가 알려져 있으며 산 용액에 대한 방청성능을 다른 논문이 대부분이며 오일에 대한 방청성능을 고찰한 논문은 거의 없다.

따라서 본 논문에서는 다음의 구조와 같이 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체를 합성하여 광유계 오일에 첨가한 후 화학적 구조에 따른 방청특성을 고찰하여 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 방청성능과 비교하였다.



2. 실험

2.1. 시약 및 분석

숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체 합성에 사용한 시약들은 알킬 무수 숙신산류 시약으로는 *n*-octylsuccinic anhydride (TCI, 95%), *n*-dodecylsuccinic anhydride (TCI, 95%), *n*-hexadecyl succinic anhydride (TCI, 95%), 2-dodecen-1-yl succinic anhydride (TCI, 95%), *n*-hexadecenyl succinic anhydride (TCI, 94%)를 사용하였고, 지방 알코올 시약으로는 1-octanol (aldrich, 99%), 1-dodecanol (aldrich, 98%), 1-hexadecanol (aldrich, 99%), 1-octadecanol (aldrich, 99%), oleyl alcohol (aldrich, 85%)을 사용하였다. 분석에 필요한 시약으로는 hexamethydisilazane (aldrich 99%), pyridine (aldrich, 99.9%), chlorodimethylsilane (aldrich, 98%)을 사용하였다.

합성된 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Bruker)와 FT-IR (FTS165, BIO-RAD) 스펙트럼, GC (Agilent Technologies 7890A Model)로 분석하였다. GC 분석조건은 다음과 같다. HP-1 Capillary GC Column (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm), 가열조건은 온도 50 °C에서 320 °C, 10 °C/min의 온도상승을 시킨다. 또한 injector의 온도는 250 °C이고, detector의 온도는 300 °C이다. GC 스펙트럼으로 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 생성여부를 확인하기 위하여 유도체를 먼저 실릴화하여 GC 분석을 행하였다[19,20].

또한, 전산기(total acid number, TAN)는 888 Titrando (Metrohm)을 이용하여 각각 DET (Dynamic Equivalence Titration) 방법으로 측정하였다. 방청성능 평가에 대한 시험 후 시편의 표면 분석은 EDS (Quantax 200 Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Bruker) 분석을 하였다. 합성된 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 방청성능 시험은 ASTM D665 표준방법[21]과 무게 중량법[22-25]으로 평가하였다. ASTM D665 표준방법으로 시험한 후에 녹 발생정도를 육안으로 평가하였으며 (pass : no rust, light : 6 spot 이하, moderate : 6 spot 이상 5% 이하, severe : 5% 이상) 무게 중량법 평가는 ASTM D665 표준방법을 준용

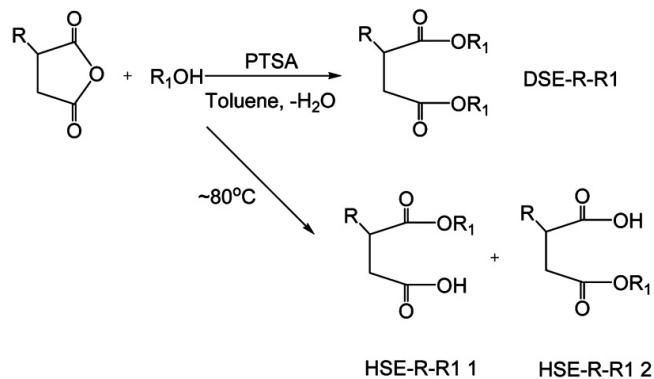


Figure 1. Synthetic scheme of succinic acid alkyl half-ester derivatives.

하되 원형 mild steel 시편(25 mm × 1 mm)을 사용하여 방청성능을 시험한 후 IE% (Percent Inhibition Efficiency)와 CR (Corrosion rate)을 다음 식에서와 같이 계산하여 평가하였다.

$$\text{IE \%} = (W_o - W) / W_o \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_o : 첨가제를 함유하지 않은 오일로 시험한 후 스틸 시편의 무게감량

W : 첨가제를 함유한 오일로 시험한 후 스틸 시편의 무게감량

$$\text{CR (mm/year)} = k \times W / (A \times t \times d) \quad (2)$$

여기서 k : 8.76×10^4 ($\text{h} \times \text{mm}/(\text{cm} \times \text{yr})$)

W : weight loss

A : area (cm^2)

t : time (hours)

d : density (g/cm^3) (7.86)

2.2. 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 합성

숙신산 알킬 하프-에스테르 및 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 합성은 다음 Figure 1에서 보는 바와 같이 알킬 무수 숙신산과 지방 알코올과의 개환반응을 통하여 합성하였다. 또한, 방청성능의 비교물질로 숙신산 알킬 에스테르 유도체는 기존 발표논문에서와 같은 방법으로 합성하여 사용하였다[26].

대표적으로 **HSE-C₁₂-C₁₂**의 합성과정은 다음과 같다. *n*-도데실 무수 숙신산 25 g (0.093 mol)와 1-도데칸을 19.1 g (0.10 mol)을 250 mL 둥근 플라스크에 함께 첨가한 다음 교반시킨다. 그 후 80 °C에서 8 h 동안 반응을 시켰다. 반응 후 흰색의 고체 생성물을 41.4 g (수율 98%)을 얻었다. 반응의 진행정도는 GC 분석과 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였으며 GC 스펙트럼에서 HSE-C₁₂-C₁₂ 1과 HSE-C₁₂-C₁₂ 2의 생성물이 33.5%와 66.5%이었다. 합성된 HSE-C₁₂-C₁₂ 유도체의 구조는 $^1\text{H-NMR}$, FT-IR 스펙트럼 및 GC 스펙트럼으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : δ = 4.08 (m, 2H, OCH_2), 2.84 (m, 1H, CH_2), 2.70 (m, 1H, -CHCH₂H'CO), 2.46 (m, 1H, -CHCH₂H'CO), 1.60 (m, 4H, -CHCH₂CH₂, OCH_2CH_2), 1.43~1.16 (m, 38H, 19 CH_2), 0.88 (t, 6H, 2 CH_3)

FT-IR : ν (cm^{-1}) = 2935, 2859, 1739, 1713, 1464, 1265, 1176, 945, 721

GC : 28.2 min (33.5 %), 28.3 min (66.5 %)

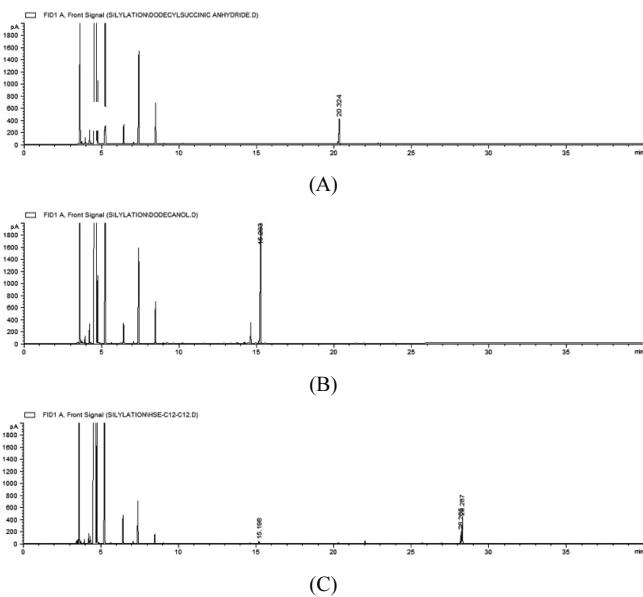


Figure 2. GC chromatograms of (A) *n*-dodecylsuccinic anhydride, (B) 1-dodecanol, and (C) HSE-C₁₂-C₁₂.

3. 결과 및 고찰

3.1. 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 합성

숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체는 알킬 무수 숙신산과 지방 알코올과의 개환반응을 행하여 합성하였으며 GC 분석으로 반응의 종결점을 확인하였다. 반응물을 실릴화하여 분석한 결과, HSE-C₁₂-C₁₂의 GC 스펙트럼(Figure 2)에 의하면 반응물인 도데실 무수 숙신산(Figure 2(A))은 20.3 min, 도데칸올(Figure 2(B))은 15.2 min에서 피크가 나타났으며 반응시간 8 h 이후부터는 이들 피크는 사라지고 28.2 min 및 28.3 min의 피크가 새로이 커짐을 확인하였다(Figure 2(C)). Figure 1에서와 같이 개환 반응을 통하여 생성되는 숙신산 알킬 하프-에스테르는 무수 숙신산의 알킬기의 치환기에 대한 도데칸올의 입체장애 정도에 따라 두 종류의 생성물(HSE-C₁₂-C₁₂ 1 및 HSE-C₁₂-C₁₂ 2)이 생성되는 것으로 생각되며 입체장애가 상대적으로 큰 HSE-C₁₂-C₁₂ 1 (28.3 min 피크) 화합물이 입체장애가 상대적으로 작은 HSE-C₁₂-C₁₂ 2 (28.2 min 피크)의 생성비율(면적비)은 33.5 : 66.5로 나타났다. Table 1에 합성 유도체(HSE-R-R')의 GC 스펙트럼 결과를 나타내었으며 R과 R'의 알킬기 사슬이 길수록 두 개의 피크로 분리되고 짧을수록 분리되지 않고 한 개의 피크로 나타났다. 두 개의 피크로 분리된 합성 유도체들은 HSE-C₁₂(1:0)-R'과 HSE-C₈-Oleyl을 제외하고는 생성물 1과 2의 면적비가 약 3 : 7 비율을 분리되었으며 HSE-C₁₂(1:0)-R'에서는 HSE-C₁₂(1:0)-C₈을 제외하고는 약 5 : 5 비율로 분리되었다. HSE-C₈-Oleyl에서는 93 : 7 비율로 분리되었는데 이중결합은 없지만 같은 탄소수를 가진 HSE-C₈-C₁₈은 분리가 되지 않고 한 개의 피크로 확인되었다.

합성한 하프-에스테르 유도체의 구조는 ¹H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였으며(Table 1) 대표적으로 HSE-C₁₂-C₁₂ 합성 유도체의 ¹H-NMR 스펙트럼(Figure 3)으로부터 도데칸올의 δ 3.68 ppm (-OCH₂)의 피크가 사라지고 반응 후 얻어진 에스테르 생성물의 δ 4.08 ppm (-COOCH₂) 피크가 새롭게 나타났다. 또한, 에스테르 반응 결과, 무수 숙신산 링의 δ 3.18 ppm (-CH₂CH₂HCO) 피크가 사라지고 링이 끊어지면서 생긴 에스테르기로 인하여 δ 2.68 ppm, 2.45 ppm (-CH₂CH₂HCO,

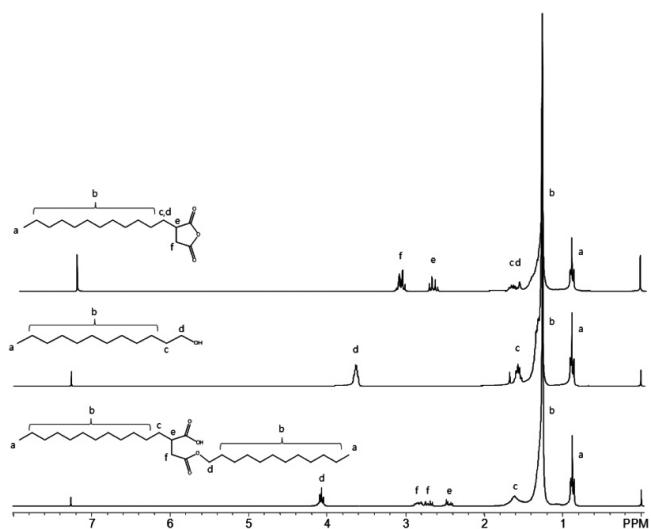


Figure 3. ¹H-NMR spectra of *n*-dodecylsuccinic anhydride (upper), 1-dodecanol (middle), and HSE-C₁₂-C₁₂ (bottom).

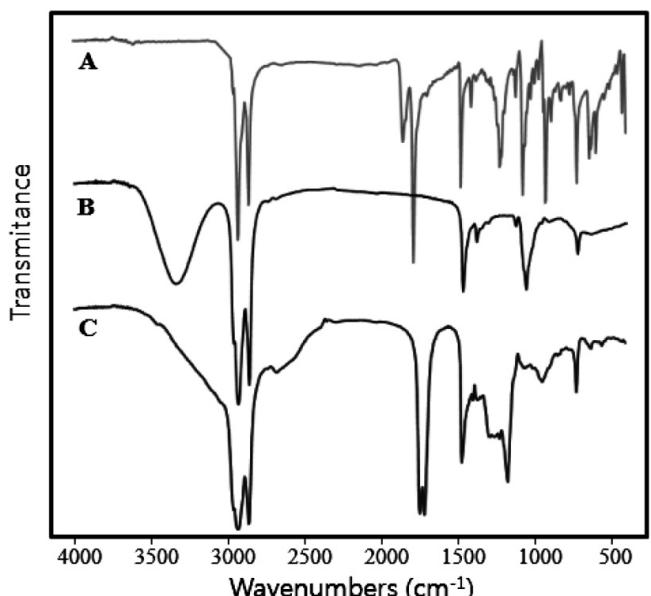


Figure 4. FT-IR spectra of (A) *n*-dodecylsuccinic anhydride, (B) 1-dodecanol, and (C) HSE-C₁₂-C₁₂.

-CH₂CH₂HCO) 피크가 새롭게 나타났으며 δ 1.75~1.44 ppm 피크의 프로톤 수가 2에서 4로 증가하였다. HSE-C₁₂-C₁₂ 합성 유도체의 FT-IR 스펙트럼(Figure 4)에서는 도데칸올의 수산화기에 기인한 3400 cm⁻¹ 피크, 무수 숙신산 카르보닐기에 기인한 1808, 1753 cm⁻¹이 사라지고 생성물인 에스테르의 카르보닐 피크(1739 cm⁻¹)와 카르복실산 피크(1708 cm⁻¹)로부터 원하는 구조의 생성물이 얻어졌음을 확인하였다. 합성결과, 합성수율은 97% 이상을 나타내었다.

3.2. 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 기본물성

숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체(HSE-R-R')를 합성하여 외관, 유통기유에 대한 용해성 및 전산가동률을 분석하여 Table 2에 나타내었다. 합성 유도체 중 R-R' 그룹인 C₈-C₈, C₈-Oleyl, C₁₂-C₈, C₁₂-Oleyl, C₁₂(1:0)-C₈,

Table 1. ¹H-NMR, FT-IR and GC Results of HSE-R-R' Ester Derivatives

Esters	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS)	FT-IR (cm ⁻¹)	GC ¹ (min)
HSE-C ₈ -C ₈	4.07 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 22H), 0.88 (m, 6H)	2935, 2877, 1730, 1713, 1470, 1178, 946, 722	23.0 (100%)
HSE-C ₈ -C ₁₂	4.06 (m, 2H), 2.84 (m, 1H), 2.69 (m, 1H), 2.39 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 30H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1731, 1712, 1468, 1178, 946, 721	25.8 (100%)
HSE-C ₈ -C ₁₆	3.99 (m, 2H), 2.85 (m, 1H), 2.72 (m, 1H), 2.42 (m, 1H), 1.56 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 38H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1733, 1710, 1470, 1178, 946, 721	28.4 (100%)
HSE-C ₈ -C ₁₈	4.07 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.42 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 48H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1731, 1709, 1470, 1178, 946, 721	30.0 (100%)
HSE-C ₈ -Oleyl	5.35 (m, 2H), 4.06 (m, 2H), 2.84 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.01 (m, 4H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 34H), 0.88 (t, 6H)	3031, 2935, 2877, 1730, 1712, 1470, 1178, 946, 720	29.8, 29.9 (93.0%, 7.0%)
HSE-C ₁₂ -C ₈	4.07 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.42 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 30H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1730, 1712, 1470, 1178, 946, 721	25.8 (100%)
HSE-C ₁₂ -C ₁₂	4.08 (m, 2H), 2.84 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.46 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.43~1.16 (m, 38H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2859, 1739, 1713, 1464, 1265, 1176, 945, 721	28.2, 28.3 (33.5%, 66.5%)
HSE-C ₁₂ -C ₁₆	4.06 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 46H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1731, 1711, 1470, 1178, 946, 721	31.8, 32.0 (32.3%, 67.7%)
HSE-C ₁₂ -C ₁₈	4.07 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 50H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1732, 1712, 1470, 1178, 946, 721	34.3, 34.6 (28.2%, 71.8%)
HSE-C ₁₂ -Oleyl	5.35 (m, 2H), 4.06 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.01 (m, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 42H), 0.88 (t, 6H)	3030, 2935, 2877, 1731, 1710, 1470, 1178, 946, 720	33.9, 34.2 (26.7%, 73.3%)
HSE-C ₁₆ -C ₈	4.06 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 38H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1732, 1713, 1470, 1178, 946, 721	28.5 (100%)
HSE-C ₁₆ -C ₁₂	4.06 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 46H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1731, 1709, 1470, 1178, 946, 721	31.8, 32.0 (35.3%, 64.7%)
HSE-C ₁₆ -C ₁₆	4.06 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 54H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1733, 1713, 1470, 1178, 946, 721	37.9, 38.4 (29.0%, 71.0%)
HSE-C ₁₆ -C ₁₈	4.06 (m, 2H), 2.80 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 58H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1731, 1711, 1470, 1178, 946, 721	42.7, 43.4 (30.8%, 69.2%)
HSE-C ₁₆ -Oleyl	5.35 (m, 2H), 4.06 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.01 (m, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 50H), 0.88 (t, 6H)	3030, 2935, 2877, 1731, 1710, 1470, 1178, 946, 722	41.9, 42.5 (26.3%, 73.7%)
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₈	4.07 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.71 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 22H), 0.88 (m, 6H)	2935, 2877, 1730, 1713, 1470, 1178, 946, 722	23.9 (100%)
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₂	4.06 (m, 2H), 2.84 (m, 1H), 2.69 (m, 1H), 2.39 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 30H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1731, 1712, 1468, 1178, 946, 721	28.1, 28.2 (48.4%, 51.6%)
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₆	3.99 (m, 2H), 2.85 (m, 1H), 2.72 (m, 1H), 2.42 (m, 1H), 1.56 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 38H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1733, 1710, 1470, 1178, 946, 721	31.5, 31.7 (48.8%, 51.2%)
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₈	4.07 (m, 2H), 2.82 (m, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.42 (m, 1H), 1.60 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 48H), 0.88 (t, 6H)	2935, 2877, 1731, 1709, 1470, 1178, 946, 721	34.1, 34.4 (50.8%, 49.2%)
HSE-C ₁₂ (1:0)-Oleyl	5.35 (m, 2H), 4.06 (m, 2H), 2.84 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.01 (m, 4H), 1.61 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 34H), 0.88 (t, 6H)	3031, 2935, 2877, 1730, 1712, 1470, 1178, 946, 720	33.7, 34.0 (41.2%, 58.8%)

¹ GC data의 (%)안은 Figure 1에서 화합물 1과 2의 면적 %

C₁₂(1:0)-C₁₂, C₁₂(1:0)-C₁₆, C₁₂(1:0)-Oleyl인 유도체는 상온에서 연한 노란색의 액체였으며 C₈-C₁₂~C₁₈, C₁₂-C₁₂~C₁₈, C₁₆-C₈~Oleyl, C₁₂(1:0)-C₁₈ 유도체는 흰색의 고체 상태를 나타내었다. 즉, R (혹은 R') 그룹의 사슬이 길수록 고체 상태이며 이중결합을 포함할수록(C₁₂(1:0)) 액체 상태를 나타냄을 알 수 있었다.

오일에 대한 방청성능을 발휘하기 위해서는 사용하는 윤활기유에 잘 용해되어야 한다. 따라서 광유계 100 N 윤활기유에 대한 용해성을 살펴보기 위하여 합성 유도체(HSE-R-R') 1 중량%를 윤활기유에 첨가하여 상온에서 용해능을 평가한 결과, 합성 유도체에 함유되어 있는 R-R' 그룹이 상대적으로 짧은 C₁₂-C₈을 제외하고는 모두 잘 용해되었다.

한편, 방청제를 포함하는 일반 오일 제품은 전산가를 1 mgKOH/g

이하로 조절한다. 즉, 첨가되는 첨가제의 전산가가 높으면 첨가량에 제한을 받기 때문에 문제가 발생할 수도 있을 것으로 판단되어 합성 유도체의 전산가를 측정하였다. Table 2에서 보는 바와 같이, 합성 유도체(HSE-R-R')에서 R과 R'이 짧은 시슬을 가질수록, R이 같은 시슬인 경우에는 R'의 사슬이 짧을수록 전산가가 높은 값을 나타내었으며 93.9~154.6 mgKOH/g이었다. 즉, 일반적인 방청제의 첨가량이 0.1 중량% 이하인 점을 고려할 때 본 연구에서 합성한 유도체의 사용으로 인한 전산가의 증가폭은 0.09~0.15 mgKOH/g으로 미미한 것으로 판단된다.

Table 2. Basic Properties of HSE-R-R' Ester Derivatives

Esters	R	R'	Yield, %	Appearance	TAN, mgKOH/g	Solubility ¹
HSE-C ₈ -C ₈	C ₈	C ₈	98	colorless liquid	154.5	Sol
HSE-C ₈ -C ₁₂	C ₈	C ₁₂	99	white solid	129.0	Sol
HSE-C ₈ -C ₁₆	C ₈	C ₁₆	98	white solid	141.9	Ins
HSE-C ₈ -C ₁₈	C ₈	C ₁₈	99	white solid	127.0	Ins
HSE-C ₈ -Oleyl	C ₈	oleyl	99	yellow liquid	122.3	Sol
HSE-C ₁₂ -C ₈	C ₁₂	C ₈	97	colorless liquid	136.1	Sol
HSE-C ₁₂ -C ₁₂	C ₁₂	C ₁₂	98	white solid	111.3	Sol
HSE-C ₁₂ -C ₁₆	C ₁₂	C ₁₆	98	white solid	105.4	Ins
HSE-C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₂	C ₁₈	99	white solid	101.1	Ins
HSE-C ₁₂ -Oleyl	C ₁₂	oleyl	98	yellow liquid	104.8	Sol
HSE-C ₁₆ -C ₈	C ₁₆	C ₈	99	white solid	122.1	Sol
HSE-C ₁₆ -C ₁₂	C ₁₆	C ₁₂	98	white solid	108.8	Sol
HSE-C ₁₆ -C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆	98	white solid	93.9	Ins
HSE-C ₁₆ -C ₁₈	C ₁₆	C ₁₈	97	white solid	98.5	Ins
HSE-C ₁₆ -Oleyl	C ₁₆	oleyl	99	white solid	96.4	Sol
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₈	C ₁₂ (1:0)	C ₈	98	yellow liquid	141.5	Sol
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₂	C ₁₂ (1:0)	C ₁₂	99	yellow liquid	111.0	Sol
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₆	C ₁₂ (1:0)	C ₁₆	98	yellow liquid	97.3	Sol
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₈	C ₁₂ (1:0)	C ₁₈	98	white solid	101.3	Ins
HSE-C ₁₂ (1:0)-Oleyl	C ₁₂ (1:0)	oleyl	99	yellow liquid	102.1	Sol

¹ 광유계 100 N 유휠기유에 합성 유도체 1 wt%를 용해하였을 때 용해성능 (Sol : soluble, Ins : insoluble)

Table 3. ASTM D665 Results of HSE-R-R' Ester Derivatives

Esters	Rust rating ¹			
	0.125 wt%	0.25 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
Blank	Severe			
HSE-C ₈ -C ₁₂	light	light	pass	pass
HSE-C ₁₂ -C ₈	light	light	light	pass
HSE-C ₁₂ -C ₁₂	light	light	light	pass
HSE-C ₁₂ -C ₁₆	moderate	moderate	light	light
HSE-C ₁₆ -C ₁₂	moderate	moderate	moderate	light
HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₂	severe	moderate	moderate	light
DSE-C ₁₂ -C ₁₂ (ref)	severe	severe	severe	severe

¹ pass : no rust, light : rust 6spot 이하, moderate : rust 6spot 이상 5% 이하, severe : rust 5% 이상

3.3. 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 방청성능(ASTM D665)

숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체를 100 N 유휠기유에 0.125~1 중량%의 농도로 첨가하여 방청성능을 평가한 결과를 Table 3에 나타내었다. 또한, 분자 내에 함유되어 있는 카르복실 그룹의 방청성능을 살펴보기 위해 이전에 합성하였던 DSE-C₁₂-C₁₂[26]을 첨가한 오일의 방청성능을 기준 물질로 평가하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 합성한 유도체를 첨가한 오일의 방청성능이 유도체를 첨가하지 않은 오일(blank) 및 카르복실기를 함유하지 않는 DSE-C₁₂-C₁₂를 첨가한 오일의 방청성능에 비해 현저히 우수함을 알 수 있었다. 즉, 분자 내에 포함되어 있는 카르복실기가 스틸 시편에 흡착 희박을 상대적으로 잘 형성하여 방청성능을 나타내는 것으로 판단된다(Figure 5). 또한, 카르복실기를 함유한 유도체의 방청성능은 첨가한 농도가 증가할수록 우수하였

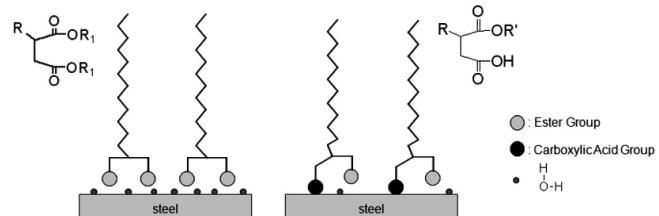


Figure 5. Adsorption mechanism of steel surface and molecule of DSE-C₁₂-C₁₂ (ref) and HSE-C₁₂-C₁₂.

으며 1 중량%를 함유한 오일의 방청성능은 구조에 따라 큰 차이 없이 거의 녹아 발생하지 않았다. 0.125 중량%를 함유한 오일의 방청성능은 Table 3 및 Figure 6에서 보는 바와 같이 HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂, HSE-C₁₆-C₁₂, HSE-C₁₂-C₁₆, HSE-C₁₂-C₁₂, HSE-C₁₂-C₈, HSE-C₈-C₁₂, 순으로 방청성이 우수하여 구조에 따라 큰 차이를 나타내었다. 즉, 방청성능은 분자 내에 카르복실기가 상대적으로 많을수록, 합성한 에스테르 유도체(HSE-R-R') 중 R 및 R' 치환기가 짧을수록 방청성능이 상대적으로 우수함을 알 수 있었다.

3.4. 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 방청성능(무게 중량법)

ASTM D665 표준방법으로는 유도체의 첨가량이 0.125 중량% 이하에서는 구조에 따른 방청성능의 차이를 명확히 규명할 수가 없었다. 따라서 ASTM D665 표준방법에서 사용하는 스틸 시편 대신에 자체 제작한 원형의 스틸 시편(25 mm × 1 mm)을 사용하여 20~300 ppm의 농도로 합성 유도체를 첨가한 오일의 방청성능을 ASTM D665 표준방법에서와 동일한 방법으로 평가하였다. 방청성능 시험 후 원형 스틸 시편의 무게는 아세톤을 사용하여 초음파 세척 후 측정하였으며

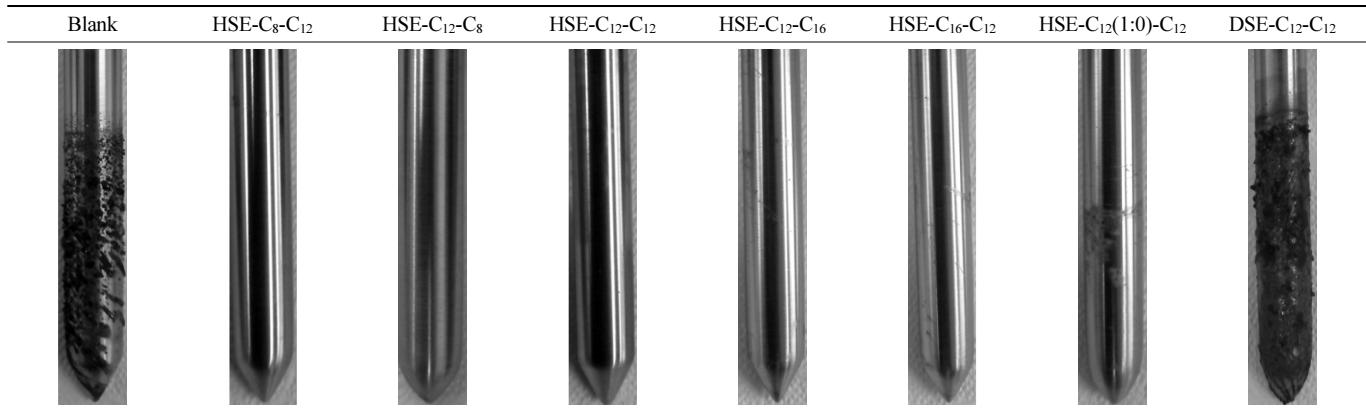


Figure 6. Steel surface after anti-corrosion test through ASTM D665 method of 100 N base oil containing 0.125 wt% of HSE-R-R' and DSE-C₁₂-C₁₂.

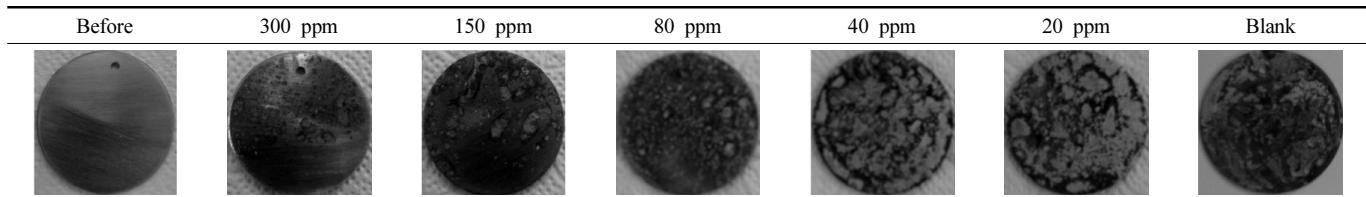


Figure 7. Steel surface through weight loss method after anti-corrosion test of 100 N base oil containing test concentration of HSE-C₁₂-C₁₂.

IE% 및 CR를 계산하여 합성 유도체의 구조에 따른 방청성능을 평가하였다. Figure 7에서 나타난 것과 같이 농도가 증가할수록 HSE-C₁₂-C₁₂의 경우, IE%는 27.33% (20 중량ppm), 34.38% (40 중량ppm), 81.39% (80 중량ppm), 97.42% (150 중량ppm) 및 98.34% (300 중량ppm)로 농도가 증가할수록 높은 값을 나타내어 방청성능이 우수하였다. CR은 4.68 (20 중량ppm), 4.23 (40 중량ppm), 1.20 (80 중량ppm), 0.17 (150 중량ppm) 및 0.11 (300 중량ppm)로 농도가 증가할수록 낮은 값을 나타내어 방청성능이 우수함을 알 수 있었다. 다른 유도체의 방청성능도 비슷한 경향을 나타내어 합성 유도체의 농도가 증가함에 따라 방청성능이 우수함을 알 수 있었다. Figure 8에서 보는 바와 같이 합성 유도체 80 중량ppm을 함유한 오일의 IE%는 HSE-C₁₂-C₈ 95.67%, HSE-C₈-C₁₂ 92.88%, HSE-C₁₂-C₁₂ 81.39%, HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂ 80.63%, HSE-C₁₂-C₁₆ 75.77%, HSE-C₁₆-C₁₂ 66.10%의 순으로 유도체의 구조에 따라 방청성능의 차이를 나타내었으며 유도체에 함유되어 있는 알킬 사슬이 짧을수록(일정 무게 중 분자 내에 함유되어 있는 카르복실기가 많을수록) 방청성능이 우수함을 알 수 있었다. 또한, 분자 내에 이중결합을 포함하지 않은 유도체(HSE-C₁₂-C₁₂)의 IE% (81.39%) (80 중량ppm)가 이중결합을 포함하는 유도체(HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂)의 IE% (80.63%) (80 중량ppm)과 비슷한 성능을 나타내었으나 80 중량ppm 보다 적은 농도인 20 중량ppm과 40 중량ppm을 함유한 오일의 방청성능은 이중결합을 포함하는 유도체(HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂)의 방청성능이 상대적으로 우수하였다. 합성 유도체 80 중량ppm을 함유하는 오일의 corrosion rate (CR) (Figure 9) 값은 HSE-C₁₂-C₈ 0.28, HSE-C₈-C₁₂ 0.46, HSE-C₁₂-C₁₂ 1.20, HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂ 1.25, HSE-C₁₆-C₁₂ 1.56, HSE-C₁₂-C₁₆ 2.18의 순으로 CR 값이 증가하여 방청성능이 상대적으로 나쁘게 나타났으며, 또한, 분자 내에 이중결합을 포함하지 않은 유도체(HSE-C₁₂-C₁₂)의 CR 1.20 (80 중량ppm)가 이중결합을 포함하는 유도체 (HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂)의 CR 1.25 (80 중량ppm)는 비슷한 값을 나타내어 방청성능이 비슷하였으며 80 중량ppm 보다 적은 농도인 40 중량ppm과 20 중량ppm에서는 이중

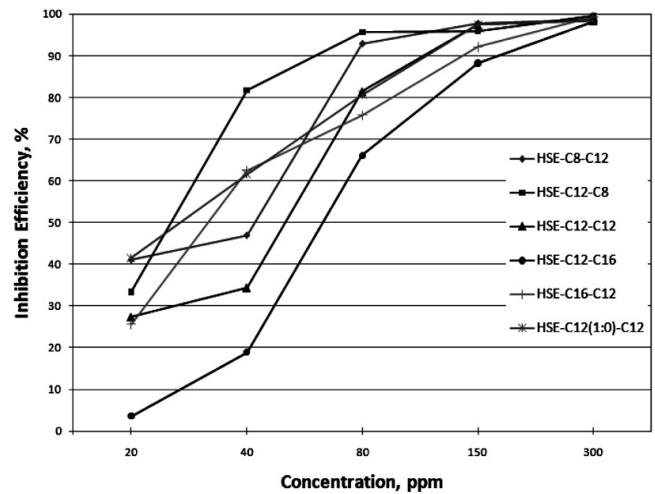


Figure 8. Inhibition efficiency graph of HSE-R-R' ester derivatives by weight loss method.

결합을 포함하는 유도체(HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂)의 방청성능이 상대적으로 우수하였다. 무게 중량법으로 평가한 방청성능의 경향은 적은 농도에서의 이중결합을 포함하는 유도체(HSE-C₁₂(1:0)-C₁₂)를 제외하고는 ASTM D665 표준방법으로 평가한 방청성능의 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 한편, 분자 내에 카르복실 그룹을 포함하지 않은 유도체 (DSE-C₁₂-C₁₂)의 경우 첨가량에 관계없이 IE %는 음의 값을 나타내어 방청성능을 전혀 나타내지 않았으며 오히려 방청성능이 나빠지는 것을 확인할 수 있었다. CR 또한 합성 유도체를 넣지 않고 측정했던 (blank) 값보다 더 높은 CR 값을 나타내었다. 이상의 연구결과로부터 합성 유도체 중에 함유되어 있는 카르복실기로 인하여 방청성능이 나타남을 확인할 수 있었다.

Table 4. Weight Loss Results of HSE-R-R' Ester Derivatives

Esters	ppm	HSE-C ₈ -C ₁₂	HSE-C ₁₂ -C ₈	HSE-C ₁₂ -C ₁₂	HSE-C ₁₂ -C ₁₆	HSE-C ₁₆ -C ₁₂	HSE-C ₁₂ (1:0)-C ₁₂
weight loss (W), 10 ² g	20	4.01	4.54	4.95	6.56	5.06	3.98
	40	3.61	1.24	4.47	5.52	2.55	2.62
	80	0.48	0.30	1.27	2.31	1.65	1.32
	150	0.15	0.27	0.18	0.80	0.54	0.17
	300	0.09	0.03	0.11	0.13	0.05	0.11
IE ¹ , %	20	41.11	33.35	27.33	3.61	25.63	41.52
	40	46.98	81.80	34.38	18.95	62.51	61.55
	80	92.88	95.67	81.39	66.10	75.77	80.63
	150	97.74	95.99	97.42	88.21	92.08	97.44
	300	98.66	99.56	98.34	98.16	99.34	98.38
CR ² , mm/year	20	3.80	4.30	4.68	6.21	4.79	3.77
	40	3.42	1.17	4.23	5.22	2.42	2.48
	80	0.46	0.28	1.20	2.18	1.56	1.25
	150	0.15	0.26	0.17	0.76	0.51	0.16
	300	0.09	0.03	0.11	0.12	0.04	0.10

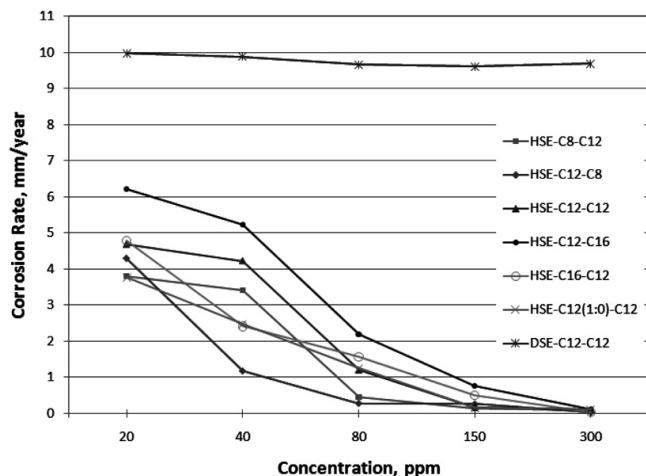
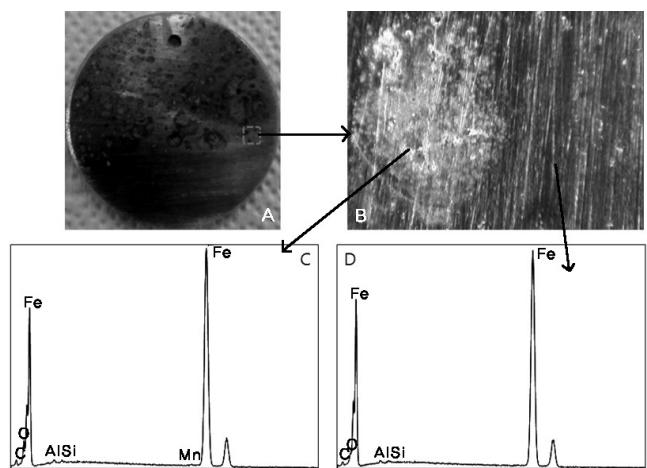
¹ IE% = $(W_o - W) / W_o \times 100$, W_o : 0.068 g² CR (mm/year) = $k \times W / (A \times t \times d)$, k : 8.76 × 10⁴, A : 4.90625 cm², t : 24 h, d : 7.86 g/cm³

Figure 9. Corrosion rate graph of HSE-R-R' ester derivatives by weight loss method.

3.5. 스틸 시편의 표면 분석

합성한 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 방청성능은 분자 내에 함유되어 있는 카르복실 그룹이 스틸 시편 표면에서 흡착 피막을 형성하기 때문에 생각된다. 따라서 시편 표면의 상태를 관찰하기 위하여 방청성능이 우수한 HSE-C₁₂-C₁₂ 유도체와 방청성능이 전혀 없는 DSE-C₁₂-C₁₂ 유도체 각각 0.125 중량%를 함유한 오일로 ASTM D665 표준방법과 각각 300 중량ppm을 함유한 오일로 무게 중량법으로 방청성시험을 행한 후, 스틸 시편의 EDS 분석을 행하였다. Figures 10과 11의 사진에서 보는 것과 같이 HSE-C₁₂-C₁₂와 DSE-C₁₂-C₁₂의 방청성능의 효과는 육안으로도 큰 차이를 나타내었다. EDS 분석결과, ASTM D665 표준방법에서 사용한 스틸 시편은 탄소(6.37%), 산소(0.83%), 규소(0.3%), 망간(0.8%), 철(91.71%)로 구성되어 있었으며, 무게 중량법에서 사용한 스틸 시편은 (3.56%), 산소(1.14%), 망간(0.62%),

Figure 10. SEM images (A & B) of steel surface after anti-corrosion test (weight loss method) of 100 N base oil containing 300 ppm HSE-C₁₂-C₁₂ and EDS spectra of steel surface of corrosion section (C) and no corrosion section (D).

철(94.68%)로 구성되어 있음을 알 수 있었다. HSE-C₁₂-C₁₂ 유도체의 경우 ASTM D665 표준방법에서는 녹이나 부식이 전혀 발생하지 않았으며 무게 중량법에서는 시편의 표면에 약간의 부식이 발생하였고 부식의 정도는 심하지 않아 표면의 상태는 손으로 만졌을 때 매끈한 정도였다. DSE-C₁₂-C₁₂의 경우 ASTM D665 표준방법에서는 시편의 표면에 부식이 많이 발생하였다. 무게 중량법에서는 시편의 표면에 많은 부식이 발생하였고 부식의 상태는 시편의 표면이 유통불통한 정도이었다. 또한 부식이 많이 발생한 부분에서의 EDS 결과에서는 방청성능 측정에 사용하였던 인공해수인 염화나트륨에서 기인한 나트륨과 염소가 검출이 되었다. Figure 12에서 나타낸 것처럼 부식이 발생한 부분을 약함, 중간, 심함 세 개의 부분으로 분리하여 분석한 결

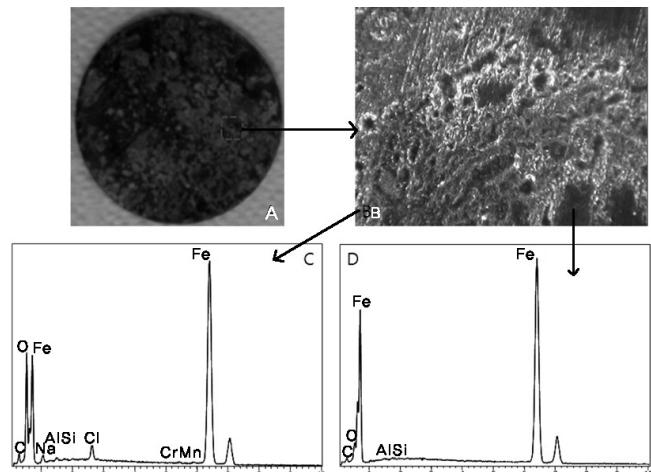


Figure 11. SEM images (A & B) of steel surface after anti-corrosion test (weight loss method) of 100N base oil containing 300 ppm DSE-C₁₂-C₁₂ and EDS spectra of steel surface of corrosion section (C) and no corrosion section (D).

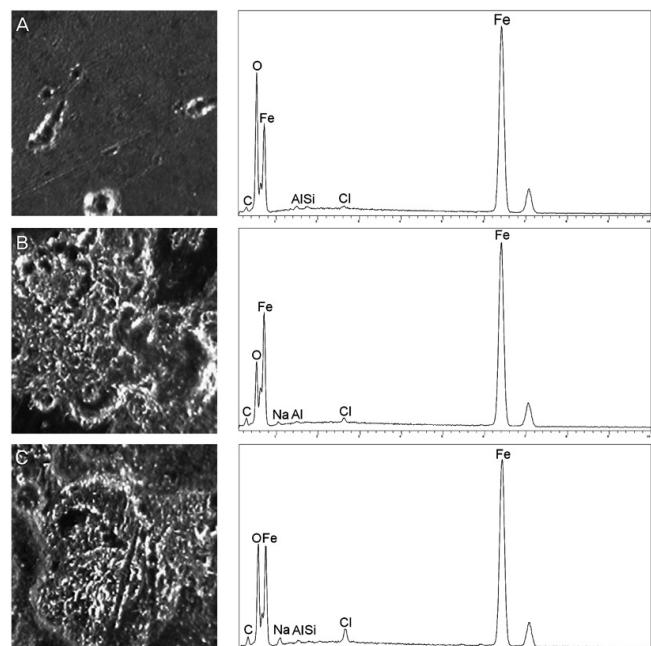


Figure 12. SEM images (left) and EDS spectra (right) of steel surface after anti-corrosion test (weight loss method) of 100 N base oil containing 300 ppm DSE-C₁₂-C₁₂: weak corrosion position (A), medium corrosion position (B) and strong corrosion position (C).

과, 약하게 부식된 부분에서는 나트륨은 검출되지 않았으나 염소는 0.27% (오차율 0%), 중간정도 부식된 부분에서는 나트륨은 1.90% (오차율 0.1%)이고 염소는 0.66% (오차율 0%), 심하게 부식된 부분에서는 나트륨은 3.45% (오차율 0.2%)이고 염소는 1.48% (오차율 0.1%)로 단계적으로 나트륨과 염소의 함유량이 늘어나는 것으로 나타났다. 이렇게 두 원소의 함유량이 늘어나는 이유는 방청성능이 약하면 시편의 표면에 부식이 심해질수록 시편의 표면이 해수에 의해 침식되고 녹이나 부식을 일으키기 쉬운 나트륨과 염소가 시편에 흡착되어 부식이 심해질 수록 표면으로 흡착되는 나트륨과 염소가 많아지기 때문으로 판단된다.

Table 5. EDS Data Results of HSE-C₁₂-C₁₂ and DSE-C₁₂-C₁₂

	ASTM D665 (1 wt%)		Weight loss (300 wppm)		
	C/Fe	O/Fe	C/Fe	O/Fe	
Before the test	0.050	: 1	0.072 : 1	0.033 : 1	0.059 : 1
HSE-C ₁₂ -C ₁₂ corrosion	-	-	0.039 : 1	0.128 : 1	
DSE-C ₁₂ -C ₁₂ corrosion	0.052 : 1	0.150 : 1	0.062 : 1	0.557 : 1	

다. 시편에 흡착되는 염소의 농도가 진해질수록 부식의 속도는 더 빠르게 진행되고 부식이 많이 진행된 부분일수록 염소의 농도가 증가하는 것이다[27-29]. 또한, 시편에 가장 많은 원소가 포함된 철은 EDS 분석 결과, 두 개로 검출된 피크 중 오른쪽에 있는 철 피크의 높이를 기준으로 탄소 피크의 높이와 산소 피크의 높이를 비교하여 Table 5에 나타내었다. ASTM D665 표준방법에서 사용하는 스틸 시편의 탄소와 철 비율은 0.05 : 1, 산소와 철 비율은 0.072 : 1로 분석되었다. HSE-C₁₂-C₁₂는 측정 후 부식이 발생하지 않아 따로 측정을 하지 않았으며 DSE-C₁₂-C₁₂는 측정 후 부식이 발생한 부분의 탄소와 철 비율은 0.002 증가하였고, 산소와 철 비율은 0.078 증가하였다. 무게 중량법에서 사용한 스틸 시편의 탄소와 철 비율은 0.033 : 1, 산소와 철 비율은 0.059 : 1로 분석되었다. HSE-C₁₂-C₁₂는 측정 후 부식이 발생하지 않은 부분의 탄소와 철 비율은 0.001 증가하였고, 산소와 철 비율은 0.019 증가하였다. 또한 부식이 발생한 부분의 탄소와 철 비율은 0.005 증가하였고, 산소와 철 비율은 0.069 증가하였다. 한편, DSE-C₁₂-C₁₂는 측정 후 부식이 발생하지 않은 부분의 탄소와 철 비율은 0.001 증가하였고, 산소와 철 비율은 0.048 증가하였다. 또한 부식이 발생한 부분의 탄소와 철 비율은 0.029 증가하였고, 산소와 철 비율은 0.498 증가하였다. 이상의 연구결과로부터 방청 시험 후 스틸 표면에서 관찰되는 철에 대한 산소의 농도는 카르복실기를 함유하는 유도체(HSE-R-R')가 카르복실기를 함유하지 않는 유도체(DSE-C₁₂-C₁₂, ref)보다 훨씬 적게 검출됨을 알 수 있었으며 부식이 심하게 나타난 부위에서 철에 대한 산소 농도가 크게 나타남을 알 수 있었다. 즉, 카르복실기를 함유하고 있는 유도체는 분자 내에 함유되어 있는 카르복실 그룹이 시편 표면에 흡착에 의한 괴막형성으로 인하여 해수가 시편 표면과 접촉하는 것을 방지함으로써 방청성능을 발휘하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

윤활기유에 첨가하여 친환경적인 방청제로 사용하기 위하여 여러 종류의 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체를 합성하여 기본물성과 ASTM D665 표준방법 및 무게 중량법으로 방청성능을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 합성결과, 97% 이상의 수율로 합성하였으며 유도체 중 알킬기의 사슬이 길수록 상온에서 고체 상태이며 길이가 같은 사슬일수록 분자내에 이중결합을 포함할수록 액체 상태를 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 100 N 오일에서 1 중량%의 농도 범위 내에서 잘 용해되었다.

2) 합성한 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 GC 분석에 의하면, HSE-R-R'에서 R과 R' 체인 사슬의 길이가 길어질수록 두 개의 피크로 분리되어 나타났다.

3) 합성한 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 전산가를 측정한 결과, 대부분의 경우 HSE-R-R'에서 R과 R'이 짧은 체인을 가질수록, R이 같은 체인인 경우에는 R'의 체인이 짧을수록 TAN은 높은 값을 가지는 것으로 나타났으며 전산가 값은 93.9~154.6 mgKOH/g이었다.

4) 합성한 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체 0.125~1 중량%의 농도로 100 N 윤활기유에 첨가하여 ASTM D665 표준방법으로 방청성을 평가한 결과, 농도가 증가할수록 방청성능이 우수하였으며 분자 구조에 따라 방청성능의 차이를 나타내어 분자 내에 포함된 알킬기의 사슬이 짧을수록 상대적으로 방청성능이 우수하였다. 한편, 본 연구에서 합성한 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체의 방청성능이 분자 내에 카르복실기를 포함하지 않은 에스테르의 방청성능에 비해 매우 월등하게 방청성능이 향상되었다.

5) 또한, 합성한 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체 20~300 중량ppm의 농도로 100 N 윤활기유에 첨가하여 무게 중량법으로 방청성능을 시험하여 IE%와 CR을 계산하여 방청성능을 평가한 결과, 농도에 따라 IE%가 증가하고 CR 값이 감소하여 방청성능을 나타내었으며 유도체 중 알킬기의 사슬이 짧을수록 우수한 방청성능을 나타내었다. 80 중량ppm 농도에서 최고 95% 이상의 IE% 및 최고 0.3 mm/year 이하의 CR 값을 나타내었다.

6) 합성한 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체와 비교 물질로 사용한 숙신산 알킬 에스테르 유도체의 방청성능 측정 후 스텐 시편의 EDS 분석결과, 카르복실기를 함유한 합성 유도체를 사용한 오일의 부식 시편에서는 염소가 검출되지 않았지만 카르복실 그룹을 함유하지 않는 비교물질을 사용한 오일의 부식이 심한 시편(비교물질)에서는 염소가 검출되었다. 이상의 결과로부터 카르복실기에 의한 방청 괴마으로 해수가 스텐 시편에 접촉하는 것을 방지함으로 방청성능이 발휘되는 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행하고 있는 산업원천기술개발사업(숙신산계 정밀화학중간체 제조 및 응용기술개발, Contract No 10033530)의 일환으로 수행되었으며, 연구지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- C. A. Houston & Associates, Inc, Macinsey report, "Agglo- merations", The International Detergent Newsletter July/Aug, 19, 4, (2008).
- U. S. Patent 5,972,852 (1999).

- U. S. Patent 5,798,331 (1998).
- U. S. Patent 3,785,981 (1974).
- U. S. Patent 3,331,776 (1967).
- KR-A-1020060048672 (2006).
- KR-A-1020050046781 (2005).
- KR-A-1019960010840 (1996).
- V. S. Saji, *Recent Pat. Corros. Sci.*, **2**, 6 (2010).
- M. Auinat, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1158 (2005).
- R. A. Dickie and F. Louis Floyd, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC (1986).
- U. S. Patent 5,080,686 (1992).
- B. V. Appa Rao, Md. Yakub Igloal, and B. Sreedhar, *Electrochim. Acta*, **55**, 620, (2010).
- R. Alvarez-Bustamante, *Electrochim. Acta*, **54**, 5393, (2009).
- S. Rostamizadeh, *Monatsh. Chem.*, **139**, 1241, (2008).
- A. Yildirim and M. Cetin, *Corros. Sci.*, **50**, 155, (2008).
- M. A. Quraishi and F. A. Ansari, *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 309 (2006).
- S. A. Ali, A. M. El-Shareef, R. F. Al-Ghamdi, and M. T. Saeed, *Corros. Sci.*, **47**, 2659 (2005).
- M. M. Koek, F. Bakels, W. Engel, A. Meagdenberg, M. D. Ferrai, L. Coulier, and T. Hankemeier, *Anal. Chem.*, **82**, 156 (2010).
- K. Niknam, D. Saberi, H. Molaei, and M. A. Zolfogol, *Can. J. Chem.*, **88**, 164 (2010).
- American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D665-98, Philadelphia (2000).
- K. F. Khaled, *Electrochim. Acta*, **54**, 4345 (2009).
- M. A. Quraishi and D. Jamal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 107 (2010).
- Q. B. Zhang, *Electrochim. Acta*, **54**, 1881 (2009).
- M. Shyamala and A. Arulanantham, *J. Mater. Sci. Technol.*, **25**, 633 (2009).
- S.-Y. Baek and Y.-W. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 196 (2011).
- H. Allachi, F. Chaouket, and K. Draoui, *J. Alloys Compd.*, **491**, 223 (2010).
- A. Tauseef, N. H. Tariq, J. I. Akhter, B. A. Hasan, and M. Mehmood, *J. Alloys Compd.*, **489**, 596 (2010).
- Z. F. Yin, M. L. Yan, Z. Q. Bai, W. Z. Zhao, and W. J. Zhou, *Electrochim. Acta*, **53**, 6285 (2008).