CLEAN TECHNOLOGY, Vol. 17, No. 4, December 2011, pp. 314~324

청정소재제품기술

숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 합성 및 해수에 대한 방청성능

백승엽, 김영운*, 정근우, 유승현, 김남균

한국화학연구원 그린화학연구단 산업바이오화학연구센터
305-600 대전광역시 유성구 가정로 141

(2011년 10월 25일 접수; 2011년 11월 22일 수정본 접수; 2011년 11월 23일 채택)

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

Seung-Yeob Baek, Young-Wun Kim*, Keun-Wo Chung, Seung-Hyun Yoo, and Nam-Kyun Kim

Green Chemistry Research Division, Surfactant & Lubricant Research Team, KRICT, Yuseong Gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received for review October 25, 2011; Revision received November 22, 2011; Accepted November 23, 2011)

요 약

아마이드 유도체는 방청성능 및 윤활성능이 우수하여 금속가공유 및 유압작동유등의 첨가제로 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 광유계 윤활기유의 방청제로 사용하기 위하여 알킬 무수 숙신산과 여러 가지 아민과의 링개환 반응을 행하여 카르복실 그룹과 아마이드 그룹을 동시에 포함하는 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체들을 97% 이상의 수율로 합성하였으며 합성구조에 따라 1 중량% 농도범위에서 광유계 오일에 용해되었다. 합성 유도체의 구조는 ^{1}H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼으로 행하였으며 GC 크로마토그램을 통하여 화합물의 순도를 확인하였다. 또한, 합성 유도체의 해수에 대한 방청성능을 ASTM D665 표준방법과 무게 중량법으로 평가한 결과, 합성 유도체의 농도가 증가하고 알킬기의 사슬이 짧고 2차 아민으로 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드의 방청성능이 1차 아민으로 합성한 유도체보다 상대적으로 방청성능이 우수하였다. 무게 중량법으로 평가한 방청효율% (IE%)는 알킬기의 사슬이 짧을수록 우수한 방청효율을 나타내었으며 구조에 따라 방청효율에 차이를 나타내었다. 40 ppm 농도를 첨가한 오일의 IE%는 최고 93% 이상이었다. 또한, 발청속도(Corrosion Rate, CR)는 알킬기의 사슬이 짧을수록 낮은 값을 나타내어 합성 유도체 40 ppm 농도를 첨가한 오일의 CR 값은 최고 0.5 mm/year 이하로 나타났다.

주제어 : 방청성능, 숙신산 알킬 하프-아마이드, 억제효율, 발청속도

Abstract : Several amide derivatives have been used as additives for base oil of metal working fluids and pressure working oils. In this paper, a series of succinic acid alkyl half-amide derivatives were synthesized as over 97% yields by ring-opening reaction of succinic anhydride and several amines and were soluble in 100 N base oil within 1 wt% concentration. The structures of the synthesized amides were confirmed by ^{1}H-NMR, FT-IR spectrum and GC analysis. Anti-corrosion properties of the amides in sea water were evaluated through ASTM D665 method and weight loss method. As the results of anti-corrosion properties, the properties of the amides with shorter alkyl chain and high concentration showed better performance than those with longer alkyl chain and low concentration. Also, the dialkyl amides showed better anti-corrosion properties than those of the monoalkyl amides. Inhibition efficiency% (IE%) was over 93% in the concentration of 40 ppm and corrosion rate (CR) was below 0.5 mm/year in the same concentration.

Keywords : Anti-corrosion properties, Succinic acid alkyl half-amides, IE%, CR

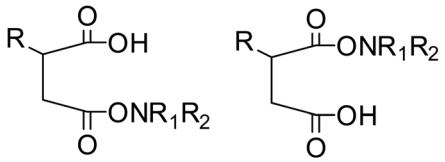
1. 서 론

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, 그린에너지 및 바이오산업의 비중이 확대될 것으로 예상되며 온실가스 저감 및 석유자원 고갈에 따른 석유산업 대체 바이오 산업 공정의 개발은 전 세계가 앞 다투어 개발하고 있다. 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[1-3]. 숙신산 유도체는 식품, 의약품 및 화장품 산업 등 범용 기초 원료원으로 사용되고 있는 매우 중요한 화합물로써 최근 생분해성 플라스틱으로 높은 관심을 끌고 있는 지방

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywkim@krict.re.kr

족 폴리에스터인 폴리부틸렌 숙시네이트의 제조 원료로도 사용되는 등 향후 정밀화학 산업에서 차지하는 비중이 점차 증가하는 물질이며 빙결방지제, 엔진 냉각용, 용제, 경유 연소향상제, 계면활성제, 윤활제 및 방청제 등으로 활용되고 있다[4-11]. 특히, 금속산업이나 금속가공유 산업 분야에서는 금속의 녹 발생으로 인한 재료의 손상 등이 심각한 문제로 대두되고 있으며 금속 피삭재 표면에 방청피막을 형성하여 수분과의 접촉으로 인하여 생기는 녹을 방지하는 것이 매우 중요하다. 금속 피삭재 표면에 생성되는 녹을 방지할 수 있는 방법으로는 금속가공시 방청피막을 형성할 수 있는 금속가공유를 사용하거나 가공 후 방청코팅막을 형성함으로써 해결할 수 있다[12-14]. 금속가공유 및 방청코팅막에 사용되는 방청제로는 유기산 유도체[15], 질소 함유 화합물[16-19], 황 함유 화합물[20-22] 등의 첨가제가 알려져 있지만 주로 산 용액에 대한 방청성능을 다룬 논문이 대부분이며 오일에 대한 방청성능을 고찰한 논문은 많지 않다. 질소 함유 화합물은 방청제로 사용하는 경우 아민만을 이용하여 방청제의 기능을 알아본 연구결과도 있다[23].

따라서, 본 논문에서는 다음의 구조와 같이 알킬 숙신산 하프-아마이드 유도체를 합성하여 광유계 오일에 첨가한 후 화학적 구조에 따른 방청특성을 고찰하였다.



HSA-R-R_1R_2N 1　　HSA-R-R_1R_2N 2

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 분석

숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체 합성에 사용한 시약들은 알킬 무수 숙신산류 시약으로는 n-dodecylsuccinic anhydride (TCI, 95%), 2-dodecen-1-yl succinic anhydride (TCI, 95%), 아민류 시약으로는 butyl amine (aldrich, 98%), octyl amine (aldrich, 99%), dibutyl amine (aldrich, 99.6%), dioctyl amine (aldrich, 98%)을 사용하였다.

합성된 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 구조는 ^{1}H-NMR (300 MHz, Bruker)와 FT-IR (FTS165, Bio-rad) 스펙트럼, GC (Agilent Technologies 7890A model)로 분석하였다. 분석조건은 다음과 같다. HP-1 Capillary GC Column (30 m, 0.32 mm, 0.25 um), 가열조건은 온도 50 ℃에서 320 ℃, 10 ℃/min의 온도상승을 시킨다. 또한 injector의 온도는 250 ℃이고, detector의 온도는 300 ℃이다. GC 스펙트럼으로 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 생성여부를 확인하기 위해서 실릴화하여 GC 분석을 행하였다[24,25].

또한, 전산가(total acid number, TAN)는 888 Titrando (Metrohm)를 이용하여 측정하였다. 방청성능 평가 완료 후의 시편

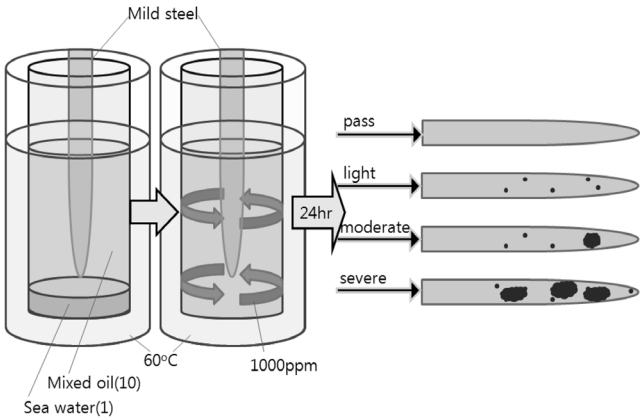


Figure 1. Mimetic diagram of ASTM D665.

의 표면 분석은 EDS (Quantax 200 Energy Dispersice X-ray Spectrometer, Bruker) 분석을 하였다. 합성된 알킬 숙신산 에스테르 유도체의 방청성능시험은 ASTM D665 표준방법[26]과 무게 중량법[27-30]으로 평가하였다. ASTM D665 표준방법은 첨가제를 섞은 오일과 시험에 사용하는 담수나 해수를 10 : 1 비율로 넣고 금속시편을 담근 후, 60 ℃의 일정한 온도에서 약 1000 ppm으로 24시간 동안 교반하고 금속시편을 헥산과 아세톤으로 세척한다. 시험한 후 녹 발생정도를 육안으로 평가하였으며, ASTM D665 표준방법은 Figure 1에 간단히 나타내었다.

시험 후 평가는 pass: no rust, light: 6 spot 이하, moderate: 6 spot 이상 5% 이하, severe: 5% 이상으로, 무게 중량법 평가는 ASTM D665 표준방법을 준용하되 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.

$$IE\% = (W_o - W)/W_o * 100 \quad (1)$$

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

W : 첨가제를 함유한 오일로 시험한 후 스틸 시편의 무게 감량

$$CR\ (mm/year) = k * W/(A * t * d) \quad (2)$$

여기서 k : 8.76×10^4, (h * mm/(cm * year))

W : weight loss

A : area (cm^2)

t : time (h)

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

2.2. 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 합성

숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 합성은 다음 Figure 2에서 보는 바와 같이 알킬 무수 숙신산과 아민과의 개환반응을 통하여 합성하였다.

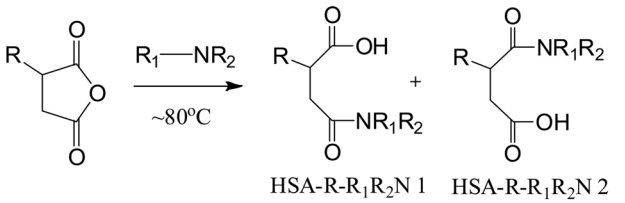


Figure 2. Synthetic scheme of succinic acid alkyl half-amide derivatives.

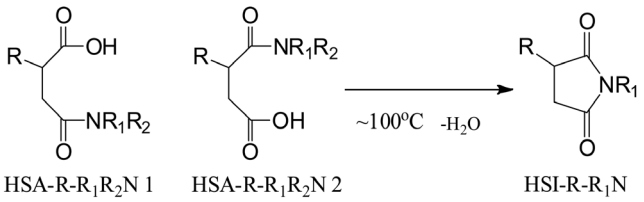


Figure 3. Synthetic scheme of succinic acid alkyl imide derivatives.

대표적으로 HSA-C_{12}-C_8N의 합성과정은 다음과 같다. 먼저 HSA-C_{12}-C_8N는 n-도데실 무수 숙신산 25 g (0.093 mol)와 옥틸아민 12.9 g (0.10 mol)을 250 ml 둥근 플라스크에 함께 첨가한 다음 교반시킨다. 그 후 80 ℃에서 8 h 동안 반응을 시켰다. 반응 후 흰색의 고체 생성물 36.2 g(수율 98%)를 얻었다. 반응의 진행정도는 GC 크로마토그램과 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였으며, GC 크로마토그램에서 생성물의 피크가 별다른 조치 없이도 확인이 되었지만 HSA-C_{12}-C_8N [1]과 HSA-C_{12}-C_8N [2]의 생성물의 차이는 나타나지 않았다. 여러 종류의 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체를 알킬 무수 숙신산과 아민을 달리하여 합성하였으며 ^{1}H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼, GC 크로마토그램 결과를 Table 1에 나타내었다.

<HSA-C_{12}-C_8N>

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): δ = 5.88 (m, 1H, NH), 3.47~3.24 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.79 (m, 1H, -CHCHH'CO), 2.51 (m, 1H, -CHCHH'CO), 2.42 (m, 1H, -CHCHH'CO), 1.67~1.46 (m, 4H, $-CHCH_2CH_2$, NCH_2CH_2), 1.40~1.15 (m, 30H, $15CH_2$), 0.88 (t, 6H, $2CH_3$)

FT-IR: ν (cm^{-1}) = 3299, 2979, 2859, 1786, 1707, 1645, 1558, 1470, 1179

GC: 25.8 min

2.3. 숙신산 알킬 이미드 유도체의 합성

숙신산 알킬 이미드 유도체의 합성은 다음 Figure 3에서 보는 바와 같이 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체인 HSA-C_{12}-C_8N을 고리화 반응을 통하여 이미드 유도체를 합성하였다.

HSI-C_{12}-C_8N의 합성과정은 다음과 같다. 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체인 HSA-C_{12}-C_8N 5 g (0.0125 mol)을 100 ml 둥근 플라스크에 첨가하고 100 ℃에서 72 h 동안 반응을 시켰다. 반응 후 생성물을 EA에 녹이고 재결정을 하여 흰색의 고체 생성물을 걸러낸다. 걸러낸 여과액에서 EA를 증류하여 갈색의 액체 생성물 4.53 g(수율 95%)을 얻었다. 반응의 진행정도는 GC 크로마토그램과 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였다.

<HSI-C_{12}-C_8N>

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): δ = 3.47 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.78 (m, 2H, -CHCHH'CO, -CHCHH'CO), 2.37 (m, 1H, -CHCHH'CO), 1.67~1.46 (m, 4H, $-CHCH_2CH_2$, NCH_2CH_2), 1.40~1.15 (m, 30H, $15CH_2$), 0.87 (t, 6H, $2CH_3$)

FT-IR: ν (cm^{-1}) = 2929, 2859, 1769, 1707, 1461, 1408, 1179, 1144

GC: 25.9 min

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 합성

숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체는 n-알킬 무수 숙신산과 아민과의 개환반응을 행하여 합성하였으며 GC 크로마토그램으로 반응의 종결점을 확인하였다. 유도체들의 표기방법은 HSA-R-R_1R_2N 표기방식에 따라 HSA-R-R_1HN으로 표기

Table 1. ^{1}H-NMR, FT-IR and GC results of HSA-R-R_1R_2N amide derivatives

Esters	^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS)	FT-IR (cm^{-1})	GC[1] (min)
HSA-C_{12}-C_4N	5.95 (m, 1H), 3.49~3.24 (m, 2H), 2.78 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.39 (m, 1H), 1.67~1.46 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 22H), 0.93 (m, 6H)	3308, 2929, 2859, 1707, 1654, 1558, 1461, 1408, 1179	23.0 (100%)
HSA-C_{12}-$2C_4$N	3.57~3.05 (m, 4H), 2.89 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.39 (m, 1H), 1.67~1.46 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 24H), 0.93 (m, 9H)	2938, 2859, 1733, 1645, 1619, 1470, 1197	silylation 25.4, 25.7 (31.5%, 68.5%)
HSA-C_{12}-$2C_8$N	3.57~3.05 (m, 4H), 2.85 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 1.67~1.46 (m, 6H), 1.40~1.15 (m, 40H), 0.88 (t, 9H)	2929, 2859, 1733, 1645, 1610, 1470, 1188	silylation 30.2, 30.8 (32.4%, 67.6%)
HSA-C_{12}-iC_8N	5.76 (m, 1H), 3.21 (m, 1H), 2.79 (m, 1H), 2.51 (m, 1H), 2.43 (m, 1H), 1.94~1.42 (m, 4H), 1.40~1.15 (m, 28H), 0.88 (m, 9H)	3308, 2929, 2859, 1716, 1654, 1558, 1461, 1188	25.3 (100%)
HSA-C_{12}(1:0)-C_8N	5.82 (m, 1H), 5.51 (m, 1H), 5.32 (m, 1H) 3.52~3.12 (m, 2H), 2.87 (m, 1H), 2.73 (m, 1H), 2.49 (m, 2H), 2.26 (m, 1H), 1.98 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.40~1.15 (m, 24H), 0.88 (m, 6H)	3308, 2956, 2938, 2868, 1707, 1566, 1461, 1408, 1179	25.6 (100%)

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

되어야 하지만 사용한 아민이 일차 아민일 경우, R_2가 수소인 경우 H를 생략하여 HSA-R-R_1N으로 표기하였다. 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체는 n-알킬 무수 숙신산의 알킬기의 치환기에 대한 옥틸아민의 입체장애 정도에 따라 두 종류의 생성물(HSA-C_{12}-C_8N [1] 및 HSA-C_{12}-C_8N [2])이 생성되는 것으로 생각되며 입체장애가 상대적으로 작은 HSA-C_{12}-C_8N [1] 화합물과 입체장애가 상대적으로 큰 HSA-C_{12}-C_8N [2] 화합물로 GC 스펙트럼에서 나뉘어져 확인 가능할 것이라 생각 되었지만 GC 분석 결과 하나의 피크가 확인되었다. HSA-C_{12}-C_8N의 GC 스펙트럼에 의하면 옥틸아민은 8.2 min, n-알킬 무수 숙신산은 20.3 min에서 피크가 나타났으며 반응시간 8 h 이후부터는 이들 피크는 사라지고 25.8 min의 피크가 새로이 커짐을 확인하였다. 하지만 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 구조가 이차 아민이 아닌 HSA-C_{12}-2C_4N, HSA-C_{12}-2C_8N과 같이 삼차 아민으로 합성 되었을 때에는 GC 스펙트럼에서 피크가 확인되지 않아 반응물을 실릴화하여 GC 분석한 결과, 삼차 아민으로 합성되는 HSA-C_{12}-2C_8N은 입체장애가 상대적으로 작은 HSA-C_{12}-2C_8N [1] 화합물과 입체장애가 상대적으로 큰 HSA-C_{12}-2C_8N [2] 화합물이 생성되는 것을 확인하였으며 HSA-C_{12}-2C_8N [2] (30.2 min) 및 HSA-C_{12}-2C_8N [1] (30.8 min)의 생성비율(면적비)은 약 3 : 7 비율로 분리되어 확인되었다. HSA-C_{12}-2C_4N에서도 생성물(HSA-C_{12}-2C_4N [1]과 HSA-C_{12}-2C_4N [2])의 면적비가 약 3 : 7 비율로 분리되어 확인되었다. 대표적으로 HSA-C_{12}-C_8N 합성 유도체의 구조는 ^{1}H-NMR 스펙트럼(Figure 4) 및 FT-IR 스펙트럼(Figure 5)으로부터 확인하였다. ^{1}H-NMR 스펙트럼(Figure 4)으로부터 옥틸아민의 δ 2.68 ppm (-NC<u>H</u>$_2$)의 피크가 사라지고 반응 후 얻어진 아마이드 생성물의 δ 3.47, 3.26 ppm (-CONHC<u>H</u>$_2$) 피크가 새롭게 나타났다. 또한, 옥틸아민의 δ 1.13 ppm (-N<u>H</u>$_2$)의 피크가 사라지고 반응 후 얻어진 아마이드 생성물의 δ 5.82 ppm (-N<u>H</u>CH$_2$) 피크가 새롭게 나타났다. 무수 숙신산의 피크 변화로는 무수 숙신산 고리의 δ 3.18 ppm

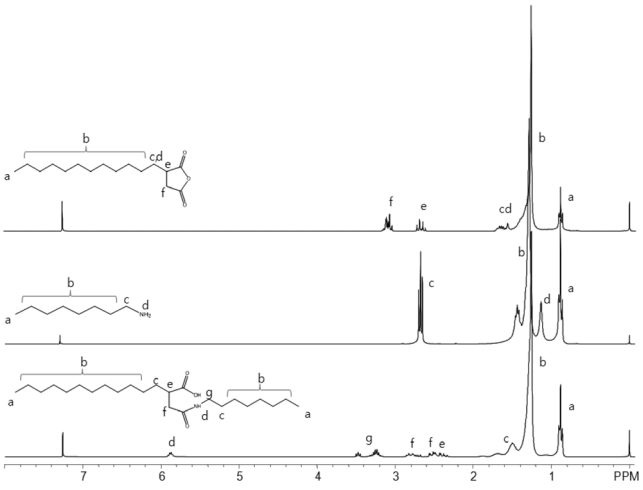


Figure 4. ^{1}H-NMR spectra of n-dodecylsuccinic anhydride (upper), octyl amine (middle), and HSA-C_{12}-C_8N (bottom).

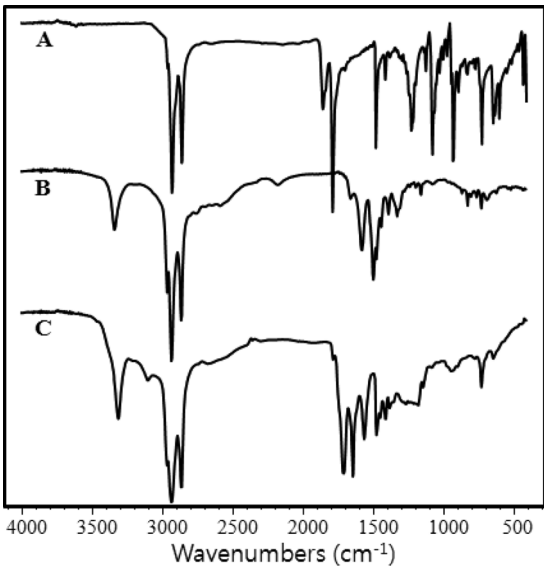


Figure 5. FT-IR spectra of (A) n-dodecylsuccinic anhydride, (B) octyl amine, and (C) HSA-C_{12}-C_8N.

(-CHC<u>H</u>H'CO) 피크가 사라지고 고리가 개환되면서 생긴 아마이드기로 인하여 δ 2.79 ppm, 2.42 ppm (-CHC<u>H</u>H'CN, -CHCH<u>H</u>'CN) 피크가 새롭게 나타났으며 δ 1.75~1.44 ppm 피크의 프로톤 수가 2에서 4로 증가하였다. FT-IR 스펙트럼(Figure 5)에서는 무수 숙신산 카르보닐기에 기인한 1808 cm^{-1}, 1753 cm^{-1}이 사라지고 생성물인 카르복실산 피크 1705 cm^{-1} 와 아마이드의 아민 피크 1636 cm^{-1}, 1558 cm^{-1}로부터 원하는 구조의 생성물이 얻어졌음을 확인하였다. 합성결과, 합성수율은 98% 이상을 나타내었다.

3.2. 숙신산 알킬 이미드 유도체의 합성

숙신산 알킬 이미드 유도체는 일차 아민을 사용하여 합성되어 수소가 남아있는 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체에서 고리화 반응을 행하여 합성하였으며 GC 크로마토그램으로 반응의 종결점을 확인하였다. HSI-C_{12}-C_8N의 GC 크로마토그램에 의하면 반응물인 HSA-C_{12}-C_8N은 25.8 min에서 피크가 나타나고 반응시간 72 h 이후부터는 이들 피크는 사라지고 25.9 min의 피크가 새로이 커짐을 확인하였다. HSI-C_{12}-C_8N 합성 유도체의 구조는 ^{1}H-NMR 스펙트럼(Figure 6) 및 FT-IR 스펙트럼(Figure 7)으로부터 확인하였다. ^{1}H-NMR 스펙트럼(Figure 6)으로부터 HSA-C_{12}-C_8N의 아마이드 생성물의 δ 3.47, 3.26 ppm (-CONHC<u>H</u>$_2$)의 피크가 사라지고 반응 후 얻어진 δ 3.47 ppm (-CONC<u>H</u>$_2$) 피크로 합쳐져서 나타났다. 또한, HSA-C_{12}-C_8N으로 되면서 생긴 아마이드기로 인한 δ 2.79 ppm, 2.42 ppm (-CHC<u>H</u>H'CN, -CHCH<u>H</u>'CN)의 피크가 δ 2.78 ppm (-CHC<u>H</u>$_2$CN)으로 합쳐져서 나타났다. FT-IR 스펙트럼(Figure 7)에서는 아마이드의 아민기에 기인한 3299 cm^{-1}, 1645 cm^{-1}, 1558 cm^{-1}가 사라지고 생성물인 이미드 피크 1769 cm^{-1}, 1707 cm^{-1}로부터 원하는 구조의 생성물이 얻어졌음을 확인하였다. 합성결과, 합성수율은 95% 이상을 나타내었다.

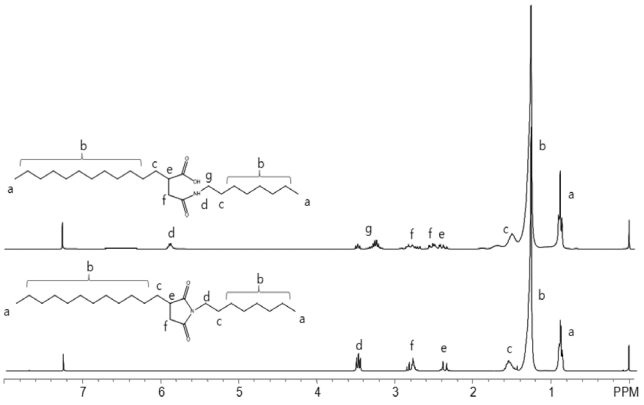


Figure 6. ^{1}H-NMR spectra of HSA-C_{12}-C_8N (upper) and HSI-C_{12}-C_8N (bottom).

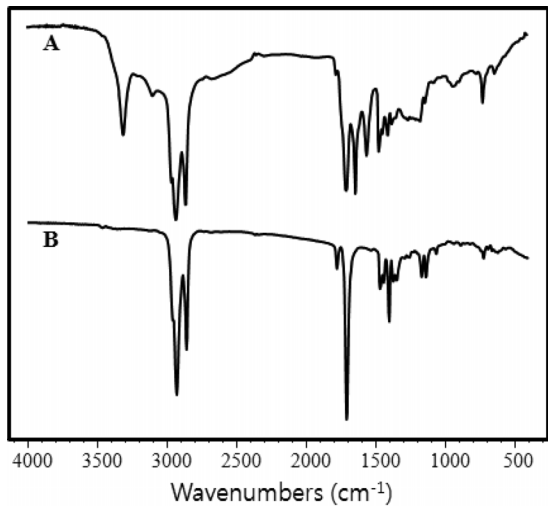


Figure 7. FT-IR spectra of (A) HSA-C_{12}-C_8N and (B) HSI-C_{12}-C_8N.

3.3. 숙신산 알킬 하프-아마이드와 숙신산 알킬 이미드 유도체의 기본물성

숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체(HSA-R-R_1R_2N)와 숙신산 알킬 이미드 유도체(HSI-C_{12}-C_8N)를 합성하여 외관, 윤활기유에 대한 용해성 및 전산가등을 분석하고 결과를 Table 2에 나타내었다. 합성된 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체 중 R-R_1R_2N 그룹이 C_{12}-C_4N, C_{12}-C_8N, C_{12}(1 : 0)-C_8N인 유도체는 상온에서 흰색의 고체로, C_{12},-iC_8N인 유도체는 상온에서 노란색의 고체이고, C_{12}-2C_4N, C_{12}-2C_8N인 유도체는 상온에서 투명한 액체 상태를 나타내었다. 즉, R_1R_2N에서 합성된 아민 그룹이 이차 아민일 경우에는 고체 상태이며, 삼차 아민일 경우에는 액체 상태를 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 합성된 숙신산 알킬 이미드 유도체는 상온에서 갈색의 액체 상태를 나타내었다.

오일에 대한 방청성능을 발휘하기 위해서는 사용하는 윤활기유에 잘 용해되어야 한다. 따라서 광유계 100 N 윤활기유에 대한 용해성능을 살펴보기 위하여 합성 유도체(HSA-R-R_1R_2N, HSI-R-R_1R_2N) 1 중량%를 윤활기유에 첨가하여 상온에서 용해성능을 평가한 결과, 합성된 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체 HSA-R-R_1R_2N에서 합성된 아민 그룹이 이차 아민일 경우에는 잘 용해가 되지 않았으며, 삼차 아민일 경우에는 잘 용해되었다. 그러나 합성된 숙신산 알킬 이미드 유도체 HSI-C_{12}-C_8N는 잘 용해되었다.

현재, 방청제를 함유하는 일반 오일 제품은 전산가를 1 mg KOH/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, 합성된 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체 HSA-R-R_1R_2N에서 이차 아민의 유도체는 R_1이 짧은 사슬을 가질수록, R_1이 같은 사슬인 경우에는 직쇄형 구조보다는 가지형 구조가 전산가는 낮은 값을 나타내었으며 범위는 94.3~155.6 mgKOH/g를 형성하였다. 삼차 아민 유도체는 R_1이 짧은 사슬을 가질수록, 전산가는 높은 값을 나타낸다. 즉, 일반적인 방청제의 첨가량이 0.1 중량% 이하인 점을 고려할 때 본 연구에서 합성한 유도체의 사용으로 인한 전산가의 증가폭은 0.09~0.15 mgKOH/g로 미미한 것으로 판단된다. 또한, 숙신산 알킬 이미드의 전산가는 2.5 mgKOH/g로 낮은 값이 측정되어 유도체 구조에는 산성을 띄는 작용기는 없는 것으로 나타났다.

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

숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체를 100 N 윤활기유에 0.125~1 중량%의 농도로 첨가하여 방청성능을 평가한 결과를

Table 2. Basic properties of HSA-R-R_1R_2N amide derivatives

Esters	R	R_1	R_2	Yield,%	Appearance	TAN, mgKOH/g	Solubility[1]
HSA-C_{12}-C_4N	C_{12}	C_4	H	97	white solid	94.3	Ins.
HSA-C_{12}-C_8N	C_{12}	C_8	H	98	white solid	116.5	Ins.
HSA-C_{12}-2C_4N	C_{12}	C_4	C_4	98	colorless liquid	155.6	Sol.
HSA-C_{12}-2C_8N	C_{12}	C_8	C_8	97	colorless liquid	109.7	Sol.
HSA-C_{12}-iC_8N	C_{12}	C_8	iC_8	98	white solid	96.7	Ins.
HSA-C_{12}(1:0)-C_8N	C_{12}(1:0)	C_8	H	98	yellow solid	103.3	Ins.
HSI-C_{12}-C_8N	C_{12}	C_8	-	95	brown liquid	2.5	Sol.

1. 광유계 100 N 윤활기유에 합성 유도체 1 중량%를 용해하였을 때의 용해성능(Sol. : soluble, Ins. : Insoluble)

Table 3. ASTM D665 results of HSA-R-R_1R_2N amide derivatives

Esters	Rust rating[1]			
	0.125 wt%	0.25 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
Blank	severe			
HSA-C_{12}-C_4N	pass	pass	pass	pass
HSA-C_{12}-C_8N	moderate	light	pass	pass
HSA-C_{12}-$2C_4N$	light	pass	pass	pass
HSA-C_{12}-$2C_8N$	light	light	pass	pass
HSA-C_{12}(1:0)-C_8N	moderate	moderate	light	pass
HSA-C_{12}-iC_8N	light	light	light	pass

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

Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 합성한 유도체를 첨가한 오일의 방청성능이 유도체를 첨가하지 않은 오일(blank)에 비해 현저히 우수함을 알 수 있었다. 또한, 아마이드 그룹을 포함한 유도체의 방청성능도 첨가한 농도가 증가할수록 우수하였으며 1 중량%를 함유한 오일의 방청성능은 구조에 따라 큰 차이 없이 거의 녹이 발생하지 않았다. 하지만, Figure 8에서와 같이 아마이드 그룹을 포함한 유도체들은 첨가한 농도가 증가할수록 혼합오일에 잠기지 않는 시편만 노출된 부분에서 녹이 발생하는 경향을 보였다. 0.125 중량%를 함유한 오일의 방청성능은 Table 3에서 보는 바와 같이 HSA-C_{12}-C_4N, HSA-C_{12}-$2C_4N$, HSA-C_{12}-C_8N, HSA-C_{12}-$2C_8N$, HSA-C_{12}-iC_8N, HSA-C_{12}(1 : 0)-C_8N 순으로 방청성능이 우수하여 구조에 따라 큰 차이를 나타내었다. 즉, 방청성능은 분자 내에 아마이드 그룹이 상대적으로 많을수록, 합성한 에스테르 유도체 (HSA-R-R_1R_2N) 중 R_1 치환기가 짧을수록 방청성능이 상대적으로 우수함을 알 수 있었다. 하지만 ASTM D665 표준방법에서는 첨가되는 유도체의 양을 비교적 고농도로 사용하기 때문에

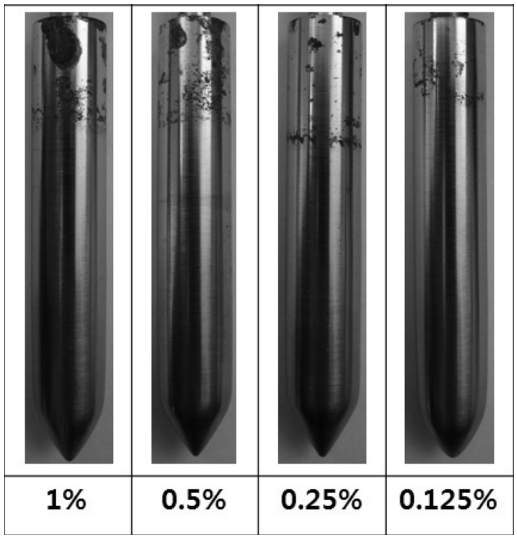


Figure 8. Steel surface after anti-corrosion test through ASTM D665 method of 100 N base oil containing test concentration of HSA-C_{12}-C_4N.

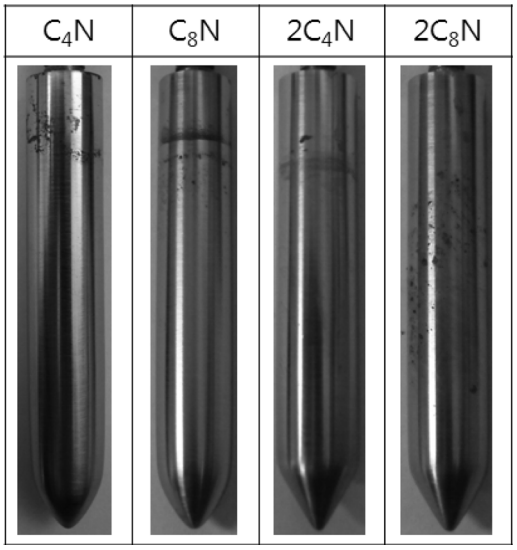


Figure 9. Steel surface after anti-corrosion test through ASTM D665 method of 100 N base oil containing 0.125 wt% of HSAR-R_1R_2N.

100 N 윤활기유에 잘 용해되지 않는 단점이 있다. ASTM D665 표준방법에 의한 방청성 시험 결과 중 0.125 중량%에서의 결과를 Figure 9에 나타내었다.

3.4. 숙신산 알킬 하프-아마이드 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 IE% 및 CR를 계산하여 합성 유도체의 구조에 따른 방청성능을 평가하였다. Table 4에서 나타난 것과 같이 HSA-C_{12}-C_8N의 경우, IE%는 43.99% (20 ppm), 76.58% (40 ppm), 79.13% (80 ppm),

Table 4. Weight loss results of HSA-R-R_1R_2N amide derivatives

Esters	ppm	HSA-C_{12}-C_4N	HSA-C_{12}-C_8N	HSA-C_{12}-2C_4N	HSA-C_{12}-2C_8N
weight loss (W), 10^2 g	20	1.60	3.81	3.23	5.85
	40	0.46	1.60	2.65	5.80
	80	0.05	1.42	0.64	5.18
	150	0.04	0.04	0.10	4.64
	300	0.03	0.03	0.02	3.69
IE[1],%	20	76.49	43.99	52.58	13.98
	40	93.26	76.58	61.02	14.72
	80	99.25	79.13	90.54	23.94
	150	99.32	99.46	98.50	31.85
	300	99.52	99.63	99.65	45.76
CR[2], mm/year	20	1.52	3.61	3.06	5.54
	40	0.43	1.51	2.51	5.50
	80	0.05	1.34	0.61	4.90
	150	0.04	0.04	0.10	4.39
	300	0.03	0.02	0.02	3.50

1. IE% = $(W_o\text{-}W)/W_o$ * 100, W_o : 0.068 g
2. CR (mm/year) = k * $W/(A$ * t * d),
k : 8.76×10^4, A : 4.90625 (cm^2), t : 24 h, d : 7.86 (g/cm^3)

99.46% (150 ppm) 및 99.63% (300 ppm)로 농도가 증가할수록 높은 값을 나타내어 방청성능이 우수하였다. CR은 3.61 (20 ppm), 1.51 (40 ppm), 1.34 (80 ppm), 0.04 (150 ppm) 및 0.02 (300 ppm)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. 합성 유도체 40 ppm을 함유한 오일의 IE% (Figure 10) 값은 HSA-C_{12}-C_4N 93.26%, HSA-C_{12}-C_8N 76.58%, HSA-C_{12}-2C_4N 61.02%, HSA-C_{12}-2C_8N 14.72%의 순으로 유도체의 구조에 따라 방청성능의 차이를 나타내었으며 유도체에 포함되어 있는 알킬 사슬이 짧을수록 방청성능이 우수함을 알 수 있었다. 이러한 경향으로 일정 무게 중분자 내에 포함되어 있는 카르복실 그룹과 아마이드 그룹이 많을수록 시편의 표면에 흡착 피막을 잘 형성할 것으로 판단한다. 무게 중량법 결과 40 ppm의 값은 합성에 사용한 아민이 일차 아민인 유도체(HSA-C_{12}-C_8N)의 IE%는 76.58%의 값이, 합성에 사용한 아민이 이차 아민인 유도체(HSA-C_{12}-2C_8N)의 IE%는 14.72%의 값으로 측정되어 사용한 아민의 구조를 단순히 비교하면 일차 아민을 사용한 유도체(HSA-C_{12}-C_8N)의 방청성능이 상대적으로 우수하였다. 합성 유도체 40 ppm을 함유하는 오일의 Corrosion Rate(CR) (Figure 11) 값은 HSA-C_{12}-C_4N 0.43, HSA-C_{12}-C_8N 1.51, HSA-C_{12}-2C_4N 2.51, HSA-C_{12}-2C_8N

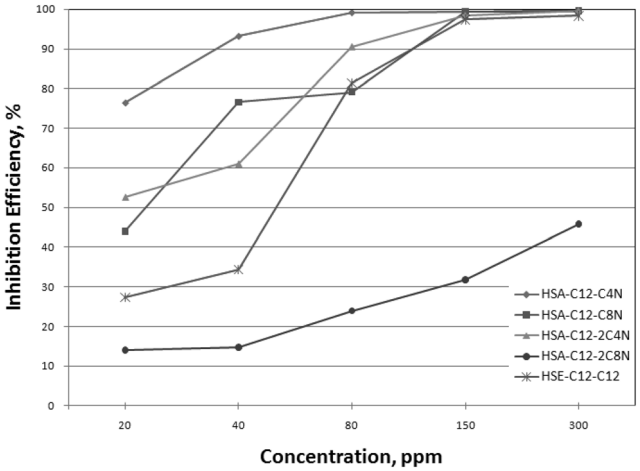


Figure 10. Inhibition Efficiency graph of HSA-R-R_1R_2N amide derivatives by weight loss method.

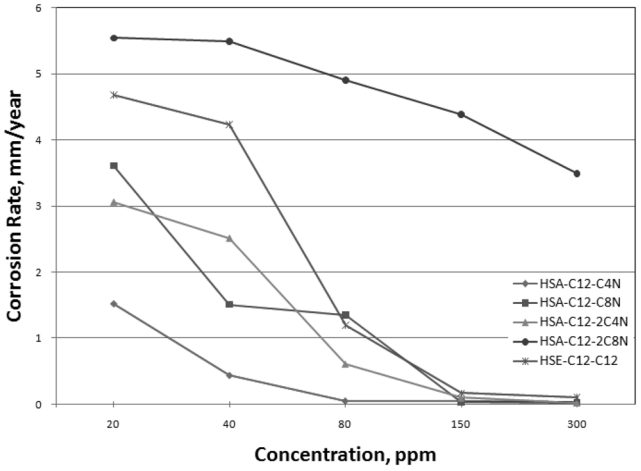


Figure 11. Corrosion Rate graph of HSA-R-R_1R_2N amide derivatives by weight loss method.

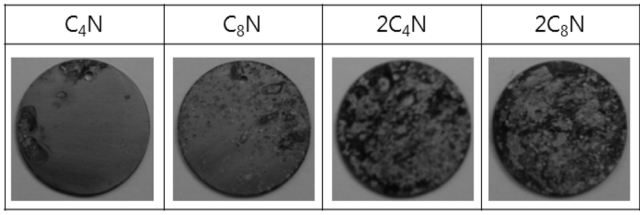


Figure 12. Steel surface after anti-corrosion test through weight loss method of 100 N base oil containing 40 ppm of HSA-R-R_1R_2N.

5.50의 순으로 CR 값이 증가하여 방청성능이 상대적으로 나쁘게 나타났다. 또한, 무게 중량법 결과 40 ppm의 값은 합성에 사용한 아민이 일차 아민인 유도체(HSA-C_{12}-C_8N)의 CR 1.51의 값으로 합성에 사용한 아민이 이차 아민인 유도체(HSA-C_{12}-$2C_8$N)의 CR 5.50의 값으로 측정되어 일차 아민을 사용한 유도체(HSA-C_{12}-C_8N)의 방청성능이 상대적으로 우수하였다. 위의 결과들로 합성된 유도체안의 질소와 수소가 결합하고 있는 것이 질소와 알킬기가 결합하고 있는 것에 비해서 방청성능을 더 우수하게 나타내는 것을 알 수 있었다. 무게 중량법으로 평가한 방청성능의 경향은 HSA-C_{12}-C_4N과 HSA-C_{12}-$2C_8$N 두 개의 유도체에서는 ASTM D665 표준방법으로 평가한 방청성능의 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 그러나 HSA-C_{12}-C_8N와 HSA-C_{12}-$2C_4$N에서는 방청성능의 경향이 바뀌는 결과를 나타내었다. 이러한 이유에는 첨가되는 유도체의 양을 비교적 고농도로 사용하기 때문에 100 N 윤활기유에 잘 용해되지 않는 단점이 있는 ASTM D665 표준방법과는 달리 무게 중량법에서는 첨가되는 유도체의 양을 저농도로 사용하기 때문에 100 N 윤활기유에 잘 용해되어 첨가되는 유도체들끼리 엉킴을 방지하여 혼합오일 내부에서 방청성능을 저해시키는 요인이 사라져서 방청성능의 결과가 ASTM D665 표준방법의 결과와 바뀌어 나타난 것이다. 무게 중량법에 의한 방청성 시험 결과 중 40 ppm에서의 결과를 Figure 12에 나타내었다.

3.4. 스틸 시편의 표면 분석

합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 방청성능은 분자 내에 포함되어 있는 아마이드 그룹이 스틸 시편의 표면에서 흡착 피막을 형성하기 때문으로 생각된다. 앞서 연구되어 있던 연구 논문에 따르면 분자구조에 있는 카르복실 그룹의 산소원자와 아마이드 그룹에 있는 질소원자는 시편 표면의 철원자와 공유결합으로 물리적 화학적 흡착을 한다는 내용을 담고 있다[31-33]. 이 연구에 따르면 시편의 표면에 합성한 유도체가 흡착이 잘 되기 위해서는 시편의 철원자와 공유결합을 할 수 있는 산소원자와 질소원자가 많이 존재하여야 시편의 표면에 방청피막을 더 잘 형성할 수 있는 것이다. 따라서, 시편 표면의 상태를 관찰하기 위하여 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체를 각각 0.125 중량%를 함유한 오일로 측정한 ASTM D665 표준방법과 40 ppm 함유한 오일로 측정한 무게 중량법의 스틸 시편을 EDS 분석하였다(Figure 13). EDS 분석 결과, 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 탄소(3.56 %), 산소(1.14%), 망간(0.62%), 철(94.68%)로 구성되어 있음을 알 수 있었다. ASTM D665 표준방법과 무게 중량법 모두 측정에 인공해수를 사용하기 때문에 녹과 부식이 발생할 경우 시편의 표면에서 염소가 검출될 것으로 판단한다. ASTM D665 표준방법으로 측정한 시편 중 0.125 중량%를 EDS 분석한 결과 녹과 부식이 발생하지 않은 부분에서는 염소는 검출되지 않았다. 하지만 녹과 부식이 발생하지 않은 부분의 시편 표면에서 방청성능을 높이고자 첨가하였던 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체 또한 검출되지 않았다. 첨가한 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체가 시편의 표면에서 작용을 하는가에 대한 것은 시편의 표면을 EDS 분석하면 합성한 숙신산

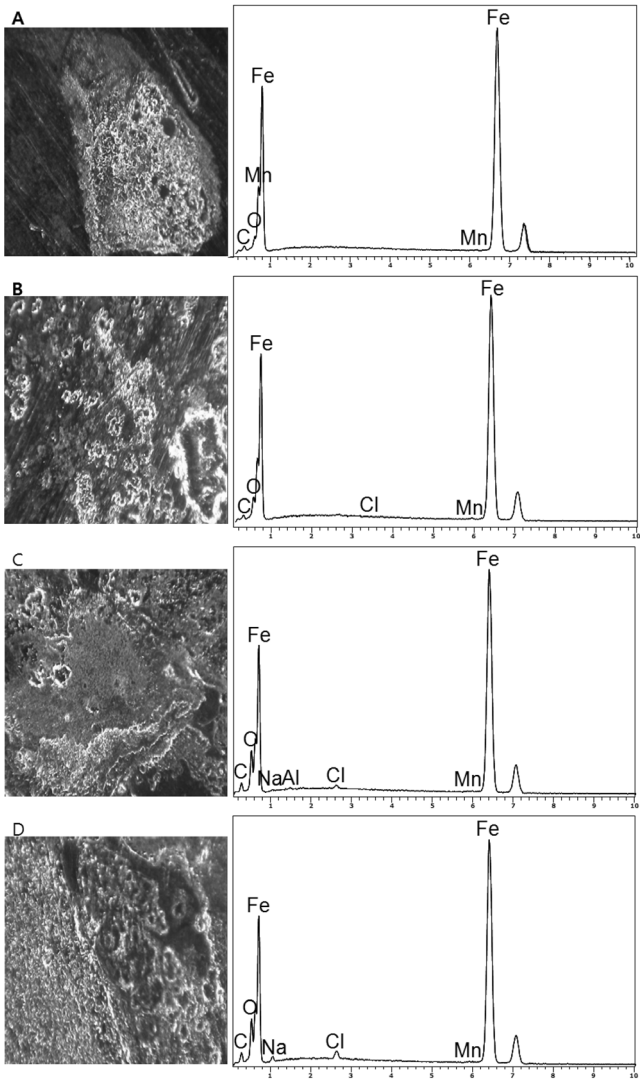


Figure 13. SEM images (left) and EDS spectra (right) of steel surface of corrosion section after anti-corrosion test (weight loss method) of 100 N base oil containing 40 ppm HSA-R-R_1 R_2N : (A) HSA-C_{12}-C_4N, (B) HSA-C_{12}-C_8N, (C) HSAC_{12}-$2C_4$N, and (D) HSA-C_{12}-$2C_8$N.

Table 5. EDS data results of HSA-R-R_1R_2N amide derivatives

	ASTM D665 (0.125 wt%)			Weight loss (40 ppm)		
	C/Fe	O/Fe	Cl/Fe	C/Fe	O/Fe	Cl/Fe
before the test	0.050 : 1	0.072 : 1	-	0.033 : 1	0.059 : 1	-
HSA-C_{12}-C_4N	0.093 : 1	0.231 : 1	-	0.033 : 1	0.078 : 1	-
HSA-C_{12}-C_8N	0.012 : 1	0.369 : 1	0.009 : 1	0.033 : 1	0.111 : 1	0.007 : 1
HSA-C_{12}-$2C_4N$	0.097 : 1	0.296 : 1	-	0.053 : 1	0.196 : 1	0.018 : 1
HSA-C_{12}-$2C_8N$	0.135 : 1	0.638 : 1	0.011 : 1	0.055 : 1	0.209 : 1	0.036 : 1

알킬 하프-아마이드 유도체의 분자 구조에 있는 질소가 검출되어야 하지만 EDS 분석 결과에서는 질소가 검출되지 않았다. 반대로 녹이 발생한 부분에서는 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 종류에 따라 다르지만 염소가 검출되었다. 전체적으로 산소의 비율이 급격히 증가한 수치를 나타냈다. 무게 중량법으로 측정한 시편 중 40 ppm에서의 시편을 EDS 분석하였다. 첨가된 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체마다 결과 값은 다르게 나왔지만 녹과 부식이 발생하지 않은 부분과 녹과 부식이 발생한 부분 중에서 녹과 부식이 발생하지 않은 부분의 표면은 ASTM D665 표준방법의 표면을 통해 알아보았기 때문에 녹과 부식이 발생한 부분의 시편 표면만을 EDS 분석하였다. 분석 결과 시편의 표면에서 탄소와 산소의 비율이 증가되었고 염소가 검출되었다. 검출된 염소의 비율은 40 ppm에서 상대적으로 녹과 부식이 많이 발생한 경향에 따라 증가하였다. 이렇게 염소의 비율이 늘어나는 이유는 방청성능이 약하면 시편의 표면과 염소 이온 사이에 방청성능을 지닌 막이 약해지는 것으로 시편의 표면과 염소 이온이 접촉하는 면이 많아지게 되어 녹이나 부식이 발생하기 쉬워지는 것이다. 그러므로 녹이나 부식이 심해질수록 인공해수의 침식되고 녹이나 부식을 일으키기 쉬운 염소 이온이 시편의 표면에 흡착되어 부식이 심해질수록 표면으로 흡착되는 염소 이온이 많아지기 때문으로 판단된다. 시편에 흡착되는 염소의 농도가 진해질수록 부식의 속도는 더 빠르게 진행되고 부식이 많이 진행된 부분일수록 염소의 농도가 높아지는 것이다[34-36]. 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 높이 그리고 염소 피크의 높이를 비교하여 Table 5에 나타내었다. ASTM D665 표준방법은 오일의 유도체 함량이 0.125 중량%의 각각 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체에서 염소의 비율은 HSA-C_{12}-C_4N와 HSA-C_{12}-$2C_4N$은 검출되지 않았으며, HSA-C_{12}-C_8N는 0.009 : 1, HSA-C_{12}-$2C_8N$는 0.011 : 1의 순서로 증가하는 것을 알 수 있다. 무게 중량법에서는 오일의 유도체 함량이 40 ppm의 각각 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체에서 염소의 비율은 HSA-C_{12}-C_4N는 검출되지 않았으며, HSA-C_{12}-C_8N는 0.007 : 1, HSA-C_{12}-$2C_4N$는 0.018 : 1, HSA-C_{12}-$2C_8N$는 0.036 : 1의 순서로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 보면 분자의 구조에 따라 다르지만 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체가 방청성능을 내고 있다는 것으로 알 수 있다. 또한, 앞에서 설명한 것과 같이 합성한 유도체들의 사슬 길이에 따라 방청성능이 달라짐을 확인할 수 있었다. 이것은 오일에 첨가되는 방청제의 첨가량이 무게 즉, ppm단위로 들어가기 때문에 사슬의 길이가 길어지는 것은 분자량이 커지는 것을 의미하고 분자량이 커지는 것은 같은 부피에 더 적은 양의 합성 유도체가 첨가되기 때문에 방청성능을 저하시키는 방해요소 중의 하나로 판단된다.

3.5. 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체와 작용기가 다른 숙신산 유도체의 방청성능 비교

숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체와 숙신산 알킬 이미드 유도체의 방청성능을 비교하는 것은 무게 중량법으로 행하였다. 측정결과, 카르복실 그룹이 없는 숙신산 알킬 이미드 유도체에서는 방청성능이 전혀 없는 결과를 확인할 수 있었다. 이렇게 무게 중량법으로 측정된 결과를 Table 6에 나타내었다. 방청성능 측정 결과는 본 연구에서 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체(HSA-C_{12}-C_8N) 숙신산 알킬 이미드 유도체(HSI-C_{12}-C_8N), 이전에 합성하였던 숙신산 알킬 에스테르 유도체(DSE-C_{12}-C_{12})[37], 숙신산 알킬 하프-에스테르 유도체(HSE-C_{12}-C_{12})[38] 순서로 비교해 놓았다. Table 6에서 보는 것과 같이 40 ppm에서의 IE%는 카르복실 그룹을 가지지 않은 HSI-C_{12}-C_8N과 DSE-C_{12}-C_{12}는 방청성능이 나타나지 않았고, 카르복실 그룹을 가지는 HSA-C_{12}-C_8N와 HSE-C_{12}-C_{12}에서는 각각 76.58%와 34.8%로 나타났다. 또한 40 ppm에서의 CR값은 카르복실 그룹을 가지지 않은 HSI-C_{12}-C_8N와 DSE-C_{12}-C_{12}는 CR값이 9 이상으로 나타났으며, 카르복실 그룹을 가지는 HSA-C_{12}-C_8N과 HSE-C_{12}-C_{12}에서는 각각 1.51과 4.23으로 나타났다. 이 결과로써 아마이드 그룹을 가지고 있는 HSA-C_{12}-C_8N가 에스테르 그룹을 가지고 있는 HSE-C_{12}-C_{12}보다 상대적으로 방청성능이 더 높은 것으로 나타났다. 위의 결과들을 종합하면 방청성능을 잘 나타내기 위해서는 분자 구조에 카르복실 그룹을 포함하고 있어야 하며, 에스테르 그룹을 포함하는 것보다는 아마이드 그룹을 가지고 있는 구조가 되어야 한다. 즉, 카르복실 그룹을 포함하고 있는 아마이드 유도체는 분자 내에 포함되어 있는 카르복실 그룹과 아마이드 그룹이 시편 표면에 흡착에 의한 피막형성으로 인하여 해수가 시편 표면과 접촉하는 것을 방지함으로써 방청성능을 발휘하는 것으로 판단된다.

Table 6. Weight loss results of synthetic succinic acid alkyl half-amide derivatives and synthetic succinic acid derivatives

Esters ppm		HSA-C_{12}-C_8N	HSI-C_{12}-C_8N	HSE-C_{12}-C_{12}	DSE-C_{12}-C_{12}
weight loss (W), 10^2 g	20	3.81	11.70	4.95	12.08
	40	1.60	9.69	4.47	10.71
	80	1.42	10.51	1.27	11.49
	150	0.04	9.03	0.18	11.44
	300	0.03	0.93	0.11	11.52
IE[1],%	20	43.99	-	27.33	-
	40	76.58	-	34.38	-
	80	79.13	-	81.39	-
	150	99.46	-	97.42	-
	300	99.63	86.34	98.34	-
CR[2], mm/year	20	3.61	11.08	4.68	10.17
	40	1.51	9.17	4.23	9.01
	80	1.34	9.95	1.20	9.67
	150	0.04	8.55	0.17	9.62
	300	0.02	0.88	0.11	9.69

1. IE% = $(W_o\text{-}W)/W_o$ * 100, W_o : 0.068 g
2. CR (mm/year) = k * $W/(A$ * t * d),
k : 8.76×10^4, A : 4.90625 (cm^2), t : 24 h, d : 7.86 (g/cm^3)

4. 결 론

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

1) 합성결과, 97% 이상의 수율로 합성하였으며 유도체 중 합성된 후 아민이 이차 아민이면 상온에서 고체 상태이며, 합성된 후 아민이 삼차 아민이면 상온에서 액체 상태를 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 100 N 오일에서 1 중량%의 농도 범위내에서 합성된 후 아민이 이차 아민이면 잘 용해되지 않았으며, 합성된 후 아민이 삼차 아민이면 잘 용해되었다.

2) 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 GC 크로마토그램 분석에 의하면, 합성된 후 아민이 이차 아민이면 합성 후 예상하는 구조가 하나의 피크로 나타났지만, 합성된 후 아민이 삼차 아민이면 예상하는 구조로 인한 두 개의 피크로 분리되어 나타났다.

3) 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체의 전산가를 측정한 결과, HSA-R-R_1R_2N에서 합성된 후 아민이 이차 아민이면 R_1이 짧은 체인을 가질수록 낮은 값을 가지는 것으로, R_1이 같은 사슬인 경우에는 직쇄형 구조보다는 가지형 구조나 이중결합을 가지는 구조가 낮은 값을 나타내었다. 또한 합성된 후 아민이 삼차 아민이면 R_1이 짧은 체인을 가질수록 낮은 값을 가지는 것으로 나타났다. 전산가는 94.3~155.6 mgKOH/g의 범위를 형성하였다.

4) 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체 0.125~1 중량%의 농도로 100 N 윤활기유에 첨가하여 ASTM D665 표준방법으로 방청성능을 평가한 결과, 농도가 증가할수록 방청성능이 우수하였으며 분자 구조에 따라 방청성능의 차이를 나타내어 분자 내에 포함된 알킬기의 사슬이 짧을수록 상대적으로 방청성능이 우수하였다. 하지만 농도가 증가할수록 평가한 스틸시편의 비시험면에서 녹 발생이 증가하였다.

5) 또한, 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체 20~300 ppm의 농도로 100 N 윤활기유에 첨가하여 무게 중량법으로 방청성능을 시험하여 IE%와 CR를 계산하여 방청성능을 평가한 결과, 농도에 따라 IE%가 증가하고 CR값이 감소하여 방청성능을 나타내었으며 유도체 중 알킬기의 사슬이 짧을수록, 합성된 후 아민이 이차 아민처럼 질소와 수소가 결합되어 있는 구조가 우수한 방청성능을 나타내었다. 40 ppm 농도에서 최고 93% 이상의 IE% 및 최고 0.5 mm/year 이하의 CR 값을 나타내었다.

6) ASTM D665 표준방법과 무게 중량법의 측정결과를 EDS로 시편의 표면을 분석한 결과, ASTM D665 표준방법 결과는 HSA-C_{12}-C_4N, HSA-C_{12}-2C_4N, HSA-C_{12}-C_8N, HSA-C_{12}-2C_8N의 순서에 따라 염소가 검출되는 비율이 늘어남을 확인할 수 있었다. 또한, 무게 중량법 결과는 HSA-C_{12}-C_4N, HSA-C_{12}-C_8N, HSA-C_{12}-2C_4N, HSA-C_{12}-2C_8N의 순서에 따라 염소가 검출되는 비율이 늘어남을 확인할 수 있었다.

7) 합성한 숙신산 알킬 하프-아마이드 유도체와 비교 물질로 사용한 합성한 숙신산 유도체를 무게 중량법으로 방청성능 측정 결과, 방청성능을 잘 나타내기 위해서는 분자 구조에 카르복실 그룹이 포함되어 있어야 하며, 에스테르 그룹을 포함하는 것보다는 아마이드 그룹이 포함되어 있는 구조가 되어야 한다. 즉, 카르복실 그룹을 포함하고 있는 아마이드 유도체는 분자 내에 포함되어 있는 카르복실 그룹과 아마이드 그룹이 스틸 표면에 흡착에 의한 피막형성으로 인하여 해수가 스틸 표면과 접촉하는 것을 방지함으로써 방청성능이 발휘하는 것으로 판단된다.

감 사

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

참고문헌

1. C. A. Houston & Associates, Inc, Mckinsey report, “Agglomerations,” The International Detergent Newsletter July/Aug, (2008).
2. Leggett, J., “Half Gone: Oil, Gas, Hot Air and the Global Energy Crisis,” Portobello Books, London (2005).
3. Meadows, D., “The Limits to Growth: the 30-year Update,” Chelsea Green (2004).

4. Kim, B.-J., et al., "Renewable and Sustainable Resource Derived Carbon Neutral Adhesive Materials," *J. Adhesion and Interface*, **11**, **2**, 76-83 (2010).
5. Afton Chemical Corp., "Emulsifier/Demulsifier System," KR-A-1020060048672 (2006).
6. Ciba Holding Inc., "Succinic Acid Semi-amides as Anti-corrosive Agents," KR-A-1020050046781 (2005).
7. Robson and Robert, "Ester-free Synthetic Lubricating Oils Comprising Polybutenyl Substituted Succinic Acid or Anhydride and Hydrocarbon Polymer," U. S. Patent No. 5,972,852 (1999).
8. Anderson et al., "Succinic Acid Derivatives and their Use as Surfactants," U.S. Patent No. 5,798,331 (1998).
9. Ethyl Corp., "Lubricant Compositions of Enhanced Performance Capabilities," KR-A-1019960010840 (1996).
10. Hotten, B., "Rust Inhibiting Lubrication Oil Additives," U.S. Patent No. 3,785,981 (1974).
11. Maurits Krukziener, "Lubricating Oil Composition," U.S. Patent No. 3,331,776 (1967).
12. Saji, V. S., "A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors," *Recent Pat. Corros. Sci*., **2**, 6-12 (2010).
13. Auinat, M., "Enhanced Inhibition of Zinc Corrosion in Alkaline Solutions Containing Carboxylic Acid Modified PEG," *J. Electrochem. Soc*., **152**, A1158-A1164 (2005).
14. Dickie, Ray A., and Floyd, F. Louis, "Polymeric Materials for Corrosion Control: An Overview," ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1-16 (1986).
15. Garrecht et al., "Alkyl or Alkenyl Succinic Acids as Corrosion Inhibitors for Oxygenated Fuels," U. S. Patent No. 5,080,686 (1992).
16. Appa Rao, B. V., et al., "Electrochemical and Surface Analytical Studies of the Self-assembled Monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio)benzimidazole in Corrosion Protection of Copper," Electrochimica Acta, **55**, 620-631 (2010).
17. Alvarez-Bustamante, R., et al., "Electrochemical Study of 2-mercaptoimidazole as a Novel Corrosion Inhibitor for Steels," *Electrochimica Acta*, **54**, 5393-5399 (2009).
18. Rostamizadeh, S., et al., "Aqueous $NaHSO_4$ Catalyzed Regioselective and Versatile Synthesis of 2-thiazolamines," Monatsh chem., **139**, 1241-1245 (2008).
19. Ashassi-Sorkhabia, H., et al., "Effect of Some Pyrimidinic Shciff Bases on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution," *Electrochimica Acta*, **50**, 3446-3452 (2005).
20. Yildirim, A., and Cetin, M., "Synthesis and Evaluation of New Long Alkyl Side Chain Acetamide, Isoxazolidine and Isoxazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors," *Corros. Sci*., **50**, 155-165 (2008).
21. Quraishi, M. A., and Ansari, F. A., "Fatty Acid Oxadiazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Formic Acid," *J. Appl. Electrochem*., **36**, 309-314 (2006).
22. Ali, S. A., et al., "The Isoxazolidines: the Effects of Steric Factor and Hydrophobic Chain Length on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium," *Corros. Sci*., **47**, 2659-2678 (2005).
23. Li, P., et al., "Electrochemical Impedance and X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acids by Cyclohexylamine," *Electrochimica Acta*, **42**. 4, 605-615 (1997).
24. Koek, M. M., et al., "Metabolic Profiling of Ultrasmall Sample Volumes with GC/MS: From Microliter to Nanoliter Samples," *Anal. Chem*., **82**, 156-162 (2010).
25. Niknam, K., et al., "Silica-bonded S-sulfonic Acid as a Recyclable Catalyst for the Silylation of Hydroxyl Groups with Hexamethyldisilazane (HMDS)," *Can. J. Chem*., **88**, 164-171 (2010).
26. American Society for Testing and Materials, ASTM Designation, D665-98, Philadelphia (2000).
27. Khaled, K. F., "Experimental and Atomistic Simulation Studies of Corrosion Inhibition of Copper by a New Benzotriazole Derivative in Acid Medium," *Electrochim. Acta,* **54**, 4345-4352 (2009).
28. Quraishi, M. A., and Jamal, D., "Fatty Acid Triazoles: Novel Corrosion Inhibitors for Oil Well Steel (N-80) and Mild Steel," *J. Am. Oil Chem. Soc*., **77**, 1107-1111 (2000).
29. Zhang, Q. B., and Hua, Y. X., "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Alkylimidazolium Ionic Liquids in Hydrochloric Acid," *Electrochim. Acta*, **54**, 1881-1887 (2009).
30. Shyamala, M., and Arulanantham, A., "Eclipta Alba as Corrosion Pickling Inhibitor on Mild Steel in Hydrochloric Acid," *J. Mater. Sci. Technol*., **25**, 633-636 (2009).
31. Amitha Rani, B. E., and Bharathi Bai J. Basu, "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview," *International J. Corrosion*, 1-15 (2012).
32. Khaled, K. F., "Molecular Simulation, Quantum Chemical Calculations and Electrochemical Studies for Inhibition of Mild Steel by Triazoles," *Electrochimica Acta*, **53**, 3484-3492 (2008).
33. Nmai, C. K., "Multi-functional Organic Corrosion Inhibitor," Cement & Concrete Composites, **26**, 199-207 (2004).
34. Allachi, H., et al., "Protection Against Corrosion in Marine Environments of AA6060 Aluminium Alloy by Cerium Chlorides," *J. Alloys Compd*., **491**, 223-229 (2010).
35. Tauseef, A., et al., "Corrosion Behavior of Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses in Chloride Medium," *J. Alloys Compd*., **489**, 596-599 (2010).
36. Yin, Z. F., et al., "Galvanic Corrosion Associated with SM 80SS Steel and Ni-based Alloy G3 Couples in NaCl Solution," *Electrochim. Acta*, **53**, 6285-6292 (2008).
37. Baek, S.-Y., and Kim, Y.-W., "Synthesis and Lubricating Properties of Succinic Acid Alkyl Ester Derivatives" *Appl. Chem. Eng*., **22**, 196-202 (2011).
38. Baek, S.-Y., and Kim, Y.-W., "Synthesis and Anti-corrosion Properties of Succinic Acid Alkyl Half-Ester Derivatives," *Appl. Chem. Eng*., **22**, 367-375 (2011).