

## 황동이 도금된 철심의 부식에 대한 Sulfenamide 유도체의 영향

金光\* · 全海珍† · 鄭根鎬‡

원광대학교 자연과학대학 화학과

† 동신대학교 공과대학 환경공학과

‡ 전남대학교 사범대학 화학교육과

(1995. 5. 19 접수)

### The Effect of Sulfenamide Derivatives on the Corrosion of Brass Plated Steel Core

Il-Kwang Kim\*, Hae-Jin Kim†, and Keun-Ho Jung‡

Department of Chemistry, Wonkwang University, I-ri, 570-749, Korea

† Department of Environmental Engineering, Dongshin University, Naju 520-180, Korea

‡ Department of Chemistry Education, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received May 19, 1993)

고무의 가황반응 촉진제로 많이 사용되는 sulfenamide 유도체들은 *N*-oxydiethylbenzo-thiazole-2-sulfenamide(ODBS), *N*-tert-butylbenzothiazole-2-sulfenamide(TBBS), *N*-cyclo-hexylbenzothiazole-2-sulfenamide(CHBS), *N*-tert-amylbenzothiazole-2-sulfenamide(TABS), *N,N'*-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide(DCBS) 등이며, 이들의 일반적인 구조식은  $R_1-S-NH-R_2$ 로 나타낸다. 여기서  $R_1$ 은 황 원자와 인접한 benzothiazole기이고,  $R_2$ 는 질소원자와 인접한 alkyl기이다. 가황반응촉진제는 고무의 가황반응속도와 열분해 특성 및 경화된 고무의 물리적 특성에 영향을 줄 뿐만 아니라 고무제품속에 보강재로 들어가 있는 황동이 도금된 철심의 접착과 부식 등에도 큰 영향을 준다<sup>1-4</sup>. 특히 sulfenamide 유도체의 가황반응속도와 부식 및 접착성능은 amine 치환기의 염기도와 입체장애에 의해 영향을 많이 받으며, 염기도가 높을수록 가황반응속도가 빨라진다고 하였다<sup>5-8</sup>. 따라서 현재 사용되고 있는 sulfenamide 유도체 중에서 접착 특성과 부식 특성이 가장 우수하지만 nitrosoamine을 발생하므로 앞으로 사용규제의 가능성이 있는 ODBS와 다른

가황반응촉진제의 특성을 비교 연구하여 이에 대체할 수 있는 화학적 특성을 가지면서 nitrosoamine이 발생되지 않는 새로운 가황반응촉진제를 개발하거나 현재 고무용 가황반응촉진제로 사용되는 sulfenamide 유도체에 다른 화학물질을 첨가하여 보다 유용한 효과를 얻을 수 있는 방법의 연구가 필요하다. 본 단신에서는 sulfenamide의 부식 특성에 대하여 amine기의 영향을 전기화학적 방법으로 조사한 결과를 보고하고자 한다.

비양성자성용매 acetonitrile(AN)과 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)를 지지전해질로 사용하였고, 가황반응촉진제로는 Monsanto회사 제품 sulfenamide 유도체들을 구입하여 사용하였다. EG & G의 M303A static mercury drop electrode system(SMDE)과 M174A polarographic analyzer를 사용하여 직류와 펄스차이폴라로그래를 그렸으며, 부식속도는 EG & G의 M5208 two phase lockin analyzer와 M273 potentiostat/galvanostat를 개인용 컴퓨터에 연결하여 EG & G사에서 제공한 M270 electrochemical analysis software로 계산하였다<sup>9</sup>.

0.10 M TEAP 용액에서 수은의 유출속도는  $m =$

1.23 mg/sec. 수은방울 수명은  $t=0.5$  sec로 실험하였다. 지지전해질은 1.00 M의 용액을 만들어서 밀봉하여 저장하고 실험할 때마다 10배로 희석하여 사용하였다. 반응물은  $1.00 \times 10^{-2}$  M로 만들어 저장하고, 실험할 때마다 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 제조된 용액의 양은 50.0 cc를 매회 만들었으며, 한번 만든 용액은 3일 이내에 사용하였다. 실험온도는 A-line사의 model ACW-315를 사용하여  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 수은전극은 황과 반응성이 크기 때문에 반응성이 작은 백금고체전극(solid electrode)을 시도하여 보았으나 감도와 분해능이 낮아서 자세한 볼타모그램을 관찰하기가 어려웠으므로 수은전극을 그대로 사용하였다. 실험에 사용한 모든 sulfenamide 유도체에 대하여  $2.00 \times 10^{-4}$  M보다 높은 농도에서는 순환 전압전류법의 산화파에 강한 흡착현상이 발생하였다.  $8.00 \times 10^{-3}$  M보다 진한 농도에서는 극대파가 있는 폴라로그래프가 나타났으며, 젤라틴이나 계면활성제(CTAB, Triton X-100, SDS)를 첨가하여도 극대파를 제거할 수 없었으므로 실험할 수 있는 농도범위가 이들 농도 사이 즉  $2.00 \times 10^{-4} \sim 8.00 \times 10^{-3}$  M로 제한되었다.

부식속도를 측정하는 방법에는 여러 가지가 있지만 일반적으로는 다음의 (1)식과 같이

$$\eta = \beta(\log I - \log I_{corr}) \quad (1)$$

표시되는 Tafel식으로부터  $\eta$  vs.  $\log I$ 를 그려서 부식전류( $I_{corr}$ )를 얻거나 (2), (3)식에서와 같이 Tafel 상수( $\beta_A$ ,  $\beta_C$ )와 분극저항( $R_p$ )을 이용하여

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(I_{corr})(\beta_A + \beta_C)} \quad (2)$$

$$I_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(\beta_A + \beta_C)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (3)$$

부식전류를 얻은 다음 Faraday의 법칙으로부터 유도된 (4)식에 적용하여 부식속도(milliinches per year: MPY)를 계산하는 것이다<sup>10-12</sup>.

$$\text{Corrosion rate(MPY)} = \frac{0.13 I_{corr} (\text{EW})}{A \cdot d} \quad (4)$$

황동이 도금된 철심(brass plated steel core)의

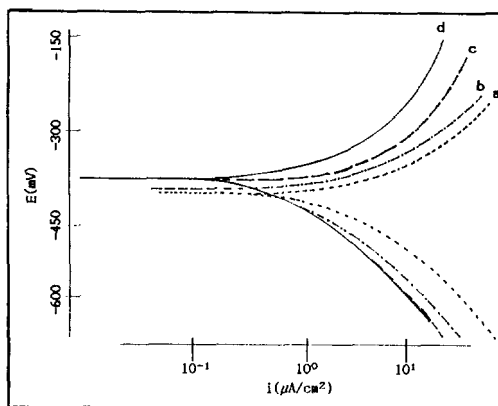


Fig. 1. Comparison of Tafel plot for  $1.00 \times 10^{-3}$  M ODBS with added perchloric acid: (a)  $1.00 \times 10^{-4}$  M, (b)  $2.00 \times 10^{-4}$  M, (c)  $4.00 \times 10^{-4}$  M, (d)  $8.00 \times 10^{-4}$  M.

부식 특성에 대한 sulfenamide 유도체 중 amine기의 영향을 조사하기 위하여 sulfenamide 유도체를 각각  $1.00 \times 10^{-3}$  M이 되도록 AN 용매에 용해한 후, perchloric acid를  $1.00 \times 10^{-4} \sim 8.00 \times 10^{-4}$  M까지 첨가시키면서 Tafel plot를 구하여 관찰하였다. Fig. 1은  $1.00 \times 10^{-3}$  M ODBS 용액에 철심으로 된 시편을 담고,  $1.00 \times 10^{-3} \sim 8.00 \times 10^{-3}$  M perchloric acid를 첨가하면서 측정한 Tafel plot를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 perchloric acid의 농도가 증가함에 따라 부식전류가 커지고, 부식전위는 양전위쪽으로 이동되었다. 같은 방법으로 sulfenamide의 다른 유도체들도 Tafel plot를 그리고, 부식속도를 계산하여 각각의 반파전위값 그리고 pK<sub>a</sub>값과 함께 Table 1에 나타내었으며 그 결과를 Fig. 2에 보였다. Table 1과 Fig. 2에서 철심시편의 부식속도는 perchloric acid 농도가 진할수록 빨라지고, 반응 후에 떨어져 나오는 amine기의 염기성이 커질수록 느려지는 것으로 나타났다. Amine기의 pK<sub>a</sub>가 가장 큰 ODBS는 부식속도가 가장 느린 결과를 보이므로 ODBS의 내부식성이 제일 좋다는 타이어 제조회사 연구결과와 일치하였다. 이와 같은 부식속도의 차이는 sulfenamide 유도체의 환원반응생성물 중의 하나인 amine기의 성질에 달려 있다. Amine기의 전자밀도가 높고 입체장애가 적을수록 양성자와 반응하기 쉬우므로 용매내의 수소이온 농도를 낮추는 효과가 있어서 상대적으로 금속의 부식을 어렵게 하는 것으로 생

Table 1. Effect of added perchloric acid on corrosion rate of brass plated steel cord for  $1.00 \times 10^{-3} M$  sulfenamide derivatives

	HClO <sub>4</sub> ( $\times 10^{-4} M$ )	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A$ )	Corrosion rate (MPY)	Half-wave potential ( $E_{1/2}$ ) volts vs. Ag/AgCl <sup>a</sup>	pK <sub>s</sub> <sup>a</sup>
ODBS	1.00	-374.82	5.46	2.88	-1.82	6.2
	2.00	-397.20	9.22	4.87		
	4.00	-441.16	11.10	5.85		
	8.00	-418.89	12.20	6.63		
TBBS	1.00	-413.81	8.37	4.43	-2.08	4.2
	2.00	-425.00	12.32	6.51		
	4.00	-428.68	20.39	10.06		
	8.00	-462.91	20.63	10.89		
CHBS	1.00	-387.70	5.94	3.08	-2.14	3.7
	2.00	-416.97	9.95	5.26		
	4.00	-430.73	15.29	14.64		
	8.00	-455.71	32.58	17.20		
TABS	1.00	-351.54	12.26	6.48		
	2.00	-389.69	15.47	8.16		
	4.00	-423.35	26.33	13.91		
	8.00	-422.04	36.40	19.22		
DCBS	1.00	-422.44	8.56	4.53		
	2.00	-438.38	14.68	7.74		
	4.00	-428.80	15.96	8.44		
	8.00	-441.13	17.99	8.96		

<sup>a</sup>Hae Jin Kim, Ph. D., dissertation thesis, Chonnam National University, Feb. (1992).

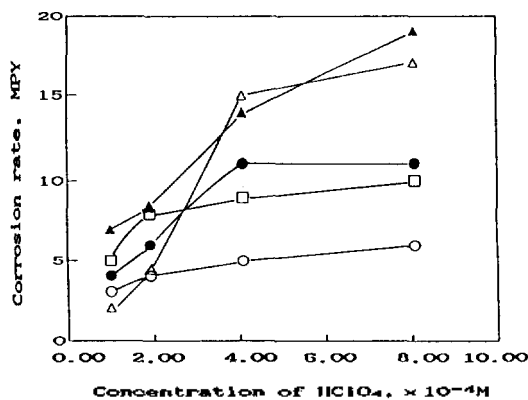


Fig. 2. Plot of corrosion rate vs. added perchloric acid for  $1.00 \times 10^{-3} M$  sulfenamide derivatives: ODBS (○), TBBS (●), CHBS (△), TABS (▲), DCBS (□).

각된다. 또한 Table 1에서 DCBS 외에는 부식속도가 빨라질수록 sulfenamide 유도체의 반파전위( $E_{1/2}$ )가 음전위쪽으로 이동되는 경향을 나타내므로 앞으로

이와 같은 종류의 부식속도 측정과 해석에 반파전위의 변화를 주요 변수로 이용할 수 있을 것으로 보인다.

### 인용문헌

1. W. J. Van Ooji, *Rubber Chem. & Technol.*, **51**, 52 (1978).
2. E. F. I. Robert, C. J. L. Booker, P. Osbourne, and M. Salim, *Corros. Sci.*, **14**, 307 (1967).
3. T. Misawa, *Corros. Sci.*, **18**, 199 (1978).
4. K. D. Albert, *Rubber Chem. & Technol.*, **46**, 98 (1973).
5. M. J. Gattuso, J. P. Schoffner, and R. J. Arnold, *Kautsu Gummi.*, **30**, 218 (1977).
6. T. D. Skinner and A. A. Watson, *Rubber Aged*, **99**, 76 (1967).
7. R. N. Boger, *Society of Petroleum Engineer of Aime*, **SPE**, 310 (1972).

8. E. Morita, *Rubber Chem. & Technol.*, **53**, 393 (1988).
9. EG & G., "Corrosion Measurement, Application Book", Feb. (1991).
10. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
11. P. T. Cotrell and C. K. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 357 (1971).
12. (a) EG & G PARC, "Application Note, Corr-1~Corr-5"; (b) Ginsco, *Lab-Highlight*, **38**, 251 (1986).