アミン類を主剤とする防食剤の研究 (第16報*)

側鎖を有する炭化水素基の影響—その2

荒牧 国次** 藤井 晴一**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (16th Report)

Inhibitors with Branched Hydrocarbon Radicals — 2

Kunitsugu Aramaki and Seiichi Fujii

Amine-type corrosion inhibitors with branched alkyl radicals were tested. Less inhibition was given with those whose side chains were at nearer position to adsorbents and better inhibition with those whose side chains were more remote. The side chains attached nearer, interfered inner-mo-

lecularly with the adsorbents, and remote ones promoted inhibition because of its affinity to the solvent. But, some remote branches inter-molecularly interfered with orientation of inhibitors to metal surfaces as known steric effects in organic chemistry.

1. 緒 言

炭化水素基に側鎖を有するアミン系インヒビターに関しては芳香族系アミンではその金属への吸着に関し脂肪族系アミンでは金属面に配位するときの立体障害に関し、二、三の文献¹⁻³⁾が存在するに過ぎない。そこでインヒビター側鎖の問題を論じることしよう。インヒビター分子の有機基に側鎖が存在すると、側鎖が金属表面上で隣接する他のインヒビター分子に干渉して、密な皮膜の形成を妨げるか、または分子自身の吸着原子団に対して干渉して吸着を阻害することが考えられる⁴⁾。なかんずく、インヒビター分子の吸着基にきわめて近い位置に側鎖が存在するときは、側鎖がその分子自身の吸着基を覆って、吸着基の金属への接近を妨げる。既報⁵⁾の側鎖を有するインヒビターでは、いずれも側鎖がアミンでは2の位置、脂肪酸では α 位置に存在するものを用いた。このように吸着基に近い位置に側鎖を持つ4本の有機基に囲まれるインヒビター分子では空間的に最小の側鎖と考えるメチル基でさえも、かなり吸着原子団の窒素を覆ってしまうことが分子模型からも推定される。しかし、側鎖が吸着基を妨害し得ないような、吸着基から離れた位置に存在する場合には、側鎖は吸着基の吸着能力への干渉よりもむしろ有機基のしやべり効果に影響を与えよう。本報では種々の位置に側鎖を有するインヒビターの防食効果から、側鎖と防食性の関係を論じることにした。なお、ここに用いた側鎖を有するアミンおよび脂肪酸はいずれも文献に記載のないものであるから、その沸点を第1表に示しておこう。

2. インヒビターの側鎖の位置とその防食性

C₈アミンの1, 2, 4の位置の炭素にエチル基を導入

第1表 分枝化合物の物理的性質

	第一級	第二級
1-Et. C ₈ amine	(95°C/25 mmHg)	(186°C/25 mmHg)
2-Et. C ₈ amine	(99°C/25 mmHg)	(188°C/25 mmHg)
4-Et. C ₈ amine	(100°C/25 mmHg)	(186°C/25 mmHg)
α -Et. C ₈ acid	(158°C/24 mmHg)	
γ -Et. C ₈ acid	(153°C/15 mmHg)	

したアミンと、これに対応する脂肪酸を組合わせて、インヒビターを合成した。さらに、側鎖の存在しないC₈アミン—C₈酸によるインヒビターと側鎖が最も先端にあると考えられるC₁₀アミン—C₁₀酸インヒビターを加え

第2表 側鎖を有するインヒビター

No.	ア ミ ン	脂 肪 酸
1	C ₈ H ₁₇ NH ₂	C ₇ H ₁₅ COOH
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	C ₇ H ₁₅ CH ₂ NH ₂	C ₇ H ₁₃ CH ₂ COOH
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	C ₆ H ₁₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	C ₆ H ₁₁ CH ₂ CH ₂ COOH
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	C ₇ H ₁₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	C ₇ H ₁₁ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
5	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	C ₉ H ₁₇ COOH

て第2表のインヒビターの防食効果を求める。ただ1 ethyl octyl amine に対応する脂肪酸は存在し得ないので α -ethyl caprylic acid で代用する。これらのインヒ

第1図 側鎖を有するインヒビターの防食効果 人工海水中、30°C、20 hr、50 rpm 振盪

ビターをそれぞれ自身では防食効果を持たない分散剤⁴⁾を用いて人工海水中に分散させ、軟鋼片でのそれらの防食効果を求めて第1図を得た。予想されるように、側鎖が吸着基に最も近い位置にあるNo. 2は、側鎖の

* 第6回腐食防食討論会 (昭和34年10月29日・神戸) において発表

** 慶応義塾大学工学部 (横浜市港北区日吉)

ない No. 1 よりはるかに防食率は悪く、側鎖が吸着基より遠のくにしたがって防食効果は向上する。吸着基に極端に近い原子にエチル基の存在する No. 2 では、側鎖が吸着基を覆ってしまい、吸着原子の窒素はほとんど分子の外部にあらわれていないことが理解される。これに比して、側鎖が窒素原子から更に1個離れた No. 3 は吸着原子はその原子団の外側にあって、吸着能力に対する妨害は受けなくてすむ。しかし側鎖が吸着基から離れた位置に存在する No. 4 と比べると、なお吸着力は若干の干渉を受けている

写真1 エチル基を側鎖とする C_8 アミン

の效果に妨害を与え防食効果を減ずるといふ従来の結果⁴⁾と反している。分子模型から見ると、No. 4 では側鎖は吸着基にほとんど影響はない。したがって、吸着力は従来のインヒビターとほとんど同じであるから、防食効果の差は有機基のしやべいの効果と考えられよう。側鎖はインヒビター分子内、あるいは隣接分子に対して障害を与えるのであるが、反面腐食性物質の金属面への接近に対しては、障壁となるとも考え得る。すなわち、側鎖も有機基の一部としてしやべいの効果にある程度寄与し得るのであろう。側鎖はエチル基で、少ないけれども若干のしやべいの効果を持つ。この側鎖のしやべいの効果が防食率の差異となったものと考えことで理解できる。もちろん側鎖がしやべいの効果に寄与するためには、側鎖が分子内の他の有機基や隣接分子の有機基の配位に対して立体障害を与えないことが必要である。もし、このような立体的な妨害を起すと、インヒビター分子内、あるいは分子間に間隙を生じて、腐食性物質の金属面への侵入が容易となる。側鎖を含む有機基が近接する有機基と立体的な障害を起さないためには、側鎖の大きさ、ならびにその位置が問題となる。No. 4 の場合には側鎖が比較的小さく、また吸着基から離れた位置であり、側鎖は有機基の周囲にかなり自由な空間があるために、隣接有機基との間に干渉は起きず、十分に密な皮膜を形成し得たもので、側鎖のないものよりもむしろ密な皮膜となり得たのであろう。側鎖が最も先端に存在する No. 5 が最も防食効果が良い。これは側鎖が吸着基から離れるほどインヒビター分子が金属面上でより密な皮膜を作り防食効果をあげるものであることを示している。結局、これはインヒビターの有機基の炭素数を増加させ

ることであって、炭素数を増加させる目的で、かつ側鎖を要求する時の防食効果のみ考えた場合には、側鎖はできるだけ吸着基から離れた位置にあることが望ましい。しかし実際使用上の問題として、側鎖の存在は、インヒビターの油性を増し、あるいは分散性を良くすることにもなり得ることが多く、ために、側鎖をインヒビター分子の有機基に導入することが、腐食環境に最適のインヒビターを求めるための目安にもなり得る。側鎖の位置、大きさを考慮して、腐食性物質の侵入しない程度のち密さの皮膜を形成できる。しかも用い易いインヒビターも見出されるのであるまいか。

3. 側鎖の親油性

インヒビターは水溶性、水分散性、油性⁶⁾に分けられるが、これは金属面へインヒビターが到達するために必要な性質である。油性は油へ添加するインヒビターで、その添加濃度が極端に異なるので別の機会に委ねるが、前二者は腐食性の水系に添加して使用されることが多い。水溶性インヒビターは腐食性水溶液に溶解して、水分散性インヒビターは別に他動的に分散剤を用いるとか、自動的に分子自身の親油・親水のバランスで分散可能となって金属面に到達する。金属面に吸着したインヒビターは、その本質が吸着することに存在するのであるから、当然吸着平衡が存在する。その吸着した分子の中にもなんらかの原因で離脱するものがあるはずで、離脱することの少ないインヒビターが望ましいのであるが、吸着することには分散が前提である。したがって、インヒビターには、吸着以前には分散性の良いこと、吸着後には離脱しがたいこと、すなわち、余り分散性の良くないという相反する二性質が要請される。

高分子量のアミン系インヒビターの多くは水にほとんど不溶なために、水中の拡散には適当な溶剤に溶かし、第三者の乳化剤によって分散させる。この溶剤はインヒビターと共に金属面に接近して、金属面より遠のこうとする吸着インヒビターの分子の有機基とからみ合って、インヒビターの皮膜の外側に疎水性の第二層を形成する。金属面上の皮膜はより強固なものとなり防食効果は増大する。インヒビターの有機基と溶剤とを強く結合させるためには有機基と溶剤との親和力を増せばよい。一般に有機基に側鎖が導入されると、油への溶解性は増し分散を容易にもするが、先の第二層の形成にも有利になる。有機基と溶剤との間の親和性から二者がからみ合うことで第二層が形成されるとすれば、当然、側鎖の吸着基からの距離によって影響を受けるはずである。非親水性の溶剤は吸着基のような極性基とは親和しがたく、したがって反発し合う。そのために、インヒビターが金属面上に吸着したときに溶剤は金属表面から遠のかんとする挙動をとる。吸着基に近い位置に側鎖があるときに

第3表 溶剤の効果 5% HCl 中, 50°C, 5 hr

第二級アミン (200 ppm)	侵 食 率 %		(B)/(A)
	前処理	溶剤なし (A)	溶剤あり (B)
C ₁₀	8.5	5.1	4.4
1-Et. C ₈	9.4	4.7	4.6
2-Et. C ₈	10.2	5.5	4.7
4-Et. C ₈	9.4	5.4	4.4

は、側鎖が溶剤と接する機会が少ないと考えられる。

側鎖を持つインヒビター分子と溶剤の親和性を調べるために、インヒビターとして第3表に示すような第二級 C₈ アミンを基本に、そのアルキル基のそれぞれ異なる位置にエチル基を側鎖として導入し、それらを用いて 5% HCl 中での防食効果を調べることにした。一つはインヒビター吸着処理後、直ちに同じインヒビターを含む腐食液中に、一つはインヒビター吸着処理後再び溶剤中に浸漬したものを腐食液中に入れることで、その差を求めることにした。かくして、溶剤処理の有無による防食効果の比較から、種々のインヒビターと溶剤の親和性を比較し得るであろう。なお、インヒビターは吸着皮膜の完成には若干の時間を要するので、腐食試験の初期の段階におけるインヒビターの防食効果は若干低く求められ、実際に金属面上で脱着の平衡状態に達したときの防食効果とは異なってくる。

実験においては、インヒビターの分散した腐食液中で前処理をした試験片は水洗後真空乾燥され、秤量後インヒビターを含む塩酸中に再び浸してインヒビターのみの防食試験を行なう。一定時間の浸漬試験を終えると、試験片は再び水洗、乾燥、秤量され、インヒビターのみの防食効果が得られる。次にその試験片をそのまま乳化剤を含まない溶剤にできるだけ短時間浸して、全面を溶剤で覆わせる。過剰の溶剤を切り、直ちに前と同一条件下で塩酸中に浸し、溶剤を用いたときの防食効果を求める。これらの一連の防食試験はいずれも同一インヒビター溶液について同一試験片で連続的に行なわれ、溶剤処理の前後の環境は可及的に同一とした。側鎖の多いインヒビターでは、往々金属表面が空気中で著しい酸化を受けることもあったので、空気との接触はできるだけ短時間とし、H₂ などを用いて酸化を防いだ。

第3表に示すような第二級アミンのみによって防食したときの侵食率 (A) とケロセン処理したときの侵食率 (B) との比 (B)/(A) をとれば、この値の小さいものほど溶剤の防食効果が大きいことになる。側鎖が非常に吸着基の近くにある sec. 1-Et. C₈ amine は溶剤によって防食効果は向上せず、側鎖が吸着基から離れるにしたがって向上する傾向を示す。sec. 4-Et. C₈ amine が最も側鎖が先端にあると考えられる sec. C₁₀ amine の効果よりも (B)/(A) が小さいことは、側鎖の存在が直鎖よりも溶剤への親和性を強めたといえよう。sec. 1-Et. C₈ amine は溶剤効果が認められないが、このアミンは側

写真2 sec. 1-ethyl octyl amine

鎖が窒素原子に隣る炭素についているので、写真2に示すような平面的な構造を余儀なくされる。このような平面的な構造の場合、有機基のしゃへい面積は大となるので、その防食

効果が大きくなったものであろうと推論している。しかし、金属面に平行になるように吸着することしか許されないインヒビターでは溶剤が有機基とからみ合って結合する機会も少ないと考えられ、ために、第二層の形成が難しく、溶剤層による防食効果はほとんど認められないのではなからうか。

さらに側鎖と溶剤の親和性を明瞭に知るために、側鎖の多い N, N di (2-ethyl hexyl) propylene diamine (C₄H₉CHCH₂)₂N(CH₂)₃NH₂(158°C/3 mmHg) を用いて、

前述の方法によって溶剤とインヒビターの親和性を調べた。このアミンは2個の窒素原子を持っているが、中央の第三級アミン窒素は側鎖が近くに多数存在するので、吸着能力は低く、吸着は主として末端の第一級アミン窒素で行なわれていると思われる。これと吸着基の等しい直鎖のアミンとして油溶性の大きい prim. C₁₂ amine と、高分子量で C₁₂ amine より油溶性の低い prim. C₁₆ amine を比較の目的に用いた。

溶剤はパラフィン系のケロセン、タービン油、キシレン、キシレン・タービン油混合物、トリクロロエチレン、実際のインヒビターによく用いたアマニ油などである。アマニ油以外の溶剤はいずれも金属の溶媒抽出法において、Uなどに多くの側鎖を有する高分子量アミンの適用が報告されている⁷⁾。この種のアミンは水溶液中で官能基によって金属に吸着し側鎖を含む有機基の親油性によって溶媒には溶解抽出される。側鎖の存在は溶媒に対する親和性を増していることが想像される。このアミンの作用はインヒビターの防食機構と非常に類似している。したがって、インヒビターにおける親油性を知ることによって、溶媒抽出法におけるアミンと溶剤の関係も同様に考察されるのであろう。このような観点から、上記の溶剤を用いて溶剤処理の前後における侵食率の比を求めてみた (第4表)。トリクロロエチレンの侵食率比が1以上となっているのは、この溶剤が非常に溶媒作用が高く、インヒビターが皮膜した金属面を処理した際に、一部のインヒビターは洗い去られ、または表面上に皮膜した溶剤が金属面から離脱する際に、一部のインヒビターをも金属面から剝離させるため、一時的に金属

第4表 溶剤の効果

溶 剤	ケ ロ セ ン	ター ビ ン 油	キシ レ ン	キシ レ ン	キシ レ ン 油	トリ クレ ン	ア マ ニ 油
温 度 °C	50	50	50	30	50	30	50
時 間 hr	4	3	2.5	2.5	3	2.5	2.5
前 処 理 hr	2.5	2.5	2	2	2	3	2
濃 度 ppm	200	200	200	100	200	100	100
インヒビター	(B)/(A)						
prim. C ₁₂ amine	0.93	0.67	0.97	0.95	0.52	1.05	0.51
prim. C ₁₆ amine	0.92	0.50	1.00	0.93	0.41	1.33	0.46
diamine	0.89	0.55	0.91	0.88	0.36	1.40	0.33

面からインヒビターが失なわれて腐食が進行したものと考えている。さらに第4表で、インヒビターの有機基と溶剤との親和性は比較的分子量の大きいタービン油の方が分子量の小さいケロセンよりもすぐれ、インヒビターの有機基の長いものほどそれらに親和性の多いという傾向もよく示している。キシレン自身では分子が小さいので皮膜を形成しても余りしやべいの効果を期待できず溶媒効果は低い、タービン油との50%混合物は個々に用いるものよりも一段と溶媒効果をあらわしている。本報における試験法は溶剤の防食効果を求めている関係上、溶媒とインヒビター間の親和力と、溶媒自身の持つしやべいの効果の総合結果を求めているにすぎない。したがってこの結果から有機基と溶剤との親和性を結論づけることは不可能であるが、溶剤による防食性は、個々の溶剤のみに関するものでなく、インヒビターの有機基と溶剤との親和性、溶剤のしやべいの効果を相乗的に得ているものである。

ジアミンは側鎖の存在により溶剤との親和性を増すことで、概して直鎖のものよりも防食効果をあげている。なかんずく、キシレン・タービン油混合物、アミノ油などの溶剤効果の高い溶剤では直鎖のものよりも親和性が強く、防食効果をあげ得る。しかし、ここに用いた側鎖

を有するインヒビターは有機基の中に窒素があるために、有機基全体としてはまだ疎水性に欠けている。したがって、このような分子構造の窒素をさらに炭素原子と置き換えた有機基によって構成されるアミンであれば、一層疎水性を増すことも推定され、適当な溶剤に対する親和性を増し得るであろう。ただ、そのために油溶性を少なくし、ひいては分散性を悪化させる恐れもあり、合成されて実験的に確かめる必要があろう。吸着基からかなり離れた位置に多くの側鎖を有するアミンが合成されたならば、インヒビターの有機基の構造と溶剤に対する親和性の関係を明らかにし、さらに防食に有利なインヒビター構造も明らかとなる。

4. 結 言

インヒビター分子の有機基に側鎖がその吸着挙動に妨害のない位置に導入されると、直鎖の場合よりも溶剤との親和性を増すことができる。その結果、金属面上のインヒビターの上に第二層の油膜が防食効果を向上させる。これらの事実を側鎖を有する諸種のアミン類や、更には窒素原子以外の他の吸着基を考えて、それらの防食機構を知ることができれば、たとえば金属の溶媒抽出法などにおける特定金属に対する吸着性分子と、それに適応する溶媒なども明らかにすることができよう。

(昭和34年12月19日受理)

文 献

- 1) N. Hackerman & A. C. Makrides: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 523 (1954)
- 2) L. W. Jones & J. P. Barrett: *Corrosion*, **11**, 217 t (1955)
- 3) C. C. Nathan: *Corrosion*, **12**, 161 t (1956)
- 4) 藤井晴一, 荒牧国次: 防蝕技術, **8**, 143 (1959)
- 5) 藤井晴一, 荒牧国次: 防蝕技術, **6**, 336 (1957)
- 6) E. E. Galloway: *Corrosion*, **15**, 99 (1959)
- 7) C. F. Coleman et al: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1756 (1958)

新刊紹介

“The Protection of Motor Vehicles from Corrosion” (S. C. I. Monograph No. 4)

230 ページ, 1958

発行所: Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London, S. W. 1.

本書は1958年5月ロンドンの機械工学会で開催されたコロージョングループ主催のシンポジウムにおける10報文と討論とを集録し次の題目よりなる:

機関のシリンダーと可動部分の腐食; 油性添加剤; 排気系統の腐食; 往復機関用エチレングリコール水に対する腐食抑制剤; 機関冷却液用防食剤としての安息香酸ソ

ーダと亜硝酸ソーダ; “Land Rover” における経験; 車輛における Al 合金の経験; 車体の磷酸塩処理; 車輛用電気設備の防食; 車輛および付属品の輸出入の包装; 一般討論。 (H. S.)

Tringham, T. C. E.: “Causes and Prevention of Corrosion in Aircraft”

132 ページ, 1958

発行所: Sir Isac Pitman & Sons, Ltd., London.

本書は航空機の機体、機関および付属設備の腐食並びに防食に関する一般解説書であり、防食対策としてはメッキ、電解酸化、メタリコン、塗装などの表面処理を中心に初歩的に説明し、各種の検査方法についてもふれている。 (H. S.)