ベンゾチアゾール誘導体の銅腐食に対する抑制効果*

赤 司 澄 夫**, 小 泉 達 也**, 江 口 正 浩***,
吉 本 信 子***, 松 田 好 晴***

** 三新化学工業株式会社

*** 山口大学工学部工業化学科

Corrosion Inhibition of Benzothiazole Derivatives on Copper*

Sumio Akashi**, Tatsuya Koizumi**, Masahiro Eguchi***, Nobuko Yoshimoto***
and Yoshiharu Matsuda***

** *Sanshin Chemical Ind. Co. Ltd.*

*** *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University.*

Corrosion inhibiting effect of benzothiazole derivatives on copper in an aqueous solution containing 0.01 M NaOH, 0.0057 M NaHCO₃ and 0.0036 M Na₂SO₄ was investigated by means of polarization measurement with a rotating disk electrode. The inhibiting effects of 2-mercaptobenzothiazole, 3-[2-(benzothiazolyl)thio]propionic acid and 2-(benzothiazolyl)thio acetic acid were increased by substitution of methyl group for hydrogen atom of benzene ring. The inhibiting effects

of 2-[2-(benzothiazolyl)thio]propionic acid ( ) and 2-[2-(benzothiazolyl)thio]butyric acid ( ) were as excellent as the effect of 2-mercaptobenzothiazole. The inhibition mechanism of these inhibitros was discussed.

1. 結 言

現在, 2-メルカプトベンゾチアゾール (, MBT) は, 車輛用不凍液, 冷却水用防錆剤等に広く用いられ, 特に銅に対する防錆効果は高く評価されている^{1)~3)}。しかし, その誘導体の防錆効果に関する報告はほとんど見当たらない。最近では, 不凍液や冷却水を使用する装置は, 銅と鉄の2種の素材から構成されていることが多く, 銅と鉄の両者に対して防錆効果の高いインヒビターが求められている。すでに, 著者

らは, 2-メルカプトベンゾチアゾールを基本にした誘導体類の鉄に対する腐食抑制効果について検討し, この化合物のベンゼン核の置換基としては4位-メチル基が有効であり, メルカプト基 -SH のHをカルボン酸で置換した化合物が有効であることを明らかにした⁴⁾。また, メルカプトベンゾチアゾールは不凍液中で徐々に分解していくといわれているが⁵⁾, 本研究でとりあげた化合物は, 分解されにくい上に, たとえ加水分解されてもその生成物がメルカプトベンゾチアゾールであるなどの利点があるものと考えられる。本研究では, 更に多くの誘導体類を合成し, これら誘導体の構造の違いが銅に対する腐食抑制効果に及ぼす影響を検討することにより, 前報⁴⁾と関連して銅, 鉄の両者に対して有効なインヒビターの構造について考察した。また, 腐食速度の測定は前報で回転円板電極装置を用いて分極曲線を求める測定方法が短時間であり, 腐食減量測定方法の結果とよく一致したこ

* 第31回 腐食防食討論会 (1984年10月14日, 於 横浜) にて発表

** 〒742-11 山口県熊毛郡平生町長浜 531 (Nagahama 531, Hirao-cho, Kumage-gun, Yamaguchi-ken, 742-11 Japan.)

*** 〒755 山口県宇部市常盤台 2557 (Tokiwadai 2557, Ube-shi, Yamaguchi-ken, 755 Japan.)

とから、前報と同じ装置を用いて検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

前報⁴⁾の合成法に準じて、各種誘導体を合成し、再結晶を3回繰り返すことによって精製を行い、担体に逆相系〔リクロソルブ RP-18 (10 μ m)]を使用した高速液体クロマトグラフィーにより、1ピークであることを確認した。試料電極には、電極表面積が0.95 cm²のTCuP1を使用した。試料片は、エメリーペーパーで研磨後、希塩酸水溶液中に浸漬した後、十分に水洗し乾燥したものを使用した。

2.2 分極測定

腐食電流の測定は、前報で用いた回転円板電極装置(山崎式回転電極装置 RE-II 型)及びポテンシオスタットを用いて、所定の腐食液中で回転円板電極(通常 800 rpm)での分極を測定した。供試銅電極の電位は、SCE に対して -800 mV から正電位側へ 25 mV 間隔で2分間分極させた際の電流値を測定して、電位と電流の関係を求めた。

この場合、ルギン毛管の先端は回転電極の中心の直下 1~2 mm に位置させた。このようにして測定される電位の誤差(距離 2 mm)は、 $0.1 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の時に 1.2 mV、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の時に 1.5 mV であったので液抵抗の補正は行わなかった。腐食液は JIS の不凍液用インヒビターの試験液に準じた成分を含むものであるが、回転電極を試験極とするため濃度は薄くした。すな

わち、0.01 M NaCl, 0.0057 M NaHCO₃, 0.0036 M Na₂SO₄ を含む溶液を腐食液とし、測定前及び測定中は N₂ ガスを吹き込み O₂ を除去した。浴温度は通常 60°C とした。供試ベンゾチアゾール誘導体は腐食液に対して $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ を基本添加量とし、試験液の pH はすべて 8.5 とした。なお、鉄の場合と同様に、pH が中性に近い時はアノード分極曲線にターフェル線が明確に現れず、しかも腐食電位がわずかながら変動したため、腐食電位 (E_{corr}) と腐食電流 (i_{corr}) の作図的な求め方は、カソード分極曲線の -400 mV ~ -600 mV 付近 (vs. SCE) の直線部分のターフェル線を外挿し、電流が最小になる電位を腐食電位とし、この電位を表す直線との交点を求めることによって決定した。

なおこの場合、ブランクの分極曲線には -350 mV に小さいピークが認められているが、この部分は比較的腐食電位に近い部分であるとしてターフェル線支配の領域から除外した。また腐食電位は時間的な変動があるので、比較的再現性が高い方法として後記記載する Fig. 1 に示すような作図による電流最小値を与える電位を用いた。そして腐食抑制率は式 (1) より計算した。

腐食抑制率 ($I.E.$)

$$= \frac{i_{\text{corr}}(\text{腐食液のみ}) - i'_{\text{corr}}(\text{インヒビター添加})}{i_{\text{corr}}(\text{腐食液のみ})} \times 100(\%) \quad (1)$$

3. 結果と考察

腐食液及び腐食液に、後述する腐食抑制効果が優れていた 2-[2-(4-メチルベンゾチアゾリル)チオ]酢酸

Fig. 1 Polarization curves of Cu in the test solutions containing 2-[2-(4-methylbenzothiazolyl)thio]acetic acid.

で添加した場合の銅電極 についての電流-電位の関係を Fig. 1 に示す。この結果から、 1.0×10^{-4} M の低濃度でも腐食抑制効果が顕著に現れることがわかる。また、4-メチル ABT の添加量が増加するに従い、カソード分極、アノード分極が共に大きくなっていることがわかった。従って、4-メチル ABT はアノード反応、カソード反応を共に抑制する混合抑制型の腐食抑制剤であると考えられる。更に、カソード分極曲線のターフェル領域の勾配は、4-メチル ABT 無添加の場合は -513 mV であったが、4-メチル ABT を添加すると、この勾配はかなり小さくなり、 $-200 \sim -250$ mV に変化するが、これも 4-メチル ABT 添加によって、後述するように ABT と Cu の反応により不溶性の皮膜が形成され銅試験片近くでの電気二重層の構造変化によって電極反応が影響を受けるためであると考えられる。同様な傾向は、すべての誘導体についても認められた。

つぎに、MBT と、MBT のベンゼン核に置換基を導入したベンゾチアゾール誘導体を腐食液に添加した場合の測定結果を Table 1 に示す。これら核置換基では、4 位にメチル基を導入したものが防食効果が若干強くなり、5 位に塩素原子、5 位にカルボキシル基、6 位にニトロ基、5 位にトリフルオロメチル基を導入したもの

Table 1 Corrosion inhibiting effect of mercapto-benzothiazole derivatives (1).

Inhibitor	Concentration (M)	i_{corr} ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	E_{corr} (V)	I.E. (%)	$\Delta V / \Delta \log i$ (mV)
no addition	—	8.8×10^{-3}	-0.250	—	-513
	5×10^{-4}	6.8×10^{-5}	-0.225	99.2	-254
	5×10^{-4}	5.7×10^{-5}	-0.225	99.4	-278
	5×10^{-4}	7.3×10^{-4}	-0.375	91.7	-346
	5×10^{-4}	4.0×10^{-4}	-0.225	95.5	-405
	5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	-0.225	98.4	-190
	5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	-0.225	98.0	-300

は、いずれも防食効果が弱く、マイナスの置換基効果が認められた。ここで、-SH 基を有する 2-メルカプトベンゾチアゾールは、銅と S の位置あるいは S と N の位置で結合して錯化合物を作り、金属表面上に密な不溶性沈澱皮膜を形成するといわれている^{6),7)}。従って、ベンゼン核に導入した置換基が、この皮膜形成の形成点である S, N 上の電子密度に影響を与えるためにこのような結果が得られたものと推定される。これは、メチル基が

電子供与性基であり、他の置換基が電子吸引性基であることから説明される。また、鉄に対するこの種のインヒビターのベンゼン核に対する置換基の効果としては、塩素原子も鉄上での吸着点として関与するため有効であったが、銅に対しては、不溶性の皮膜形成にさいして配位する N, S 上の電子密度を低下させる影響が主として支配すると考えられる。

つぎに、MBT のメルカプト基の -SH の H をカルボン酸に置換させた ABT、3-[2-(ベンゾチアゾリル)チオ]

及び一般的なカルボン酸類を添加した場合の測定結果を Table 2 に示す。鉄に対して有効であった ABT, PBT も銅に対しては MBT よりかなり防食効果が低下して

Table 2 Corrosion inhibiting effect of mercapto-benzothiazole derivatives (2).

Inhibitor	Concentration (M)	i_{corr} ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	E_{corr} (V)	I.E. (%)	$\Delta V / \Delta \log i$ (mV)
no addition	—	8.8×10^{-3}	-0.250	—	-513
	5×10^{-4}	6.8×10^{-5}	-0.225	99.2	-254
	5×10^{-4}	6.9×10^{-4}	-0.275	92.2	-350
	5×10^{-4}	4.3×10^{-4}	-0.225	95.1	-308
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	5×10^{-4}	2.6×10^{-3}	-0.225	70.5	-475
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	5×10^{-4}	1.0×10^{-3}	-0.250	88.6	-264
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	5×10^{-4}	3.7×10^{-4}	-0.225	95.8	-220
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	5×10^{-4}	2.7×10^{-4}	-0.275	96.9	-203

いることがわかる。また、PBT の防食効果をアルキルカルボン酸のそれと比較した場合、ジカルボン酸のアジピン酸、セバチン酸よりも効果はよいが、モノカルボン酸のステアリン酸と同等であり、不飽和結合をもつオレイン酸よりも効果が低いことがわかる。

つぎに、ABT, PBT 以外の各種カルボン酸を -SH の H と置換した S 置換カルボン酸型ベンゾチアゾールを腐食液に添加した場合の測定結果を Table 3 に示す。ABT, PBT とメチレン基を 10 個有する 11-[2-(ベンゾチアゾ

UDBT) を比較すると、メチレン基の多い方が防食効果が強くなっている。しかし、MBT と比較すれば、低い値を示している。また、 α 炭素に分岐したアルキル基を有する誘導体では、全体として防食効果が高く、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオ] プロピオン酸

Table 3 Corrosion inhibiting effect of mercaptobenzothiazole derivatives (3).

Inhibitor	Concentration (M)	i_{corr} ($A \cdot dm^{-2}$)	E_{corr} (V)	I.E. (%)	$\partial V / \partial \log i$ (mV)
no addition	—	8.8×10^{-3}	-0.250	—	-513
	5×10^{-4}	6.8×10^{-5}	-0.225	99.2	-254
	5×10^{-4}	6.9×10^{-4}	-0.275	92.2	-350
	5×10^{-4}	4.3×10^{-4}	-0.225	95.1	-308
	5×10^{-4}	1.9×10^{-4}	-0.250	97.8	-192
	5×10^{-4}	6.9×10^{-5}	-0.225	99.2	-218
	5×10^{-4}	7.3×10^{-5}	-0.200	99.2	-230
	5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	-0.250	98.3	-211
	5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	-0.275	97.7	-195

は MBT と同等の優れた防食率 99.2% を示している。これは、これらの化合物がメルカプトチアゾール環の S 又は N の位置でも Cu に配位して不溶性皮膜を形成する⁸⁾と共に、カルボキシル基も吸着点となるものと考えられ、これら吸着点に近い位置にアルキル鎖が存在すると、強いスクリーン効果が生じたと考えられる。そのさい、ABT よりも PBT, さらに UDBT の方がスクリーン効果が高いため防食率が高くなったと推定される。分岐したアルキル基を有する場合、アルキル基は電子を押しやる働きが強⁹⁾く、N, S 上の電子密度が高められ、Cu に配位して不溶性皮膜をつくりやすくなるために非常に高い防食率を示すものと考えられる。ただ、分岐したアルキル基を有する化合物の中でも、メチル基を2個有する 2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオ] イソ酪酸

比べ 防食率が低下しているのは、吸着点に対する立体障害が生じたためではないかと推定される。つぎに、ABT, PBT のベンゼン核へ置換基を導入すると共に、-SH の H をカルボン酸に置換した同時置換型ベンゾチアゾール誘導体の防食効果を Table 4 に示す。核単独置換の場合と同様に、4 位-メチル基は、ABT, PBT の効果を一層増強していることがわかる。効果としては、 α -PBT, α -BBT には及ばないが、UDBT よりも高い値を示している。また、PBT の 5 位に塩素原子を導入した場合には、防食効果が更に減少することがわかる。

以上の結果から、MBT の N, S 上の電子密度を高める置換基をベンゼン核に導入し、さらに -SH の H をカ

Table 4 Corrosion inhibiting effect of mercaptobenzothiazole derivatives (4).

Inhibitor	Concentration (M)	i_{corr} ($A \cdot dm^{-2}$)	E_{corr} (V)	I.E. (%)	$\partial V / \partial \log i$ (mV)
no addition	—	8.8×10^{-3}	-0.250	—	-513
	5×10^{-4}	6.9×10^{-4}	-0.275	92.2	-350
	5×10^{-4}	4.3×10^{-4}	-0.225	95.1	-308
	5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	-0.250	98.7	-200
	5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	-0.250	98.7	-203
	5×10^{-4}	5.7×10^{-4}	-0.225	93.5	-335
	5×10^{-4}	6.1×10^{-4}	-0.250	93.1	-272

ルボン酸置換させた誘導体は、銅の腐食抑制に対しても鉄の腐食抑制に対しても有効であることが判明した。このように本研究で用いたインヒビター類は、チアゾール環の N と S の位置及びチオール環の S の位置で銅に配位して不溶性皮膜を形成するとともに、カルボン酸基の位置で銅上に吸着することにより防食作用を示すことがわかった。

4. 結 論

0.01 M NaOH, 0.0057 M $NaHCO_3$, 0.0036 M Na_2SO_4 を含む腐食液にベンゾチアゾール誘導体を溶かした溶液中で、銅の回転円板電極についての分極測定を行って以下の結果を得た。

1) 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) は、4 位にメチル基を導入すると腐食抑制率が若干上昇した。また、4 位に電子吸引性基を導入した化合物の腐食抑制率は、MBT のそれよりも低かった。

2) MBT の -SH の H をカルボン酸で置換した S 置

換カルボン酸誘導体の中では、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオ]プロピオン酸と、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオ]酪酸は、MBT と同等のすぐれた防食効果を示した。

3) ABT, PBT のベンゼン核の4位ヘメチル基を置換することにより、ABT, PBT の防食効果は一層高められた。

4) MBT の -SH のHをカルボン酸で置換し、ベンゼン核に電子供与性の置換基を導入することによって、銅に対しても鉄に対しても腐食抑制作用が向上することがわかった。

5) 本研究で用いたベンゾチアゾール誘導体はチアゾール環の N, S 及びチオール S の位置で銅に配位して不溶性皮膜を形成するとともに、カルボン酸基の位置で銅上に吸着して防食作用を示すことが明らかとなった。

(Received May 25, 1985)

文 献

- 1) I. M. Parkin: *Corrosion*, **3**, 157 (1947).
- 2) J. I. Bregman: "Corrosion inhibitors", Macmillan Company (1963).
- 3) 藤井晴一: 防食技術, **13**, 1 (1964).
- 4) 赤司澄夫, 小泉達也, 吉本信子, 松田好晴: 防食技術, **33**, 273 (1984).
- 5) L. C. Rowe: "Application of Inhibitors in Automobiles and Their Environment", ed. C. C. Nathan, "Corrosion Inhibitors" p.p. 173-189, NACE (1973).
- 6) 能登谷武紀: 防食技術, **27**, 661 (1978).
- 7) C. J. Korpics: *Mater. Perform.*, **13**, No. 2, 36 (1974).
- 8) M. Ohsawa and W. Suetaka: *Corr. Sci.*, **19**, 709 (1979).
- 9) 井本 稔: 有機電子論解説(上), p. 38~49.