

환경유해물질 저감을 위한 Acryl emulsion의 방청필름 응용 연구

이 순 흥

안양대학교 환경공학과

(2009년 10월 6일 접수, 2009년 10월 26일 수정, 2009년 10월 27일 채택)

A Study on the Application to Anti-corrosive Film of Acryl Emulsion for the Reducing of Environmental Pollutants

S.H. Lee

Department of Environmental Engineering, Anyang university

(Received October 6, 2009; Revised October 26, 2009; Accepted October 27, 2009)

The high toxicity of wax, oil, varnish and volatile corrosion inhibitor(VCI) corrosion inhibitors lead to an increasing interest in using non-toxic alternatives such as anti-corrosive film. This study aims to investigate the possibility to use acryl based anti-corrosive film as a substitution of toxic corrosion inhibitors. Acryl emulsions were polymerized by several acryl monomers(acrylonitrile(AN), n-butyl acrylate(nBA), methylmethacrylate(MMA) and glycyacyl methacrylate(GMA)), non-toxic corrosion inhibitor, crosslinking agents(diethylene glycol dimethacrylate(DEGDA)) and various additives in order to apply substrate of anti-corrosive film. Acryl emulsion for anti-corrosive film(AeACF) as a substrate of corrosion inhibitor film has excellent removal characteristic at above 25 °C. The crosslinked by DEGDA in a range of above 4 wt% content anti-corrosive film can easily remove from the metal surface by using hands because it kept a balance of cohesion and adhesion strength. Anti - corrosive performance of AeACF is better than anti-corrosive oil by corrosion rate test, which was measured 54.3 mg/dm² · day(MDD) and 142.9 mg/dm² · day, respectively. Anti-corrosive film consisting of acryl monomers and inorganic anti-corrosive ingredients did not emit any toxic pollutants by gas chromatography. Thus it is estimated that acryl based anti-corrosion film can substitute toxic corrosion inhibitors.

Keywords : corrosion inhibitor, acryl emulsion, anti-corrosive film, non-toxic, corrosion rate

1. 서 론

각종 산업현장에서 철을 비롯한 금속부품의 가공, 수송, 보관 등의 과정에서 부식방지를 위하여 일시적 방청의 필요성이 요구된다. 금속부품에 일시적으로 방청성을 부여하는 방청재료는 방청oil, 방청wax 및 방청varnish 등이 있으며 각기 독특한 특성과 용도를 갖고 있다. 그러나 이러한 방청제들은 방청효과를 갖는 동시에 일정기간 사용후 제거가 용이해야 하는데 금속표면으로부터 방청제를 제거하기 위하여 thinner 및 BTX계 solvent 등의 유독성 유기용제를 사용해야 하므로 이로 인한 대기 및 수질오염, 제거시 세척에 사용된 폐걸레(rag) 발생 등의 환경오염뿐만 아니라 작업장내 위생, 화재폭발 등의 문제를 야기하고 있다.¹⁾

특히 방청wax의 경우 연간 60,000톤 정도가 사용되고 있으며 이로 인한 폐wax, 폐유기용제 및 폐wax와 폐유기용

제가 혼합된 폐rag가 대량 발생하는 실정이다.

한편 기화성방청제(volatile corrosion inhibitor : VCI)는 일정기간 사용후 기화에 의해 방청제가 제거되므로 상기의 문제점을 개선시켰으나 2차아민과 아질산염을 조합한 VCI는 발암물질인 dicyclohexyl nitrosamine을 형성할 위험이 있으며 대상금속 부품의 부피가 클 경우 사용이 제한되는 문제가 있다. 이와같은 이유로 인체에 위험성이 없고 방청성을 유지할 수 있도록 VCI의 원료물질을 환경친화적으로 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으나 고효율 방청성과 친환경성을 동시에 만족하는 기술은 아직까지 해결해야 할 과제로 남아있다.^{2)~3)} 최근에는 금속표면 보호를 목적으로 아크릴 수지를 대상 금속부품에 코팅한 후 원하는 시점에서 손으로 벗겨 제거할 수 있는 보호필름에 관한 연구가 보고된 바 있으나 아크릴 에멀전 합성과정에서 부식방지제를 적용하여 금속의 부식방지와 표면보호 역할을 하는 방청필름의 공업적 응용에 관한 연구는 미흡한 실정이다.^{4)~7)} 따라서 본 연구에서는 부식방지용 방청제를 친환경소재

* Corresponding author: lshchem@aycc.anyang.ac.kr

로 전환시키는 방안의 일환으로 방청성이 우수함은 물론이고 사용시 도포에 의해 얇은 필름으로 성형이 가능함과 동시에 사용후 제거시 단순히 손으로 벗겨 쉽게 박리 되므로 유기용제 사용이 필요없는 방청필름을 제조하고자 하였다. 이를 위하여 방청화합물을 함유하는 acryl emulsion을 방청 필름액(Acryl emulsion for anti-corrosive film : AeACF)으로 제조하여 방청성능, 일체박리성, 환경친화성 및 필름의 기계적 강도를 측정하여 친환경 방청소재로서의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

방청필름의 기재 역할을 하는 acryl emulsion을 중합하기 위하여 acrylonitrile (AN), n-butyl acrylate (nBA), methylmethacrylate (MMA) 및 glycidyl methacrylate (GMA)는 JUNSEI사의 특급시약을 사용하였다. 방청 필름의 응집력을 부여하기 위하여 AN과 MMA를 선정하였으며, 유연성과 점착성을 발현하는 nBA 및 자기가교성을 갖는 GMA를 대상 단량체로 사용하였다. 중합 개시제로 WAKO사의 potassium persulfate (KPS) 특급시약을 사용하였으며 유화제는 음이온성 계면활성제인 ACROS사의 sodium dodecyl sulfate (SDS) 1급시약을 사용하였으며 완충제인 ammonium bicarbonate (ABC)와 acryl emulsion 가교제인 diethylene glycol dimethacrylate (DEGDA)는 JUNSEI사의 1급시약을 사용하였다. 방청성능을 발현하는 방청화합물은 sodium methasilicate (SMS) 및 zinc dithiophosphate (ZnDPP)로 ALDRICH사 특급시약을 사용하였다.^{8)~11)}

2.2 Acryl emulsion 합성

Fig. 1에 acryl emulsion의 합성방법을 나타내었다. 온도계, 콘텐서, 믹서가 장치된 500 ml 4구 반응조를 mentle에 설치한 후 탈이온수 140 g에 유화제 SDS 1.1 g과 완충제 ABC 2 g을 주입하여 교반하였다. Acryl 단량체 nBA, AN, GMA 및 MMA의 함량이 각각 70 g, 37 g, 6 g 및 15 g이 되도록 반응조에 주입한 후 상온에서 30분동안 300 rpm으로 교반하였다. 그 다음 방청화합물을 총량대비 5 wt%가 되도록 첨가하였으며 반응조 내부온도를 80 °C 정도로 상승시킨 후 중합개시제 KPS 0.24 g을 주입하여 4시간동안 반응시켰다. 중합반응 종료 후 60 °C로 서서히 온도를 낮추면서 가교제인 DEGDA 0~10 wt%를 주입한 후 1시간동안 가교반응을 시켰다. 반응을 종결하여 상온에서 방냉시킨 다음 100 mesh sieve로 불순물을 여과하여 방청필름의 기재인 점착성 acryl emulsion을 제조하였다.^{12)~14)}

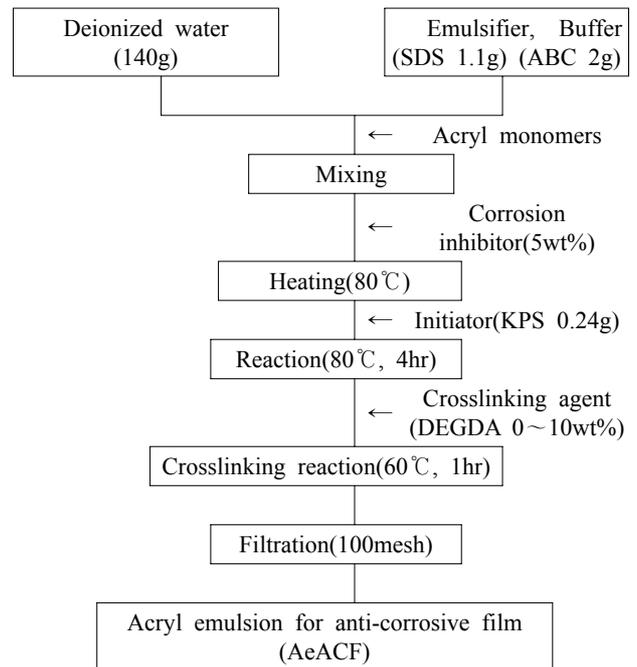


Fig. 1. Flow diagram for preparing AeACF.

2.3 방청필름의 기재특성 평가

제조된 AeACF는 casting 방법으로 도포하여 50~200 μm 두께를 갖는 방청필름으로 건조 성형하였다. 이때 AeACF를 10~70 °C 범위에서 건조시켰으며 온도 및 필름 두께에 따른 건조시간과 일체박리성을 측정하여 방청필름 성형의 최적조건을 구하였다. 방청필름 성형을 위한 건조시간은 도포된 도막을 손가락으로 대었을때 묻어나지 않는 상태인 지촉건조시간으로 측정하였으며 일체박리성은 금속표면에 부착된 방청필름을 손으로 벗겨 박리시 제거되지 않고 금속표면에 남아있는 잔존율로 측정하였다.

방청필름의 기계적 물성평가는 152 mm×25 mm×0.1 mm(두께) 크기의 필름을 제조하여 만능재료시험기 (DEC-G500KC, DAWHA)로 방청필름의 인장강도를 측정하였으며 박리강도시험기(TK-1000, KANON)를 이용하여 금속표면과의 점착력을 측정하였다. 방청필름의 표면 특성은 전자주사현미경 (JSM6700F, JEOL)으로 방청필름 수지의 파괴 및 전이양상을 관찰하였다.

2.4 방청성능 평가

방청화합물이 전체 중량대비 5 wt% 함유된 AeACF의 방청성능은 100 mm×300 mm×0.7 mm(두께) 크기의 냉연압연강판을 대상 금속으로 하고 여기에 100~200 μm 두께를 갖는 AeACF를 도포 건조하여 방청필름을 성형하였다. 방청필름의 실제 사용환경은 대기중의 실내외가 되겠으나 부식이 잘 발생되는 조건하에서 방청성능을 평가하기 위

하여 40 °C의 증류수에 해당 시간 동안 침지한 다음 방청필름을 냉연압연강판으로부터 제거한 후 solvent naphtha로 발생한 녹을 제거하고 methyl alcohol로 세척 건조하였으며 시험편의 초기무게와 녹 제거 후 무게를 측정하여 녹 발생량에 의한 부식도(MDD, mg/dm²·day)로 나타내었다. 또한 침지액의 pH를 2~7로 변화시켜 10일간의 부식도를 측정하여 pH에 따른 녹 발생 특성을 평가하였다.

2.5 휘발성 물질 분석

제조된 방청필름이 환경친화적인 소재임을 확인하기 위하여 가스크로마토그래피(HP5890 SERISE II, HEWLETT-PACKARD)로 온도에 따른 휘발성 물질 분석을 실시하였다. 국내 A사의 방청oil 제품과 본 연구에서 제조한 AeACF를 각각 도포 후 즉시 25 °C, 50 °C의 항온항습기에 방치하여 내부공기를 personal air sampler (LFS-113, SENSIDYNE)로 포집하였으며 시료공기 10μl를 주입시켜 Table 1과 같은 조건의 가스크로마토그래피로 비교분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AeACF의 건조시간 및 일체박리성 측정

방청필름액이 금속표면에 도포 건조되어 방청성 및 일체박리성을 발현하기 위해서는 기재인 acryl emulsion의 필름 성형성이 중요하다. Fig. 1의 방법으로 제조된 AeACF의 기재특성을 평가하기 위하여 건조온도 및 필름두께에 따른 건조시간과 일체박리성 측정 결과를 Fig. 2 와 Table 2 에 나타내었다. AeACF의 도포두께는 50~200 μm로 변화시켰으며, 건조는 10 °C, 25 °C, 50 °C 및 70 °C 온도조건하 AeACF의 필름 성형시 필요한 건조시간을 측정하였으며 이때 각 조건별 방청필름의 일체박리성을 평가하였다. Fig. 2 에 나타낸 바와 같이 방청필름의 두께가 얇을수록 건조에 필요한 시간은 단축되었으며 건조온도가 50 °C 이상일 때는 필름두께에 따른 건조시간의 차이가 거의 없었다. 또한 두께가 200 μm인 경우 25 °C에서의 건조시간은 200분이었으나 70 °C일때 13분으로 건조온도가 높아질수록 건조시간은 급격히 줄어드는 경향을 보였다. Table 2에 나타낸 일체박리성 평가결과 25 °C이상의 온도에서 건조한 방청필름의 잔존율은 모두 0%를 나타내었는데 이는 방청필름 박리시 기재인 acryl수지가 파괴되지 않고 금속표면에 잔존물 없이 박리성이 양호함을 확인할 수 있었다. 그러나 건조온도 10 °C에서는 지축건조시간 이상으로 건조를 하더라도 필름성형이 불안정하여 일체박리가 되지 않았으며 방청필름의 두께가 얇을수록 acryl 수지내 응집력이 부족하여 방청필름의 잔존율이 높게 측정되었다.

Table 1. Analytical conditions of the gas chromatography

Column	HP-FFAP(50m×0.2mm×0.33μm)
Detector	FID (Flame Ionized Detector)
Gas Flow	N ₂ : 30 ml/min (Split Ratio 100:1)
	H ₂ : 30 ml/min
	Air : 300 ml/min
Temperature	Injector : 200 °C
	Detector : 250 °C
Column : 35 °C(6min), 95 °C(10min)	

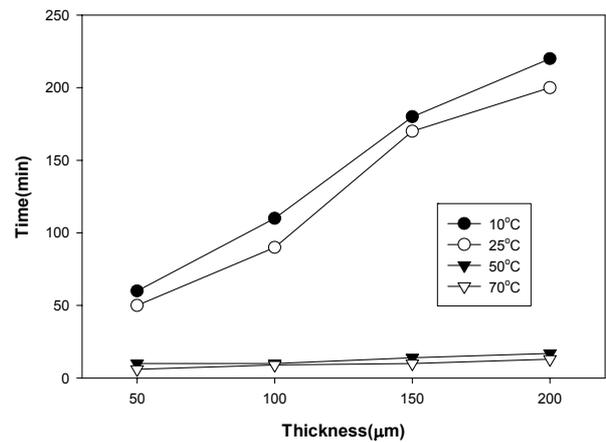


Fig. 2. Drying time of the anti-corrsive film according to drying temperature and film thickness.

Table 2. Exfoliation capacity of the anti-corrsive film according to drying temperature and film thickness

Drying Temp.(°C)	Film thickness(μm)			
	50	100	150	200
10	40%	40%	30%	20%
25	0%	0%	0%	0%
50	0%	0%	0%	0%
70	0%	0%	0%	0%

3.2 방청필름의 기재특성 평가

방청필름을 사용 후 제거시 일체박리가 되기 위해서는 필름의 응집력과 더불어 점착력, 필름 성형성이 적절하게 조화를 이루어야 한다. 최근의 박리형 acryl emulsion 연구에 의하면 acryl 수지의 가교는 저분자를 고분자화 시키고, 분자량이 증가할수록 점착력은 감소되고 응집력이 증가됨을 보고한 바 있다.^{15)~16)} 따라서 본 연구에서는 가교제인 DEGDA의 함량에 따라 acryl emulsion의 가교도를 변화시

키면서 방청필름의 점착력과 응집력의 상호관계를 비교 분석하였다.

DEGDA의 함량을 0~10 wt%로 변화시키면서 합성한 AeACF의 인장강도와 박리강도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. DEGDA 함량이 증가함에 따라 acryl 수지내 가교도의 증가로 인하여 응집력과 관계되는 인장강도가 증가하는 경향을 보였으며 이때 DEGDA 함량이 0 wt%인 경우 인장강도는 2.1 kg/25 mm에서 8 wt%일때 4.1 kg/25 mm로 측정 되었다. 또한 DEGDA 함량이 4 wt%까지는 점착력과 관계되는 박리강도가 증가하다가 4 wt% 이상에서는 acryl 수지의 응집력이 높아져 상대적으로 점착력이 저하되는 경향을 보였다.

Fig. 4에 방청필름 박리 후 표면 morphology를 SEM 분석한 결과이다. 가교제의 함량이 2 wt%인 시료(a)의 경우 acryl 수지간 응집력 보다 금속표면과의 점착력이 상대적으로

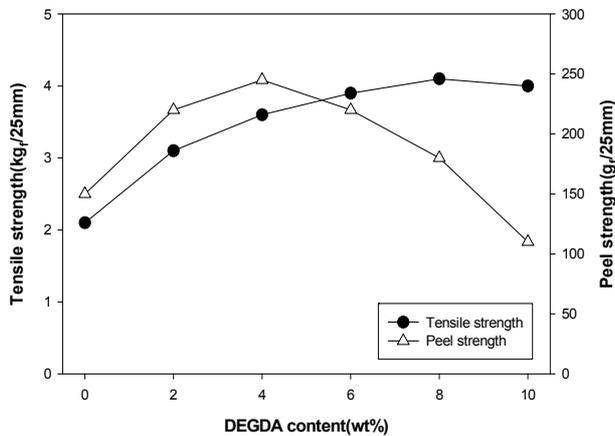
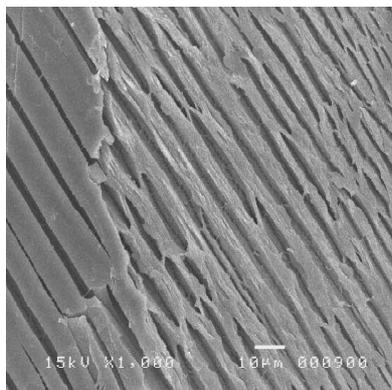
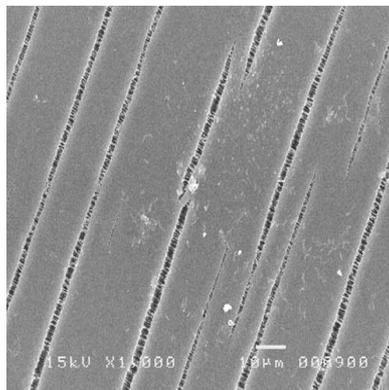


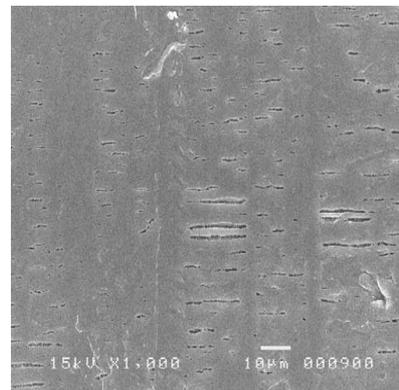
Fig. 3. Variation of tensile strength and peel strength of anti-corrosive film depending on content of crosslinking agent on acryl emulsion.



(a) 2wt%



(b) 6wt%



(c) 10wt%

Fig. 4. SEM photographs of anti-corrosive film depending on content of crosslinking agent($\times 1,000$).

로 크기 때문에 박리시 금속표면에 필름성분이 잔존하여 찢기거나 파괴된 흔적이 보였으며 가교제 함량 10 wt%인 시료(c)의 경우 낮은 점착력과 높은 응집력으로 인해 가장 깨끗한 표면이 관찰되었으나 점착력이 낮아 금속표면과의 부착성이 부족한 문제가 있었다. 한편 가교제의 함량이 6 wt%인 시료(b)의 경우 응집력과 점착력이 균형을 이루어 박리 제거시 방청필름이 파괴되지 않고 잔존물 없이 매끄러운 필름표면이 관찰되었으며 또한 박리시 적당한 점착력으로 인해 필름표면에 균열이 관찰되었다.

3.3 방청필름의 방청성능 평가

금속표면에 도포된 AeACF는 건조공정을 거쳐 금속표면과 점착력을 갖는 필름으로 형성되어 1차적으로 수분의 접촉을 차단하는 피막 역할을 하게 된다. 이때 방청필름 자체의 응집력과 두께 및 금속표면과의 밀착성은 방청성능에 중요한 요인으로 작용하게 된다. Fig. 5에 가교제 함량과 필름 두께에 따른 방청필름의 MDD 측정결과를 나타내었다. 가교제 함량이 높아질수록 MDD가 낮아지다가 가교제 함량 8 wt% 이상에서는 MDD 수치가 다시 증가되는 경향을 나타내었다. 이때 가교제 함량이 6 wt%이고 필름두께가 150 μm 인 경우 MDD가 117.7 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$ 로 가장 우수한 방청 효과를 나타내었다. 이와 같이 Fig. 3의 결과에서 볼 수 있듯이 가교제가 과량으로 사용된 방청필름의 경우 acryl 수지간 응집력이 높아 필름을 통한 수분침투의 방지에는 효과적이나 상대적으로 낮은 점착력 때문에 방청필름과 금속표면간의 밀착성이 결여되어 녹 발생량이 높은 것으로 판단된다. 또한 가교제 함량이 0~6 wt% 범위에서는 방청필름의 두께가 150~300 μm 일때 MDD 수치가 낮게 나타난 반면 가교제 함량 8 wt% 이상인 경우에는 방청필름의 두께가 증가할수록 MDD도 함께 높아지는 결과를 보였는데 이는 점착력이 낮은 상태에서 필름두께가 두꺼워 질수록 밀착성 저하가 더

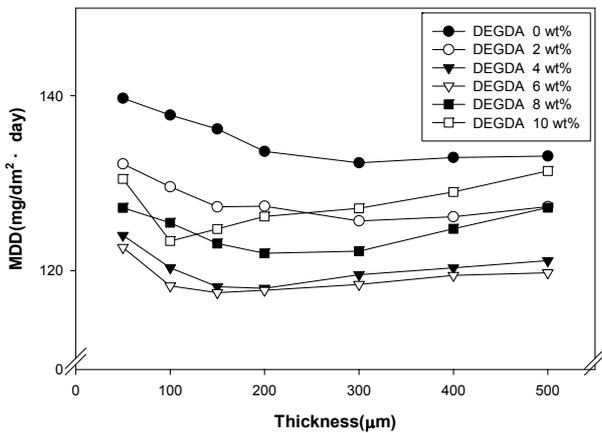


Fig. 5. Changes of MDD with content of crosslinking agent and film thickness.

속 심해져 MDD 수치가 오히려 증가하는 것으로 판단된다.

필름으로 성형된 acryl 고분자가 금속표면에 부착되어 수분을 차단하는 역할을 하지만 acryl 필름만으로는 방청성능에 부족함이 있다. 따라서 본 연구에서는 acryl emulsion 중합시 방청화합물을 첨가하여 금속표면과 접촉하는 공기나 수분을 차단하여 녹 발생을 최소화 하고자 하였다. 방청화합물로는 sodium methasilicate(SMS) 및 zinc dithio-phosphate(ZnDPP)를 사용하였으며 acryl emulsion 합성시 가교제 6 wt% 및 방청화합물 5 wt%를 첨가하여 AeACF를 제조하였으며 방청oil을 비교대상으로 선정하여 방청성능을 평가하였다.

Fig. 6에 방청화합물의 종류 및 시간경과에 따른 MDD 측정 결과를 나타내었다. 방청성능 침지시험 시작후 15일 내지 20일 까지는 녹 발생량의 증가폭이 크게 측정되었으며 이후로는 녹 발생량 증가가 둔화되어 MDD 수치의 변화가 없었다. 방청제를 사용하지 않은 냉연압연강판의 경우 20일 경과후 MDD가 202.8 mg/dm²·day였으며 이때 acryl emulsion 단독시료(방청화합물을 포함하지 않는 acryl emulsion)와 방청oil의 MDD가 166.2 mg/dm²·day, 142.9 mg/dm²·day로 각각 측정되어 acryl emulsion 단독시료의 방청효과가 다소 낮은 결과를 보였다. 특히 SMS 방청화합물을 첨가한 AeACF의 20일 후 MDD는 54.3 mg/dm²·day로 녹 발생량이 현저히 줄었으며 이는 방청화합물 중 silicate 성분이 안정한 피막을 형성하여 MDD가 낮게 측정된 것으로 판단된다.

Fig. 7에 침지액의 pH에 따른 10일 동안의 MDD 측정 결과를 나타내었다. 그 결과 pH2~3의 강산성분위기에서는 MDD가 증가하는 경향을 보였으며 침지액의 pH가 2일 경우 방청oil 및 AeACF(SMS)는 각각 257.4 mg/dm²·day, 98.4 mg/dm²·day로 측정되었다. 이는 침지액이 강산성일 경우 방청필름의 팽윤(swelling)현상으로 인해 수분침투가

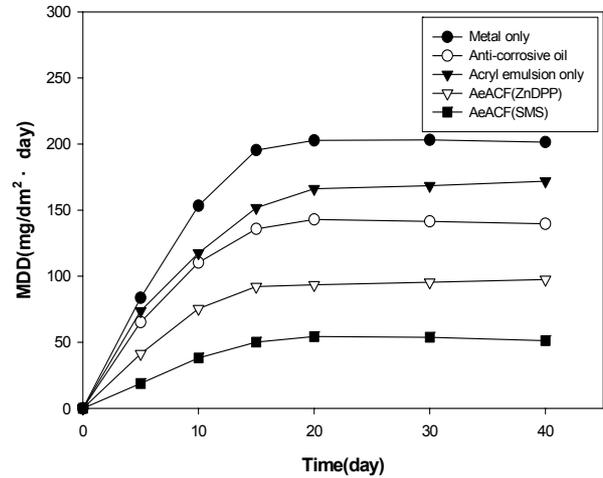


Fig. 6. Changes of MDD with corrosion inhibitors.

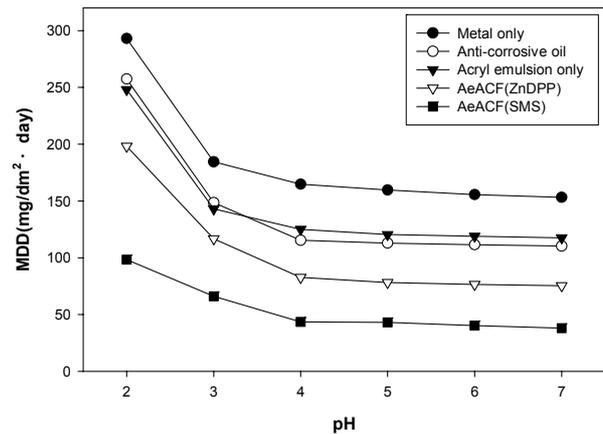


Fig. 7. Changes of MDD according to pH of dipping solution.

용이해져서 녹 발생량이 높은 것으로 판단된다. 특히, ZnDPP를 함유하는 AeACF의 경우 아연성분이 형성하는 수산화 아연 피막이 pH가 낮은 경우 용해되는 특성으로 인해 MDD가 높은 것으로 판단되며 반면 SMS를 함유하는 AeACF의 경우 pH가 낮더라도 비교적 안정한 피막을 형성하기 때문에 MDD가 가장 낮게 나타낸 것으로 보인다.

3.4 환경친화성 평가

AeACF 및 방청oil 사용시 25 °C와 50 °C에서 발생되는 휘발성 물질을 가스크로마토그래피로 분석하였으며 이 때 검출된 물질의 배출량을 ppm 단위로 환산하여 Table 3에 나타내었다. 방청oil의 경우 toluene, ethylbenzene, xy-lene이 검출되었으며 또한 주위온도가 높아질수록 보다 많은 양의 휘발성 물질이 발생됨을 확인하였다. 반면 본 연구에서 제조한 AeACF는 온도에 관계없이 휘발성 물질이 검출되지 않았다.

Table 3. Volatile compounds emission according to temperature of AeACF and anti-corrosive oil

	Temperature	Volatile compound	Emission (ppm)
Anti-corrosive oil	25°C	Toluene	6
		Ethyl Benzene	15
		o,m,p-Xylene	8
	50°C	Toluene	34
		Ethyl Benzene	177
		o,m,p-Xylene	125
AeACF	25°C	Not detected	-
	50°C	Not detected	-

4. 결 론

본 연구는 방청제 사용 및 제거시 유기용제 사용이 필요없는 손으로 벗겨 쉽게 제거할 수 있는 일체박리형 친환경 방청소재를 목적으로 방청화합물을 함유하는 acryl emulsion을 방청필름액으로 제조하여 적용가능성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 방청필름의 두께가 얇을수록 건조에 필요한 시간은 단축되었으며 건조온도가 50 °C 이상일 때는 건조시간은 급격히 줄어드는 경향을 보였다. 방청필름 성형조건에 따른 일체박리성은 25 °C 이상의 온도에서 건조한 방청필름의 제거시 잔존율이 0%로 측정되어 방청필름의 두께보다는 건조온도가 보다 크게 영향을 미치는 것으로 확인하였다.

2) 가교제 DEGDA함량이 증가할수록 응집력과 관계되는 인장강도가 증가되었으며 가교제 함량이 4 wt%까지는 점착력과 관계되는 박리강도가 증가하다가 4 wt% 이상에서는 응집력이 높아져 상대적으로 점착력이 저하됨을 확인할 수 있었다.

3) SEM 분석 결과 가교제 함량이 6 wt%인 방청필름 시료의 경우 응집력과 점착력이 적절한 균형을 이루어 금속 표면으로부터 방청필름 제거시 잔존율 없이 가장 매끄러운 필름표면이 관찰되었다.

4) MDD 측정 결과 가교제 함량이 6 wt% 일때까지는 MDD가 낮아지다가 가교제 함량이 그 이상일 경우 오히려 MDD가 증가되는 경향을 보였는데 이는 가교제가 과량이면

acryl 수지간 응집력을 증가시키는 반면 금속과의 부착력이 저하되어 녹 발생량이 증가되는 것으로 사료된다.

5) SMS 방청화합물을 함유하는 AeACF의 20일 후 MDD는 54.3 mg/dm²·day로 측정되었으며 이는 방청 oil의 142.9 mg/dm²·day에 비해 2배 이상의 우수한 방청효과를 확인할 수 있었다. 또한 pH에 따른 MDD 측정 결과 방청화합물 ZnDPP 보다는 SMS를 함유하는 AeACF가 안정한 것으로 확인되었다.

6) 방청제 도포후 온도에 따른 휘발성 물질을 비교분석한 결과 방청oil은 toluene, ethylbenzene 및 xylene 등이 온도가 증가함에 따라 다량 검출된 반면 본 연구의 AeACF에서는 휘발성 물질이 검출되지 않아 친환경 소재임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. S. Kim, H. J. Joo, and B. H. Cha, *J. Kor. Soc. Envir. Admin.*, **9**, 277 (2003).
2. Y. J. Chun, Y. S. Park, and S. Y. Soh, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **10**, 6 (1999).
3. G. Gunasekan and L. R. Chauhan, *Electrochimica Acta.*, **49**, 4387 (2004).
4. S. Y. Hwang, Master's Thesis, INHA Univ., Incheon (2003).
5. Y. O. Seo and S. D. Seul, *Elastomer*, **36**, 225 (2001).
6. A. Y. El-Etre, M. Abdallah, and Z. E. El-Tantawy, *Corrosion Science*, **47**, 385 (2005).
7. D. S. U, J. H. Choe, S. E. Gu, J. H. Kim, H. W. An, S. H. Nam, and G. S. Mun, *J. Kor. Soc. Envir Eng.*, **26**, 347 (2003).
8. D. Y. Kim, *J. Kor. Soc. Ind. App.*, **9**, 45 (2006).
9. B. I. Ita and O. E. Offiong, *Materials Chemistry and Physics*, **48**, 164 (1997).
10. J. A. Jaen, E. Garcia de Saldana, and C. Hernandez, *Hyperfine Interactions*, **122**, 139 (1999).
11. N. Khalil, F. Mahgoub, B. A. Abd-El-Nabey, and A. Abdel-Aziz, *Corrosion Engineering: Science and Technology*, **38**, 205 (2003).
12. M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, and V. Katalinic, *J. App. Electro-chemi.*, **30**, 823 (2000).
13. M. C Park and M. C. Lee, *Polymer*, **27**, 596 (2003).
14. L. S. Park, *Polymer science and technology*, **1**, 216 (1990).
15. G. W. Grogan, Strippable Film Coating Composition, U. S. Patent no. 5, **604**, 282 (1997).
16. D. Satas, Polymer Conference Serise, p 12, Wayne State Univ., Detroit, (1967).