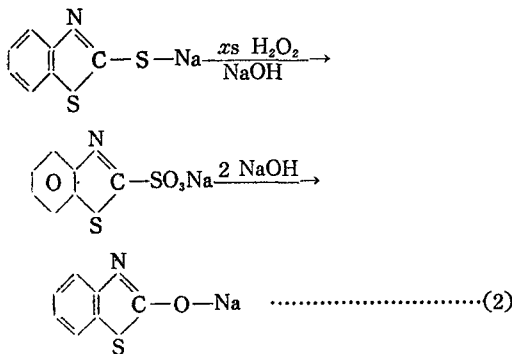
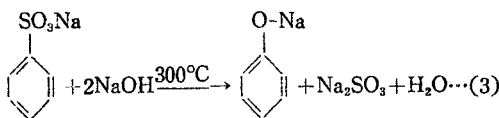


2-MBT의 알칼리 용액에 과잉의 hydrogen peroxide를 처리하면 2-hydroxy benzothiazole이 형성된다고 주장하였다.



酸素原子에 의한 黄原子의 置換은 이러한 가벼운 條件下에서 2-hydroxybenzothiazole을 形成하는 이 反應은 特別히 sodium benzene sulfonate로부터 hydroxy group의 生成은 高溫(300°C)에서 수산화나트륨(NaOH)과의 融解反應(fusion reaction)으로 나타나는 데 이것은



Kendall의 研究와 같다. Zn-MBT는 매우 有效한 耐酸化劑로서 特別히 天然 또는 合成 latex foam에 有用한 것으로 老化가되는 동안 고무物質(substrate)에서 正常的으로 生成되는 hydroperoxide를 파괴하거나 또는 그것과 反應을 일으킨다.

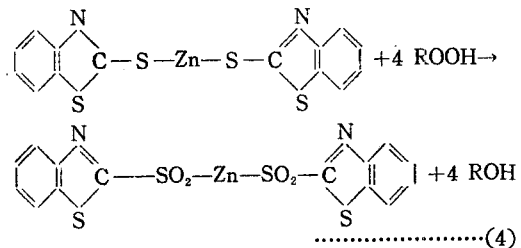
이러한 論理(假說)는 zinc salt의 還元作用이 式(1)의 Na鹽과 거의 같다는 것과 水溶液系에서 hydrogen peroxide의 酸化反應과 같이 非水溶液系에서도 hydroperoxide가 同一한 酸化反應을 할 수 있다는 것을 알 수 있는데 이것은 aging되는 동안 thiazole과 加黄고무에서 일어난다고 믿어지는 化學反應의 段階이다.

여기까지는 hydroperoxide를 生成하는 炭化水素의 自動酸化 概念을 說明한 것으로 近年에 著名한 冊들이

속속 發刊되고 있다.⁴⁾

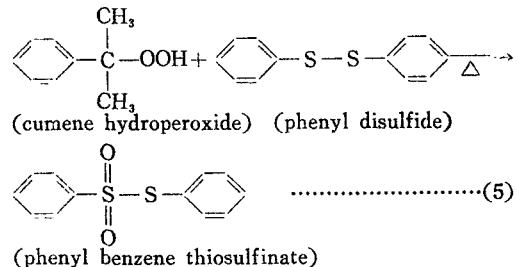
그러나 고무의 構造와 같은 complex molecule의 경우에서 어떤 特殊한 hydroperoxide에 關한 研究는 아직 分離할 수 없어 어떤 一定한 model化合物을 使用해야 한다. Bevilacqua⁵⁾氏의 Heavea 酸化에 對한 結論에서 鎖의 切斷(chain scission)에 關한 論文中 t-hydroperoxide의 初期生成이 squalene (C₃₀化合物인 triterpene)으로부터 誘導된 hydroperoxide와 類似하다고 假定하고 酸化된 고무에서 얻어진 여러가지 酸들의 生成에 關하여 매우 滿足하게 說明되어 있다.

만약에 squalene hydroperoxide가 간단하게 ROOH로 되고 또한 이것이 Zn-MBT와 定量的으로 反應한다고 假定하면 그 反應은 式(4)와 같이



Hydrogen peroxide가 Na鹽과 酸化하여 sulfinate로 되는 것과 같이 t-hydroperoxide가 zinc salt에 酸化됨을 알 수 있다. 한 例로서 t-butyl hydroperoxide가 式(1)에서 hydrogenperoxide에 對해 直接 置換된다는 것을 알았으며 또 t-butyl hydroperoxide나 cumene hydroperoxide가 간단한 t-alkyl hydroperoxide와 같이 觸媒(CS₂)下에 室溫에서 分解를 順調롭게 일으켜 酸素와 알코올을 定量的으로 生成한다는 것은 뚜렷한 事實이다. 이것은 同量의 hydrogen peroxide와 위의 t-alkyl hydroperoxide가 어떤 特殊한 反應에서 活性酸素에 매우 有效함을 나타내는 것이라고 說明할 수 있다.

Hawkins와 Sautter⁶⁾氏는 phenyldisulfide가 cumene hydroperoxide와 反應하여 disulfide가 phenyl benzenethiosulfinate로 酸化한다고 했으며

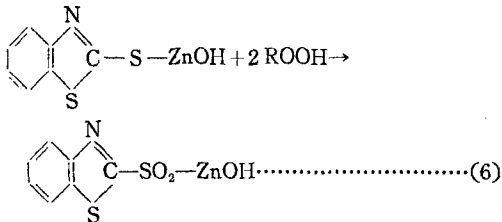


간단한 有機 黄化合物에 對한 酸化劑로서 hydrogen peroxide나 hydroperoxide가 利用됨을 Bernard, Bate-man, Cunnen⁷⁾氏의 論文에서도 볼 수 있다.

式 (4)에 나타난것 처럼 1 mole의 zinc salt에 대해 4 mole의 hydroperoxide가 反應한다는 것은 매우 活性的으로 파괴되는 hydroperoxide의 分解에 있어 zinc salt가 高度率의 効力を 나타낸다. 이 反應式은 純粹하거나 normal MBT의 zinc鹽에서는 그렇게 正確하지 않은것으로 實際 商品화된 促進劑는 대개 50%의 n-Zinc salt가 包含되어 있고 나머지 約 30%는 basic zinc salt로 構成되어 있으며 나머지 約 20%는 遊離 MBT로 構成되고 있다. 더욱이 MBT나 MBTS는 加黃하는 동안에 大部分 zinc salt로 變化하는데 어떤 사람은 加黃된 고무에서 두개의 zinc鹽이 支配된다고 推測하였다.

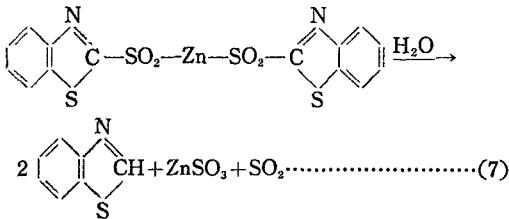
Harmon⁸⁾氏는 高溫에서 加熱만으로도 高收率의 normal zinc鹽을 얻을 수 있다는 것을 알았기 때문에 大體로 basic鹽을 추측하는 것이 妥當할 것이다.

그러므로 式 (4)를 엄밀히 나타내면 아래와 같이 쓸 수 있다. 즉 stoichiometry는 같은 상태에서

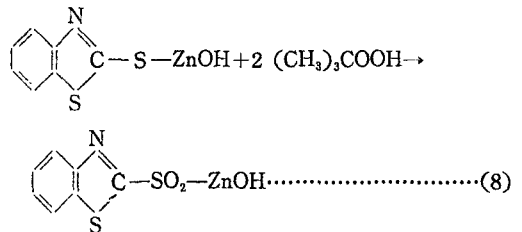


이 研究의 決定的 段階는 式 (4)와 (6)에 依해 n-zinc sulfinate나 basic zinc sulfinate를 研究하고 製品化하므로써 알 수 있다. 이것은 두개의 zinc salt가 純粹狀態下에서 滿足할만한 出發物質을 들수 없기 때문에 약간의 問題點이 생기지만 n-zinc sulfinate가 Na鹽(式(1))이나 zinc sulfate의 2重分解에 依해서 만들 수 있는 것으로 少量 試料의 分解는 強한 benzo-thiazole의 냄새를 풍기면서 노란 가루반죽과 같은 物質이 生成되는 것을 알 수 있어 이것이 分解 한다는 것을 알 수 있다.

10個月된 試料의 分析은 極少%인 MBT와 함께 대략 2/3의 benzothiazole로 나타나고 나머지 1/3은 chloroform 不溶成分의 zinc sulfite 30%와 zinc sulfate 70%의 混合物로 나타나는데 zinc sulfite는 時間의 경과로 sulfate로 酸化되는 것으로 sulfinate의 分解는 다음과 같은 과정으로 일어난다.

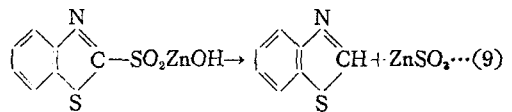


이 化合物의 安定性은 物理的 試驗으로서는 거의 無意味하나 純粹하게 만들어진 試料는 IR Spectrum으로 試驗할 수 있다. 순수한 zinc salt을 얻기는 힘든 것이므로 式 (4)와 (6)에서 記述한 反應을 進行하기 위하여 工業用 促進劑의 混合物로 만든 後 다시 알코올과 함께 遊離되는 MBT를 除去하여 순수한 것을 얻을 수 있고 이러한 混合物은 몇 時間 동안 t-butyl hydroperoxide의 chloroform 溶液으로 서서히 加熱해주면 豫想되는 酸化作用이 混合된 sulfinate로 生成되어 순조롭게 進行된다. 鹽基性 zinc salt로 부터 誘導된 sulfinate가 이런 混合物에 少量으로 存在 하지만 그 反應은 다음과 같이 進行된다.



위의 反應으로 生成된 pale yellow의 n-zinc sulfinate가 置換에 依하여 만들어지며 IR Spectrum으로 確認된다.

鹽基性 zinc sulfinate도 n-zinc sulfinate(式(7))와 같이 類似하게 分解 된다는 것을 알 수 있다.



여기서 rubber stock가 存在할 때에는 thiazole의 金屬鹽들이 正常的으로 aging되는 동안에 炭化水素에서 生成되는 hydro-peroxide와 같이 過酸化物和 反應하는 故로 徐徐히 sulfinate로 變化되는 것이다.

이것은 各 各 1 mole의 正常的인 thiazole鹽이 理想的으로 4 mole의 hydroperoxide로서 分解하거나 非活性化되어 式 (4)에서 나타난 것과 같이 thiazole이 exhaust해 질 것이라는 것을 暗示한다.

또한 thiazole이 6 mole의 hydroperoxide에 非活性化될 것으로 式 (7)과 같이 zinc sulfate로 酸化될 수 있고 sulfur trioxide (SO₃)로 더욱 더 酸化할 수 있는 zinc sulfite나 sulfur dioxide와 같은 두개의 副產物로 나타나는 故로 2 mole의 hydroperoxide가 더 加해질 수 있으며 zinc sulfite의 경우와 같이 hydroperoxide가 空氣中에서 보다 더욱 活性인 酸化劑라는 것을 나타내고 있다. 또 과잉의 ZnO나 미량의 水分이 存在할 때 SO₃는 zinc sulfate로 變化하는데 그 一括的인 反應은 아래와같이 생각할 수 있다.

