

Thiazole 類의 老化防止性에 關하여

崔俊鐵*

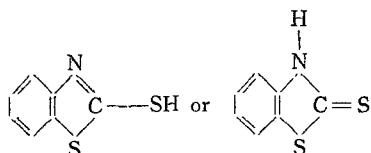
I. 序 言

Thiazole 과 Dithiocarbamate 類는 누구나 잘 알고 있는 것이지만 加黃促進劑로서 利用되어 옴은 오래 前부터이며 本稿에서는 thiazole 의 耐老化性 및 安定劑 役割에 關해서 記述하고 次號에 dithiocarbamate 에 對하여 記述하고자 한다.

그리고 本稿는 "Rubber Chemistry and Technology" 中 L. A. Brooks 氏의 研究論文을 主로 編譯한 것이다 (Rubber Chem. & Tech. Vol 36. 887, 1963)

II. Thiazole 的 老化防止性

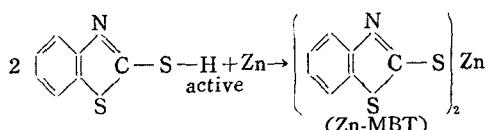
먼저 thiazole에 對한 性質을 簡單히 살펴보면 thiazole 中 代表的인 mercapto-benzo-thiazole (MBT)은 aniline 과 CS₂로 만드는데 acetylene (CH≡CH)의 H



가 酸性을 띠우고 있어 活性인 것과 같이 mercaptans (-SH)의 H도 acidic character를 띠워 金屬과 反應하여 ester 形態로 된다. 故로 MBT의 Zn 鹽은 MBT보다 加黃速度가 빠르고 빨리 scorch 된다는 것을 알 수 있는 바 式으로 要約해 보면 다음과 같다.

$R-C\equiv C-H + RONa^+ \rightarrow R-C\equiv C-Na + ROH$ 로 띠 acidic character

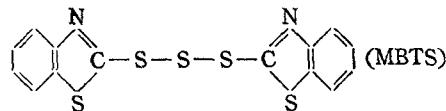
는 것과 같이



으로 된다.

또한 活性水素는 酸化되어 disulfide 로도 된다.

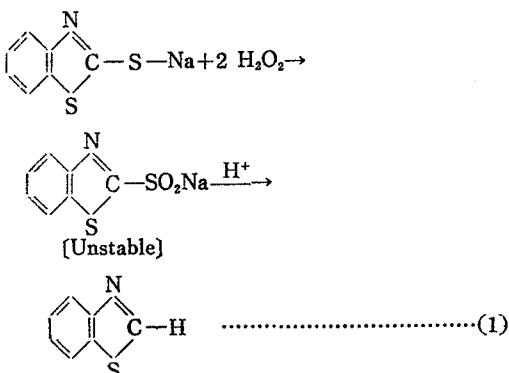
* 國立工業研究所 고무研究室



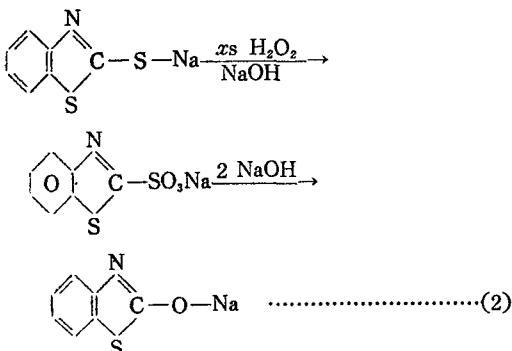
이것은 훌륭한 遲延活動을 하며 또한 훌륭한 促進劑가 된다.^①

Baxter, Morgan 및 Roebuck^①氏는 酸素吸收와 modulus decay의 測定에 依해서 各種 促進劑를 包含한 몇몇 天然고무 重合體의 老化機構(mech. of polymer aging)에 對한 研究가 있다.

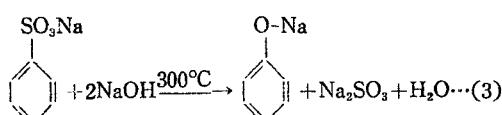
그들은 또한 MBT (mercapto-benzo-thiazole)를 含有하고 있는 고무製品의 耐老化性이 가장 좋다고 했는데 그 理由로는 高度의 酸素吸收率은 不活性 結合에 關聯되기 때문에 加黃하는 동안 zinc oxide (ZnO)와 反應해서 zinc salt로 變하기 때문이다. この事實로 耐老化性의 特性은 ZnO와 같은 物質의 存在下에 더욱 기여할 수 있다는 것이다. Montu^②氏도 또한 天然고무에 대 한 여러가지 peptizer의 効果에 關해서 研究한 바 어떤 化合物에 있어서 MBT와 MBTS (mercapt-benzothiazol disulfide), Zn salt (Zn-MBT)들을 가지고 比較検討한 結果 MBT는 Crude Rubber의 可塑性 促進劑(plastization accelerator)이며 S의 存在時에는 加黃促進劑이고 Zn-MBT는 peroxide의 deactivating agent가 된다고 했고 Kendall^③氏는 天然고무의劣化(degradation)에 對하여 peptizer들이 老화로 있거나 t-butyl 및 cumene hydroperoxide와 結合된 peptizer들의 種類에 對해 조사한 바 MBT를 包含한 하나의 thiol 모양인 많은 peptizer들은 sulfenic acid와 sulfonic acid를構成하면서 變化될 것이라고 하였는데 이는 MBT의 Na 또는 K鹽이 hydrogen peroxide로 酸化되어 Sulfinic acid나 sulfonate로 生成된다는 것이 明白하기 때문이다. Sulfinic acid는 酸化할 때 二酸化硫(SO₂)이 不安定한 sulfenic acid로부터 安定한 benzothiazole로 形成하면서 離脫되고



2-MBT의 알カリ溶液에 과잉의 hydrogen peroxide를 處理하면 2-hydroxy benzothiazole이 形成된다고 주장하였다.



酸素原子에 依한 黃原子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 나타나는데 이것은



Kendall의 研究와 같다. Zn-MBT는 매우 有効한 耐酸化劑로서 特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.

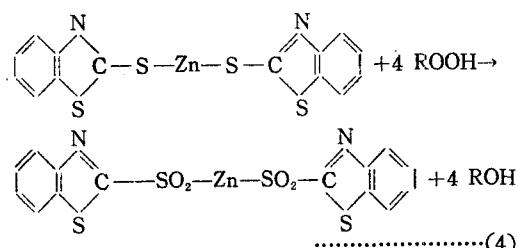
이러한 論理(假說)는 zinc salt의 還元作用이 式(1)의 Na鹽과 거의 같다는 것과 水溶液系에서 hydrogen peroxide의 酸化反應과 같이 非水溶系에서도 hydroperoxide가 同一한 酸化反應을 할 수 있다는 것을 알 수 있는데 이것은 aging 되는 동안 thiazole과 加黃고무에서 일어난다고 믿어지는 化學反應의 段階이다.

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⁾

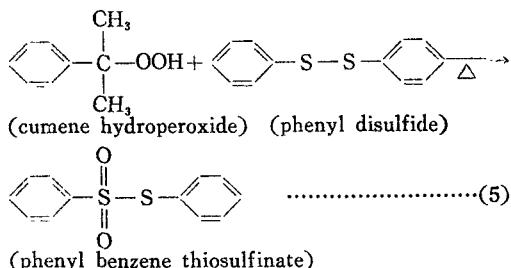
그러나 고무의 構造와 같은 complex molecule의 경우에서 어떤 特殊한 hydroperoxide에 關한 研究는 아직 分離할 수 없어 어떤 一定한 model化合物을 使用해야 한다. Bevilacqua⁵⁾氏의 Hevea 酸化에 對한 結論에서 鎳의 切斷(chain scission)에 關한 論文中 t-hydroperoxide의 初期生成이 squalene (C_{30} 化合物인 triterpene)으로 부터 誘導된 hydroperoxide와 類似하다고 假定하고 酸化된 고무에서 얻어진 여러 가지 酸들의 生成에 關하여 매우 滿足하게 說明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 같아



Hydrogen peroxide가 Na鹽과 酸化하여 sulfinate로 되는것과 같이 t-hydroperoxide가 zinc salt에 酸化됨을 알 수 있다. 한 예로서 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(CS_2)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 有効함을 나타내는 것이라고 說明할 수 있다.

Hawkins 와 Sautter⁶⁾氏는 phenyldisulfide가 cumene hydroperoxide와 反應하여 disulfide가 phenyl benzene-thiosulfinate로 酸化한다고 했으며

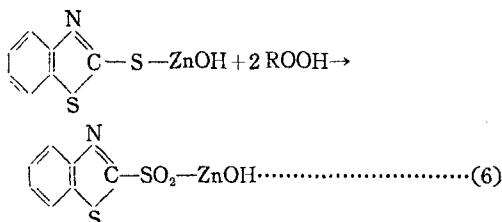


간단한 有機 黃化合物에 對한 酸化劑로서 hydrogen peroxide나 hydroperoxide가 利用됨을 Bernard, Bate-man, Cunnen⁷⁾氏의 論文에서도 볼 수 있다.

式(4)에 나타난 것처럼 1 mole의 zinc salt에 對해 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 않은 것으로 實際 商品化된 促進劑는 대개 50%의 n-Zinc salt가 包含되어 있고 나머지 約 30%는 basic zinc salt로 구성되어 있으며 나머지 約 20%는 遊離MBT로 구성되고 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.

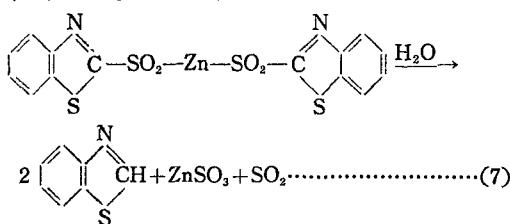
Harmon⁸⁾ 氏는 高溫에서 加熱만으로도 高收率의 normal zinc 鹽을 얻을 수 있다는 것을 알았기 때문에 大體로 basic 鹽을 추출하는 것이 妥當할 것이다.

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

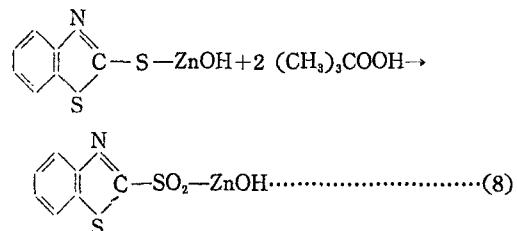


이研究의決定의段階는 式(4)와(6)에依해 n-zinc sulfinate나 basic zinc sulfinate를 연구하고製品化하므로써 알수있다. 이것은 두個의zinc salt가純粹狀態下에서滿足할만한出發物質을들수없기때문에 약간의問題點이生기지만 n-zinc sulfinate가 Na鹽(式(1))이나 zinc sulfate의2重分解에依해서만들 수있는것으로少量試料의分解는強한benzo-thiazole의냄새를풍기면서노란가루반죽과같은物質이生成되는것을알수있어이것이分解한나는것을알수있다.

10個月된試料의分析은極少%인MBT와함께대략2/3의benzothiazole로나타나고나머지1/3은chloroform不溶成分의zinc sulfite30%와zinc sulfate70%의混合物로나타나는데zinc sulfite는時間의경과로sulfate로酸化되는것으로sulfinate의分解는다음과같은과정으로일어난다.

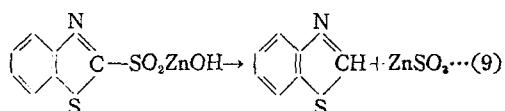


이 化合物의 安定性은 物理的 試驗으로서는 거의 無
意味하나 純粹하게 만들어진 試料는 IR Spectrum으로
試驗할 수 있다. 순수한 zinc salt을 얻기는 힘든 것
이므로 式(4)와 (6)에서 記述한 反應을 進行하기 위
하여 工業用 促進劑의 混合物로 만든 後 다시 알코올
과 함께 遊離되는 MBT를 取去하여 순수한 것을 얻을
수 있고 이러한 混合物은 몇 時間 동안 t-butyl hydro-
peroxide의 chloroform 溶液으로 서서히 加熱해주면
豫想되는 酸化作用이 混合된 sulfinate로 生成되어 순
조롭게 進行된다.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



위의 反應으로 生成된 pale yellow 의 n-zinc sulfinate 가 置換에 依하여 만들어지며 IR Spectrum 으로 確認된다.

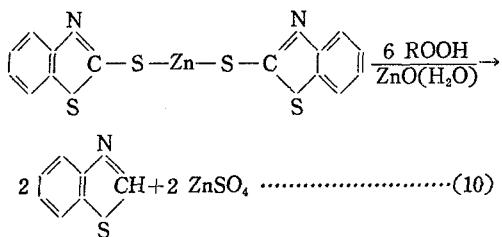
鹽基性 zinc sulfinate 及 n-zinc sulfinate (式 (7))
와 같이 類似하게 分解 되다는 것을 알수 있다



여기서 rubber stock 가 存在할 때에는 thiazole 의 金屬鹽들이 正常의 으로 aging 되는 동안에 炭化水素에 서 生成되는 hydro-peroxide 와 같이 過酸化物과 反應 하는 故로 徐徐히 sulfinate 로 變化되는 것이다.

이것은 각각 1 mole의 正常的인 thiazole 鹽이 理想적으로 4 mole의 hydroperoxide로서 分解하거나 非活性화되어 式(4)에서 나타난 것과 같이 thiazole 이 exhaust해질 것이라는 것을 暗示한다.

또한 thiazole 이 6 mole 의 hydroperoxide 에 非活性化 될 것으로 式 (7)과 같이 zinc sulfate 로 酸化될 수 있고 sulfur trioxide (SO_3)로 더욱 더 酸化할 수 있는 zinc sulfite 나 sulfur dioxide 와 같은 두개의 副產物로 나타나는 故로 2 mole 의 hydroperoxide 가 더 加해질 수 있으며 zinc sulfite 의 경우와 같이 hydroperoxide 가 空氣中에서 보다 더욱 活性인 酸化劑라는 것을 나타내고 있다. 또 과잉의 ZnO 나 미량의 水分이 存在 할 때 SO_3 는 zinc sulfate 로 變化하는데 그 一括의 反應은 아래와같이 생각할 수 있다.



위 反應(式 10)은 thiazole 과 hydroperoxide 가 stoichiometric 한 關係를 가지고 있음을 뜻한다.

Hawkins 와 Sautter⁶⁾는 이 反應式이 完全하지 않 을 것이라고 하여 그들은 大體의로 SO₂가 cumene hydroperoxide 에서 觸媒와 같은 役割을 한다고 主張하고 있다.

SO₂가 zinc sulfinate 의 分解物이기 때문에 sulfinate 는 stoichiometry 하게 나타난 것 보다 더욱 效果의이라는 것이 妥當하지만 이것은 또한 ZnO 나 다른 添加物 을 含有한 加黃고무製品은 ZnO 가 簡單히 어떤 SO₂를 形成하여 非活性化 할 수 있는 物質 또는 complex system이라는 것을 알 수 있으며 thiazole 로 加黃된 고무製品에 일어나는 모든 化學反應에서 確認할 수 있을 것이라고 展開하였다.

式 (10)이 나타낸 것과 같이 Zn-MBT 가 老化防止 剤로서의 役割을 反應式으로 表示하였고 이것은 고무 製品에서 이 鹽의 限定된 比率로서 使用하여 最適條件 下에서 이득할 수 있는 可能한 防止를 計算할 수 있다. 分子量이 300,000 인 天然고무 100 part에 對하여 分子量이 397 인 zinc salt 1.33 part에 對해 考察해 보면 고무 1 mole에 對해 zinc salt 10 mole의 比率로서 zinc salt 各 1 mole이 적어도 4 mole의 hydro-peroxide 와 反應하기 때문에 總 40 mole의 hydroperoxide 가 破壞될 것이다. 이것은 生고무이건 加黃고무이건 間에 明白한 것으로서 Bevilacqua의 "Oxidation and Autioxidant in Rubber"에서도 볼 수 있다.

一般的으로 特定條件이나 特定고무에 따라 Zn-MBT 는 어떤 peroxygen group의 파괴로서 매우 有用한 老化防止剤의 技能을 發揮할 수 있다. 몇몇例에서 鎳의 파괴는 고무製品의 品質을 저하하기 때문에 이러한 過程을 有用하게 지연시켜주는 어떤 化學機構는 고무 工業 技術者에게 關心事가 되고 있다.

오늘날 고무工業에서 MBT 的 金屬鹽으로 Zn-MBT 가 널리 使用되고 있지만 Cu, Cd, Pb,의 盐에 對해서도 관심 되는 바 이러한 疑問點은 이런 여러가지 盐들이 老化防止剤로서 어떻게 比較되고 있느냐에 따라 그 실마리가 풀릴 것이다.

이것은 aging 되는 동안에 어떤 特殊한 炭化水素, hydroperoxide, peroxygen 化合物의 生成에 左右된다.

이와한 hydroperoxide의 各 個個는 Zn-thizole 鹽이 作用하는 것과 같은 方法으로 그 反應性의 差異가 있을 것으로서 最適 防止效果가 가장 反應性이 좋다고 믿어지는 thiazole 鹽의 使用으로 이득될 수 없을 것이라는 것이다.

몇 個의 鹽을 調査한 가운데 MBT의 Pb 盐이 몇몇 商品化한 hydroperoxide 와 같이 빠르게 反應하여 二重 分解로서 lead sulfinate 를 만들고자 할 때 生成物은 거의 卽刻의으로 分解되어 分離할 수 없는 것은 確實하다.

Pb 盐은 鹽基性이거나 normal 鹽 中에서 簡易 만들 수 있음은 興味 있는 일이며 이에 比하여 Cd 盐은 단지 free MBT 를 微量 包含하고 있는 여러가지 試料들과 같이 normal 鹽인 것이다.

化學에 從事하는 사람이라면 理解하고 느끼고 있을 지라도 아직 經驗的인 方法이 가장 滿足스럽기 생각될 것이다.

III. 結 言

MBT의 Na 鹽과 hydrogen peroxide 또는 t-butyl hydroperoxide 가 反應하여 sulfinate로 되는 方法은 Zn 나 다른 몇몇 盐들에도 通用되며 thiazole의 金屬鹽들이 加黃促進剤로 使用되고 있지만 이것은 고무가 老化하는 동안에 生成된다고 생각했던 hydroperoxide 와 같은 peroxygen 化合物과 反應하여 實際의으로 老化防止剤의 技能을 發揮한다고 推測되고 있다.

參 考 文 獸

- ① Baxter, Morgan, and Roebuck, Rubber Chem. & Tech. 24, 865 (1951)
- ② Montu, M., Rubber Chem. & Tech. 26, 143 (1953)
- ③ Kendall, Rubber Chem. & Tech. 24, 857 (1951)
- ④ Lundberg, "Autoxidation and Antioxidants" Vol I & II. Interscience Publishers, N. Y., 1961-1962.
- ⑤ Bevilaqua, E. M., Rubber Chem. & Tech. 33, 60 (1960)
- ⑥ Hawkins, W. L. and Sautter, H, Ind. Eng. News 40, No. 38, 58 (1962)
- ⑦ "Organic Sulfur Compounds", Kharasch, No, Vol I. Pergamon press, N. Y., 1961 Chapt. 21
- ⑧ Harmon, M. W., U. S. Patent 2,754,303 (1956)
- ⑨ "Introduction to Rubber Technology", Maurice Morton, 1966, P 109~150.