

加黃 고무中の 有機老化防止劑의 分離·識別에 關하여

徐 吉 德*

(1962. 5. 30 受理)

Identification of Antioxidants

By Gil Duck Suh

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Pusan National University

The usefulness of a propionylated paper chromatography to the identification of various insoluble organic antioxidants in rubber vulcanizates was studied.

Purified commercial antioxidants and commercially mixed antioxidants could be identified by the propionylated paper chromatography.

Antioxidants were identified by the propionylated paper chromatography from acetone extract of pure gum vulcanizates, which were either unaged or aged in Geer-Oven.

The R_f values from acetone extracts of vulcanizates were a little lower than those purified samples, but the colours and shapes of the spots support the identification.

No spot could be obtained by the method from the aged vulcanizate containing antioxidant 200 (2, 6 Di-tert-butyl-*p*-cresol). This indicates that the antioxidant was converted or decomposed to other compound after aging.

It was concluded from the above results that the propionylated paper chromatography is useful to identify the antioxidants from vulcanizates and presents a key for elucidating the mechanism of the inhibition.

結 論

加黃 및 老化過程에 따른 고무配合物의 消長을 研究하는 때는 加黃고무中の 配合物 및 그 變化生成物을 分離, 識別, 定量하여 그 變化過程을 追求하면 될 것이다.

그런데 現在 加黃고무中の 配合劑를 定性的으로 分析하는 때는 다음과 같은 方法이 適用되고 있다.

- (1) Colour reaction and precipitation
- (2) Paper chromatography¹⁾
- (3) Absorption spectroscopy
- (4) Polarography
- (5) X-rays diffraction

이들 方法中 어떤 것은 適切히 利用되면 定量分析도 할 수 있을 것이다. 그러나 (3), (4), (5)의 機器分析은 正確, 迅速하나 高價인 것이 缺點이라 하겠다. 이것에 反하여 Paper chromatography 는 그것에 要하는 費用

이 甚少할 뿐 아니라 操作이 簡單하면서 相當히 迅速하고 信賴度가 높은 長點을 가지고 있다.

그러나 大部分의 有機고무配合劑는 물에 難溶性이므로 물을 固定相으로 하는 普通의 Partition paper chromatography 에 依하여 이들 疎水性 物質을 分離하는 것은 쉽지 않다. 따라서 이러한 疎水性有機藥品을 分離하는 때는 濾紙를 適當히 modify 하면 될 것이다.

濾紙를 modify 하는 方法에는

- (1) 濾紙에 Alumina, Silica gel 을 附着시킨다.
- (2) 濾紙에 Formamide, Propylene glycol, Petroleum paraffin, Latex, Vaseline, Silicone 등을 附着시킨다.
- (3) 濾紙를 Acetylation 한다.²⁾

등의 여러가지 方法이 있다.

특히 村上氏等³⁾은 Partially acetylated paper chromatography 에 依하여 20種의 加黃促進劑와 10種의 老化防止劑를 分離 識別하고 있으므로 著者は 難溶性인

*釜山大學校 工科大学 化學工學科.

有機고구 老化防止劑의 分離 識別을 爲하여 濾紙를 Propionylation 하여 親有機性を 附與하고 이 Propionylated paper chromatography 의 有用성을 檢討하여 村上氏等의 方法과 꼭 같은 結果를 얻었으므로 이에 報告하는 바이다.

實驗方法, 結果 및 考察

1. 藥 品

Propionic acid anhydride, Benzene, conc. Sulfuric acid, Ethyl alcohol, Acetone, Carbon tetrachloride.

모든 試藥 一級品을 使用하되 Benzene, Ethyl alcohol, acetone, Carbon tetrachloride 등은 脫水 精製하였다.

2. Chromatography 用 濾紙

難溶性 有機老化防止劑의 分離 識別에 適合하게끔 下記와 같이 Propionylation 하였다.

먼저 濾紙(Whatman No. 1, 6×40 cm)를 Air bath 에서 80°C, 2 hrs 乾燥시킨다. 이와 같이 豫備處理한 濾紙 20枚를 冷却器가 붙은 反應容器 속에 1%의 Propionylation agent 와 같이 넣고 70°C±2°C로 加熱한다. 反應時間中 가끔 이 容器 全體를 잘 흔든다. Propionylation 이 끝나면 直時 反應容器를 冷水中에 담구어 冷却하고 Propionylation agent 를 버리고 그 代身 Ethyl alcohol 600 ml 를 加한 다음 約 10時間 放置하였다가 濾紙를 捲어내어 蒸溜水로써 數回 洗고 濾紙 사이에 끼워 물기를 擰後 大氣中에서 乾燥시킨다. 乾燥된 濾紙는 眞空 Desiccator 속에 保管한다.

Propionylation agent 는 Propionic acid anhydride: Benzene(2:3)의 混合液에 0.3%(vol.)의 conc. Sulfuric acid 를 加한 것이다.

濾紙의 Propionyl %는 Propionylation agent 의 混合比, 溫度, 濾紙의 枚數 및 反應時間에 따라 달라질 것이나 여기서는 便宜上 反應時間으로써 그 Propionyl %를 Control 하였다. Table I 에 그 結果를 表示하였다.

TABLE I
Propionyl % of Paper

Time(min)	%
60	6.3
90	8.8
120	10.1

濾紙의 Propionyl %의 分析은 ASTM D 871-57 에 準據했다. 反應時間이 길어짐에 따라 얻은 濾紙가 膨潤되면서 極히 多孔質로 되며 또 展開溶媒의 作用을 받기 使用할 수 없게 되므로 注意하여야 된다.

3. 供試老化防止劑

本 研究에 使用된 老化防止劑를 Table II 에 表示한다. 單一試料는 各各 市販品을 定融點까지 再結晶하여 使用하였으나 C 및 混合老化防止劑는 市販品을 그대로 使用하였다. 再結晶에 使用된 溶媒도 表示한다.

TABLE II
Various Antioxidants Studied

Symbol	Chemical composition	m.p. (°C)	Solvent for recrystallization
Single antioxidant			
C	Aldol naphthylamine	137~138.5	—
D	N-Phenyl-2-naphthylamine	101.5~104	Benzene
PA	N-Phenyl-1-naphthylamine	52.5~54	Benzene
H	N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine	143~144.5	CCl ₄
200	2,6-Di-tert-butyl-p-cresol	69~70.5	Acetone
Commercially mixed antioxidant			
P	[D+H]	—	—
500	[PA+H]	—	—

4. 展 開

濾紙의 下端에서 6 cm 의 位置에 原線, 原線에서 30 cm 의 位置에 終線을 긋고 原線에 各 試料溶液(1.5 g 를 Benzene 100 ml 에 녹인다)을 數回 Spotting 하고 密閉容器中에서 一次元 上昇法으로 室溫에서 展開한다. 展開溶媒는 Ethyl alcohol: Benzene (3:2)의 混合溶媒를 使用하였다. Spot 의 크기는 너무 크지 않게(直徑 4 mm 以下) 注意하고 試料溶液의 塗布에는 毛細管을 使用하였다. 2種 以上の 試料를 同一濾紙上에 塗布할 때는 Spot 와 Spot 間의 距離가 約 2 cm 되게 하였다.

5. 發 色

Spot 의 檢出을 爲한 發色試藥은 村上氏等이 使用한 것과 같은 것을 使用하였다.

즉 C, D, PA, H 와 混合老化防止劑(P 및 500) 등은 展開가 끝난 濾紙에 Ninhydrin 의 0.2% 溶液(물을 飽和시킨 n-Butylic alcohol)을 Spraying 하고 90~100°C에서 數分間 加熱한다. 老化防止劑 200 은 展開完了한 濾紙에 Tollens 試藥(5% AgNO₃ 水溶液 0.5 ml 에 2N NaOH 2滴을 加하고 생긴 沈澱을 2% NH₄OH 에 溶解하고 다시 96% Ethyl alcohol 로 옮겨 한 것)을 Spraying 한다.

6. R_f 値의 測定

本 研究의 最終目的은 加黃고구中의 老化防止劑의 分離 識別에 있으므로 먼저 各種 老化防止劑가 上記한 Propionylated paper 에 依하여 分離되는가를 알아 보아야 될 것이다. 따라서 精製한 各種 老化防止劑의 單

一試料에 對하여 그 R_f 值을 測定하였다. Table II 에 그 結果와 Spot 의 色相을 表示하였다.

TABLE II
 R_f -Values of Various Antioxidants

Antioxidant	Propionyl %			Color of Spot
	6.3	8.8	10.1	
C	0.71	0.70	0.66	light red-brown
D	0.66	0.63	0.63	yellow
PA	0.64	0.64	0.63	light orange
H	0.56	0.54	0.53	green
200	0.80	0.76	0.70	black
M	0.86	0.81	0.80	black-brown

濾紙의 Propionyl % 와 各 老化防止劑와의 關係 및 Spot 의 色相을 보면 老化防止劑의 數가 이와 같이 적으면 어느 경우나 充分히 各 老化防止劑는 識別될 것이다. 그러나 Propionyl % 가 높아 갈수록 再現性이 不足하므로 以下の 實驗에서는 時間도 적게 드는 6.3%의 濾紙를 使用하기로 한다.

PA 와 D 의 R_f 值은 近接되어 있으므로 單一試料가 아니고 混合試料일 때는 그 Spot 가 重複될 念慮가 있으나 發色劑에 對한 Spot 의 色相과 그 形狀으로 充分히 識別할 수 있다.

Table II 의 促進劑 M 은 純고무配合의 加黃고무中の 老化防止劑의 檢出에 있어서 그 妨害作用의 有無를 檢討하여야 됨으로 그 R_f 值을 測定하여 두었다. 그 Spot 의 發色劑는 上記한 Ninhydrin 溶液을 使用하였다. 이와 같이 促進劑 M 의 R_f 值 및 色相이 老化防止劑에 比하여 顯著的 差異가 있으므로 쉽게 識別된다. 따라서 以下の 實驗에서는 促進劑 M 의 存在는 考慮하지 않을 것이다.

7. 混合老化防止劑의 分離, 識別

6에서 얻은 各 老化防止劑의 R_f 值을 基礎로 하여 市販 混合老化防止劑 P 와 500 으로부터 各 成分을 分離 識別하였다. 識別的 正確을 期하기 爲하여 各 成分의 精製 標準試料를 同時에 展開하였다. 그 Chromatogram 을 Fig. 1에 表示하였다.

濾紙의 Propionyl % 는 어느 경우나 6.3%이며 試料 溶液은 各 混合試料의 3g 을 Benzene 100 cc 에 녹인 것이다. 展開溶媒 및 檢出試藥은 6의 경우와 같다.

이와 같이 Propionylated paper 는 混合老化防止劑로부터 各 成分의 分離 識別에 適用될 수 있음을 알 수 있다.

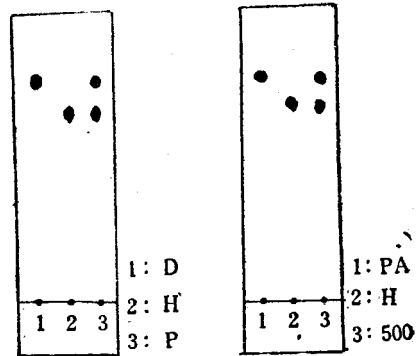


Fig. 1—Chromatograms of commercially mixed antioxidants. 1: D, 2: H, 3: P, 4: PA, 5: H, 6: 500

8. 硫黃共存時의 R_f 值

加黃고무中の 老化防止劑의 分離에 있어서 各 老化防止劑의 R_f 值가 標準試料의 R_f 值보다 若干 低下되었으므로 그 原因을 究明하기 爲하여 다음과 같은 實驗을 하였다.

精製한 單一試料 0.4g 와 硫黃 0.8g 와의 混合物에 Acetone 20ml 을 加하고 加溫 溶解하고 放置하여 Acetone 을 蒸發시킨다. 이것을 다시 Benzene 20ml 에 溶解하여 沈澱하고 있는 硫黃을 濾過 除去한다. 이것을 6.3%의 Propionylated paper 上에 展開, 檢出하고 그 R_f 值을 求하였다. 그 結果를 Table III 에 標準試料의 R_f 值와 같이 表示한다.

TABLE III
 R_f -Values at the Presence of Sulfur

Antioxidant	Standard sample	At the presence of sulfur
C	0.71	0.69
D	0.66	0.65
PA	0.64	0.62
H	0.56	0.54*
200	0.80	0.77

Note: Asterisk indicates failed spot.

이와 같이 各 老化防止劑의 R_f 值의 低下의 原因에는 여러가지가 있겠으나 특히 硫黃의 存在가 큰 影響을 준다는 것을 알 수 있다. 또 이 結果를 利用하면 加黃고무中の 老化防止劑 檢出에 도움이 많을 것이다. 특히 老化防止劑 H 를 使用한 경우에는 Tailing 하는 것에 注目해야 된다.

9. 老化防止劑 以外的 成分의 影響

加黃고무中の 老化防止劑를 分離 識別하는데는 老

防止劑 以外의 成分에 依한 Spot 의 R_f 值과 色相을 調査하여 두어야 될 것이다.

Tab. V 의 配合物中에서 老化防止劑를 除外한 것을 Table V 의 配合比 및 加黃條件에 따라 加黃하여 加黃 고무 試料을 調製하였다. Compounding 은 大體로 ASTM D15-52T 에 準하였다.

TABLE V
Compounding Composition of Pure Rubber Mixes

Ingradiant	Composition
Rubber (Pale crepe #1)	100.0
ZnO	5.0
Sulfur	3.0
Stearic acid	1.0
Accelerator (M)	1.0
Antioxidant (Tab. I)	1.5

*Vulcanizing temp. 151°C, Gage press 4 kg/cm²
Vulcanizing time 15 min.

이렇게 하여 얻은 試料 5g 을 가위로써 可及的 잘게 찢르고 이것을 Soxhlet 抽出裝置로써 80°Cs, 8 hr, Acetone 抽出한다. 抽出物을 放置하여 Acetone 을 蒸發시키고 殘留物을 約 2ml 의 Benzene 및 Ethyl alcohol 에 各各 溶解한다. 그리하여 이들 溶液을 硫黃沈澱物의 除去를 爲하여 迅速히 濾過하고 Propionylated paper (Propionyl % : 6.3) 에 Spotting 한다. 展開方法 및 檢出法은 6 과 같다.

위와 같이 하여 얻은 Chromatogram 은, Acetone 抽出物을 Benzene 에 溶解한 것이나 Ethyl alcohol 에 溶解한 것이나 꼭 같으며, R_f 值가 0.84(黑褐色), 0.82(褐

色), 0.32(綠黃色)의 3 個의 Spot 가 얻어진다. R_f 值가 0.84 의 것은 Table 3 으로부터 促進劑 M 에 依한 것으로 推測되며 其他의 것은 Pale crepe #1 中의 不純物과 促進劑 M 의 變化生成物에 依한 것으로 推測되나 그 本質을 알 수 없다. 이것으로부터 加黃고무 試料中의 老化防止劑 以外의 成分은 그 R_f 值 및 色相으로부터 各 老化防止劑의 識別에 妨害作用을 않는다는 것을 알 수 있다.

10. 加黃고무中의 老化防止劑의 分離, 識別

6, 7, 8, 9 의 結果를 基礎로 하여 未老化 또는 老化 고무中의 老化防止劑를 分離 識別하고 또 老化防止劑의 消長에 關하여 若干의 知見을 얻었다.

Table I 의 單一 또는 混合老化防止劑를 Table V 의 配合比 및 加黃條件에 따라 加黃하여 純고무 配合 加黃 고무 試料을 調製하였다. Compounding 은 9 와 같다.

TABLE VI
Physical Properties of Unaged or Aged Vulcanizates

Compounded antioxidant	None	C	D	PA	H	200	
							T(kg/cm ²)
Unaged	T(kg/cm ²)	190	205	215	216	159	191
	E(%)	845	845	750	690	720	695
Aged	T(kg/cm ²)	150	200	213	210	155	168
	E(%)	509	695	605	650	660	570

Aging : Geer-Oven Method 70°C × 168 hrs

이것을 Geer-Oven 法 老化試驗機에서 老化하였다. 老化條件은 70°C 의 上昇溫度에서 168 時間이며 老化防止劑의 效果를 確認하기 爲하여 그 物理試驗을 行하였다. 未老化 또는 老化加黃고무의 物理試驗結果를 Table VI 에 一括하여 表示한다. 여기서 보면 老化防止劑 200

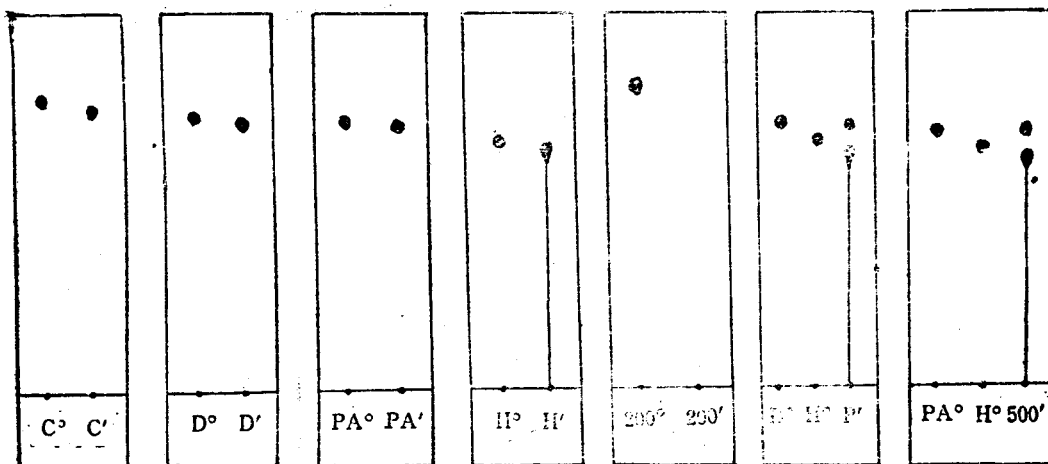


Fig. 2—Chromatograms of antioxidant from acetone extract of vulcanizates.
° for standard sample, ' for acetone extract.

을 配合한 老化 고무에서는 다른 것에 比하여 老化가 激甚함을 알 수 있다.

未老化 또는 老化 加黃 고무 試料 5g 을 可及的 가위로 잘게 찢고 이것을 Soxhlet 抽出裝置로써 80°C, 8 hrs. Acetone 抽出한다. 抽出物을 放置하여 Acetone 을 蒸發시키고 殘留物을 約 2ml 의 Benzene 에 溶解한다. 但 老化防止劑 200 의 것은 Ethyl alcohol 에 溶解시킨다. 그리하여 이들 溶液은 硫黃沈澱物을 除去하기 爲하여 迅速히 澱過하고 Propionylated Paper (Propionyl %, 6.3)에 Spotting 한다. 展開方法 및 檢出法은 6 과 같으며 加黃 고무 중의 老化防止劑를 識別하기 爲하여 Table I 의 標準試料을 同一濾紙上에서 同時에 展開한다. 老化 加黃 고무로부터 얻은 Chromatogram 을 Fig. 2 에 表示한다.

未老化 또는 老化 加黃 고무 중의 老化防止劑의 R_f 値는 標準試料의 R_f 値보다 若干 작아진다. 그 R_f 値는 Table II 와 꼭 같다. 이것은 7 項의 硫黃混在時의 R_f 値測定結果를 보면 알 수 있는 바와 같이 加黃 고무 중의 老化防止劑 以外的 配合物 特히 硫黃의 影響이라고 생각된다. 그러나 各 老化防止劑의 R_f 値가 各 標準試料보다 작더라도 硫黃混在時의 R_f 値 및 그 色相으로부터 充分히 識別된다.

老化防止劑 200 을 除外한 其他 老防은 未老化 또는 老化 加黃 고무의 Acetone 抽出物로부터 各各 分離되었으나 200 만은 未老化時에는 檢出되었으나, 老化 加黃 고무로부터는 檢出되지 않았다. 이것은 加黃條件 및 老化條件(特히 老化時間 및 老化防止劑 混合比)에 다른 再檢討가 必要하나 如何든 200은 아니라 其他의 老化防止劑도 老化期間中 다른 物質로 變化됨을 알 수 있다. 이때 老化防止劑 200 의 變化生成物을 豫想하고, 이것을 合成하여 同時에 展開檢出하면 老化防止劑의 消長 및 作用 Mechanism 을 追求 解明할 수 있을 것이다.

이와 같이 本 Propionylated paper chromatography 는 加黃 고무 중의 老化防止劑의 識別에 對하여 適用할 수 있을 뿐더러 老化防止劑의 Mechanism 解明에 對한 一方途가 됨을 알 수 있다. 이와 같이 本 Propionylated paper chromatography 의 結果는 村上氏等의 Partially acetylated paper chromatography 와 꼭 같다는 것을 알 수 있다.

앞으로 本 Propionylated paper 를 使用한 Chromatography 로써 加黃促進劑의 分離 識別, 加黃 고무 중의 加黃促進劑 및 老化防止劑의 一齊分析, 加黃 고무 중의 未知 配合成分의 識別, 加黃促進 및 老化防止 Mechanism

의 解明 등을 計劃 推進할 것이며 一部는 現在 研究中에 있으므로 그 結果는 다음에 報告하겠다.

總 括

難溶性 有機 고무 老化防止劑의 分離 識別에 있어서 Propionylated paper chromatography 의 適用性을 檢討하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

- (1) 5種의 市販 老化防止劑를 精製하여 그 R_f 値를 測定하였다.
- (2) 市販 混合 老化防止劑로부터 各 成分 老防을 分離 識別하였다.
- (3) 加黃 고무 중의 老化防止劑를 分離 識別하였다.

즉 純 고무 配合의 加黃 고무를 未老化 또는 Geer-Oven 法으로 老化시키고 이것을 Acetone 抽出하여 그 抽出物을 Propionylated paper chromatography 로 處理하였다. 加黃 고무로부터의 R_f 値는 標準試料의 R_f 値보다 若干 작아지나 Spot 의 色相과 形狀으로부터 老化防止劑를 識別할 수 있었다. 그러나 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol 을 使用한 加黃 고무를 老化시킨 試料의 Acetone 抽出物로부터는 全然 Spot 를 얻을 수 없었다. 이것은 이 老化防止劑가 老化過程에서 다른 物質로 變化한다는 것을 表示한다.

以上の 結果로부터 本 Propionylated paper chromatography 는 加黃 고무 중의 老化防止劑의 識別과 老化防止劑의 作用 Mechanism 解明에 對한 一手段이 됨을 알 수 있으며 또 工業上의 意義도 크다 하겠다.

附 記

本 研究을 遂行하는데 있어서 貴重한 試料의 提供과 加黃 고무 및 老化 고무의 物理試驗을 擔當하여 주신 實生 고무工業會社에 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

引用 文 獻

- 1) S.I. Burmistrov; *Rubber Chem. Tech.* **25**, 187 (1952).
川口, 植田, 吉賀: 고무協會誌, **27**, 68 (1954).
久保田, 栗林: 고무協會誌, **28**, 2(1955), **29**, 779(1956).
- 2) J.W.H. Zijq; *Rubber Chem. Tech.*, **30** 709 (1957).
- 3) E.D. Bergman and T. Gruanwald; *J. Appl. Chem.*, **7**, 15 (1957).
村上, 紘: 고무協會誌, **33**, 251 (1960), **33**, 257 (1960), **34**, 253 (1961), **34**, 264 (1961), **34**, 354 (1961).