

Marco Runk: Polymere aus cyclischen Dienen, Schwefel und Schwefelwasserstoff als reversionsarme Vernetzer in der Vulkanisation. 2000

In der vorliegenden Arbeit wurden Copolymere bestehend aus einem cyclischen Kohlenwasserstoff und einer Schwefelkette synthetisiert und charakterisiert, um sie als reversionsarme Vernetzer in der Vulkanisation von Naturkautschuk einzusetzen. Die reversionsmindernde Wirkung der Poly(carbasulfane) beruht auf der Bildung von Hybridbrücken aus Organyl-Schwefel-Einheiten. Als Ausgangsverbindungen der Polymersynthese dienten die preiswerten cyclischen Diene m-,p-Divinylbenzol, R(+)-Limonen, endo-Dicyclopentadien und 1,3-Cyclopentadien, an denen Additionsreaktionen mit Schwefelverbindungen durchgeführt wurden. Divinylbenzol und Dicyclopentadien wurden in einer direkten Reaktion mit Schwefel und Schwefelwasserstoff unter Triethylaminkatalyse erfolgreich umgesetzt. Im Fall von Limonen und Cyclopentadien traten unerwünschte Nebenreaktionen auf, so daß alternative Synthesen entwickelt wurden. Das Polymer aus Divinylbenzol dient bestenfalls als Schwefelspender, ohne die Reversion zu vermindern. In einem Modellvulkanisat mit dem Polymer aus Limonen gibt es Anzeichen für eine Beteiligung von Hybridbrücken, doch in der Praxis konnte keine befriedigende Vernetzung erreicht werden. Das Polymer aus Dicyclopentadien zeigte keinerlei vernetzende Wirkung, was auf die voluminöse Organyleinheit zurückgeführt wurde. Aus Cyclopentadien wurde nach drei verschiedenen Synthesen ein Polymer mit Cyclopentan-Schwefel-Einheiten erhalten, sowie ein Polymer mit Cyclopenten-Schwefel-Einheiten. Nur die Polymere aus Cyclopentadien vermindern die Reversion eines Naturkautschukvulkanisats bei gleicher Vernetzungsdichte wie in einer Schwefelvulkanisation. Der Nachweis von Hybridbrücken konnte durch eine semi-präparative HPLC-Trennung eines Modellvulkanisats mit Poly(polythio-cyclopentandiyl) als Vernetzer und 2,3-Dimethyl-2-buten als Modellolefin erreicht werden. Dabei wurden insgesamt 18 neue Strukturen mit Hybridbrücken charakterisiert. Die quantitative Auswertung ergab, daß Hybridbrücken zu mehr als 50% an der Vernetzung beteiligt sind, wobei im Mittel 2,1-Hybrideinheiten eingebaut werden. Während der verschiedenen Polymersynthesen traten mehrere, teilweise neue niedermolekulare Verbindungen als Zwischen- oder Nebenprodukte auf, deren Strukturen mit spektroskopischen Methoden aufgeklärt wurden. Schlußfolgernd gilt, daß Poly(carbasulfane) dann als reversionsarme Vernetzer in der Vulkanisation unter Ausbildung von Hybridbrücken wirken, wenn die Organyleinheit nicht allzu groß und sperrig ist.

This dissertation deals with the synthesis and characterization of copolymers containing a cyclic hydrocarbon and a sulfur chain. The aim was to use these polycarbasulfanes as a cross-linking agent to produce natural rubber vulcanizates with low reversion. The reduced reversion is based on the formation of hybrid bridges consisting of an organic unit and a sulfur unit. The presence of hybrid bridges was investigated by means of model compound vulcanization. The inexpensive dienes m-,p-divinylbenzene, R(+)-limonene, endo-dicyclopentadiene and 1,3-cyclopentadiene served as starting compounds in the polymer synthesis by carrying out addition reactions with sulfur compounds. The one-step reaction with sulfur and hydrogen sulfide in the presence of catalytic amounts of triethylamine was successfully applied with divinylbenzene and dicyclopentadiene. In case of limonene and cyclopentadiene unwanted side reactions occurred so that alternative syntheses were developed. The polymer from divinylbenzene serves only as a sulfur donor without lowering the reversion. The model compound vulcanization with the polymer from limonene indicates a participation of hybrid bridges but during the vulcanization with natural rubber no satisfactory results were obtained. The polymer from dicyclopentadiene shows no cross-linking effect at all because of the bulky organic unit. With cyclopentadiene a polymer containing a cyclopentane sulfur repetition unit was made by three different syntheses. A polymer with cyclopentene sulfur units was also obtained. Only the polymers prepared from cyclopentadiene show a distinct reduction in reversion at the same curing level that is obtained in a semi efficient sulfur vulcanization. The proof of hybrid bridges was

achieved by semi preparative reversed phase HPLC separation of a vulcanizate with poly-(polythio-cyclopentanediy) as cross-linking agent and 2,3-dimethyl-2-butene as model olefin. Beside sulfur bridged and accelerator bound molecules 18 new compounds containing the hybrid unit were identified and structurally characterized by NMR spectroscopy. The quantitative evaluation indicated that hybrid bridges contribute to more than 50% on cross-linking whereas on an average 2.1 hybrid units are being inserted. During the different polymer syntheses also several partly new compounds of low molecular weight were obtained which occurred as intermediate or side products. Their structures were fully characterized by different NMR spectroscopic techniques revealing some interesting properties. Conclusively, polycarbasulfanes with cyclic hydrocarbon units act as cross-linking agents in the vulcanization of natural rubber by creating hybrid bridges with low reversion if the hydrocarbon unit is small and not bulky.