

**Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Poly(isopren)**

**- Reaktionsprodukte der  
Vulkanisation mit Sulfenamiden -**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Anke Mosch**

geboren am 23.05.1970 in Hannover

Hannover 2002

## **Zusammenfassung**

Mosch, Anke

### **Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Poly(isopren) – Reaktionsprodukte der Vulkanisation mit Sulfenamiden –**

Bei der beschleunigten Schwefelvernetzung entstehen unterschiedliche schwefelhaltige Strukturen. Dabei sind die Netzknoten, die entsprechend der Anzahl der enthaltenen Schwefelatome in mono-, di- und polysulfidische Schwefelbrücken unterteilt werden, die Hauptprodukte. Der Mechanismus dieser Vernetzungsreaktionen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Ein direkter analytischer Zugang zum Netzwerk ist wegen dessen Unlöslichkeit nicht möglich. Die Analyse der Vulkanisatextrakte gibt Aufschluß über die löslichen Reaktionsprodukte des eingesetzten Vernetzungssystems und erlaubt auf diese Weise Rückschlüsse auf die Vernetzungsreaktionen.

In dieser Arbeit wurden mit der Technik der HPLC-MS-Kopplung, einer für die Analyse von Vulkanisatextrakten neuen Methode, bisher nicht eindeutig identifizierte Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems nachgewiesen. Des weiteren wurden der eingesetzte Schwefel und Beschleuniger, sowie deren lösliche Produkte mittels HPLC-UV über den zeitlichen Verlauf der Vulkanisation quantifiziert.

Neben der Untersuchung der Netzknotenstruktur der Vulkanisate mit Hilfe der Thiol-Amin-Methode wurde das bei der Vernetzung entstehende Zinksulfid quantifiziert.

Schlagworte: Vernetzungsreaktion, Sulfenamide, Zinksulfid

## **Abstract**

Mosch, Anke

### **Analysis of the accelerated sulfur crosslinking reaction of Poly(isoprene) – Reaction products of the Vulcanization with Sulfenamides –**

The accelerated sulfur vulcanization produces different sulfur containing network structures. The mono-, di- and polysulfidic crosslinks are the main products. The mechanism of this crosslinking reaction is not fully elucidated till today. Direct analysis of the network is not possible due to its unsolubility. The analysis of extracts of vulcanizates can give information about the soluble reaction products of the used vulcanization system and about the crosslinking reactions.

In this thesis the HPLC-MS-Method was used, a new technique for the analysis of vulcanizate extracts, to identify definitely some reaction products of the crosslinking system. Moreover, the sulfur, accelerator and their soluble products were quantified with the HPLC-UV over the reaction time of the vulcanization.

In addition to the analysis of the crosslink structure with the thiole-amine probe technique, the zincsulfide formed in the crosslinking reaction was quantified.

Keywords: crosslinking reaction, sulfenamides, zincsulfide

---

## INHALT

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>DIE BESCHLEUNIGTE SCHWEFELVERNETZUNG VON NATURKAUTSCHUK</b>	<b>5</b>
3.1	Historischer Überblick.....	5
3.2	Vulkanisation und Netzwerk .....	6
3.3	Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung .....	11
3.3.1	Einleitung.....	11
3.3.2	Bildung der Netzknotenvorstufen.....	13
3.3.3	Bildung des Schwefelnetzwerks.....	20
3.3.4	Netzwerkalterung .....	26
<b>4</b>	<b>UNTERSUCHUNGSMETHODEN</b>	<b>31</b>
4.1	Analysenschema.....	31
4.2	Extraktanalytik .....	32
4.2.1	Hochdruckflüssigchromatographie-Massenspektrometrie .....	32
4.3	Netzwerkcharakterisierung .....	34
4.3.1	Bestimmung der Netzbogendichte .....	34
4.3.2	Bestimmung der Netzknotenstruktur .....	40
4.3.3	Untersuchung auf Zinksulfid.....	45
<b>5</b>	<b>ANALYSE DER EXTRAKTE</b>	<b>46</b>
5.1	Schema der Extraktanalyse .....	46
5.2	Methodenentwicklung der HPLC-MS-Analyse.....	47
5.3	HPLC-MS-Analyse der CBS-Vulkanisatextrakte .....	55
5.4	GC-MS-Analyse der CBS-Vulkanisatextrakte.....	74
5.5	Quantitative Analyse der Extrakte .....	76
5.5.1	Bestimmung der Extraktionsraten .....	76
5.5.2	CBS-Vulkanisate .....	77
5.5.3	DCBS-Vulkanisate.....	84
5.5.4	Vergleich CBS - DCBS .....	89
<b>6</b>	<b>ANALYSE DER NETZWERKE</b>	<b>92</b>
6.1	Netzknotenstrukturanalyse .....	92

6.1.1	Thiol-Amin-Methode.....	92
6.1.2	Triphenylphosphin-Abbau .....	97
6.2	Entstehung von Zinksulfid .....	98
6.2.1	Methodenüberprüfung .....	98
6.2.2	CBS-Vulkanisate .....	98
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>103</b>
<b>8</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>104</b>
8.1	Verwendete Chemikalien.....	104
8.1.1	Lösungsmittel.....	104
8.1.2	Reagenzien.....	104
8.2	Netzwerksynthese.....	104
8.3	Untersuchungsmethoden .....	105
<b>9</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>109</b>
	<b>MOLEKÜLVERZEICHNIS</b>	<b>117</b>
	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>118</b>
	<b>ANHANG</b>	<b>120</b>



Die Art des Netzwerks hängt von der Anzahl und der Struktur der Netzknoten ab. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Netzbogendichte. Der Grad der Vernetzung des Elastomers ist normalerweise ein Kompromiß zwischen den für die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats entsprechenden Vernetzungsdichten. So liegt z. B. die Verbesserung des Druckverformungsrestes mit zunehmender Netzbogendichte bereits jenseits des Maximums der Reiß- und Zähigkeitseigenschaften. Für bestimmte Eigenschaften ist neben der Netzbogendichte auch die Netzknotenstruktur von entscheidender Bedeutung /10/.

Monosulfidische Netzknoten haben eine bessere thermische Stabilität und einen geringeren Druckverformungsrest als di- und polysulfidische Netzknoten /11/. Letztere wiederum sind chemisch reaktiver und können durch Austauschreaktionen, welche Netzknotenspaltung und -neuknüpfung erlauben, Dehnungs- und Quellungsbelastungen besser standhalten /12, 13/.

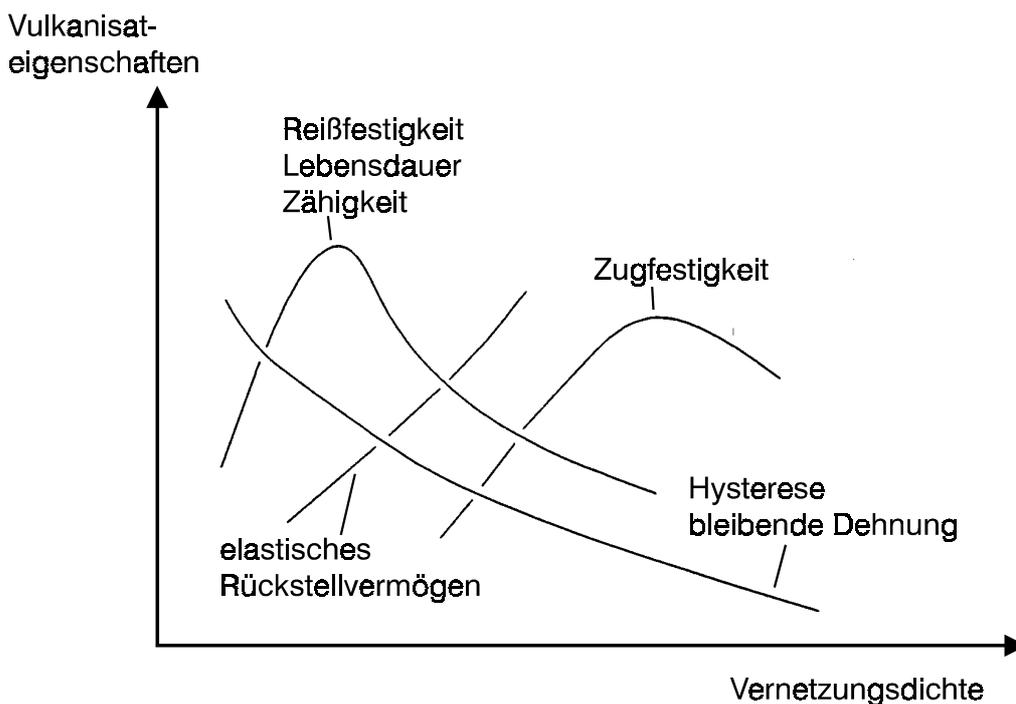


Abbildung 2: Abhängigkeit der Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte, nach *Coran* /14/.

Die Nomenklatur der in dieser Arbeit genannten Substanzen ist zum besseren Verständnis den allgemein üblichen Bezeichnungen angepaßt. Die systematischen Namen und die Strukturformeln aller nummerierten Substanzen x befinden sich im Molekülverzeichnis (s. S. 117).

## 2 Zielsetzung

Während der Vulkanisation bilden der eingesetzte Schwefel und der Beschleuniger sehr unterschiedliche Strukturen. Neben den gewünschten schwefelhaltigen Netzknoten entstehen auch "pendent groups", Hauptkettenmodifikationen und Zinksulfid. Trotz der Vielzahl an Forschungsarbeiten, die zu diesem Themenkomplex in der Vergangenheit bearbeitet wurden und auch heute noch bearbeitet werden, ist der Mechanismus der beschleunigten Schwefelvulkanisation noch nicht vollständig aufgeklärt. Da die Vernetzung von Kautschuk mit Schwefel große Industrierelevanz besitzt, besteht weiterhin großes Interesse am Verständnis und der weiteren Erforschung der beschleunigten Schwefelvulkanisation.

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum weiteren Verständnis der beschleunigten Vernetzungsreaktion von Naturkautschuk leisten. Aus der Vielzahl der organischen Substanzen, die eine beschleunigende Wirkung auf die Vulkanisation zeigen, werden dabei die Sulfenamide N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** (CBS) und N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6** (DCBS) (s. Abbildung 3) betrachtet.

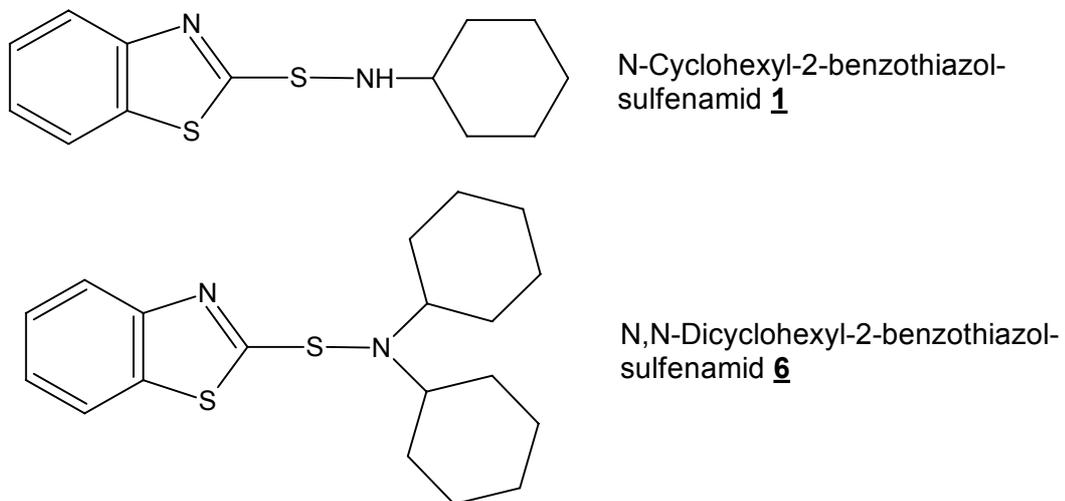


Abbildung 3: Strukturformeln der Beschleuniger N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** (CBS) und N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6** (DCBS).

Ein direkter analytischer Zugang zum Netzwerk ist wegen dessen Unlöslichkeit nicht möglich. Die Analytik der Vulkanisatextrakte gibt Aufschluß über die löslichen Reaktionsprodukte des eingesetzten Vernetzungssystems und erlaubt auf diese Weise Rückschlüsse auf die Vernetzungsreaktion. Auf Basis der

Arbeiten von *Sullivan et al.* /15/ soll die Quantifizierung der bereits bekannten Extraktinhaltsstoffe mittels HPLC weiterentwickelt werden. Im weiteren sollen mit der Kopplung aus HPLC und Massenspektrometrie, einer bislang für die Analytik von Vulkanisatextrakten nicht genutzten Methode, bisher nicht eindeutig identifizierte Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems nachgewiesen werden.

Zur Korrelation bekannter physikalischer Eigenschaften der unterschiedlichen Vernetzungssysteme werden die Netzwerkstrukturen der Vulkanisate untersucht. Zum besseren Verständnis der Vernetzungsreaktion gehört auch die Frage, wieviel des eingesetzten Zinkoxids in Zinksulfid umgewandelt wird – also Schwefel irreversibel aus dem System entfernt wird – und zu welchem Zeitpunkt der Vernetzungsreaktion diese Umwandlung beginnt.

## 9 Literatur

- 1 D. Hosler, S. L. Burkett, M. J. Tarkanian, *Science* **284**, 1988 (1999)
- 2 L. Mott, K. Dinges, Kap. 3.5, S. 240, in "Polymere Werkstoffe", Bd. II, Technologie 1, H. Batzer (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984
- 3 M. v. Duin, *Rubber Chem. Technol.* **74**, 138 (2001)
- 4 K. Dinges, Kap. 2, S. 329, in "Polymere Werkstoffe", Bd. III, Technologie 2, H. Batzer (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984
- 5 K. W. Dalgarno, *Rubber Chem. Technol.* **71**, 133 (1998)
- 6 P. S. Ravishankar, N. R. Dharmarajan, *Rubber Chem. Technol.* **71**, 131 (1998)
- 7 M. Binet-Szulman, *J. Polym. Eng.*, 121 (1993)
- 8 K. Azaar, R. Granger, I. D. Rosca, J. M. Vergraud, *Gummi Fasern Kunstst.* **54**, 236 (2001)
- 9 P. M. Lewis, *NR-Technology* **17**, 57 (1986)
- 10 N. J. Morrison, M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* **57**, 63 (1984)
- 11 B. A. Dogadkin, Z. N. Tarasova, I. I. Gol'berg, *Proc. Fourth Rubb. Technol. Conf.*, 65 (1962)
- 12 A. J. Parker, N. Kharasch, *Chem. Rev.* **59**, 583 (1959)
- 13 L. Field, Kap. 7 in "Organic Chemistry of Sulfur", S. Oae (Ed.), Plenum Press, New York (1977)
- 14 A. Y. Coran, Kap. 7, S. 339, in "Science and Technology of rubber", 2<sup>nd</sup> Ed., J. E. Mark, B. Erman, F. Eirich (Eds.), Academic Press, San Diego (1994)
- 15 A. D. Sullivan, J. Cynthia, J. Hann, G. H. Kuhls, *Rubber Chem. Technol.* **65**, 488 (1992)