

## Nadja Schlechter: Untersuchungen zur Chemie der Alterung schwefelvernetzter Kautschukprodukte. 2001

Gegenstand dieser Arbeit sind Modelluntersuchungen über die oxidative Alterung schwefelvernetzter technischer Polymere auf Butylkautschukbasis. Als Modelle wurden Schwefelvulkanisate von 2,4,4-Trimethyl-2-penten und 1-Methyl-1-cyclohexen hergestellt. Die Charakterisierung und Identifizierung der Ausgangssubstanzen und der Alterungsprodukte erfolgte mit Hilfe der Reversed Phase-HPLC in Verbindung mit IR- und NMR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Methoden. Die Modellsubstanzen sowie technischer Butylkautschuk wurden 80 °C heißer Luft über längere Zeiträume ausgesetzt. Als Alterungsprodukte eines Modellvulkanisates von 2,4,4-Trimethyl-2-penten wurden 2-(Alkenylpolysulfanylmethylen)-4,4-dimethylpent-2-enale und 3-(Alkenylpolysulfanyl)-2-methylpent-2-enale identifiziert. Erstere resultieren aus einer Oxidation der allylischen Methylgruppe. Letztere sind die Produkte einer homolytischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsspaltung unter Bildung eines tert-Butylradikals. Für diese Reaktion wurde der Mechanismus beschrieben. Daneben entstanden auch vernetzte Produkte. Im Produktgemisch eines gealterten Modellvulkanisates von 1-Methyl-1-cyclohexen wurden neben einem hohen Anteil nicht identifizierter Verbindungen mit hohem Molekulargewicht niedermolekulare Substanzen mit Carbonylfunktionen nachgewiesen. Außerdem konnten bicyclische Verbindungen identifiziert werden, in denen einer der Ringe vier bis fünf Schwefelatome enthält. Bei der Alterung von technischem Butylkautschuk entstanden Moleküle, die Keto- und Aldehydfunktionen aufweisen. Die Analytik des gealterten Kautschuks deutet darauf hin, dass hier, vergleichbar mit den Ergebnissen, welche die Alterung eines Modellvulkanisates von 2,4,4-Trimethyl-2-penten lieferte, vorwiegend eine Oxidation des Polymergerüsts in Allylstellung mit anschließender Kettenspaltung stattfindet.

---

This thesis deals with the model compound investigation of the oxidative aging of technical sulphur-cross-linked polymers on butyl rubber basis. First, sulphur vulcanizates were produced from 2,4,4-trimethyl-2-penten and 1-methyl-1-cyclohexenes as model substances. The product mixtures and the aged resultants were characterized and identified by means of the reversed-phase-HPLC method in connection with IR- and NMR-spectroscopic and mass spectrometric methods. The model substances and the technical butyl rubbers were exposed to hot air of 80° C (176° F) for extended periods of time. 2-(alkenyl-polysulfanyl-methylene)-4,4-dimethylpent-2-enals and 3-(alkenyl-polysulfanyl)-2-methylpent-2-enals were identified as the aged resultants of a model vulcanizate from 2,4,4-trimethyl-2-pentene. The former were a result of the oxidation of the allylic methyl group. The latter are products of a homolytic carbon-carbon bond cleavage with the formation of a tert-butyl radical. The mechanism of the latter reaction is described in this thesis. In addition to that, crosslinked products were also produced. In the product mixture of an aged model vulcanizate from 1-methyl-1-cyclohexene, low molecular weight substances with carbonyl functions beside a big portion of non identified substances of high molecular weight were detected. Furthermore, bicyclic compounds were identified where one of the rings contains four to five sulphur atoms. During the aging process of technical butyl rubber, molecules with ketone and aldehyde functions were produced. The analysis of the aged rubber points to the fact that - similar to the results supplied by the aging process of a model vulcanizate from 2,4,4-trimethyl-2-pentene - this is predominantly due to the oxidation of the polymer structure in allylic position with subsequent chain separation.