

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 18 · Seite 423–442 · 21. September 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

Zur Geschichte des bei tiefer Temperatur polymerisierten synthetischen Kautschuks

Von Dr. Dr. e. h. E. KONRAD und Dr. W. BECKER

Mitteilungen aus der Kautschuk- und Kunststoff-Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Werk Leverkusen

Die Tieftemperaturpolymerisation des synthetischen Kautschuks basiert auf den Arbeiten deutscher Chemiker bei der ehem. IG-Farben-AG. Die Entwicklung des inzwischen bes. in USA weiter vorangetriebenen Verfahrens wird hier wissenschaftlich, wirtschaftlich und technisch dargestellt.

Einleitung

Als nach dem zweiten Weltkrieg die unbeschränkte Belieferung mit Naturkautschuk wieder einsetzte, war damit keineswegs, wie nach dem ersten Weltkrieg, das Interesse am synthetischen Kautschuk erloschen. Allerdings waren es zunächst vornehmlich politische Gründe, die in Amerika dazu führten, einen bemerkenswerten Teil der Produktionskapazität von synthetischem Kautschuk aufrecht zu erhalten. Aber auch die immer mehr zunehmende Bedeutung des Rohstoffs Kautschuk im Rahmen der Weltwirtschaft, die sich im Schaubild des Weltkonsums des Kautschuks (s. Bild 1) deutlich widerspiegelt, dürfte ein Grund dafür sein, daß man auf den synthetischen Kautschuk nicht mehr verzichten will. Ein klarer Beweis dafür ist, daß in USA über den behördlichen Herstellungs- und Verwendungszwang weit hinaus heute noch 400–500000 t synthetischen Kautschuks jährlich produziert werden.

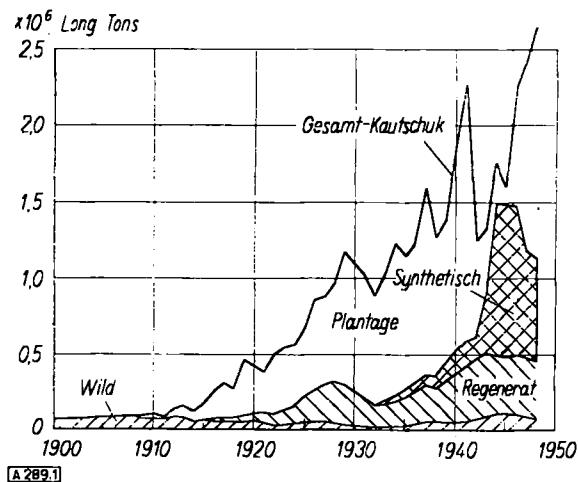


Bild 1

Das Schwergewicht der Entwicklung und Erzeugung von synthetischem Kautschuk lag ursprünglich in Deutschland. Es hat sich heute nach Amerika verlagert. Man stellte aber bisher dort immer noch in der Hauptsache Material vom Typ des in Deutschland früher entwickelten Buna S und Buna N her.

Qualitätsmäßig entsprach der bisher in Amerika produzierte synthetische Kautschuk (G.R.S.) noch nicht dem Qualitätsniveau des Naturkautschuks, er war infolgedessen auch mit dem Naturkautschuk noch nicht voll wettbewerbsfähig. Mit Beginn der Produktion der neuen Type, des sog. „Cold Rubber“, scheint sich aber in dieser Hinsicht eine Wende vorzubereiten.

Der „Cold Rubber“, auch „Ultipara“ genannt, wird wie die früheren Buna S-Typen durch Mischpolymerisation von Butadien und Styrol erhalten; während aber bisher die Polymerisationstemperaturen zwischen 40 und 50° C lagen, liegen sie beim Cold Rubber bei ca. 0° C. Die anfangs nur geringe Kapazität

für dieses Material sollte bereits bis Ende 1949 auf 400000 t jährlich gesteigert werden¹⁾. Wenn auch die zuerst von den verschiedenen Produzenten behauptete Überlegenheit des Cold Rubber als Reifenmaterial gegenüber dem Naturkautschuk sich nicht in vollem Umfang bestätigt hat, so ist doch zweifellos, vor allem im Vergleich zu dem im Kriege in Amerika hergestellten Buna, eine erhebliche Qualitätsverbesserung zu verzeichnen. Auf die Dauer scheint diese Entwicklung eine vollständige Wettbewerbsfähigkeit des synthetischen Kautschuks mit dem Naturkautschuk zu bringen. Sie wird auch dadurch unterstützt, daß in Amerika bei einem Butadien-Preis von ca. DM 0,50 pro kg und einem Styrol-Preis von DM 1,— pro kg die Kosten für einen synthetischen Kautschuk auf maximal DM 1,30 pro kg zu stehen kommen. Selbst wenn man Amerikas politisches Interesse am synthetischen Kautschuk in Betracht zieht, so kann man doch feststellen, daß der amerikanische Buna heute schon ein Preisregulator für Naturkautschuk ist und daß er die Monopolstellung Englands auf dem Kautschukgebiet erschüttert hat.

Die Erforschung der Tieftemperaturpolymerisation

Maßgebend für die ganze Entwicklung waren:

1. die Erkenntnis, daß bei Unterschreitung einer bestimmten Polymerisations-Temperatur eine sprunghafte Verbesserung der Buna-Polymerivate eintritt,
2. die Auffindung von Aktivierungssystemen, die eine derartige Beschleunigung der Polymerisation mit sich bringen, daß auch eine Tieftemperatur-Polymerisation in technisch tragbaren Zeiten möglich ist.

Zu 1. sei bemerkt: Daß eine Senkung der üblichen Polymerisationstemperatur eine Verbesserung der gummitechnischen Eigenschaften von synthetischem Kautschuk bringen könnte, wurde nicht nur von den Polymerisations-Technikern in Deutschland, sondern auch in USA. angenommen. So wird von W. H. Shearon²⁾ erwähnt, daß man bei 40° C größere Versuchsreihen durchgeführt hat und daß man bereits 1941 in Amerika vorgeschlagen hat, die Polymerisationstemperatur auf 30° C zu senken. Die Polymerisationszeit war allerdings bei 30° C schon ein Mehrfaches der bei 50° C erforderlichen Zeit; eine nennenswerte Verbesserung der technologischen Eigenschaften des so hergestellten Polymerisats konnte man aber nicht beobachten³⁾. Anders in Deutschland: Dort wurde bereits im Juni 1939 von der IG. Farbenindustrie, Leverkusen, eine Patent-Anmeldung genommen über die Polymerisation von Buna bei Temperaturen von 0° C und tiefer⁴⁾, bei dem sich zum ersten Mal gezeigt hatte, daß sich durch Unterschreiten einer gewissen Temperaturschwelle eine deutliche Verbesserung der technologischen Eigenschaften erzielen

¹⁾ F. N. Pickett, Rubber Age 29, 348 [1948].

²⁾ W. H. Shearon, S. P. McKenzie u. M. E. Samuels, Ind. Engng. Chem. 40, 769–77 [1948].

³⁾ J. W. Livingston, Chem. Engng. News 27, 2444 [1949].

⁴⁾ IG. Leverkusen, W. Becker u. I. Dennstedt, Pat. Anm. 1. 69 969 v. 2. 7. 41.

ässt. Derartige Temperaturschwellen, die unterschritten werden müssen, um zu einer merklichen Eigenschaftsverbesserung zu kommen, gibt es übrigens nicht nur bei den Butadien-Polymerisaten, sondern ebenso bei einfachen Vinyl-Verbindungen wie Styrol, Isobutylein und Methylstyrol^{5).}

Die zitierte Anmeldung der IG. stieß zwar in Neuland vor, die damals angewandten Aktivierungssysteme waren aber so schwach, daß die erhaltenen Polymerisationszeiten eine lukrative technische Verwertbarkeit noch nicht zuließen. Hier brachten erst die als „Redox-Systeme“ bekannt gewordenen Aktivierungssysteme einen Fortschritt.

Dab Sauerstoff eine wesentliche Störungsquelle für eine konstante und reproduzierbare Polymerisationsgeschwindigkeit sein kann, ist für die Block- und Lösungsmittel-Polymerisation mehrfach beschrieben^{6).} In einem A.P. der Goodrich ist die Störung der Emulsionspolymerisation des Vinylchlorids in Gegenwart von Peroxidbindungen durch Sauerstoff erwähnt^{7).} Da man andererseits mit Sauerstoff-abgebenden Verbindungen wie Benzoylperoxyd, Persulfaten oder Wasserstoffsperoxyd die Polymerisation auslöste, glaubte man, daß der naszierende Sauerstoff die Polymerisation aktivieren, der molekulare Sauerstoff sie aber vergiften würde.

Bei der Emulsions-Polymerisation des Chlorbutadiens genügt ein einfaches Erwärmen des Ansatzes, um das Chlorbutadien zur Polymerisation zu bringen. Es erfolgt hier kein Zusatz eines Oxydationsmittels. M. Patat⁸⁾ wollte den störenden Luftsauerstoff bei der Chlorbutadien-Polymerisation beseitigen und setzte als erster ein Reduktionsmittel wie Hydrosulfit der wäßrigen Phase zu. Dabei trat überraschenderweise ein gleichmäßiger und völlig ruhiger Verlauf der Polymerisation ein. Im Leverkusener Kautschuk-Zentral-Laboratorium der IG.-Farbenindustrie, wo die Versuche von M. Patat zu der betreffenden Zeit noch nicht bekannt waren, wurden die Emulsionspolymerisationen von flüssigen Vinyl-Verbindungen und die von Chlorbutadien bei Anwendung von offenen Reaktionsgefäßen so durchgeführt, daß nur bis zur Bildung einer Emulsion stark gerührt, der Rührer dann abgestellt und erst bei Trennung der Emulsion kurz wieder angesetzt wurde. Derartige Ansätze liefen ruhig und gleichmäßig weiter, eben weil der störend wirkende Luftsauerstoff weitgehend ausgeschlossen war. Diese Versuche führten dann dazu, den Sauerstoff bewußt auszuschließen. Um die letzten Mengen von Luftsauerstoff wegzunehmen, setzte H. Logemann (Kautschuk-Zentral-Labor., Leverkusen) bereits 1939 auch bei den mit aktivem Sauerstoff, wie Benzoylperoxyd, Ammoniumpersulfat usw., angeregten Polymerisationen gleichzeitig Reduktionsmittel zu. Der vermutete Effekt, das Verschwinden der Latenzzeit, wurde durch den Zusatz des Reduktionsmittels erreicht. Darüber hinaus aber zeigte sich, daß durch dieses Verfahren die Polymerisationsdauer fast aller untersuchten Mono-vinyl-Verbindungen (die Divinyl-Verbindungen versagten anfangs) um ein Mehrfaches und in manchen Fällen bis auf den sechzigsten Teil abgekürzt werden konnte. Die daraufhin erfolgte Patent-Anmeldung^{9),} die zum ersten Mal die bewußte Kombination von Oxydations- und Reduktionsmitteln zur Aktivierung der Polymerisation von Mono- und Dienen beschreibt, basierte noch auf dem Gedanken, daß das Entscheidende der Ausschluß von „molekularem“ Sauerstoff sei.

Es lagen wohl frühere Patente über die gleichzeitige Anwendung von Oxydationsmitteln und Phenolen, die auch als Reduktionsmittel angesehen werden können, vor; eine eindeutige Vorschrift der Kombination von Oxydations- und Reduktionsmitteln mit der Erkenntnis der Polymerisationsbeschleunigung war jedoch nicht bekannt.

In diesem Zusammenhang ist eine frühere Beobachtung zu erwähnen, nämlich der Zusatz von speziellen Aminen zur Beschleunigung der üblichen peroxydisch angeregten Emulsionspolymerisation von Mono- und Dienen^{10).} Dadurch wurden deutliche

Verkürzungen der Polymerisationszeiten beim Zusatz von niederen Alkylaminen wie auch Oxalkylaminen erzielt. Viele Amine zeigen einen positiven Effekt, während andere völlig versagen. Nach den späteren Feststellungen ist es naheliegend, die Amine als Reduktionsmittel anzusehen; wahrscheinlich ist die Kombination eines Oxydationsmittels und eines Amins auch nur ein Sonderfall der allgemeinen Redox-Aktivierung.

Von IG. Farben, Höchst, wurden im Anschluß an die Leverkusener Arbeiten spezielle Reduktionsmittel wie Formaldehydsulfoxylat (Rongalit)¹¹⁾ angemeldet und in Weiterentwicklung nicht mehr auf einen Äquivalentunterschub beschränkt. Allmählich hatte es sich an allen Stellen, die innerhalb der IG. über diese Probleme arbeiteten, gezeigt, daß für den Effekt nicht das Wegschaffen des molaren Sauerstoffs durch das Reduktionsmittel entscheidend war, sondern die Kombination Oxydations- und Reduktionsmittel, also der Einsatz eines Redoxsystems. Weiterhin zeigte sich aber auch, daß jede polymerisierbare Verbindung ein spezielles Redoxsystem erfordert.

Alle bis zu dem bisher geschilderten Entwicklungs-Stadium bekannt gewordenen Redoxsysteme gaben bei den meisten Mono-vinyl-Verbindungen und auch bei einzelnen Dienen wie Dimethylbutadien und Chlorbutadien einen Beschleunigungseffekt. Sie versagten aber völlig bei der Emulsionspolymerisation des Butadiens, sowie bei seiner Mischpolymerisation mit anderen Vinyl-Verbindungen. Nur der Amin-Zusatz brachte bei Butadien, wie oben erwähnt, einen Effekt. Jedoch war diese Beschleunigung nicht höher, als sie auch mit dem vorher bekannten System Persulfat-Kalium-eisen(II)-cyanid-Trilon zu erreichen war^{12).}

Da beim Buna S-Ansatz die Polymerisationszeiten mit 40^h bei 48⁰ C sehr lang waren, wurde immer wieder versucht, ein Redoxsystem zu finden, das auch auf Butadien anspricht. Zuerst konnte ein gewisser Erfolg durch Anwendung der Ascorbinsäure als Reduktionsmittel und Persulfat als Oxydationsmittel erzielt werden bei Zusatz von Eisen(II)-sulfat oder einer anderen Eisen-Verbindung^{13).} Dieser technisch nicht verwertbare Effekt blieb lange Zeit vereinzelt, bis dann W. Kern in Höchst Stoffe wie Glukose, Dioxyaceton usw. als Reduktionsmittel und Benzoylperoxyd als Oxydationsmittel benutzte^{14).} Vor allem bei Zugabe von Eisen konnte mit diesen Kombinationen ein außerordentlich hoher Beschleunigungseffekt erzielt werden. W. Kerns damalige Arbeitshypothese war die Annahme, daß die Reaktion in die Grenzphase Wasser-Butadien verlegt werden muß, welchem Gedanken auch z. B. die Anwendung des wasserlöslichen Dioxyacetons als Reduktionsmittel und des wasserunlöslichen Benzoylperoxyds als Oxydationsmittel entspricht. Eine Kombination von guter Wirksamkeit, bei der die Löslichkeit umgekehrt waren, wurde aber nicht gefunden. Die Gefahren bei der Benutzung von Benzoylperoxyd schlossen eine technische Anwendung aus, so daß also auch dieser Effekt nicht zur Auswirkung kommen konnte. Zum mindesten war aber durch die Ascorbinsäure und durch die Kernschen Versuche gezeigt, daß auch bei Butadien Redoxsysteme hoch wirksam sein können.

Inzwischen hatte man festgestellt, daß bei der Polymerisation sehr kleine Mengen von Luftsauerstoff die Peroxyde zu ersetzen vermögen, wenn ein Reduktionsmittel anwesend ist, daß also Sauerstoff nur innerhalb einer bestimmten Konzentration ein Polymerisationsgift ist. Weiter hatte man im Mepasinsulfonat¹⁵⁾ einen Emulgator gefunden, der bei Butadien im alkalischen und vor allem im sauren Bereich schnelle Polymerisationszeiten ergab. Ein oxydativ vorbehandeltes Mepasinsulfonat zeigte diesen Effekt nicht, es mußte also im Mepasinsulfonat das gesuchte Reduktionsmittel anwesend sein, das speziell auf Butadien-Ansätze anspricht. Diese wirksame Substanz wurde dann endlich im Mepasinsulfonat¹⁶⁾ gefunden. Jetzt setzte eine stürmische Entwicklung ein und im Herbst 1943 konnte ein Ansatz aufgezeigt werden, der in seiner Einfachheit und im Effekt ein

⁵⁾ W. S. Penn, Plastics 13, 378–387 [1949].

⁶⁾ G. V. Schulz u. Husemann, Z. physik. Chem. 36, 184–94 [1937]; 43, 406 [1939]; Ergebn. exakt. Naturwiss. 17, 390 [1938].

⁷⁾ B. F. Goodrich Co. u. F. K. Schoenfeld, A. P. 2 168 808 v. 2. 7. 37.

⁸⁾ IG. Höchst, Pat. Anm. I. 61 252 v. 3. 5. 38, Z. Elektrochem. 47, 688–695 [1941].

⁹⁾ IG. Leverkusen, H. Logemann, Pat. Anm. I. 64 104 v. 17. 3. 39.

¹⁰⁾ IG. Ludwigshafen u. IG. Leverkusen, H. Hopff, C. Jost, H. Fikentscher, K. Buchholz, H. Holzrichter, K. Falk, Pat. Anm. I. 70 788 v. 8. 11. 41; I. 73 454 v. 28. 10. 42; I. 69 441 v. 23. 4. 41; I. 71 983 v. 8. 4. 42.

¹¹⁾ IG. Höchst, Pat. Anm. I. 68 148 v. 1. 11. 40.

¹²⁾ IG. Leverkusen, W. Franke, Chem. Werke Hüls. Pat. Anm. I. 66 082 v. 5. 12. 39.

¹³⁾ IG. Leverkusen, W. Becker, H. Logemann, unveröffentlicht.

¹⁴⁾ IG. Höchst, W. Kern, W. Stark, Mattausch, K. Billig, Krieger, Pat. Anm. I. 72 763 v. 20. 7. 42.

¹⁵⁾ Paraffinsulfonat gemäß IG. Ludwigshafen, P. Herold, K. Smeykal, F. Asinger, Ammoniakwerke Merseburg, Pat. Anm. I. 58 987 v. 2. 9. 37 (DRP 750 330).

¹⁶⁾ Paraffinsulfonat gemäß IG. Mainkur, Pat. Anm. I. 73 696 v. 27. 11. 42

Optimum bedeutete¹⁷). Als Emulgator wurde Mepasinsulfonat benutzt, in dem man das von der Herstellung vorhandene Sulfonat beließ – die Menge konnte durch Voroxydation oder nachträglichen Zusatz von Sulfonat konstant gehalten werden. Dann wurde ohne Zusatz eines Oxydationsmittels das Gemisch Butadien-Styrol zugegeben und die Polymerisation begann sofort, wenn durch Säurezusatz ein p_H -Wert unter 5 eingestellt wurde. Alkalisch gemacht steht die Polymerisation wieder still. Ein derartiger Ansatz ergibt bei 50° C Polymerisationszeiten von 30 min, während der damalige technische Ansatz unter gleichen Bedingungen 30 h benötigt. Das bedeutet ein Verhältnis der Polymerisationszeiten von 1 : 60. An Stelle von Mepasinsulfonat kann man auch andere Emulgatoren oder Emulgator-Gemische bei entsprechendem Zusatz von Mepasinsulfonat benutzen, vorausgesetzt, daß sie im sauren p_H -Bereich wirksam sind. Das Oxydationsmittel scheint die im Wasser gelöste Luft zu sein, während das Reduktionsmittel Mepasinsulfonat grenzflächenaktiv ist.

Auch IG. Farben Höchst, fand Verfahren, die ohne Benzoylperoxyd arbeiteten. Hier ist wohl in der Hauptsache die Kombination von Oxydationsmittel (bzw. Luftsauerstoff) + Reduktionsmittel + Metallverbindungen als das wirksamste Prinzip herausgeschält worden¹⁸.

Die großtechnische Weiterentwicklung

Mit der Auffindung dieser auch bei Butadien hochwirksamen Aktivierungssysteme war nunmehr die Möglichkeit gegeben, die Tieftemperaturpolymerisation aus dem Laboratoriumsstadium in die Großtechnik zu übertragen. In zahlreichen Technikums-Ansätzen wurden durch Polymerisation bei 5° C bzw. 0° C die zu erwartenden Spitzenprodukte in gummitechnischer Hinsicht erhalten.

Gleichzeitig gestattete das neue Verfahren die Butadien-Emulsions-Polymerisation kontinuierlich in einem Strömungsrohr durchzuführen statt wie bisher in großen hintereinander geschalteten Polymerisations-Kesseln. Die früher erforderliche Polymerisationszeit von 30 h bei 50° C hätte, da wegen der Gefahr der Entmischung eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit vorhanden sein muß, technisch undiskutabel große Rohrlängen vorausgesetzt. Jetzt waren Polymerisationszeiten von 10–15 min möglich und damit genügten bei diesen hohen Raum-Zeit-Ausbeuten technisch tragbare Rohrlängen. Eine große Anzahl von Technikumsansätzen zeigte, daß die so hergestellten Bunttypen den damaligen großtechnisch fabrizierten Typen in etwa entsprachen. Beide Verfahren – die Kalt-Polymerisation bei 5° bzw. 0° C und die Schnellpolymerisation im Strömungsrohr – wurden in Deutschland nicht mehr großtechnisch ausgewertet. Die Unterlagen mußten bei Kriegsende den alliierten Untersuchungskommissionen zur Verfügung gestellt werden und wurden durch diese der amerikanischen Industrie zugänglich gemacht.

Wie die Nachkriegsliteratur zeigte, gelang auch in England unabhängig von unseren Arbeiten die Auffindung der Redox-Aktivierung¹⁹). Jedoch blieb diese Art der Aktivierung auf Vinyl-Verbindungen wie Acrylsäureester, Acrylnitril, Styrol und Vinylchlorid beschränkt. Der schwierigere Schritt der Aktivierung von Butadien gelang nicht.

Auch in Amerika hatte man ohne Kenntnis unserer Arbeiten, durch Kombination von Diazothioäthern mit Kalium-eisen(II)-cyanid²⁰) eine sehr gute Aktivierung erhalten. Jedoch ist der erhaltene Effekt mit den Redox-Systemen in keiner Weise zu vergleichen. Bei 40° C wurden nach 10 h 80 proz. Ausbeuten erhalten, während unsere Systeme bei dieser Temperatur eine Polymerisationszeit von etwa 30 min benötigten (Verhältnis 20 : 1).

¹⁷⁾ I.G. Leverkusen, V. Garten, H. Logemann, H. Murke, I. 76485 v. 27. 12. 43; V. Garten, H. Logemann, Pat. Anm. I. 76484 v. 27. 12. 43; H. Logemann, Pat. Anm. I. 75683 v. 12. 8. 43; V. Garten, H. Logemann, W. Kern, F. Heim, Pat. Anm. I. 74832 v. 17. 4. 43.

¹⁸⁾ Chemiker-Tagung Heidelberg, Mai 1947; diese Ztschr. 59, 168 [1947] sowie ebenda 61, 471 [1949].

¹⁹⁾ Trans. Faraday Soc. 42, 140 [1946]; s. weiter: I. H. Baxendale, M. G. Evans u. G. S. Park, ebenda 42, 155–169 [1946]; L. B. Morgan, ebenda 42, 169–183 [1946]; M. G. Evans, J. chem. Soc. [London] 1947, 266–274; M. G. Evans u. E. Tyrrell, J. Polymer Sci. 2, 387–396 [1947]; I. H. Baxendale, M. G. Evans, J. K. Kilham, ebenda 1, 466–474 [1946].

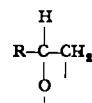
²⁰⁾ W. B. Reynolds, E. W. Cotton nach W. H. Shearon, M. E. Samuels, Ind. Engng. Chem. 40, 769–777 [1948]; I. M. Kolthoff, W. J. Dale, J. Polymer Sci. 3, 400–409 [1948]; C. F. Fryling, S. H. Landes, W. M. St. John, C. A. Uraneck, Ind. Engng. Chem. 41, 986–991 [1949].

Nach dem Kriege ging man in Amerika sehr rasch auf die von uns angegebenen Aktivierungssysteme über und schloß sich der von uns gewonnenen Auffassung von dem Vorteil einer starken Temperaturniedrigung an, indem man die Polymerisations-Temperaturen auf die von uns vorgeschlagene Höhe von 0 bis 5° C senkte. Durch viele Veröffentlichungen²¹) sind die amerikanischen Tieftemperatur-Ansätze recht genau bekannt geworden, so daß es möglich ist, sie mit unseren eigenen Entwicklungsarbeiten zu vergleichen²²). Im Prinzip handelt es sich bei dem amerikanischen Cold-Rubber-Ansatz um einen der Ansätze, die wir nach Kriegsende der Öffentlichkeit zur Verfügung stellen mußten.

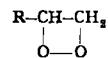
Selbstverständlich hat man in Amerika im Anschluß an unsere Versuche noch viel Arbeit geleistet, um vom Versuchsstadium zum großtechnischen Ansatz zu kommen. Die Schnelligkeit und der Wagemut, mit dem man diese Probleme aing, nötigen jedem Fachmann große Achtung ab. Aber die Tatsache, daß deutsche Chemiker zuerst die großen Vorteile der Buna-Polymerisation bei Temperaturen unter 5° C erkannt und die technisch hierzu erforderlichen schnellen Aktivierungssysteme gefunden haben, sollte man nicht vergessen.

Reaktionstheorie der Redox-Aktivierung

Zur Theorie der Redox-Aktivierung müssen wir auf die unter²³) zitierten Veröffentlichungen verweisen. Eine einfache und einleuchtende Auffassung ist die folgende, wonach Sauerstoff bzw. sauerstoff-abgebende Mittel, die zu polymerisierenden Verbindungen in eine aktive, oxydierte Verbindung radikalartiger Natur überführen:



Ein Überschuß an Sauerstoff führt nun leicht zur Bildung eines stabilen Oxyds (vielleicht höhermolekularer Natur),



das nicht mehr imstande ist, die Kettenpolymerisation auszulösen. Reduktionsmittel sind nun fähig, die stabilen Oxyde wieder in die aktive Form zu überführen. Jede zu polymerisierende Verbindung verlangt hierbei ihr spezielles Redox-System. Diese Beobachtung erklärt u. a. auch die durch Sauerstoff-Überschuß leicht auftretende Verhinderung der Polymerisation.

Eine weitere Erklärung ist die, daß das Reduktionsmittel mit dem Oxydationsmittel neue, meistens radikalartige Verbindungen ergibt, z.B. Persulfat + Sulfit – $\text{SO}_4^- - \text{SO}_3^2-$ Radikale²⁴). Diese Radikale stellen aktivere Katalysatoren dar als das Oxydationsmittel allein, nicht nur für die Polymerisation, sondern auch für viele andere Reaktionen.

Abschließend sei eine Tabelle angeführt, die den Einfluß der Polymerisations-Temperatur auf die Polymerisations-Dauer, die

Temp. °C	Polymer.-Dauer	End-K-Wert 10 ³	Mol.-Gew. 10 ³	Verzw.-Grad
10	12–16 Std.	115–125	2350 ± 800	39,0
20	5–9 Std.	95–110	1600 ± 400	39,1
30	2,5–5 Std.	85–100	1150 ± 200	36,8
40	30–70 Min.	80–90	870 ± 80	30,0

K-Werte bzw. Molgewichte sowie den Verzweigungsgrad der Buna-Polymerate erkennen läßt.

²¹⁾ P. B. Item 5521, Office of the Publication Board, Department of Commerce, Washington D. C.; W. H. Shearon, I. P. McKenzie, M. E. Samuels, Ind. Engng. Chem. 40, 769–777 [1948]; C. F. Fryling, S. H. Landes, W. M. St. John, C. A. Uraneck, ebenda 41, 986–991 [1949]; L. H. Howland, W. E. Messer, V. C. Neklutin, V. S. Chambers, Rubber Age 64, 459–464 [1949]; J. E. Troyan, ebenda 63, 585 [1948]; India Rubber World 119, 604 [1949]; Symposium on Low Temperature Rubber, Ind. Engng. Chem. 41, 15553 ff. [1949].

²²⁾ Vgl. H. Logemann, Kunststoffe 39, 47 [1949] sowie diese Ztschr. 61, 267 [1949].

²³⁾ I. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park, Trans. Faraday Soc. 42, 155 bis 169 [1946]; L. B. Morgan, ebenda 42, 169–183 [1946]; M. G. Evans, ebenda, 42, 106 u. 195 [1946]; J. chem. Soc. [London] 1947, 266–274; W. Kern, Makromol. Chem. 1, 199–208 [1947]; diese Ztschr. 59, 168 [1947]; H. Logemann, W. Becker, Makromol. Chem. 3, 31–52 [1949].

²⁴⁾ Nach P. Baumgarten u. H. Erbe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2244 [1937].

Verwendbarkeit und Güte der Kaltpolymerisate

Von den gummitechnischen Werten der Kaltpolymerisate ist zu sagen, daß die bei Zimmertemperatur gemessenen Zerreißfestigkeiten und die Dehnungen in einer rußgefüllten Laufflächenmischung höher liegen als beim Buna S 3 (der letzten im Kriege in Deutschland entwickelten Buna-type) und erheblich höher als beim G.R.S.²⁵⁾. Die mechanischen Eigenschaften bei 70°C sowie die Alterung sind ebenfalls gegenüber den früheren Buna-types merklich verbessert. Günstig ist weiter der Einfluß der Tieftemperatur-Polymerisation auf die Ermüdungseigenschaften. Nach W. I. S. Naunton²⁶⁾ ist der Ultipara dem Buna S 3 merklich,

²⁵⁾ R. Ecker, Kautschuk u. Gummi, 3, 119–126 [1950] I. Teil.

²⁶⁾ Transactions I. R. I. 24, 10–24 [1948].

dem G.R.S. wesentlich überlegen, dem Naturkautschuk aber noch deutlich unterlegen. Nach amerikanischer Auffassung zeigt der Tieftemperatur-Buna seine überlegenen Eigenschaften weniger in der technologischen Prüfung als im praktischen Reifenversuch. Einige amerikanische Reifenfabriken halten Reifen mit Laufflächen aus Cold-Rubber solchen aus Naturkautschuk leicht überlegen, während andere sogar so weit gehen, dem ersten eine 30% längere Lebensdauer zuzusprechen.

Sicher ist, daß durch die Redoxsysteme und die Kaltpolymerisation die Entwicklung des Buna einen erheblichen Schritt weitergekommen ist. Man darf noch manchen Fortschritt in dieser Richtung erwarten.

Eingeg. am 15. Mai 1950

[A 289]

Die Plasmaeiweißkörper im Blickfeld des Chemikers

Von Dr. HERM. E. SCHULTZE, Behringwerke Marburg, Chemische Abteilung

(2. Teil und Schluß der Arbeit aus Heft 17, S. 395)

Antikörperreinigung

Die Gewinnung reiner Serumalbumine und mithin ihre chemische Erforschung wird durch ihr relativ reichliches Vorkommen (32–57% des Serum eiweißes bei gesunden Säugern) wesentlich erleichtert. Die auf Grund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften den Globulinen zuzuordnenden Antikörper rein zu gewinnen, ist erheblich schwieriger. Schon daß die natürlichen Globuline des Serums nicht krystallisieren und bei der Abscheidung in amorphem Zustand Antikörper zu adsorbieren pflegen, erschwert ihre Isolierung ganz erheblich. Naturgemäß sind die Adsorptionsverluste besonders groß, wenn die Ausgangskonzentration des zu isolierenden Antikörpers gering ist. Das ist aber bei Normalseren gesunder Menschen oder Tiere die Regel. Nach unseren Feststellungen beträgt zum Beispiel der natürliche Gehalt an Diphtherieantitoxin im Sammelserum erwachsener Menschen durchschnittlich nur 0,001% der Gesamteiweißmenge. Nach der Schutzimpfung kann er auf die 100-fache Konzentration und darüber ansteigen, und durch systematische Hyperimmunisierung von Großtieren mit Diphtherieantigen erreicht man sogar einen Anstieg der Immunglobuline auf etwa 10% der Gesamtproteine. In solchen Fällen ist die Antikörperreinigung mit geringeren Verlusten verbunden.

Besonders einfach gestaltet sich die Reinigung des typenspezifischen, gegen die Kapselpolysaccharide der Pneumokokken gerichteten Antikörperlipoproteins, wenn es von Hühnern gewonnen wird (Pferd, Rind, Schwein). Man braucht das Immunoserum nur mit der 20-fachen Menge dest. Wasser zu verdünnen und erhält ein bei pH 6,8 unlösliches Protein, das in verd. NaCl-Lösung löslich ist und zu 0,5% aus Antikörperlipoprotein besteht (Felton⁹⁹⁾). Die leichte Abscheidbarkeit dieses Antikörpers wird durch sein hohes Molekulargewicht ($M = 990000$)¹⁰⁰⁾ und seine Unlöslichkeit in H₂O begünstigt. Bisher wurde ein entsprechend hohes Molekulargewicht nur bei den menschlichen Isoagglutininen¹⁰⁰⁾, dem menschlichen Wassermann-Antikörper¹⁰¹⁾ und den Hämolsinen des Kaninchens gegen Hammel-Erythrocyten beobachtet. Dagegen unterscheiden sich die therapeutisch wichtigen Antitoxine wie alle durch Eiweißantigene hervorgerufenen Antikörper hinsichtlich ihrer Molekelgröße nicht von normalen γ -Globulinen. Auffallenderweise trifft das auch zu für die soeben erwähnten typenspezifischen Pneumokokken-Polysaccharid-Antikörper, wenn man sie von Kaninchen, Affen oder Menschen gewinnt. In solchen Fällen schwindet auch die Möglichkeit, die Antikörper auf Grund einer abweichenden Löslichkeit abzuscheiden. Meist pflegt man dann die Antikörper mit Neutralsalzen fraktioniert zu fällen. Von den vielen Möglichkeiten sei hier nur herausgegriffen, daß die Pneumokokken-Antikörper aus Kaninchenserum mit Hilfe halbgesättigter Natriumsulfat-Lösung bei 37°¹⁰²⁾ abgeschieden werden können und daß man das Diphtherieantitoxin durch Fällung der Gesamtglobuline mit Ammonsulfat (Halbsättigung) nach anschließender Entfernung der bei der Dialyse ausfallenden „Euglobuline“ in der zwischen 33% und 50% Ammonsulfat-Sättigung

⁹⁹⁾ J. Infect. Diseases 37, 199 [1925]; 42, 248 [1928].

¹⁰⁰⁾ K. O. Pedersen: Ultracentrifugal Studies on Serum and Serum Fractions, Uppsala 1945.

¹⁰¹⁾ B. D. Davis, D. H. Moore, E. A. Kabat u. A. Harris, J. Immunol. 50, 1 [1945].

¹⁰²⁾ M. Paic, Bull. Soc. Chem. Biol. 21, 412 [1939].

¹⁰³⁾ M. Heidelberger, J. C. Turner u. C. M. Soo Hoo, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 37, 734 [1939].

unlöslichen „Pseudoglobulin-Fraktion“ anreichern kann¹⁰⁴⁾. Durch derartige Verfahren erhält man jedoch höchstens einen Reinheitsgrad von 30% und muß große Verluste in Kauf nehmen. An Stelle der Dialyse salzgefällter Serumfraktionen hat sich aus Gründen der Zeitsparnis und der vollkommenen Salzentfernung die Elektrodialyse¹⁰⁵⁾ zur Abscheidung wasserunlöslicher Globuline bewährt.

Wie die Molekelgröße der Antikörper hängt auch ihre elektrische Ladung weitgehend von der Art des Antikörperspenders ab. Das Kaninchen liefert nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen Immunglobuline, deren elektrophoretische Beweglichkeit derjenigen normalen γ -Globulins entspricht¹⁰⁶⁾, während man beim Rind¹⁰⁷⁾ und Pferd^{108, 109)} neben Antikörpern vom γ -Globulin-Typ in der Regel solche findet, deren Beweglichkeit zwischen der der γ - und β -Globuline liegt. Häufig ändert sich die Netzladung der Antikörper im Verlaufe der Immunisierung. So hat man z. B. beobachtet, daß bei der Immunisierung von Pferden mit Diphtherietoxin im Anfangsstadium vorwiegend ein Antitoxin vom Typ der normalen γ -Globuline entsteht; bei der zur Gewinnung hochwertiger Antiseren erforderlichen Hyperimmunisierung überwiegen jedoch im Spätstadium bei weitem Antitoxine mit einer zwischen den γ - und β -Globulinen liegenden Wanderungsgeschwindigkeit, die von manchen Autoren¹⁰⁹⁾ zu den β -Globulinen gerechnet, von anderen als T-Komponente¹¹⁰⁾ oder als γ_1 -Globulin¹¹¹⁾ bezeichnet werden. Die im menschlichen Sammelplasma vorkommenden natürlich erworbenen Antikörper gegen Diphtherie, Influenza, Keuchhusten, Scharlach, Typhus (H-Antigen), Mumps, Pocken¹¹²⁾, Herpes¹¹³⁾, Masern¹¹⁴⁾, Varizellen¹¹⁵⁾, Poliomyelitis¹¹⁶⁾, Viruspneumonie, Röteln¹¹⁷⁾, infektiöse¹¹⁸⁾ und hämatogene

¹⁰⁴⁾ A. M. Pappenheimer jr., H. P. Lundgren u. J. W. Williams, J. exp. Medicine 71, 247 [1940].

¹⁰⁵⁾ Vgl. Ruppel, Ornstein, Carl u. Lasch, Z. Hygiene 97, 188 [1922]; Locke u. Hirsch, J. Infect. Diseases 35, 509 [1924]; 37, 449 [1925]; 39, 116 [1926].

¹⁰⁶⁾ A. Tiselius u. E. A. Kabat, J. exp. Medicine 69, 119 [1939].

¹⁰⁷⁾ E. L. Smith, J. biol. Chemistry 164, 345 [1946].

¹⁰⁸⁾ D. H. Moore, J. Van der Scheer u. R. W. G. Wyckoff, J. Immunol. 38, 221 [1940]; J. Van der Scheer, R. W. G. Wyckoff u. F. H. Clarke, ebenda 39, 65 [1940]; J. Van der Scheer, J. B. Lagsdina u. R. W. G. Wyckoff, ebenda 41, 209 [1941]; H. Smetana u. D. Shemin, J. exp. Medicine 73, 223 [1941].

¹⁰⁹⁾ R. A. Keckwick u. B. R. Record, Brit. J. exp. Path. 22, 29 [1940]; R. A. Keckwick, B. L. J. Y. Knight, M. G. McFarlane u. B. R. Record, Lancet 1941, 1, 571.

¹¹⁰⁾ J. Van der Scheer u. R. W. G. Wyckoff, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 43, 427 [1940]; dieselben u. F. H. Clarke, J. Immunol. 40, 173 [1941].

¹¹¹⁾ H. F. Deutscher u. J. C. Nichol, J. biol. Chemistry 176, 797 [1948]. Vgl. auch E. L. Hess u. H. F. Deutscher, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1376 [1949].

¹¹²⁾ J. F. Enders, J. Clinic. Invest. 23, 510 [1944]; C. A. Janeway, J. Amer. Med. Assoc. 138, 859 [1948]. Für Scharlach vgl.: J. F. Landon u. N. Greenfield, Amer. J. Dis. Child. 76, 380 [1948]; F. F. Silver, ebenda 78, Nr. 3 [1949]. Für Pertussis vgl.: H. M. Felton, J. Amer. Med. Assoc. 128, 26 [1945].

¹¹³⁾ J. T. Heyl, H. F. Allen u. F. S. Cheever, J. Immunol. 60, 37 [1948].

¹¹⁴⁾ C. W. Ordman, C. G. Jennings u. C. A. Janeway, J. clinic. Invest. 23, 541 [1944]; J. Stokes Jr., E. P. Maris u. S. S. Gellis, J. clinic. Invest. 23, 531 [1944].

¹¹⁵⁾ W. L. Funkhouser, J. Pediatr. (Amer.) 32, 256 [1948].

¹¹⁶⁾ A. M. Bahike u. J. E. Perkins, J. Amer. Med. Assoc. 129, 1146 [1945]; D. Bodian, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72, 259 [1949].

¹¹⁷⁾ L. H. Barenberg, W. Levy, N. M. Greenstein u. B. Greenberg, Amer. J. Dis. Child. 63, 1101 [1942].

¹¹⁸⁾ J. Stokes Jr. u. J. R. Neefe, J. Amer. Med. Assoc. 127, 144 [1945]; S. S. Gellis, J. Stokes Jr., G. M. Broster, W. M. Hall, H. R. Gilmore, E. Beyer u. R. A. Morrissey, J. Amer. Med. Assoc. 128, 1062 [1945]; W. P. Havens Jr. u. J. R. Paul, ebenda 129, 270 [1945].