

# Über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse des Vulkanisationsverlaufs

Mitteilung Nr. 261 der Rubber-Stichting, Delft, Holland

Von Dr. J. VAN ALPHEN, Delft\*)

Es wird gezeigt, daß sich bei der Schwefelvulkanisation nicht nur Schwefel-Atombrücken bilden, sondern daß daneben auch Schwefel cyclisch gebunden wird, der nicht vulkanisierend wirkt. Die Einflüsse der Vulkanisationstemperatur und anderer Faktoren (z. B. Sauerstoff) auf den Reaktionsverlauf werden diskutiert.

## Einleitung

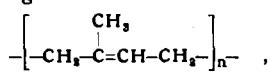
Im allgemeinen ist die Unterscheidung von vulkanisiertem und unvulkanisiertem Kautschuk leicht. Es gibt verschiedene Handproben, die z. B. von *Garvey*<sup>1)</sup> und von *Ball*<sup>2)</sup> zusammengefaßt wurden. Will man aber den Grad der Vulkanisation erkennen, oder gar die Vulkanisationsgeschwindigkeit studieren, so genügen diese Verfahren nicht. Der Techniker bestimmt das Maximum der Zerreißfestigkeit und sagt, der Kautschuk sei dann richtig vulkanisiert. Aber er vergißt dabei, daß der Kautschuk fast nie auf Zerreißfestigkeit beansprucht wird und z. B. das Maximum der Strukturfestigkeit irgendwo anders liegen kann.

Der Wissenschaftler will ein Maß für die fortschreitende Zustandsänderung haben, die auftritt nicht nur wenn man Kautschuk mit Schwefel und Beschleuniger erhitzt, sondern auch wenn man Kautschuk mit Benzoylperoxyd<sup>3)</sup>, mit Chinonen<sup>4)</sup>, mit Diazoaminobenzol oder mit Nitro-Verbindungen behandelt oder wenn man Kautschuklösungen belichtet<sup>5)</sup>. Dieses Maß der Vulkanisation findet er in der Quellung in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol. Ein unvulkanizierter Kautschuk löst sich in Benzol oder quillt um über 2000 Volumen%. Je weiter aber die Vulkanisation fortschreitet, desto geringer wird die Quellung um bei reinen Gummimischungen Werte von nur 300% oder weniger zu erreichen.

Parallel mit der Abnahme der Quellung geht die Zunahme der Strammheit und die Strammheit bei 100 bis 300% Dehnung ist ein gutes technisches Maß für die Vulkanisation. Es kann theoretisch mit der Quellung verknüpft werden<sup>6)</sup>. Dehnt man über 300%, so fängt der Naturkautschuk an zu kristallisieren und der Zusammenhang zwischen Strammheit und Vulkanisationsgrad verschwindet.

## A.) Das Vulkanisat

*Harries* hat mit seiner Ozon-Abbaumethode gezeigt, daß in Kautschuk die Gruppierung  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-$  maßgebend ist; mit der genialen Konzeption der Makromolekeln durch *Staudinger* ergab sich als Formel:



\*) Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 15. Sept. 1953 in Hamburg; vgl. diese Ztschr. 63, 565 [1953].

<sup>1)</sup> B. S. *Garvey* u. W. D. *White*, Ind. Engng. Chem. 25, 1042 [1933].

<sup>2)</sup> J. M. *Ball* u. R. L. *Randall*, India Rubber World 124, 53 [1951].

<sup>3)</sup> A. v. *Rossem*, P. *Dekker* u. S. *Prawirodipoero*, Kautschuk 7, 202, 219 [1931].

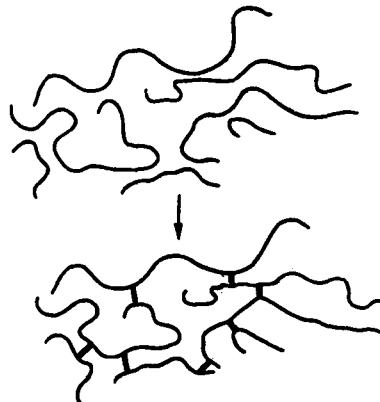
<sup>4)</sup> H. L. *Fisher*, Ind. Engng. Chem. 31, 1381 [1939].

<sup>5)</sup> H. P. *Stevens*, „Rubber photogels and photovulcanizates“ in Adv. Colloid Sci. 2, 363 [1946].

<sup>6)</sup> W. P. *Fletcher*, G. *Gee* u. S. H. *Morrell*, Trans. India Rubber Inst. 28, 85 [1928]; s. a. R. F. *Blackwell*, ebenda 28, 75 [1952]. R. F. *Blackwell*, W. P. *Fletcher* u. G. *Gee*, ebenda 28, 93 [1952]; G. *Gee* u. S. H. *Morrell*, ebenda 28, 102 [1952]. J. W. *Schade*, India Rubber World 123, 311 [1950]; 126, 67 [1952]. P. *Thirion*, Rev. Gén. Caoutchouc 28, 563 [1951]. R. D. *Stiehler* u. F. L. *Roth*, Nat. Bur. of Stand. Rep. 1718, 19/6 [1952].

wobei  $n$  5000 bis 50000 oder darüber ist. Grob gesehen ist die Kautschukmolekeln ein stark gekräuselter, langes, dünnes Fäden.

*Van Rossem*<sup>7)</sup> hat die Hypothese aufgestellt, daß Vulkanisation darauf beruhe, daß sich zwischen den langen Kautschukketten Querbindungen bilden<sup>8)</sup> (Bild 1). Qualitativ erklärt dieses Bild sogleich die wichtigsten Unterschiede zwischen unvulkanisiertem und vulkanisiertem Kautschuk.



A 55.1

Bild 1  
Bildung von Querverbindungen zwischen Kautschukketten

Die Strammheit. Die Dehnung von verknäuelten Molekellketten ist je schwieriger, je öfter sie verknüpft sind. Bei zunehmender Vulkanisation, das heißt bei mehr Querbindungen, steigt also die Strammheit. Dies ist ein Problem, das der mathematischen Behandlung zugänglich ist<sup>9)</sup>.

Die Quellung. Vulkanisierter Kautschuk bildet eigentlich eine gigantische Makromolekeln. Sie kann sich in Benzol nicht lösen, sondern nur quellen, wobei sich die Lösungsmittelmoleküle zwischen die Atomketten schieben. Je stärker die Ketten verknüpft sind, desto weniger können dazwischen schlüpfen. Auch hier sind Formeln bekannt, mit welchen man bei gegebener Quellung die Anzahl der Querbindungen erfassen kann<sup>10)</sup>.

Die bleibende Formänderung. Bei unvulkanisiertem Kautschuk können die Moleküle bei Dehnung aneinander entlangschlüpfen. Die bleibende Formänderung ist also groß. Bei vulkanisiertem Kautschuk können sich die Ketten nicht mehr aneinander vorbeischieben.

Das Maximum der Zerreißfestigkeit beim Vulkanisieren von plastiziertem Kautschuk. Chemisch ist das

<sup>7)</sup> A. v. *Rossem*, India Rubber J. 92, 845 [1936].  
<sup>8)</sup> E. H. *Farmer*, „Vulcanisation“ in Adv. Colloid Sci. 2, 299, 300, 301 [1946].

<sup>9)</sup> G. *Gee*, J. Polymer Sci. 2, 451 [1947]; Trans. Faraday Soc. 42, 585 [1946]. J. *Bardwell* u. C. A. *Winkler*, India Rubber World 118, 509, 520 [1948].

<sup>10)</sup> G. *Gee*, J. Polymer Sci. 2, 451 [1947]. P. J. *Flory* u. J. *Rehner*, J. Chem. Physics 11, 521 [1943]; 12, 421 [1944].

Plastizieren von Kautschuk ein mechanisches Zerreissen der Molekellketten, wonach die entstehenden freien Valenzen von Sauerstoff abgesättigt werden.

Die kleineren Ketten haften nun nicht mehr zusammen und die Zerreißfestigkeit ist sehr gering. Bei der Vulkanisation werden die Ketten wieder zusammengeflickt und die Zerreißfestigkeit steigt schnell an. Die außerordentlich hohe Zerreißfestigkeit des Naturkautschuks beruht aber darauf, daß sich bei der Dehnung die Kautschukketten parallel legen und orientieren, d. h. kristallisieren. Diese Kristallisation wird von den bei der Vulkanisation hinzukommenden fremden Atomen (meistens Schwefel-Atomen) wieder gestört, so daß bei zunehmender Vulkanisation die Zerreißfestigkeit wieder sinkt.

Die Querbindungstheorie der Vulkanisation wird von den meisten Kautschukchemikern akzeptiert, doch sind auch Stimmen des Zweifels laut geworden. *Williams*<sup>11)</sup> und *Behre*<sup>12)</sup> treten mit kolloidchemischen Betrachtungsweisen an die Vulkanisation heran. *Stiehler* und *Wakelin*<sup>13)</sup> nehmen verstärkte intermolekularen Kräfte durch die Einführung von polaren Gruppen, oder durch Salzbildung mit zweiwertigen Metallatomen an. Sie wollen also wohl Brückenbindungen vorschlagen, aber nur heteropolare Salzbrücken. Auch *Pisarenko* und *Rebinder*<sup>14)</sup> betonen die Wichtigkeit der polaren Gruppen, aber *Nemirovskii*<sup>15)</sup> verwirft auch dies und meint mit *Buzov*, daß das Zusammenschrumpfen der Kautschukketten, das durch eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes bemerkbar ist, der wesentlich bestimmende Faktor ist.

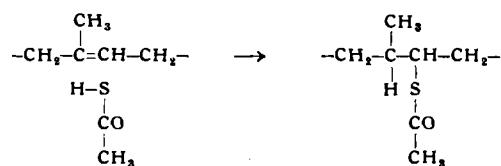
Da die Querbindungstheorie die Tatsachen immer noch am besten erklärt und experimentell am sorgfältigsten gestützt ist, seien die abweichenden Theorien nicht ausführlich behandelt.

Die Schwefel-Vulkanisation ist bei weitem die wichtigste, aber sie ist zugleich wissenschaftlich am schwierigsten aufzuklären. Man hat deshalb nach Modellsubstanzen ge- griffen.

## **Versuche zum Nachweis der Schwefel-Brücken als Vulkanisationsursache**

Zur experimentellen Stützung der Hypothese: Bildung von Querverbindungen ist gleichwertig mit Vulkanisation, wird folgende Methode angewandt. Man sucht eine Verbindung, die mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff reagiert und zeigt dann, daß dies auch mit Kautschuk der Fall ist. Nun nimmt man eine Verbindung in der die reagierende Gruppe zweimal vorkommt, bei der man also annehmen darf, daß sie zwei Kautschukketten miteinander verbinden kann. Vulkanisiert diese Verbindung den Kautschuk tatsächlich, so ist der Beweis gelungen.

Wohl gelungen...  
 Cunneen<sup>16</sup>), bei der Schwesterorganisation der Rubber-Stichting, dem Laboratorium der B. R. P. R. A. in Welwyn Garden City (England) tätig, hat gezeigt, daß Thiösäuren sich an eine doppelte Bindung addieren. Thiogessigsäure z. B. reagiert mit Kautschuk unter dem Licht einer Quecksilberlampe wie folgt:



<sup>11)</sup> *I. Williams*, Proc. of the Rubber Techn. Conf. London 1938, S. 304.

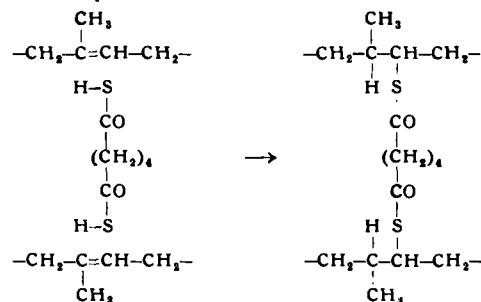
<sup>12)</sup> J. Behre, Kautschuk u. Gummi 4, 366 [1951].

<sup>14)</sup> R. D. Strehler u. J. H. Wakelin, Ind. Engng. Chem. 39, 1647 [1947].  
<sup>15)</sup> A. P. Bisagrenko u. P. A. Behinder, Rubber Chem. Techn. 24,

<sup>14)</sup> A. P. Pisarenko u. P. A. Rebinder, Russ. phys. chem. Soc., 56, 569 [1951].

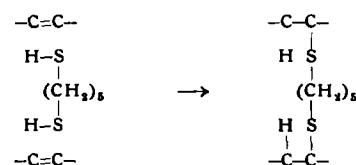
<sup>15)</sup> N. L. Nemirovskii, ebenda 25, 36 [1952].  
<sup>16)</sup> J. I. Cunneen, J. Chem. Soc. [London] 1947, 36, 134. The British Rubber Producers' Research Association, publication 83 und 85

Nimmt man nun statt der einbasischen Thioessigsäure die zweibasische Dithio-adipinsäure, dann werden die Ketten verknüpft:

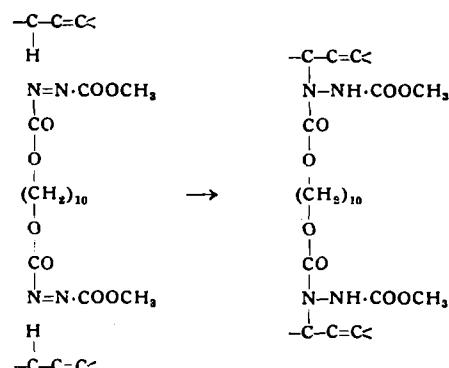


und der Kautschuk wird richtig vulkanisiert<sup>17</sup>). Damit sei nicht gesagt, daß dies auch eine technisch wichtige Methode wäre. Es ist dies aber in jedem Fall ein schwerwiegender Beweis, daß die Vulkanisation nicht auf der Einführung polarer Gruppen beruht. Mit Mono- und mit Dithiosäuren führt man dieselbe polare  $-\text{CO}-\text{S-}$  Gruppe ein, aber nur die Dithiosäure, die Brücken bilden kann, vulkanisiert.

Auch Dithiole der allgemeinen Formel  $\text{HS}-\text{R}-\text{SH}$  können vulkanisieren, wie z. B.  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_5-\text{SH}$ <sup>18</sup> aber nur mit G. R. S. (Buna S) und nicht mit Kautschuk<sup>19</sup>.



Mit Dekamethylen - bis - methylazocarboxylat kann man gleichfalls vulkanisieren<sup>19</sup>), wobei man aus Modellversuchen weiß<sup>20</sup>), daß die Reaktion wie folgt verläuft:

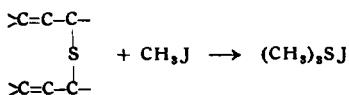


Und wenn man mit Polyisocyanaten auch vulkanisieren kann<sup>21</sup>), so ist dies sicher eine analoge Reaktion. Es ist also sicher, daß Brückenbildung im Kautschuk Vulkanisationserscheinungen hervorruft. Unbewiesen ist aber noch, daß auch die Schwefel-Vulkanisation von einer Brückenbildung hervorgerufen wird.

Dieses Problem kann man versuchen von der analytischen Seite anzugreifen. Das haben *Meyer* und *Hohenemser*<sup>22)</sup> und nach ihnen *Selker* und *Kempf*<sup>23)</sup> getan. Sie zeigten, daß vulkanisierter Kautschuk Methyljodid addieren kann und dabei Trimethyl-sulfoniumiodid bildet.

- 17) *J. I. Cunneen*, *J. Applied Chem.* 2, 353 [1952]. The British Rubber Producers' Research Association, publication 167.  
 18) *C. M. Hull, L. A. Weiland, S. R. Olsen u. W. G. France*, *Ind. Engng. Chem.* 40, 513 [1948].  
 19) *B. J. Flory, N. Rabjohn u. M. C. Shaffer*, *J. Polymer Sci.* 4, 225 [1949].  
 20) *K. Alder, F. Pascher u. A. Schmitz*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 76, 27, 40 [1943]. *N. Rabjohn*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 1181 [1948].  
 21) *I.G. Farben*, *F. P. 976073* (31. 3. 1942).  
 22) *K. H. Meyer u. W. Hohenemser*, *Helv. Chim. Acta* 18, 1061 [1935].  
 23) *M. L. Selker u. A. R. Kempf*, *Ind. Engng. Chem.* 36, 16, 20 [1944]; 40, 1470 [1948].

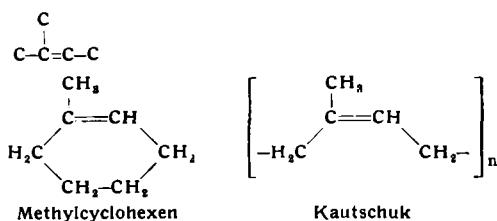
Auf Grund von Modellbetrachtungen nahmen Selker und Kempf an, daß dies nur geschieht wenn die Gruppierung



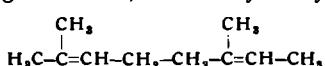
vorhanden ist und daß dies nicht stattfindet wenn der Schwefel in Fünf- oder Sechsringen gebunden ist. Bei einem bestimmten Schwefel-Vulkanisat konnten sie 63,4% des Schwefels entfernen und glaubten damit bewiesen zu haben, daß dieser Teil also in Brückenbindung gebunden war. Aber Farmer<sup>24)</sup> und Bloomfield<sup>25)</sup> haben bewiesen, daß auch gesättigte und cyclische Thioäther von Methyljodid unterhalb 60 °C zerlegt werden, so daß dieser Beweis hinfällig geworden ist.

Auch von der synthetischen Seite ist das Problem angegriffen worden. Da man aber schwer mit Kautschuk experimentieren kann, haben Meyer und Hohenemser<sup>22)</sup>, Jones und Reid<sup>26)</sup> sowie Armstrong und Mitarbeiter<sup>27, 28)</sup> die Reaktion zwischen Schwefel und ungesättigten Kohlenwasserstoffen als Modell gewählt.

Farmer z. B. untersuchte die Reaktion zwischen Schwefel und 1-Methylcyclohexen, das die Atomgruppierung des Kautschuk enthält:



Er erhielt eine Mischung  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_X\text{C}_7\text{H}_{11}$  und  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_X\text{C}_7\text{H}_{13}$  wobei X von eins bis fünf variierte. Hiermit war bewiesen, daß der Schwefel eine Brücke zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoff-Molekülen bilden kann, die Doppelbindung dabei teilweise gesättigt wird und die Brücke auch aus mehreren Schwefelatomen gebildet sein kann. Aus Diolenen, die genau wie Kautschuk die Doppelbindungen in 1,5-Stellung enthielten, z. B. Dihydromyrcen,



konnte er nur ein cyclisches Monosulfid  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{S}$  isolieren. Nach Bloomfield<sup>29)</sup> ist dies aber ein sekundäres Zersetzungsprodukt und wird zuerst ein intermolekulares Polysulfid, also eine Schwefel-Brücke zwischen zwei Dihydromyrcen-Molekülen gebildet.

### Cyclische Schwefel-Bindungen

Nach solchen Modelluntersuchungen hat Farmer den Gedanken entwickelt, daß in Schwefelvulkanisaten der Schwefel in zweierlei Weise gebunden vorkommt:

- zwischen den Ketten in Brücken bestehend aus einem oder wahrscheinlich mehreren Schwefelatomen;
- in Fünf- oder Sechsringen gebunden an den Atomen einer Kette.

<sup>24)</sup> E. H. Farmer u. F. W. Shipley, J. Polymer Sci. 1, 293 [1946]. The British Rubber Producers' Research Association, publication 72.

<sup>25)</sup> G. F. Bloomfield, Proc. Sec. Rubber Techn. Conf. London 1948, p. 79.

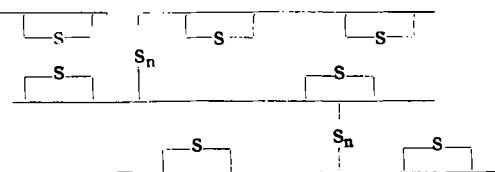
<sup>26)</sup> S. O. Jones u. E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2452 [1938].

<sup>27)</sup> R. T. Armstrong, J. R. Little u. K. W. Doak, Ind. Engng. Chem. 36, 628 [1944].

<sup>28)</sup> E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 38, 340 [1942]. The British Rubber Producers' Research Association, publication 26. E. H. Farmer u. F. W. Shipley, J. Chem. Soc. [London] 1947, 1519. The British Rubber Producers' Research Association publication 96.

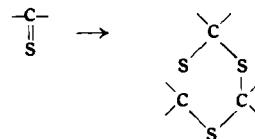
<sup>29)</sup> G. F. Bloomfield, J. Soc. Chem. Ind. 68, 66 [1949]. The British Rubber Producers' Research Association, publication 116.

Schematisch sieht ein Schwefelvulkanisat ungefähr wie folgt aus:



Wenn diese Hypothese zutrifft, so vulkanisiert nur der Brückenschwefel. Der Ringschwefel vulkanisiert nicht, sondern stört nur die Kristallisation der Kautschukketten und erniedrigt damit die Zerreißfestigkeit und Strukturfestigkeit. Es wäre also technisch sehr interessant ein Vulkanisat herzustellen, welches nur Brückenschwefel enthält. Ein bestimmtes Vulkanisat hatte z. B. einen Modul bei 200% Dehnung von 10,7 kg/cm², woraus man berechnen kann, daß auf 95 Isopren-Gruppen eine Schwefel-Brücke vorhanden war. Die Quellung in Benzol, 423 Volumen%, ergab, daß es auf 110 Isopren-Gruppen nur eine Brücke gab, was innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt. Der gesamte Schwefelgehalt war 1,58%. Wenn man annimmt, daß die Brücke aus einem Schwefelatom besteht, waren somit nur 27,2% des Schwefels zur Vulkanisation verbraucht und der Rest für cyclische Bindungen verschwendet.

Auch Kambara und Ohkita<sup>30)</sup> sind der Meinung, daß der Schwefel neben der Brückenbindung auch in anderer Form vorkommt. Sie nehmen das Auftreten von Thioketonen an, die sich nachher in einen Trithioester umwandeln sollen und damit die Brückenbindung zustande bringen.



Ihre Modellstudien betreffen nur aromatische Kohlenwasserstoffe, was die Beweiskraft ihrer Behauptungen sehr schwächt.

Auch aus noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen aus unserem eigenen Laboratorium folgt, daß der Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk in zweierlei Weise gebunden ist.

Wird vulkanisierter Kautschuk in Toluol, worin er nur begrenzt quellbar ist, beim völligen Ausschluß von Sauerstoff, auf 100 °C erhitzt, so bleibt er während wenigstens 6 Monaten Erhitzungsdauer ungelöst. Erhitzt man aber mit Toluol, das 5% Piperidin oder Butylamin enthält, dann löst sich der Kautschuk in 2 Tagen. Williams<sup>31)</sup> hat daraus geschlossen, daß vulkanisierter Kautschuk keine Brückenbindungen enthält. Seine Schlüsse wurden aber damals sehr kritisiert und man nahm an, daß die von ihm gefundenen Erscheinungen durch Oxydation verursacht wurden.

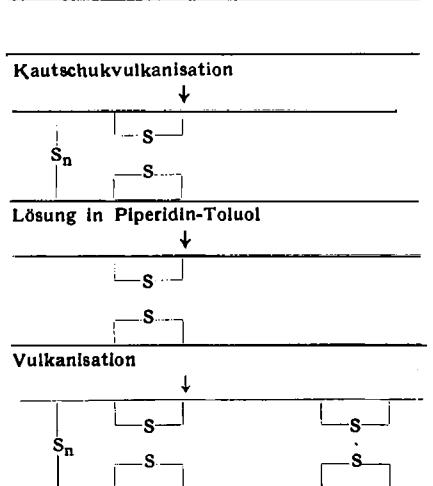
Wir haben feststellen können, daß die Lösung nicht auf Oxydation zurückzuführen ist. Das Molekulargewicht bleibt 100000–300000 (viscosimetrisch bestimmt). Läßt man absichtlich geringe Spuren Sauerstoff hinzu, so sinkt das Molekulargewicht sogleich auf 5000–6000. Bei der Lösung in Toluol-Piperidin ist ein Teil des gebundenen Schwefels herausgelöst.

Der Kautschuk, den man aus der Lösung isoliert, ist nicht dem Regenerat ähnlich, sondern verhält sich wie schwach

<sup>30)</sup> S. Kambara u. K. Ohkita, Rubber Chem. Techn. 25, 209 [1952].

<sup>31)</sup> I. Williams, Proc. Rubber Techn. Conf. London 1938, S. 304. Dogadkin (B. Dogadkin u. Z. Tarasova, Chem. Abstr. 1948, 2799) verneint, daß ein Vulkanisat sich mit Piperidin beim Ausschluß des Sauerstoffs löst, aber er erhitzt zu kurz und er untersucht ein Tetramethyl-thiuramdisulfid-Vulkanisat, von dem Williams auch schon bewiesen hat, daß es sich schwer löst, und daß es wahrscheinlich Kohlenstoff-Kohlenstoffbrücken enthält.

plastizierter Kautschuk und hat doch noch einen beträchtlichen Schwefelgehalt gebunden. Mit Beschleuniger allein läßt er sich nicht vulkanisieren, aber wohl mit Beschleuniger und Schwefel. Dann bekommt man aber einen vulkanisierten Kautschuk, der eine beträchtliche Schwefelmenge gebunden enthält, aber vergleichsweise einen sehr niedrigen Modul und eine sehr hohe Quellung in Benzol aufweist. Es müssen also sehr wenig Querbindungen vorhanden sein. Die Zerreißfestigkeit ist sehr niedrig, aber die Bruchdehnung ist doch noch beträchtlich. Die Erklärung liegt auf der Hand, wenn man die Reaktionen schematisch darstellt:

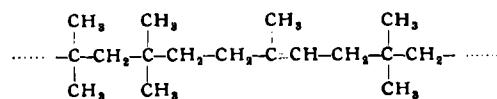


Wir haben einen vulkanisierten Kautschuk bekommen, der relativ viel cyclisch gebundenen Schwefel enthält. Die Kristallisation ist dadurch sehr gestört und die Zerreißfestigkeit niedrig. Auch sind verhältnismäßig wenig Querverbindungen vorhanden. Der Modul ist niedrig und die Quellung ist hoch.

### Zahl der Schwefel-Atome in den Schwefel-Brücken

Aus wieviel Schwefelatomen bestehen die Brücken? Die einfachste Annahme wäre eins, aber die Modellstudien der Arbeitsgruppe in *Welwyn Garden City* weisen darauf hin, daß die Anzahl wahrscheinlich größer sei.

Hier greift eine Arbeit von Zapp und seinen Mitarbeitern<sup>22)</sup> ein. Sie benutzen Butylkautschuk, ein Copolymeres aus viel Isobuten und wenig Isopren:



Die Vulkanisationsmöglichkeit des Butylkautschuks beruht auf der Isopren-Doppelbindung und Zapp zeigte, daß bei fortgesetzter Vulkanisation die Quellung in Cyclohexan auf ein Minimum sank. Damit kann man annehmen, daß dann jede Isopren-Gruppe durch eine Querbindung mit einer anderen gebunden ist. Weiter ist wahrscheinlich, daß die Entfernung zweier Isopren-Gruppen in einer Kette zu groß ist, um intramolekulare Ringe zu bilden, der Schwefel also nur für Brücken gebraucht wird. Da man die Anzahl der Doppelbindungen bestimmen kann, ist es möglich, aus dem Schwefelgehalt nun die Anzahl der Schwefelatome in der Brücke auszurechnen. Zapp findet Werte zwischen 1,2 und 31,8, meint aber, daß für seine besten Vulkanisate bei niedrigster Temperatur „fairly constant“ zwei Schwefelatome für eine Brückenbindung gebraucht werden. Daß die Brücke aus mehreren Schwefelatomen besteht, folgt

<sup>22)</sup> R. L. Zapp, R. H. Decker, M. S. Dyroff u. H. A. Rayner, J. Polymer Sci. 6, 331 [1951].

nach Zapp auch daraus, daß ein Butylkautschuk-Vulkanisat löslich wird, wenn es in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre erhitzt wird.

Auch gegen Hitze scheinen die Schwefelbrücken nicht stabil zu sein und Zapp<sup>33)</sup> findet für seine Butylkautschuk-Vulkanisate, daß bei höherer Temperatur die Schwefel-Schwefel-Bindung gesprengt wird und Mercaptan-Gruppen entstehen, die z. B. Silber aus Silbernitrat-Lösung addieren können. Auch Shankar<sup>34)</sup>, der die Reversion untersuchte, meint, daß hierbei Polysulfid-Brücken zerbrochen werden.

Wir haben gefunden, daß sich ein Schwefelvulkanisat beim peinlichsten Ausschluß von Luft in Xylol bei 150 °C in 2–15 Tagen löst. Auch schon bei 100 °C löst sich das Vulkanisat, aber dann muß die Erhitzungsdauer  $\frac{3}{4}$ – $1\frac{1}{2}$  Jahre betragen. Hierbei bleibt der gebundene Schwefelgehalt fast gleich und das viscosimetrisch bestimmte Molekulargewicht bleibt höher als 100000. Man muß folgende Reaktion annehmen:



Die Querbindungen werden in cyclische Bindungen umgewandelt und der Kautschuk löst sich. Bei Modellsubstanzen wurde eine analoge Reaktion gefunden<sup>20</sup>).

## B.) Die Vulkanisationsreaktion

## Reaktionsordnung

*Gordon*<sup>83)</sup> berechnete aus *Zapp*s Angaben<sup>82)</sup> über die Vulkanisation von Butylkautschuk, daß die Reaktion erster Ordnung sei. Dies wird man auch erwarten, wenn eine Schwefel- und eine Kautschukmolekel reagieren und wenn letztere im großen Überschuß vorhanden sind.

Wir haben die Vulkanisationsgeschwindigkeit mit Ultrabeschleunigern bei niedriger Temperatur untersucht mittels des T-50-Versuches. Wenn man Gummi über 300% dehnt, so kristallisiert er. Hebt man die Spannung auf, so sorgt die Wärmebewegung der Moleküle dafür, daß der Gummi sich zurückzieht. Erniedrigt man die Temperatur, so friert die Kristallisation ein und der Gummi zieht sich nicht zusammen. Man dehnt also den Gummi 500%, kühlst in einem Bade von fester Kohlensäure und Aceton auf ungefähr  $-50^{\circ}\text{C}$  ab, hebt die Spannung auf und läßt die Temperatur steigen. Es kommt der Augenblick, in dem die Wärmebewegung imstande ist, die Kristallisationskräfte zu überwinden und in einem schmalen Temperaturintervall zieht sich der Gummi wieder zusammen (Bild 2).

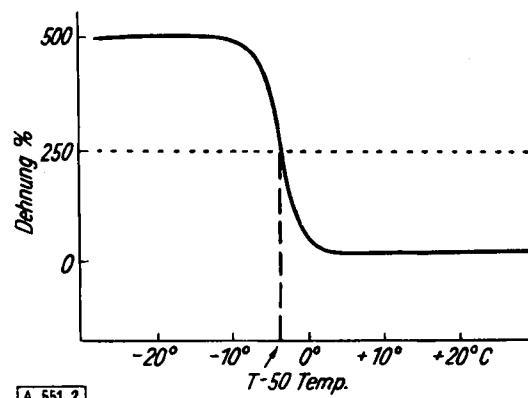


Bild 2

<sup>33</sup>) R. L. Zapp u. F. P. Ford, J. Polymer Sci. 9, 97 [1952].

<sup>33</sup>) R. L. Zapp u. F. P. Ford, *J. Polymer Sci.* 9, 97 [1952].  
<sup>34</sup>) U. Shankar, *Rubber India* 4, 9, 23 [1952]; *Rubber Chem. Techn.* 25, 241 [1952].

36) M. Gordon, J. Polymer Sci. 7, 485 [1951].

Diejenige Temperatur, bei der 50% der ursprünglichen Dehnung wieder verschwunden sind, wird als T-50-Temperatur bezeichnet. Diese Temperatur ist sehr gut und eindeutig zu bestimmen<sup>36)</sup>. Ist viel Schwefel gebunden, die Kristallisationskräfte stark gestört und sind damit die Kristallisationskräfte schwach, so kann die Wärmebewegung leicht die Kristallisationskräfte überwinden und die T-50-Temperatur ist niedrig. Die T-50-Temperatur ist also ein Maß für die Störung der Kristallisation und mit auch ein Maß für den gebundenen Schwefelgehalt und bei einer bestimmten Mischung kann man aus der T-50-Temperatur genau den gebundenen Schwefelgehalt ableiten (Bild 3).

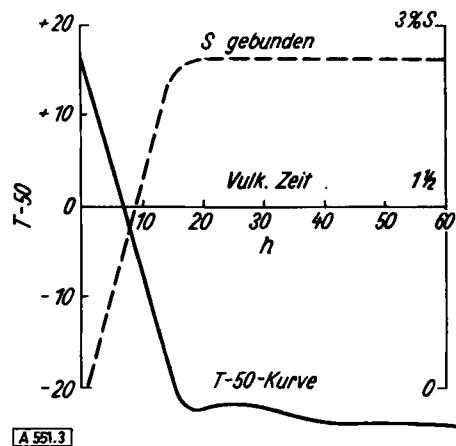


Bild 3

Zusammenhang zwischen T-50-Temperatur und gebundenem Schwefelgehalt (Vulkanisation bei 70 °C; 3 % S; kein ZnO)

Daß die T-50-Kurve am Vulkanisationsbeginn eine Gerade ist, zeigt noch einmal Bild 4. Aber eine solche Gerade für den Zusammenhang zwischen T-50-Test und Vulkanisationszeit bedeutet, daß der Schwefel mit konstanter Geschwindigkeit aufgenommen wird, die Reaktion also von der nullten Ordnung ist<sup>37)</sup>.

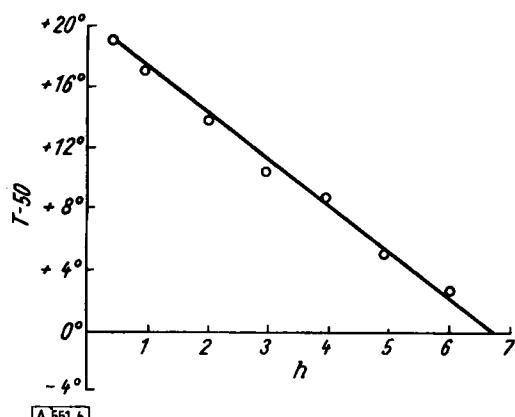


Bild 4

Zusammenhang zwischen T-50-Temperatur und Vulkanisationszeit (3 % S; 3 % ZnO; 1,6 %  $[(CH_3)_2NCSS]_2Zn$ ; 80 °C)

Wenn man von der selbstverständlichen Annahme ausgeht, daß nur die in dem Kautschuk gelösten Stoffe (Schwefel oder Beschleuniger) wirksam sind, so ist die Erklärung einfach. Sobald man mehr Schwefel hinzufügt als der Löslichkeit an Schwefel entspricht, so bleibt der Rest unge löst. Ob man nun viel oder wenig Schwefel hinzufügt, än-

<sup>36)</sup> Siehe z. B. Normann Bergem: Contributions to the Theories of Vulcanisation chiefly based on the T-50 test; Department for Research and Development A/S Askim Gummivarefabrik, Norway [1948].

<sup>37)</sup> S. a. A. Springer, Mh. Chemie 78, 200 [1948].

dert nichts; solange der Kautschuk mit Schwefel gesättigt ist, bleibt die Vulkanisationsgeschwindigkeit dieselbe (Bild 5).

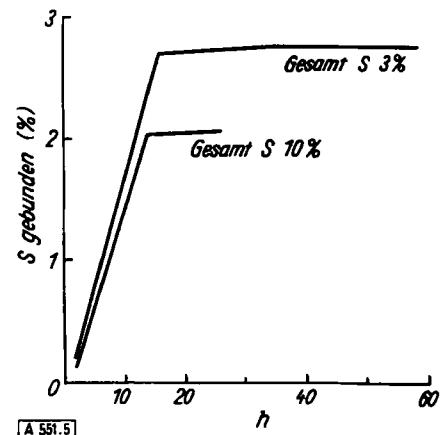


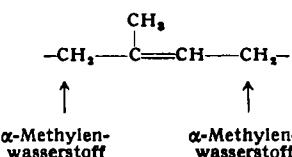
Bild 5

Zusammenhang zwischen Gehalt an gebundenem Schwefel und Vulkanisationszeit bei verschiedenen Mengen, Gesamt-Schwefel (Vulkanisation bei 70 °C; ohne ZnO)

#### Reaktionsmechanismus

Trotz vieler Vorschläge ist über den Reaktionsmechanismus nichts Sichereres bekannt. So ist z. B. Schwefelwasserstoff als Zwischenstufe vorgeschlagen worden, aber experimentell zeigt sich, daß sich bei der ultra beschleunigten Vulkanisation der Schwefelwasserstoff gar nicht an Kautschuk addiert.

Farmer<sup>38)</sup> zeigte an Modellsubstanzen, daß das  $\alpha$ -Methylenwasserstoffatom sehr beweglich ist und wahrscheinlich den ersten Angriffspunkt des Schwefels bildet.



Man hat angenommen, die Vulkanisation sei eine Radikalreaktion<sup>39)</sup>. Die Bilder 6 und 7 zeigen aber, daß die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff gar keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit einer beschleunigten Vulkanisation

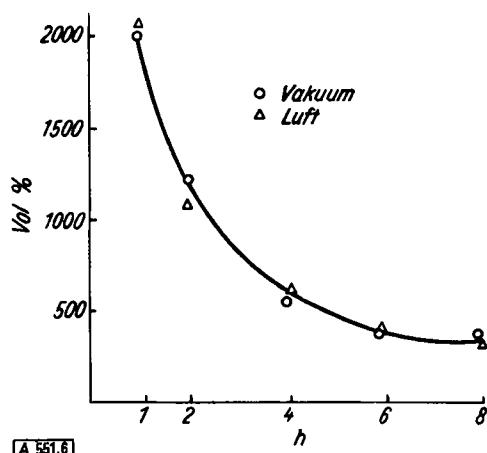


Bild 6

Vulkanisation im Vakuum und in Luft. Beziehung zwischen Quellung und Vulkanisationszeit (Quellung in Benzol; Vulkanisationstemperatur 70 °C; Beschleuniger  $[(CH_3)_2NCSS]_2Zn$ )

<sup>38)</sup> Z. B. G. F. Bloomfield, India Rubber J. 111, 277, 313 [1946].

hat und somit ist zumindest die beschleunigte Vulkanisation keine Radikalreaktion.

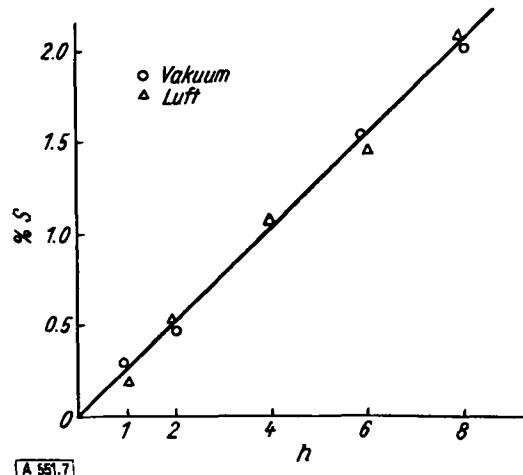


Bild 7

Vulkanisation im Vakuum und in Luft. Beziehung zwischen gebundenem Schwefel und Vulkanisationszeit (Vulkanisation bei 70 °C; Beschleuniger  $[(C_6H_5)_2NCSS]_2Zn$ )

### Zusammenfassung

Bei der Schwefelvulkanisation sprechen viele Argumente zugunsten von zwei Sätzen: 1.) Bei der Einwirkung des Schwefels auf Kautschuk, eventuell unter Einfluß eines Beschleunigers, werden intermolekulare Schwefelbrücken und intramolekulare cyclische Schwefelbindungen gebildet. 2.) Die intermolekularen Schwefelbrücken sind nicht stabil, sondern können sich z. B. bei höherer Temperatur in cyclische Bindungen umwandeln.

Als Beweis wurden angeführt:

- zugunsten der Brückebildung: Man kann Kautschuk mit Dithiosäuren vulkanisieren;
- Schwefel ist in zweierlei Weise gebunden. Man kann mit Piperidin den vulkanisierten Kautschuk löslich machen, wobei nur ein Teil des Schwefels, d. h. nur der Brückenschwefel verschwindet;
- der Brückenschwefel kann sich in cyclischen Schwefel umwandeln. Durch Erhitzen in Abwesenheit von Sauerstoff kann man vulkanisierten Kautschuk selbst bei 100 °C in Xylool lösen.

Eingeg. am 17. Dezember 1953 [A 551]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Konduktometrische Sulfat-Bestimmung

Von Dr.-Ing. F. SPILLNER und Dipl.-Chem. U. VOIGT,

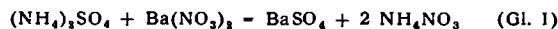
Gewerkschaft Victor, Castrop-Rauxel

Die konduktometrische Titration ließ sich zum Sulfat-Schnellbestimmungsverfahren ausarbeiten. Eine Sulfat-Analyse ist damit in ca. 3 min möglich und nach der „Überpunktmetode“ ohne Zeichen- oder Rechenarbeit auswertbar. Die Methodik läßt sich auf andere Ionen übertragen.

### 1.) Allgemeiner Teil

Die gravimetrische Sulfat-Bestimmung ist für Kontroll- und Serienanalysen wenig geeignet. Es sind zwar eine Reihe von Methoden bekannt, um Sulfate mit Farbindikatoren<sup>1)</sup> zu titrieren, doch treten die Umschlagspunkte nicht scharf hervor. Die Ampère-Methode<sup>2)</sup> dürfte in der Handhabung schwieriger und im Zeitbedarf dem nachstehenden Verfahren nicht überlegen sein.

Die theoretischen Grundlagen und die Arbeitsmethoden der konduktometrischen Maßanalyse sind in der Literatur wiederholt zusammengefaßt worden<sup>3)</sup>. Für die Ausarbeitung des Schnellverfahrens diente eine Ammoniumsulfat-Stammlösung, die mit einer Bariumnitrat-Lösung titriert wurde.



Beim Durchlaufen der Reaktionsgeraden<sup>4)</sup> werden die Sulfat-Ionen durch Nitrat-Ionen ersetzt; das ausgefällte Bariumsulfat beteiligt sich nicht an der Stromleitung und bleibt daher ohne Einfluß. Die Leitfähigkeit ändert sich also vom Anfangs- bis zum Äquivalenzpunkt nur in dem Maße, wie die Äquivalentleitfähigkeiten<sup>5)</sup> (s. Bild 1) der ausgetauschten Ionen voneinander bei der jeweils vorlie-

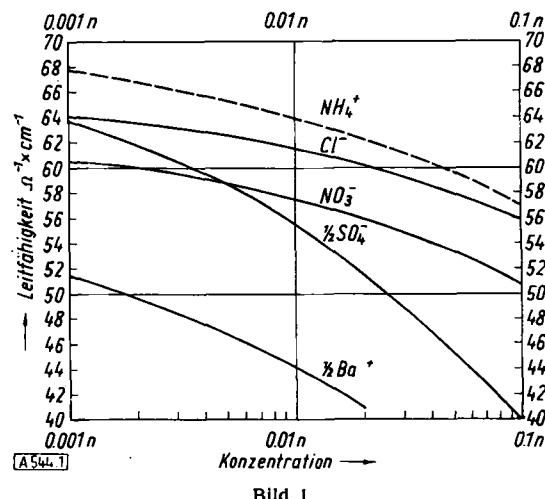


Bild 1

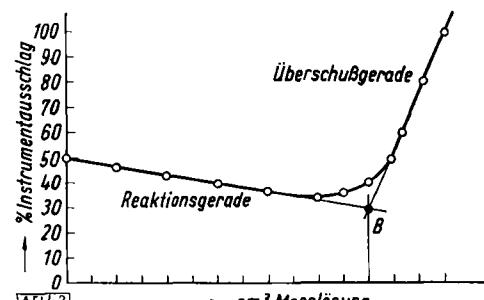


Bild 2

<sup>1)</sup> Belcher u. Goulsen, Ind. Chemist. Manufacturer 27, 295 [1951]. Treadwell: Lehrb. analyt. Chem. II, S. 622 u. 624; Deuticke Verlag Leipzig und Wien 1937.

<sup>2)</sup> M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden. W. de Gruyter & Co., Berlin W. [1935].

<sup>3)</sup> Jander u. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse, F. Enke Verlag, Stuttgart [1945]. Berl.-Lunge: Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Band 1 [1931].

<sup>4)</sup> Jander u. Pfundt<sup>3)</sup>: S. 26.

<sup>5)</sup> J. D'Ans u. E. Lax: Taschenbuch S. 1236, Springer-Verlag Berlin [1943]. Landolt-Börnstein: 5. Aufl. Eg. Bd. IIIc 2059 [1936].