

Internationales Kolloquium „Fortschritte auf dem Gebiet der Kautschuk-Technologie“

am 7. und 8. Oktober 1953 in Delft

An dem von der Rubber-Stichting, Delft, veranstalteten internationalen Kolloquium nahmen etwa 200 Personen teil, davon ca. 80 aus Deutschland. Am 9. 10. 1953 schloß sich eine „Internationale Erfindertagung auf dem Gummigebiet“ an.

Aus den Vorträgen:

F. ENDTER, Konstanz: *Über den Mechanismus der Verstärkung in Kautschukmischungen.*

Da chemisch sehr unterschiedliche Stoffe, wie z. B. Ruß und feinteilige Kiesel säure in Kautschukmischungen zu grundsätzlich ähnlichen verstärkenden Wirkungen führen, wird die Ursache hierfür im gleichartigen physikalischen Aufbau beider Körperrassen gesehen. Die Wirkung aller als Verstärker bekannten Füllstoffe ist an sehr weitgehende Dispersion und stark gestörten Feinbau gebunden. Diese Inhomogenität der Kristallgitter wird durch Röntgeninterferenz-Diagramme sehr eindeutig dargelegt. Da elektroneutrale Moleküle in ihren endständigen Atomen noch nach außen gerichtete Kräfte aufweisen, kann man für stark gittergestörte Mikropartikel noch wesentliche elektrostatische Kraftfelder annehmen, die auf ihre Umgebung polarisierend wirken. Primärreaktionen zwischen Füllstoffen und Kautschuk, die zur Bildung von „Bound Rubber“ führen, lassen sich als ein Zusammenspiel elektrisch ausgezeichnete Oberflächenbezirke der Füllstoffpartikel und Elektronen der Kautschuk-Doppelbindung deuten, in dem Verlauf es zu teilweiser Vernetzung der Kautschukmoleküle kommt. Das Ausmaß der „Bound Rubber“-Bildung, über dessen Ermittlung ein umfangreiches Versuchsmaterial (Einfluß der Extraktionszeit, der Extraktions temperatur, der Wärmegeschichte des Batches u. dgl.) wiedergegeben wird, kann für bestimmte Füllstoffgruppen als ein Kriterium für ihre kautschuktechnische „Aktivität“ angesehen werden. An diesen Versuchsergebnissen wird gezeigt, daß der unstetige Verlauf des elektrostatischen Feldes an Partikeloberflächen durch Bildung größerer Kautschukmolekельverbände für die Löslichkeitsveränderung und damit die „Bound Rubber“-Bildung verantwortlich zu machen ist.

E. M. DANNENBERG, Cambridge (Mass.): *Einfluß der Oberflächenrauheit und Porosität von Ruß auf ihre Wirksamkeit.*

Die „Oberflächenrauheit“ und Porosität von Ruß lassen sich annähernd aus ihrer spezifischen Oberfläche berechnen. Die elektronenmikroskopisch gemessene Teilchengrößen-Verteilung läßt das Ausmaß der äußeren Teilchenoberfläche erkennen, während das Verfahren der Stickstoff-Adsorption die gesamte spezifische Oberfläche ermittelt, d. h. auch die durch die Porosität verursachte „innere“ Oberfläche wiedergibt. Die Entwicklung der „inneren“ Oberfläche ist ohne Änderung in den Teilchengrößen-Eigenschaften möglich. Aus der Kristallgröße der Gasruß, durch Adsorptions- und Desorptionsisotherme und durch die Beziehung zwischen dem bei der Nachbehandlung bzw. Oxydation von Kanalruß auftretenden Gewichtsverlust und der Zunahme der spezifischen Oberfläche läßt sich für den wirklichen Porendurchmesser ein Wert von ungefähr 15 Å ermitteln.

Obwohl die handelsüblichen Qualitäten von aus Öl hergestellten Ofenruß im wesentlichen nicht porös sind, wird nachgewiesen, daß Unterschiede hinsichtlich des Ausmaßes der spezifischen Oberfläche bei gleichbleibender Teilchengröße auf das Eigenschaftsbild der Vulkanisate von deutlichem Einfluß sind. So wirkt sich eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche in einer Verzögerung der Vulkanisation (Adsorption der Vulkanisationsagentien), einer Erniedrigung der Rückprallelastizität und einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (steigende Bildung von Rußketten) aus.

H. WESTLINNING, Kalscheuren: *Aufbau und Eigenschaften von Kautschukvulkanisaten mit anorganischen Füllstoffen.*

Zur Erzielung optimaler mechanischer Eigenschaften von Vulkanisaten ist es erforderlich, die Dosierung der Vulkanisationsagentien bei Verwendung hochaktiver heller Verstärkerfüllstoffe praktisch für jeden Füllungsgrad empirisch zu ermitteln. Im allgemeinen gilt, daß, je aktiver der helle Verstärkerfüllstoff sich im Kautschuk verhält, um so mehr Vulkanisationsagentien und insbes. Vulkanisationsbeschleuniger der Mischung zuzusetzen sind, um das Eigenschaftsbild der Vulkanisate möglichst optimal zu gestalten. Auch die Mischweise ist in diesem Zusammenhang vielfach von großer Bedeutung.

W. SCHEELE, Hannover: *Neuere Methoden zur quantitativen Bestimmung von Kautschukhilfssstoffen.*

Es wird angestrebt, einfache, quantitative Analysenmethoden für Vulkanisationsbeschleuniger und deren Mischungen zu entwickeln, wobei Verfahren herangezogen werden sollen, die eine unmittelbare quantitative Bestimmung in Lösung, z. B. mit Hilfe der konduktometrischen Titration, gewährleisten. Nach diesem Verfahren wurden eine Reihe wichtiger Beschleuniger und Beschleuniger-Kombinationen einer quantitativen Analyse zugänglich: Dithiocarbamat, Tetramethyl-thiuramdisulfid, Mercapto-benzothiazol, Diphenylguanidin und Gemische dieser Beschleuniger.

G. SALOMON, Delft: *Auswertung mechanischer Messungen mit Hilfe der Theorie der Relaxationspektren.*

Auf Grund der Arbeiten über Spannungsrelaxation und Relaxationspektren können heute alle physikalischen und mechanischen Eigenschaften im linearen Gebiet als Funktion des Relaxationspektrums beschrieben werden. Die Dämpfung ist als Funktion der Frequenz eine gut brauchbare erste Annäherung für das Relaxationspektrum, wie an einem Vergleich der Dämpfungsscheinung bei Metallen, Thermoplasten und Elastomeren erörtert wird. Genaue physikalische Messungen sind häufig kostspielig und schwierig; es ist jedoch durchaus möglich, die üblichen technologischen Bestimmungen als Hilfsmittel bei Strukturuntersuchungen zu benutzen, wenn man ihre Frequenzabhängigkeit berücksichtigt. Jedoch gelingt es auch mit dieser Vereinfachung noch nicht, einen hinreichend breiten Frequenzbereich durchzumessen. Als zweite Vereinfachung ist daher die Einführung der Temperaturfunktion an Stelle der Frequenzabhängigkeit des Relaxationspektrums notwendig. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß verschiedene Relaxationsprozesse ungleiche Aktivierungsenergien aufweisen können. Diese Überlegungen werden bei Strukturuntersuchungen von Elastomeren, Dämpfung von Zwei stoffsystemen und Einfluß von Füllstoffen und Weichmachern auf die Dämpfung diskutiert.

Auch auf dem Gebiet der nicht-linearen elastischen Deformation kann bei Kautschuk diese Form der Diskussion von Dämpfungsvorgängen herangezogen werden. Man gelangt so zu einem besseren Verständnis von der Abnahme der Dämpfung mit der Dehnung, der Abhängigkeit der Ozon-Festigkeit von den mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate und der Beziehungen zwischen der Zerreißfestigkeit des vulkanisierten Kautschuks und seiner mechanischen Vorgeschichte.

G. SCHUUR, Delft: *Der Mechanismus der Kristallisierung von Hochpolymeren.*

Nach der Auffassung des Vortr. über den Mechanismus der Kristallisierung von Hochpolymeren, die auch die Entstehung der Sphärolithe erklären läßt, sind die Kristallite als kleine Mengen stark orientierter Polymeren anzusehen.

Beim Schmelzen tritt ein starkes Schrumpfen in der Längsrichtung auf, während bei Kristallisierung sich die umgekehrte Erscheinung bemerkbar macht. Teilchen amorpher Materials dehnen sich also beim Kristallisieren in einer bestimmten Richtung und schrumpfen in anderen Richtungen entsprechend. Hierdurch muß Material aus der Umgebung des wachsenden Kristalls zugeführt werden, wodurch in dessen Nähe eine Orientierung senkrecht zum ersten Kristallit entsteht. Es bilden sich hier Kristallite, die senkrecht zum ersten Kristallit gerichtet sind. Sie führen ihrerseits auch wieder eine Orientierung herbei, wodurch die Kristallisierung autokatalytischen Charakter bekommt.

Sphärolithe verdanken ihr Entstehen der Tatsache, daß bei einer kugelförmigen Struktur die verschiedenen Sektoren ihre gegenseitigen Dehnungs- und Schrumpfungserscheinungen ausgleichen. Bei stark kristallinen Polymeren mit großer Kernbildung entsteht zuerst eine erhebliche Anzahl willkürlich orientierter Kerne, die zu kleinen Kristalliten auswachsen. Dort, wo diese kleinen Kristallite in einer günstigen Lage geordnet sind, können sie ihre gegenseitigen Spannungen ausgleichen und zu einem Sphärolith auswachsen. Kleine, falsch liegende Kristallite werden entweder vernichtet oder in der gewünschten Richtung orientiert und im Sphärolith aufgenommen.

Weil die Abmessungen der Sphärolithe meistens 10 bis 50 μ betragen, müssen sich die Spannungen in großer Entfernung ausgleichen; bei höheren Temperaturen dagegen findet dieser Ausgleich in kurzer Entfernung statt, d. h. senkrecht zueinander

stehende Kristallite befinden sich untereinander in nächster Nähe. Es bilden sich dann „Sphärolithe“ mit individuellen Unterschieden, weil auch andere Einflüsse als der grobe Dehnungsmechanismus sich bemerkbar machen.

Bei sehr niedrigen Temperaturen werden die zuerst entstandenen kleinen Kerne allzu stabil, so daß sich keine Sphärolithe bilden können. Dieser Kristallisierungsmechanismus zeigt, daß der Schmelzpunkt eines Polymeren nicht allein von den Abmessungen und der Vollkommenheit der Kristallite, sondern auch von der Rangordnung, d. h. von dem Maß, in dem sie imstande sind, einander zu stabilisieren und ihre gegenseitigen Spannungen zu beheben, abhängig ist.

G. GIGER, Paris: *Die Verstärkung von Latex durch Harze.*

Aktive Füllstoffe weisen im Kautschuklatex keine verstärkenden Eigenschaften auf. Dagegen ist es möglich, durch Zusätze bestimmter Typen von wasserlöslichen und schwach kondensierten Resorcinol-Formaldehyd-Harzen eine direkte Verstärkung des Latex zu erzielen, die bes. in einer wesentlichen Erhöhung der Zerreißfestigkeit zum Ausdruck kommt.

G. J. v. d. BIE, Bogor (Java): *Rußhaltige Masterbatches aus Hevea-Latex.*

Durch das Einarbeiten von Füllstoffen, z. B. eines Kanalrusses, in den Latex vor seiner Koagulation kann man Grundmischungen (Masterbatches) erhalten, bei deren Weiterverarbeitung sich Einsparungen an Mischzeit und Energie erzielen lassen, besonders bei gleichzeitiger Verwendung ausgewählter Weichmacher.

H. C. J. de DECKER, Delft: *Die direkte Herstellung von Kautschukderivaten aus Naturkautschuklatex.*

Nach besonderen Verfahren ist es möglich, aus Naturkautschuklatex direkt Chlorkautschuk und Kautschukhydrochlorid herzustellen.

A. J. de VRIES, Delft: *Füllstoffe im Latex.*

Die Ergebnisse einer Untersuchung über den Einfluß verschiedener Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Latex zeigen vor allem, daß durch den Füllstoffzusatz die Strammheit des nassen Gels erhöht wird, und die Zerreiß- und Strukturfestigkeiten sowie die Bruchdehnung von Latexvulkanisaten sinken.

P. BRABER, Delft: *Neue Entwicklungen in der Latex-Technologie.*

Die Nachteile bei der direkten Verarbeitung von Latex nach dem Kaltguß-Verfahren unter Verwendung von Gipsformen führen zu der Entwicklung der „Koagulantguß“-Methode, wobei man mechanisch stabile Formen aus verschiedenen Materialien, z. B. Zement oder Metall, die an der Innenseite mit einer Koaguliermittel-Schicht versehen werden, verwendet. Durch einen erhöhten Ammoniak-Zusatz kann die Stabilität einer wärmeempfindlichen Latexmischung erhöht werden, was die Verbesserung der Verarbeitungssicherheit derartiger Mischungen zur Folge hat. Durch Verwendung einer Koaguliermittel-Lösung aus Calciumchlorid in Alkohol unter Zusatz kleiner Mengen eines Harzes und eines Beisetzungsmittels wird das übliche Latextauchverfahren verbessert und in seinem Anwendungsbereich erweitert. Naturlatex-Mischungen mit einer Polyvinylacetat-Emulsion ermöglichen es, feinmaschige Drahtnetze mit einer festhaften Kautschuckschicht durch ein Tauchverfahren zu überziehen.

G. W. van RAAMSDONK, Delft: *Technologische Überlegungen bei der Schaumgummiherstellung.*

Bei der Herstellung von Schaumgummiartikeln aus Latex treten verschiedene Fragen technischer und kalkulatorischer Art auf (Ausbildung der Hohlräume, Stabilität des Schaumes, Hochfrequenzvulkanisation usw.), deren Bedeutung im einzelnen diskutiert wird.

F. [VB 532]

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

Bad Wildungen 8. bis 10. Oktober 1958

Aus den Vorträgen:

H. ERDMANN, Darmstadt: *Chromgerbung unter leichter Säureschwellung als Methode zur Verbesserung der Fülle von Chromoberledern.*

Bei der normalen Chromgerbung geht dem eigentlichen Gerbprozeß eine Behandlung der Kalbfelle in einem Säure/Salz/Pickel voraus, welcher den p_H -Wert der Hautsubstanz auf die nachfolgende Gerblösung einstellt. Dieser Pickelprozeß bedingt eine starke Entquellung der Haut, die bei flachen, norddeutschen Fellen das für Boxcalf zu fordernde Maß wesentlich unterschreitet. Zur Herstellung von Oberledern aus derartigen flachen Kalbfellen wurde daher eine „pickelfreie“ Chromgerbung entwickelt, bei der an Stelle des Pickelprozesses eine leichte Säurevorschwellung tritt. Die Wahl des Schwemmungsmittels (Säure/Salz/Gemische, saure Salze, hydrotropische Verbindungen) wird dadurch bestimmt, daß die typischen Boxcalf-eigenhaften, wie geschlossenes Narbenbild, Griff, Stand und Färbbarkeit erhalten bleiben müssen. Als geeignet erwies sich eine kalt hergestellte, gesättigte, 0 % basische Chromalaun-Lösung (in einer Menge von 250 % bezogen auf Beizgewicht), wobei die hydrolytisch gebildete Säure die Schwellung der Hautsubstanz bewirkt, während die gleichzeitig entstehenden basischen Chromsalze die erzielte Hautfülle durch Angerbung fixieren. Zur Ausgerbung verwendet man $1/3$ basische Chromsulfat-Lösungen in einem Flottenverhältnis von 100–200 % und einem Chromoxyd-Angebot von 3,5 % bezogen auf Beizgewicht. Die benötigte Menge an Fettungsmitteln liegt etwa doppelt so hoch wie bei der normalen Chromgerbung. Die so hergestellten Oberleder zeigen bei einem Maßverlust zwischen 6 bis 8 % in den Flanken eine so starke Fülle, daß der Flächenausschnitt außergewöhnlich günstig liegt.

GERHARD OTTO, Mannheim: *Füllend wirkende Chrom-Komplexe und Kombinationen von Chrom mit anderen mineralischen Gerbstoffen.*

Bei der Chromgerbung kann man die füllende Wirkung auf Hautsubstanz durch Maskierung der verwendeten Chromkomplexe beeinflussen. Die Wirkung ist jedoch vielfach gegensätzlicher Natur, da einerseits eine Bremswirkung auf die Reaktionsfähigkeit gegenüber Hautsubstanz hervorgerufen wird (feinnarbige, feste, aber zugleich flache Leder), andererseits eine Teilchenvergrößerung auftritt, die im umgekehrten Sinne wirkt (volle Leder, jedoch mit gezogenen Narben). Beide Wirkungen müssen durch geeignete Maskierungsmittel aufeinander abgestimmt werden, wozu sich Gemische von aliphatischen und aromatischen Substanzen in be-

sonderem Maße eignen, z. B. Calciumformiat/Leukanol (Neutralsalz eines Naphthalinsulfosäure-Kondensationsproduktes); Neutrigan (Sulfit, nitrilotriessigsäure Salz, Phthalat). Man kann die Maskierungszusätze als freie Säuren bereits im Pickel verwenden, wobei leichte hydrotrope Quellungsvorgänge sich vorteilhaft auf die Fülle des Leders auswirken (Hexamethaphosphat, Sulfophthalsäure, -salicylsäure, -anthranilsäure). Auch kann man die gebeizten Felle mit 0,1 proz. Chinon-Lösung vorbehandeln und mit sauren Chromsalz-Lösungen ausgerben. Andererseits kann man die Maskierungszusätze in Form ihrer Salze zum Abstumpfen nach der Chromgerbung verwenden.

Die zweite Methode zur Erzielung voller Chromleder besteht in der Kombination mineralischer Gerbstoffe, z. B. die Verwendung einer basischen, schwefelsauren Eisen(II)-chrom-Lösung, der während der Gerbung Natriumbichromat zugesetzt wird. Weiterhin die Kombination von Aluminium- bzw. Silicat-Gerbung und Chromgerbung, wobei kationische Fettlicker die Stabilität hochbasischer Aluminium- (85 % Bas.) bzw. neutraler Silicat-Lösungen ermöglichen.

G. MAUTHE, Leverkusen: *Nachgerbung mit organischen Gerbstoffen* (vorgetr. von K. Faber).

Eine erhöhte Fülle von Chromoberledern läßt sich durch eine Nachgerbung mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen erreichen. Man erhält dabei Semichromleder vegetabilischen Charakters. Demgegenüber steht die Nachbehandlung chromgegerbter Oberleder mit synthetischen Spezialgerbstoffen, welche den Chromledercharakter erhalten. Diese Wirkung wird dadurch erreicht, daß man geeignete „Syntane“ in Form ihrer Natrium- oder Ammoniumsalze zur Neutralisation von Chromledern verwendet. Das allmähliche Infrieren setzt des synthetischen Gerbstoffs während der Neutralisation bedingt eine milde Angerbung, die um so günstigere Ledereigenschaften im Gefolge hat, je größer das Pufferungsvermögen der verwendeten Syntane ist. Dieses Verfahren ermöglicht neben einer größeren Lederfülle eine Verbesserung des Ledergriffs bei der Anwendung des Klebetrockenverfahrens und der Schleifeigenschaften bei korrigierten Narbenledern.

A. MIEKELEY, Frankfurt/M.: *Füllen von Oberleder durch Harzgerbstoffe.*

Harzgerbstoffe sind bi- oder polyfunktionelle Verbindungen, die in wässriger Lösung monomer in die Haut eingewandt und dann in der Haut in ein wasserunlösliches Harz umgewandelt werden. Besonders wichtig sind die Methylol-Verbindungen Stickstoff-