

Vergleichende Untersuchung von Kautschukfüllstoffen

Von Dr. H. KUNOWSKI und Prof. Dr. U. HOFMANN

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

An 60 verschiedenen Füllstoffen wurde der Zusammenhang von physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem technologischen Verhalten damit gefüllter Vulkanisate von Buna S und Naturkautschuk studiert. An hochgefüllten Vulkanisaten ergab sich, daß die Werte für Weichheit, Shore-Härte und meist auch die Stoßelastizität in erster Linie von der Größe der spezifischen Oberfläche oder der Teilchenfeinheit der Füllstoffe abhängig sind. Daneben spielt die Aufteilbarkeit der Füllstoffe im Vulkanisat eine bedeutende Rolle. Die Teilchengestalt, chemische Natur der Füllstoffe und des Kautschuks sind von weniger großer Bedeutung. Es wurde ein besonderes Verfahren zur Messung der spezifischen Oberfläche von hydrophilen Füllstoffen auf Grund ihrer Phenol-Adsorptionsfähigkeit entwickelt.

Das Ziel unserer Arbeit war es, an möglichst zahlreichen Füllstoffen nach Zusammenhängen zwischen leicht zu ermittelnden physikalisch-chemischen Daten und ihrer Wirkung im Kautschuk zu suchen. Hierüber liegen bereits viele wertvolle Einzelangaben vor, von denen wir zunächst die uns besonders interessierenden Arbeiten von B. F. Twiss¹⁾, D. Parkinson²⁾, H. Heering und Mitarb.³⁾, Th. Schoon und H. W. Koch⁴⁾, R. Houwink⁵⁾, P. Kluckow⁶⁾ nennen.

Zur Ermittlung der technologischen Prüfwerte wurden Vulkanisate in Buna S und Naturkautschuk untersucht. Als Füllungsgrad wurden stets 50 Vol-% Füllstoff auf den Kautschukanteil angewendet. Die Entscheidung für diese Wahl lag zunächst bei dem diese Prüfungen ausführenden Industrielaboratorium. Dieser einheitlich gewählte Füllungsgrad bietet den Vorteil eines sehr einfachen Vergleiches. Dem steht aber der Nachteil gegenüber, daß unsere technischen Untersuchungen ausschließlich den Bereich hochgefüllter Vulkanisate betreffen und die technisch nicht weniger interessanten niedriger gefüllten Vulkanisate außer Acht lassen.

Die Untersuchungen von D. Parkinson²⁾ und anderen haben zwar gezeigt, daß zumindest die Reihenfolge von Rußen im Hinblick auf die Veränderung der Vulkanisate über einen weiten Konzentrationsbereich im wesentlichen erhalten bleibt (vgl. bzgl. Defohärte R. Ecker⁷⁾, G. Fromandl und R. Ecker⁸⁾). Trotzdem ist es klar, daß unsere Untersuchung nur einen Ausschnitt erfaßt, der kein vollständiges Bild der technologischen Eigenschaften der Füllstoffe geben kann.

Dafür bot die Beschränkung der technologischen Prüfung die Möglichkeit, die beträchtliche Zahl von 60 verschiedenen Füllstoffen zu untersuchen. Von diesen werden nur einige in der Technik weniger bekannte oder nichts Besonderes bietende Typen in diesem Bericht beiseite gelassen werden.

Untersuchungsmethoden

1. Bestimmung der Teilchengröße durch elektronenmikroskopische Untersuchung

Teilchengröße und -gestalt sind gleichsam „primäre“ Eigenschaften der feinteiligen Füllstoffe, von denen viele andere Eigenschaften, wie Größe der Oberfläche, Adsorptionsvermögen oder katalytische Beeinflussung des Kautschuks ganz oder teilweise als „sekundäre“ Eigenschaften abhängig sind. Für die Teilchengröße gibt die Ausmessung der Elektronenmikroskopaufnahmen die unmittelbarste Auskunft, sofern, wie bei Rußen, eine kugelhähnliche Gestalt angenommen werden kann (vgl. D. Beischer und M. v. Ardenne⁹⁾, H. Heering und Mitarb.³⁾, U. Hofmann, A. Ragoss und F. Sinkel¹⁰⁾, A. Ragoss, U. Hofmann und R. Holst¹¹⁾, W. A. Ladd und W. B. Wiegand¹²⁾, A. Boettcher¹³⁾, F. Endter¹⁴⁾, C. Weichan¹⁵⁾). Doch ist diese Ausmessung der Teilchen sehr mühsam, wenn die Größe der Teilchen stark streut. Sie verliert weiter sehr viel an Wert, wenn die Teilchen eine anisometrische Gestalt (Plättchen, Nadeln) besitzen, weil dann die Dicke der Teilchen in Richtung des Elektronenstrahls schwer zu ermitteln ist.

Benutzt wurde das Übermikroskop der Firma Siemens & Halske. Die Ruße wurden in Xylol, die weißen Füllstoffe in n/100 NH₃ suspendiert und mit Hilfe einer Kolloidumhaut auf die Objektträger fixiert. Von jedem Füllstoff wurden 10–20 Aufnahmen angefertigt. Davon können hier nur ganz wenige besonders charakteristische Bilder gebracht werden, die soweit wie möglich den Durchschnitt der Korngrößenverteilung wiedergeben.

Für die Auswertung der Elektronenbilder wurden jeweils bis zu 800 Teilchen ausgemessen. Bei feinteiligen Füllstoffen wurden Aufnahmen mit sehr viel höherer Vergrößerung herangezogen, als sie die zum Vergleich etwa gleichmäßig vergrößerten Aufnahmen der Bilder in dieser Arbeit zeigen.

¹⁾ B. F. Twiss, Annu. Rep. Appl. Chem. 4, 324 [1919].

²⁾ D. Parkinson, Trans. Instn. Rubber Ind. 16, 87–104 [1940].

³⁾ H. Heering u. Mitarb., Kautschuk 17, 55 [1941].

⁴⁾ Th. Schoon u. H. W. Koch, ebenda 17, 1–7 [1941].

⁵⁾ R. Houwink, Kautschuk u. Gummi 5, WT 65–72 [1952].

⁶⁾ P. Kluckow, ebenda 3, WT 13–17 [1950].

⁷⁾ R. Ecker, ebenda 5, WT 171–78 [1952].

⁸⁾ G. Fromandl u. R. Ecker, Kautschuk u. Gummi 6, WT 6–14 [1953].

⁹⁾ D. Beischer u. M. v. Ardenne, Kautschuk 16, 55 [1940].

¹⁰⁾ U. Hofmann, A. Ragoss u. F. Sinkel, Kolloid-Z. 96, 23 [1941].

¹¹⁾ A. Ragoss, U. Hofmann u. R. Holst, ebenda 105, 118 [1943].

¹²⁾ W. A. Ladd u. W. B. Wiegand, Rubber Age 57, 299 [1945].

¹³⁾ A. Boettcher, Kautschuk u. Gummi 4, WT 123–28 [1951].

¹⁴⁾ F. Endter, Z. anorgan. allgem. Chem. 263, 191 [1950].

¹⁵⁾ C. Weichan, Vortragstag. Dtsch. Kautschuk-Ges., Goslar 7. bis 9. 5. 1953; vgl. diese Ztschr. 65, 373 [1953].

2. Die Ermittlung der Teilchengestalt

Bei nicht zu kleinen Teilchen macht das Elektronenmikroskop die Gestalt meist deutlich sichtbar, insbesondere, wenn Stereoaufnahmen herangezogen werden.

In manchen Fällen liefert auch die Struktur im Innern der Teilchen, z. B. ob sie amorph sind oder welche Kristallstruktur sie besitzen, einen Hinweis auf die äußere Gestalt der Teilchen.

3. Ermittlung der spezifischen Oberfläche aus Adsorptionsmessungen

Da die Größe der Teilchen bei vielen Füllstoffen über weite Größenbereiche streut oder die Teilchen die Gestalt von Plättchen oder Nadeln besitzen, ist es zweckmäßig und notwendig, die elektronenmikroskopische Untersuchung durch eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus Adsorptionsmessungen an den Füllstoffen zu ergänzen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche hat den Vorteil, daß sie über die Divergenz der Teilchengröße mittelt. Sie mittelt aber zugleich auch über die Anisometrie der Gestalt. Ferner besitzt jedes Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche aus dem Adsorptionsvermögen grundsätzliche Fehlerquellen.

Wir haben wegen ihrer experimentellen Einfachheit die Phenol-Methode nach O. Ruff¹⁶⁾ ausgewählt. Diese war ursprünglich jedoch nur für die Bestimmung der Oberfläche von Kohlenstoff gedacht und arbeitet deswegen in wäßrigem Medium. Es gelang uns aber, die Methode auch zur Bestimmung von hydrophilen weißen Füllstoffen anzuwenden, indem wir bei diesen als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff verwandten und ein geeignetes analytisches Verfahren zur Phenol-Bestimmung ausarbeiteten.

a) Die Adsorption von Phenol an Rußen

Die Adsorptionskurven für CK 3, Philblack A und Degussa 100 S sind einander ähnlich (Bild 1a). Im Hinblick auf die Erfassung eines Sättigungswertes, der etwa gleichbedeutend mit einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche wäre, ist zu beachten, daß die Kurven auch bei

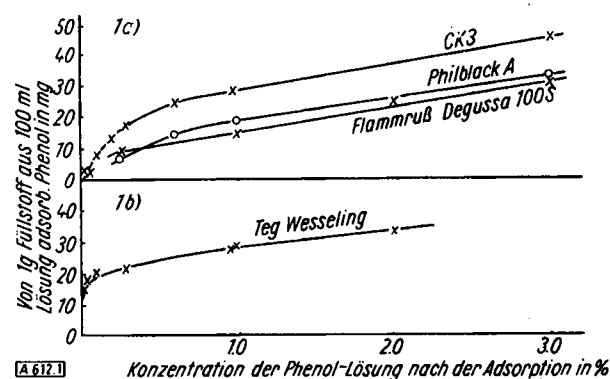


Bild 1
a) Adsorptionsisotherme von Phenol an verschiedenen Rußen (wässrige Lösung). b) Adsorptionsisotherme von Phenol an dem Tonerdegel Teg Wesseling (CCl_4 -Lösung)

3proz. Phenol-Lösung noch weiter ansteigen. Bei diesen hohen Konzentrationen wird aber bereits die analytische Bestimmung der adsorbierten Phenol-Menge aus der Differenz der Konzentrationen der Phenol-Lösung vor und nach der Adsorption relativ ungenau; darum ist eine konventionelle Begrenzung der Konzentration der Phenol-Lösung zweckmäßig. Zunächst willkürlich haben O. Ruff¹⁶⁾ und U. Hofmann und G. Ohlerich¹⁷⁾ den Phenol-

Adsorptionswert aus einer 1proz. wäßrigen Phenol-Lösung verwendet, um einer monomolekularen Bedeckung des Adsorptionsmittels nahezukommen und noch im analytisch bequemen Gebiet zu bleiben. Tatsächlich haben dann spätere röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen von U. Hofmann, A. Ragoss und F. Sinkel¹⁸⁾, U. Hofmann und D. Wilm¹⁹⁾, U. Hofmann und W. Lemcke²⁰⁾, M. v. Ardenne und U. Hofmann²¹⁾ ergeben, daß in der graduellen Abstufung zwischen den nach diesen Methoden ermittelten Oberflächen von Rußen in m^2/g und der Phenol-Adsorptionsmethode eine recht gute Übereinstimmung besteht.

Zur Bestimmung der Phenol-Adsorption wurden im folgenden verschiedene Einwaagen an Ruß mit je 100 ml einer 1proz. wäßrigen Phenol-Lösung 8 h geschüttelt, der Festkörper durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt und das nicht adsorbierte Phenol jodometrisch nach Medicus²²⁾ titriert.

b) Die Adsorption von Phenol an weißen Füllstoffen

Grundsätzlich wird die Titration von Phenol in CCl_4 , ebenso ausgeführt wie dies für die wäßrige Lösung nach Medicus²¹⁾ angegeben ist. Wegen des Vorliegens einer wäßrigen und einer nichtwäßrigen Phase während der Titration ist jedoch zusätzlich folgendes zu beachten:

Es möge eine etwa 1proz. Lösung von Phenol in CCl_4 zur Gehaltsbestimmung vorliegen. Hierzu werden je 5 ml dieser Ur-Lösung entnommen und in einen Jodzahl-Kolben gegeben. Man setzt darauf 50 ml einer wäßrigen $n/10$ KBrO_3 -Lösung zu; die KBrO_3 -Zugabe soll hierbei so gewählt werden, daß nach der Bromierung des Phenols noch mindestens 10 ml zurücktitriert werden können. Sodann gibt man einen leichten Überschuß an KBr hinzu und schüttelt gut durch, so daß die dem Verteilungsgleichgewicht entsprechende Menge Phenol aus der CCl_4 -Lösung in die wäßrige Phase übergeht. Erst jetzt wird durch Zugabe von etwa 20 ml 10proz. HCl das Brom zur Bromierung des Phenols freigesetzt. Man wartet darauf etwa 10 min, ohne zu schütteln, damit der Überschuß an Brom zunächst in der wäßrigen Phase bleibt und nicht durch Umschütteln sofort vom CCl_4 , in welchem es leichter löslich ist, aufgenommen wird. Wird derartig bromiert, so ballt sich das entstandene Tribromphenol zu dicken Klumpen zusammen, wobei die Lösung selbst klar bleibt. Bei stärkerem Schütteln löst sich das Tribromphenol in dem CCl_4 .

Es ist angebracht, den Gehalt der Ur-Lösung von Zeit zu Zeit zu kontrollieren, da er sich besonders in der ersten Zeit nach dem Ansetzen der Lösung — wahrscheinlich infolge Polymerisation bzw. Oxydation des Phenols — etwas ändert.

Die Adsorptionsisotherme, Bild 1b, zeigt an einem Tegel-Füllstoff einen ähnlichen Verlauf wie diejenigen des Bildes 1a.

Zur Bestimmung der Phenol-Adsorption weißer Füllstoffe wurde deshalb gleichfalls eine 1proz. Lösung von Phenol in CCl_4 gewählt; Einwaage, Schütteln und Abtrennen des Festkörpers wie bei den Rußen.

c) Die Adsorption von Stickstoff nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller.

Da dieses Verfahren, kurz BET-Verfahren genannt, in der letzten Zeit häufig zur Ermittlung der Oberfläche von Füllstoffen angewendet wird, und sehr gut reproduzierbare Meßwerte liefert, haben wir eine größere Zahl von Rußen und einige weiße Füllstoffe nach diesem Verfahren ausgemessen. Der Bau der Apparatur und die Auswertung der Adsorptionsisothermen geschah nach den in der Literatur²³⁾ angegebenen Richtlinien.

¹⁶⁾ U. Hofmann u. D. Wilm, Z. physik. Chem. B 18, 401 [1932]; Kolloid-Z. 70, 21 [1935]; Z. Elektrochem. 42, 504 [1936].

¹⁸⁾ U. Hofmann u. W. Lemcke, Z. anorgan. Chem. 208, 1 [1932].

¹⁹⁾ M. v. Ardenne u. U. Hofmann, Z. physik. Chem. B 50, 1 [1941].

²¹⁾ Medicus: „Maßanalyse“, 13. Aufl., S. 223.

²²⁾ Siehe insbes. S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 [1938]; W. E. Barr u. V. J. Anhorn: „Scientific and Industrial Glass Blowing and Laboratory Techniques“ Pittsburgh 1949, S. 257. Für Ratschläge sind wir auch Herrn Dr. F. Endler, Konstanz, sehr dankbar.

d) Vergleich der Adsorptionsmessungen mit dem Elektronenmikroskopbild

Zum Vergleich sind für eine große Zahl von Füllstoffen mit kugelförmlicher Gestalt der Teilchen die Werte für die Oberfläche, wie sie sich nach dem BET-Verfahren, nach unserer Phenol-Methode und aus den Elektronenmikroskopaufnahmen ergeben, in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wir haben dabei, soweit uns die Arbeiten zugänglich waren,

Füllstoff	Elektronen- mikroskop	Adsorption	
		BET (N ₂)	Phenol
A) Ruße			
CC-Spheron C ...	110 ^a), 123 ^d)	227 ^a), 249 ^d)	248 ^d)
CC-Spheron I	114 ^a)	188 ^a)	145 ^d)
HPC-Spheron 4 ...	105 ^a), 115 ^d)	142 ^a)	126 ^d)
MPC-Spheron 6 ...	106 ^a), 104 ^d)	120 ^a), 118 ^d)	117 ^d)
(Micronex)			
Corax L	95 ^d)	—	108 ^d)
EPC-Spheron 9 ...	94 ^a), 71 ^d)	106 ^a)	107 ^d)
CK 3	92 ^a), 88 ^d)	87 ^a), 88 ^d)	90 ^d)
HAF-Philblack O .	90 ^a)	77 ^a), 85 ^d)	95 ^d)
Corax B	75 ^d)	—	70 ^d)
Philblack A	60 ^d)	43 ^d)	62 ^d)
SRF-Continex	42 ^a), 42 ^d)	30 ^b)	48 ^d)
Degussa 100 S ...	24 ^d)	—	29 ^d)
Luv 36	20 ^c), 20 ^d)	17 ^d)	22 ^d)
MT-Termax	7,5 ^d)	—	12 ^d)
Micronex, graphi- tiert bei 3000° ..	106 ^d)	87 ^d)	120 ^d)
CK 3, graphitiert bei 3000°	92 ^d)	—	105 ^d)
Degussa 100 S, graph. bei 3000° .	20 ^d)	—	22 ^d)
Luv 36, graphitiert bei 3000°	20 ^d)	15 ^d)	20 ^d)
B) Weiße Füllstoffe			
Ultra Silteq VN 3 .	310 ^d)		302 ^d)
Silteq As 5	278 ^d)		262 ^d)
Silin Al	250 ^d)		237 ^d)
Aerosil K 3 B	214 ^c), d)	160 ^d)	219 ^d)
Vulcasil C	190 ^c), d)		203 ^d)
Durosil	152 ^d)		136 ^d)
Durosil F	152 ^d)		133 ^d)
Hi-Sil	151 ^d)	93 ^d)	123 ^d)
Silteq As 7	119 ^d)		108 ^d)
Solutierkieselsäure .	77 ^d)	57 ^d)	98 ^d)
Calsil, 10. Sdg.	75 ^d)		57 ^d)
Calsil GX 14	63 ^d)		41,5 ^d)
Kieselsäure II	22 ^d)	17 ^d)	25,5 ^d)

Tabelle 1

Spezifische Oberfläche von Füllstoffen aus elektronenmikroskopischen und Adsorptionsmessungen in m²/g

- a) E. M. Dannenberg u. H. J. Collyer²³⁾.
b) Vgl. Übersicht in Gummi u. Asbest-Ztg. 1953, Nr. 9.
c) C. Weichan¹⁵⁾.
d) Diplomarbeit M. Hoffmann, Erlangen, 1952 und eigene Messungen.

auch die Daten fremder Autoren, z. B. die zusammenfassenden Berichte von E. M. Dannenberg²³⁾ und M. L. Studebaker²⁴⁾, verwendet, um subjektive Einflüsse möglichst auszuschalten.

Die Oberfläche wurde aus der im Elektronenmikroskop gemessenen Teilchengröße so wie bei Dannenberg und Collyer²³⁾ beschrieben errechnet, unter Benutzung der Gleichung für Kugeln und Berücksichtigung des experimentell bestimmten spez. Gewichtes. Soweit Werte aus der Literatur zum Vergleich herangezogen werden konnten, war die Übereinstimmung innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze befriedigend.

Für die Berechnung der Oberfläche aus der Phenoladsorption wurde nach dem Vergleich mit den aus der elektronenmikroskopischen Ausmessung gewonnenen Werten und unter besonderer Berücksichtigung der BET-Werte bei den feinteiligen Rußen angenommen, daß 100 mg Phenol, aus 1proz. Phenol-Lösung adsorbiert, einer Ober-

fläche von 320 m² entsprechen. Hieraus würde sich bei monomolekularer Bedeckung ein Platzbedarf der Phenol-Molekel von etwa 50 Å² errechnen. Dieser Wert stimmt befriedigend überein mit den Maßen der Molekel bei flacher Lage.

Der Vergleich zeigt den nach den Arbeiten von E. M. Dannenberg²³⁾ und von C. H. Leigh-Dugmore²⁵⁾ bekannten relativ starken Anstieg der N₂-Adsorption nach BET bei sehr feinteiligen Rußen, der auf eine Rauigkeit der Oberfläche und auf Poren im Innern der Rußteilchen zurückgeführt wird, was beides bei der Berechnung der äußeren Oberfläche aus dem Elektronenbild nicht berücksichtigt wird.

Davon abgesehen gibt der Vergleich der mit den drei verschiedenen Methoden für die spezifische Oberfläche erhaltenen Werte ein im großen und ganzen befriedigendes Bild. Die Tabelle 1 läßt aber auch erkennen, daß einzelne Meßwerte eine recht beträchtliche Streuung zeigen. Diese Streuung kann zum Teil auf Fehler bei der elektronenmikroskopischen Messung zurückzuführen sein. Bei den weißen Füllstoffen zeigen aber auch die BET-Werte, soweit sie bis jetzt gemessen werden konnten, eine systematische Abweichung von den Phenol-Werten. Wir sind der Meinung, daß noch viel mehr und genauere Messungen benötigt werden, um die spezifische Oberfläche willkürfrei zu errechnen. Wir werden deshalb in den folgenden Vergleichen von der Umrechnung der Phenol-Werte auf die Größe der spezifischen Oberfläche meistens absehen und die experimentell ermittelte Menge des adsorbierten Phenols in mg/g Füllstoff, adsorbiert aus 1proz. Lösung in H₂O bzw. CCl₄ als Maßstab dem Vergleich der Füllstoffe zugrunde legen.

4. Das Sedimentationsverfahren

Das Verfahren wurde von uns vor allem zur Beurteilung der Korngrößenverteilung von Tonen in Form der Pipettanalyse nach A. H. M. Andreasen²⁶⁾ herangezogen. Diese Methode wird in der Keramik vielfach verwendet, vgl.²⁷⁾. Fraktionen mit einem Äquivalentradius < 1 µ sind auf diesem Wege aber nur mit einem größeren apparativen Aufwand zu erfassen. Auch ist die Pipettanalyse wenig geeignet zu einem Vergleich von Teilchen sehr verschiedener Gestalt.

Die Methode versagte bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung von Tonerdegeräten und den meisten amorphen Kieselsäure enthaltenden Füllstoffen wegen der mangelhaften Aufteilung der Aggregate.

Zur Sedimentationsanalyse wurden je 10 g des Füllstoffes in 1000 ml n/100 Ammoniak 8 h auf einer Schwingeschüttelmaschine geschüttelt. Mit einer Pipette wurden die jeweiligen Fraktionen zu den sich aus der Stokesschen Formel ergebenden Sedimentierungszeiten in vorher festgelegten Fallhöhen entnommen. Tabelle 6 zeigt aus Platzgründen nicht die gesamten Korngrößenanalysen, sondern nur die im Hinblick auf eine Verwendung im Kautschuk besonders interessante Fraktion mit einem Äquivalentradius < 1 µ in % der Gesamteinwaage.

5. Der Enslin-Wert

Die Bestimmung des Wasseransaugevermögens mit Hilfe des Enslin-Gerätes (vgl. K. Endell, W. Loos, H. Meischelder und V. Berg²⁸⁾, U. Hofmann und J. Endell²⁹⁾) wird gelegentlich in der keramischen Industrie ausgeführt und wurde von uns zur Charakterisierung der Tone herangezogen. Im Enslin-Gerät gemessen gibt der Enslin-Wert die maximale Wasseraufnahme in g Wasser pro 100 g trockenes

²⁵⁾ C. H. Leigh-Dugmore, Trans. Inst. Rubber Ind. 29, 92 [1953].
²⁶⁾ A. H. M. Andreasen, Kolloid-Z. 49, 253 [1929].

²⁷⁾ Fachausschußbericht Nr. 3 der Dtsch. Keram. Ges. April 1953.

²⁸⁾ Veröff. d. Inst. Dtsch. Forsch.-ges. f. Bodenmech., Bln. 1938, 5.
²⁹⁾ U. Hofmann u. J. Endell, diese Ztschr. 52, 708 [1939]; Beih. Nr. 35.

pulverisiertes Material an. Die Methode ist auf die Untersuchung von hydrophilen Substanzen begrenzt. Sie gibt bei größeren Teilchen, z. B. bei den meisten Kaolinen, im Zahlenwert nur sehr kleine Differenzen, so daß sie in diesem Bereich unzuverlässig wird.

6. Das Sedimentvolumen

Zur Ermittlung des Sedimentvolumens wurden je 2 g der kieselensäurehaltigen Füllstoffe in einem 100 ml Meßzylinder mit Wasser von 12° D. H. bis zur Marke 100 ml aufgefüllt und 24 h auf der Rundschüttelmaschine geschüttelt. Die Werte für das Sedimentvolumen wurden nach 8 tägigem Stehen abgelesen und die Konstanz nach weiteren 14 Tagen kontrolliert.

7. Der Silbernitrat-Test

Dieses Verfahren nach R. Meldau³⁰⁾ gab bei einer Nachprüfung an einer größeren Zahl unserer Füllstoffe bei manchen Füllstoffen keine Färbung, bei anderen eine sehr unpräzise Reproduzierbarkeit, so daß wir von seiner Verwendung Abstand genommen haben.

8. Die Permeabilitätsmethode

Die auch als *Blaine-Test* bekannte Methode³¹⁾ wurde nicht angewendet. Sie hat sich in vielen Fällen zur raschen Ermittlung von Vergleichswerten als brauchbar erwiesen. Doch scheint es noch fraglich, ob sie bei Dispersoiden, die sich, wie unsere Füllstoffe, sowohl in der Teilchengestalt, wie auch in der Porosität der durchströmten Füllstoffschicht sehr stark voneinander unterscheiden, die Teilchengröße richtig wiedergibt.

9. Das Rüttelgewicht^{32,33)}

Dieses Maß gibt bei Substanzen mit vergleichbarem spezifischen Gewicht einen Anhaltspunkt für die Ausbildung von mehr oder weniger dichten Aggregaten.

Zur Bestimmung des Rüttelgewichtes in g/l wurde eine bestimmte Gewichtsmenge der Substanz in einem Meßzylinder solange gleichmäßig auf eine Unterlage aufgestoßen, bis sich ein konstantes Volumen einstellte.

10. Die chemische Analyse

Es wurden die bekannten Methoden verwendet. Von einer Auswertung unserer Analysen der Ruße nach den von M. L. Studebaker³⁴⁾ untersuchten Zusammenhängen zwischen dem H- und O-Gehalt und der Verstärkerwirkung im Kautschuk wollen wir absehen. Zunächst läßt die Ausführung unserer Analysen keine präzise Angabe über den O-Gehalt zu. Vor allem aber sind für unseren Vergleich ohne Zweifel andere Eigenschaften wie beson-

ders der Phenol-Wert als Maß für die Teilchengröße oder die spezif. Oberfläche von viel ausschlaggebenderer Bedeutung.

11. Röntgenanalyse

Es wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen nach dem üblichen Verfahren verwendet. Soweit die Mineralbestandteile quantitativ abgeschätzt wurden, geschah dies durch Vergleich mit Eichgemischen³⁵⁾.

12. Kautschuktechnische Prüfung

Zur technologischen Prüfung der Vulkanisate wurden im Laboratorium der Fa. C. Freudenberg, Weinheim, unter einheitlichen Bedingungen auf einer Laborwalze Gummimischungen mit Buna S und Naturkautschuk hergestellt.

Für alle Mischungen in Buna S diente das gleiche Rezept. Ein gleiches wenig verändertes Rezept diente für alle Mischungen in Naturkautschuk.

Hinzugemischt wurden jeweils 50 Vol% Füllstoff, bezogen auf den Gehalt an Buna S bzw. Naturkautschuk = 100%. Vulkanisationsdauer und -temperatur wurden stets im optimalen Bereich gehalten.

Im einzelnen wurden folgende Prüfungen an den Test-Vulkanisaten vorgenommen:

- Dichte (Di) nach DIN 53550 vom Dez. 1940.
- Weichheit - DVM (We) nach DIN-DVM 3503 vom Juni 1938.
- Härte nach Shore (Sh) nach DIN-DVM 53503 vom März 1953.
- Stoßelastizität (El) nach DIN 53512 vom Dez. 1940.
- Zugfestigkeit (Zf) und
- Bruchdehnung (De) nach DIN-DVM 3504 vom Nov. 1939.
- Nadel-Ausreißversuch (Af) nach DIN 53506 vom Sept. 1953.
- Kerbzähigkeit (Kz). Die Fächermethode nach W. Heidensohn (vgl. E. A. Hauser³⁶⁾), wurde benutzt. (/ = glatter Riß; L = gewinkelter Riß; § = gezackter Riß).
- Abrieb (Ab) nach DIN-Vornorm 53516 vom März 1943.

Untersuchungsergebnisse

a) Ruße

Die Übereinstimmung der Werte der Elementaranalyse (vgl. Tabelle 2) mit aus anderen Untersuchungen bekannt gewordenen Daten, vgl. W. R. Smith³⁶⁾, H. A. Braendle³⁷⁾, M. L. Studebaker³⁴⁾, ist befriedigend.

Die Teilchengestalt von Rußen ist schon in früheren Untersuchungen von anderer Seite im wesentlichen übereinstimmend dahingehend beschrieben worden^{3, 9-14)}, daß

³⁴⁾ E. Maegdefrau u. U. Hofmann, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 21, 383 [1940].

³⁵⁾ E. A. Hauser, l. c. S. 128.

³⁶⁾ W. R. Smith u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 33, 1303 [1941].

³⁷⁾ H. A. Braendle, Rubber Age 70, 609 [1952].

Füllstoff	Chem. Analyse in %			Phenol- ads. mg/g	Rüttel- gewicht in g/l	50 Vol-% auf Buna S										50 Vol.-% auf Naturkautschuk									
	C	H	Asche			Di	We	Sh	El	Zf	De	Af	Kz	Ab	Di	We	Sh	El	Zf	De	Af	Kz	Ab		
Micronex ...	97,05	0,89	0,7	37	195	1,315	10	90	26	153	104	40	3	96	1,295	14	83	25	151	203	29	6	135		
Corax L ...	99,1	0,50	0,1	34	166	1,335	11	89	25	100	46	36	5	90	1,295	12	89	25	112	86	33	5	146		
Philblack O ...	95,35	0,52	0,7	30	477	1,325	11	91	25	140	75	35	4	117	1,305	13	88	24	88	69	22	3	146		
CK 3 ...	95,55	0,85	0,2	28,5	348	1,30	13	89	28	95	52	61	—	266	1,265	17	83	28	159	235	60	36	152		
Corax B ...	95,8	0,69	0,4	22	352	1,335	14	89	28	114	59	32	5	75	1,30	20	84	32	120	106	26	3	99		
Philblack A ...	97,55	0,38	0,14	19	425	1,325	19	86	29	156	98	31	5	105	1,30	22	84	32	73	62	20	4	114		
Carbon Black																									
SRF ...	98,0	0,56	0,25	15	585	1,335	24	81	39	110	108	38	5	158	1,31	32	74	42	137	176	36	5	148		
Flammruß																									
Degussa 100S	96,45	0,50	0,03	9	228	1,315	28	83	35	97	94	78	—	236	1,295	21	84	33	128	143	32	7	156		
Luv 36 ...	99,0	0,21	0,05	7	580	1,335	39	73	44	132	229	40	—	210	1,30	33	70	46	133	358	43	15	278		
Thermax ...	98,75	0,21	0,06	4	715	1,345	41	70	44	131	214	30	—	288	1,315	46	65	58	137	331	48	12	236		

Tabelle 2. Eigenschaften der Ruße und ihre Wirkung im Kautschuk

die einzelnen im Elektronenmikroskopbild sichtbaren Rußpartikelchen kugelhähnliche Gestalt haben; vgl. auch die Bilder 2a–c. Auf Abweichungen von der Kugelgestalt in Richtung auf eine sechseckige Gestalt haben *Schoon und Koch*³⁸⁾ und *F. Endter*³⁹⁾ hingewiesen. Diese Beobach-

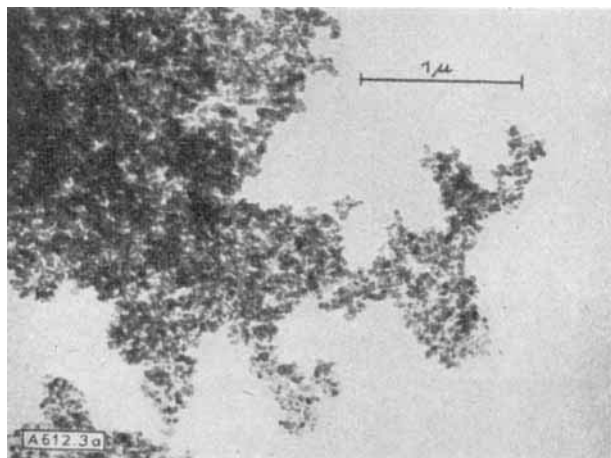


Bild 2a
Micronex — el.-opt. 15600:1
Siemens Übermikroskop Düsseldorf (2472/51)

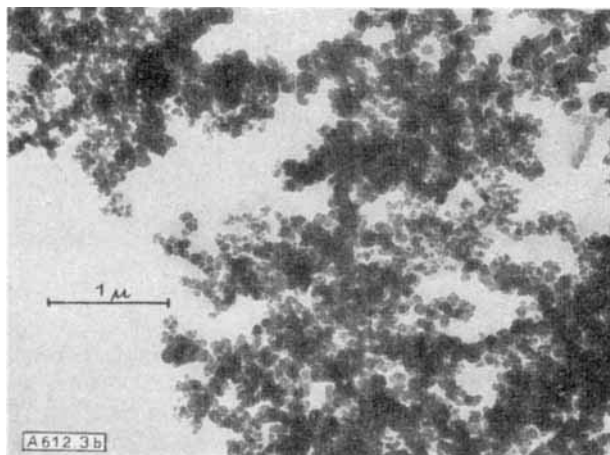


Bild 2b
Corax B — el.-opt. 11200:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (1805/53)

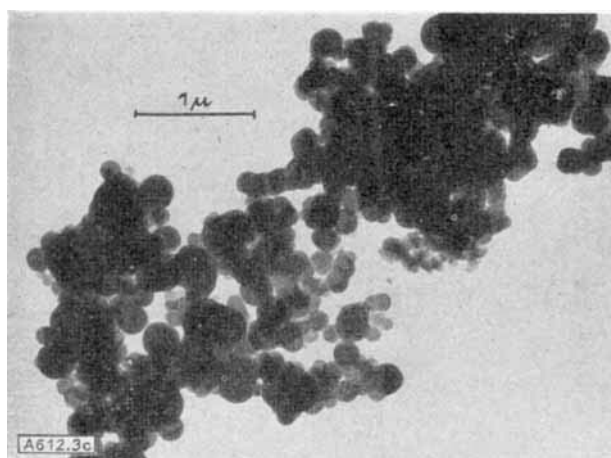


Bild 2c
Luv 36 — el.-opt. 11200:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (1802/53)

tung ist noch nicht leicht zu erklären. Da die Kristallgröße aller Ruße nur etwa 20 Å beträgt, kann aus der hexagonalen Struktur der Graphitkristalle der Ruße kein zwingender Schluß auf eine solche besondere Gestalt der viel größeren im Elektronenmikroskop sichtbaren Teilchen gezogen werden. Deutliche Sechsecke zeigen dagegen die Teilchen von graphitierten Rußen^{10, 11)}, doch sind solche Ruße von uns nur zu einigen in Tabelle 1 wiedergegebenen Vergleichsmessungen der Oberfläche herangezogen worden.

Die Tabelle 1 bringt bei den Rußen an letzter Stelle vier Muster, die bei 3000° graphitiert worden waren. Bei dieser Behandlung wandelt sich jedes der kugelhähnlichen Körner, die zunächst noch aus sehr vielen sehr kleinen Graphitkristallen bestehen, in einen oder wenige sechseckige Einkristalle um. In Bestätigung der früheren Untersuchungen zeigen auch diese Messungen, daß die Größe der Teilchen und ihre Oberfläche durch diese Graphitierung kaum mehr verändert werden, als es der Fehlergrenze der Messung entspricht.

Die Ausbildung von kettenartigen Aggregaten scheint bei allen Rußarten vorzuliegen. Der Nachweis eindeutiger, gradueller Unterschiede auf Grund der Elektronenmikroskopaufnahmen^{38, 39)} ließ sich aus dem uns vorliegenden Untersuchungsmaterial nicht führen; vgl. auch *W. A. Ladd* und *W. B. Wiegand*⁴⁰⁾. Hinsichtlich des kautschuktechnischen Verhaltens der Ruße erkennt man aus der Tabelle 2 deutlich, daß besonders die Weichheit (We) bzw. die Härte (Sh) der Vulkanisate einen sehr eindrucksvollen Gang mit der spez. Oberfläche oder der Teilchengröße, ausgedrückt durch die Phenol-Adsorption in mg/g, zeigen. Hierbei ist die Übereinstimmung mit den Werten in Buna S noch etwas besser als in Naturkautschuk. Dies ist im Einklang mit der auch sonst gemachten Erfahrung, daß die Messungen in Buna regelmäßige Werte geben als in Naturkautschuk, und kann wohl darauf zurückgeführt werden, daß die Füllstoffe sich in Buna S besser aufteilen lassen als in dem weniger zähen Naturkautschuk. Neben den Werten We und Sh zeigen auch die Daten der Elastizität (El) einen deutlichen Gang mit der Teilchengröße, während alle anderen Prüfwerte offensichtlich auch noch von anderen Faktoren wesentlich abhängen.

b) Füllstoffe aus Kieselsäure oder synthetischen Silicaten

Auf Grund der Röntgenanalyse lassen sich die Füllstoffe dieser Gruppe wie folgt charakterisieren:

Amorphe Kieselsäure: Ultra-Silteg VN 3, Aerosil K 3 B, Durosil F, Hi-Sil, Mikrosil V, Luvokoll 53 NC, Hoesch KS 160;

Amorphe Kieselsäure + CaCO₃: Vulcasil C, Durosil, Silin Ca, Calsil 10. Sendung;

Amorphe Kieselsäure + einige andere Beimengungen: Hoesch KS 33, Calsil GX 14, Kieselsäure II, III, IV, V, Solutiërkieselsäure (Kieselsäure II, III, IV und V sind zur vergleichenden Untersuchung synthetisch hergestellte Präparate;

Amorphe Aluminiumsilicate ähnlich den aus AlCl₃ und Natronwasserglas hergestellten Permutiten: Silteg As 5 und As 7, Silin Al.

Bei Betrachtung der Werte für die spezifische Oberfläche, vgl. Tabelle 1, fällt die Übereinstimmung zwischen der Phenol-Methode und dem Elektronenmikroskop-Verfahren besonders auf.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Füllstoffe ergab, daß auch hier, wie bei den Rußen, kugelhähnliche Teilchen anzunehmen sind, deren Tendenz zur Agglomeratbildung ins Auge fällt (vgl. die in einer Auswahl

³⁸⁾ *F. Endter*, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 263, 191 [1950].

³⁹⁾ *L. H. Cohan* u. *J. H. L. Watson*, Rubber Age 68, 687 [1951].

⁴⁰⁾ *W. A. Ladd* u. *W. B. Wiegand*, ebenda 57, 299 [1945].

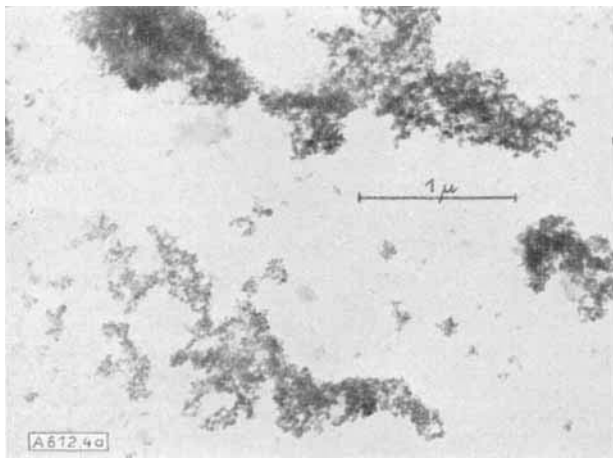


Bild 3a
Aerosil K3B — el.-opt. 15000:1
Siemens Übermikroskop Düsseldorf (1465/50)

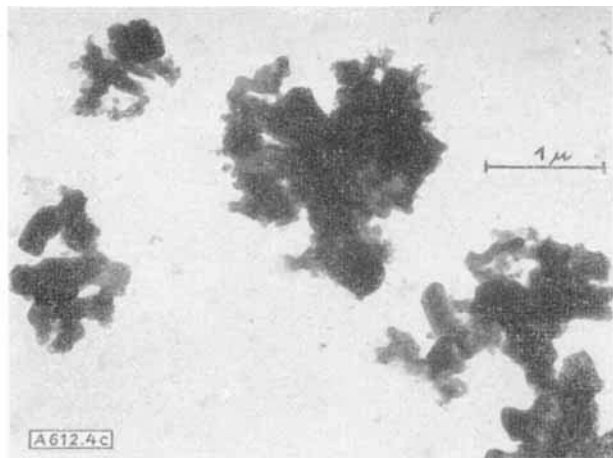


Bild 3c
Calsil GX 14 — el.-opt. 11200:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (1801/53)

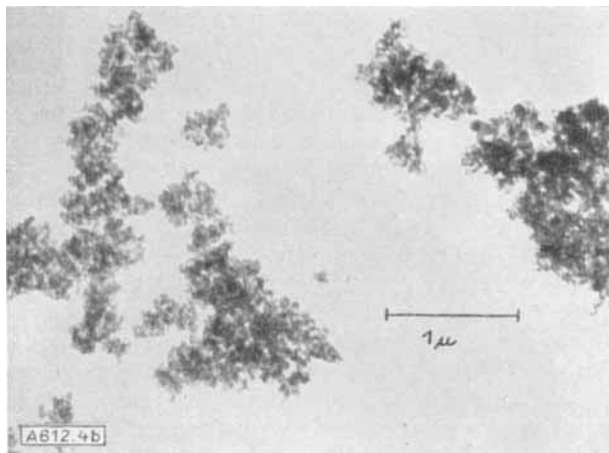


Bild 3b
Hi-Sil — el.-opt. 12500:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (1784/53)

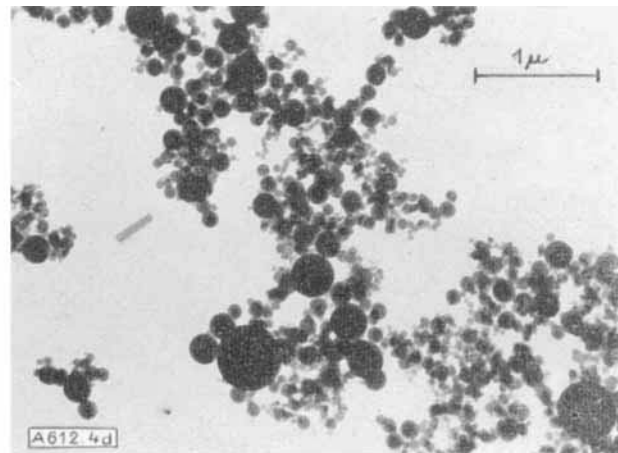


Bild 3d
Kieselsäure V — el.-opt. 11200:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (112/54)

wiedergegebenen Aufnahmen 3a–3d). Am meisten aufge-
lockert erschienen die „groben“ Kieselsäuren II, III, IV
und V, ferner die Solutierkieselsäure und das Aerosil. Bei
diesen zeigte sich, ebenfalls wie bei den Rußen, eine Ketten-
bildung. Den Übergang zu den stark agglomerierten Füll-

stoffen Silteg As 5, As 7, Silin Al und den Calsilen bildeten
Ultra-Silteg VN 3, Durosil, Durosil F, Vulcasil C und Hi-Sil.

Die Ergebnisse der kautschuktechnischen Prüfung, vgl.
Tabelle 3, wurden nach den Phenol-Werten als Maß der
spez. Oberfläche oder der Teilchengröße geordnet. Zieht

Füllstoff	Phenol- ads. mg/g	Rüttel- gewicht g/l	50 Vol.-% auf Buna S									50 Vol.-% auf Naturkautschuk								
			Di	We	Sh	El	Zf	De	Af	Kz	Ab	Di	We	Sh	El	Zf	De	Af	Kz	Ab
Ultra-Silteg VN 3	95	167	1,42	5	95	23	144	84	—	—	114	1,385	5	94	28	119	236	—	—	258
Silteg As 5	82,5	238	1,335	14	89	42	102	94	39	5/	132	1,335	13	89	38	63	114	27	5/	280
Mikrosil V	81	325	1,36	8	93	36	104	46	38	7/	170	1,365	8	93	31	116	118	28	7/	192
Silin Al	74	256	1,365	16	85	37	126	156	42	5/	181	1,325	15	80	41	127	335	52	20 L	234
Aerosil K 3 B*)	69	182	1,45	7	95	22	133	80	76	—	450	1,37	8	93	35	102	117	39	12	329
Vulcasil C	63	n. b.	1,38	7	90	36	110	^{99/100}	31	6	88	1,36	10	85	36	146	308	24	11	194
Durosil	43	286	1,405	7	92	42	125	85	41	7/	135	1,40	6	92	42	111	162	30	7/	302
Durosil F	42	175	1,375	7	93	28	131	75	42	7/	135	1,365	7	92	27	106	180	26	11	289
Hi-Sil	39	n. b.	1,35	9	91	38	133	90	49	10/	109	1,325	7	88	34	134	258	28	11/	224
Luvokoll 53 NC	35	288	1,355	9	92	35	130	130	32	11/	158	1,35	8	92	34	127	315	42	44/	197
Silteg As 7	34	294	1,425	20	84	43	111	128	35	5/	130	1,385	40	72	47	122	234	23	3/	212
Hoesch KS 160	32	n. b.	1,415	11	91	36	126	120	27	5/	127	1,375	14	87	37	75	123	29	7/	133
Solutierkieselsäur.	31	358				nicht bestimmt						1,445	34	74	32	55	165	24	9/	283
Hoesch KS 33	24	n. b.	1,47	13	90	35	101	96	39	5/	125	1,44	18	82	38	135	268	59	8/	203
Calsil 10. Sendung	18	n. b.	1,40	18	87	41	125	138	39	6/	170	1,38	33	75	43	108	219	28	11/	135
Silin Ca	16	188	1,425	21	81	34	94	174	29	5/	188	1,40	34	71	52	130	318	63	21 ^{3/4}	260
Calsil GX 14	13	278	1,42	21	82	44	98	136	35	4/	170	1,38	40	69	48	131	286	42	6/	228
Kieselsäure V	12	253	1,46	21	77	32	94	292	29	3/	252	1,415	52	57	47	169	505	64	40	282
Kieselsäure IVc	8	246	1,45	36	70	43	83	304	28	5/	242	1,45	49	60	55	144	442	53	20	290
Kieselsäure III	n. b.	n. b.	1,44	^{37/39}	^{70/88}	^{41/42}	^{61/50}	^{305/210}	28	^{7/8/9}	^{341/314}	1,42	60	55	53	147	458	56	31 ^{3/4}	300
Kieselsäure II	8	n. b.	1,445	33	73	42	75	243	25	4/	334	1,40	54	61	52	144	439	52	20	250

Tabelle 3. Eigenschaften der Kieselsäure- und Silicat-Füllstoffe und ihre Wirkung im Kautschuk

*) Bei Aerosil K3B wurde in Buna S eine 48,5 Volum %, im Naturkautschuk eine 37,5 Volum % enthaltende Mischung gemessen.

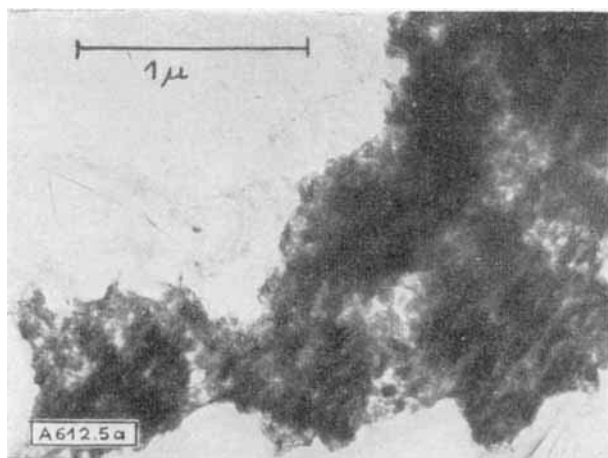


Bild 4a

Teg Oker 64 — el.-opt. 15100:1
Siemens Übermikroskop Düsseldorf (4496/50)

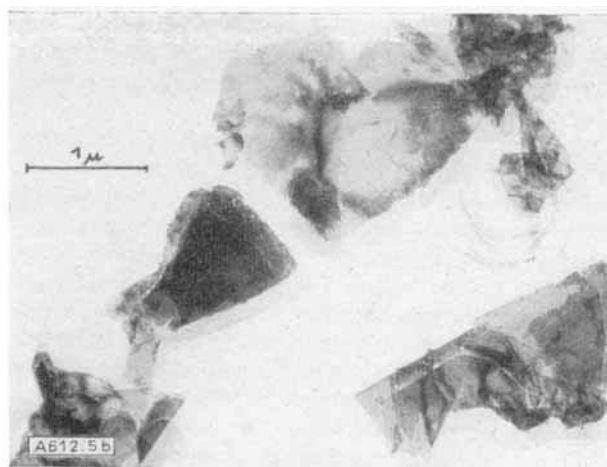


Bild 4b

Tonerde Giuliani D — el.-opt. 11200:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (1789/53)

man zum Vergleich wiederum die Werte der We und Sh heran, so ist auch hier der Gleichlauf dieser Daten mit der Menge an adsorbiertem Phenol deutlich sichtbar. Auch bei den Werten der El deutet sich dieser Gleichlauf an. Wieder zeigen die Werte im Naturkautschuk die größere Streuung. Auf die aus der Reihenfolge herausfallenden Silteg As 5, As 7 und Silin Al werden wir noch eingehen.

c) Tonerdegele und Tonerden

Aus der Tabelle 4 ergibt sich, daß die hier aufgeführten 5 Tonerdegele im Röntgenbild und in ihrer chemischen Zusammensetzung ähnlich sind. Die meisten können als amorphe hochbasische Aluminiumsulfate beschrieben werden.

Für die Bestimmung der Teilchengröße oder der spez. Oberfläche ergab die Phenol-Adsorption brauchbare Werte. Eine Ausmessung der Elektronenmikroskopbilder schien nicht vielversprechend. Das Sedimentationsverfahren versagte, weil in den meisten Fällen eine Aufteilung der Fraktionen mit einem Äquivalentradius $< 25 \mu$ nicht

mehr möglich war. Die Enslin-Werte liegen bei den beiden aus großen Plättchen bestehenden Tonerden unverhältnismäßig hoch.

In den Elektronenmikroskopbildern, vgl. Bild 4a, zeigen die Teg-Füllstoffe besonders dichte Agglomerate. Die Gestalt der Einzelteilchen ist nicht deutlich zu erkennen. Wir glauben, diese als dünne Häutchen ansprechen zu dürfen; insbes. gilt dies für Teg Wesseling. Bei Teg Südchemie waren neben den Zusammenlagerungen typische plättchenförmige, dreieckig begrenzte Böhmitkristalle zu erkennen. Besonders schön zeigen diese Böhmitplättchen die Tonerden Giuliani D und VAW 1. Hier waren oft eine eigenartig feine Zähnung der Ränder sowie Interferenzstreifen im Innern der Plättchen zu erkennen (Bild 4b).

Die Werte der kautschuktechnischen Prüfung sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Der übereinstimmende Gang der Phenol-Adsorption mit dem Gang der Werte Sh bzw. We ist besonders in den Buna S-Vulkanisaten bemerkenswert. Der Gleichlauf von Phenol-Adsorption mit dem Abrieb dürfte nach den Ergebnissen mit den anderen

Füllstoffen eher zufälliger Art sein. Noch mehr als bei den Rußen und kieselsäurehaltigen Füllstoffen fällt hier die sehr viel schlechtere Übereinstimmung in den Naturkautschukvulkanisaten auf. Dies dürfte wohl mit der besonders auffallenden Agglomerierung zusammenhängen, welche die Aufteilung in Naturkautschuk erschwert.

	Teg Süd 122	G 200 (Hoesch)	Teg Oker 64	Teg Wesseling 19	Teg Giuliani G 87	Tonerde Giuliani D	Tonerde VAW 1
Glühverlust in %	48,3	n. b.	48,3	42,2	43,1	19,8	15,02
Al ₂ O ₃ (+ Fe ₂ O ₃) in %	52,4	49,8	51,8	49,4	56,3	79,2	84,98
Na ₂ O in %	—	—	0,34	0,49	0,28	0,6	—
CaO in %	—	—	0,53	0,62	0,43	n. b.	—
SO ₃ in %	7,66	13,2	11,8	0,92	8,0	1,2	0
CO ₂ in %	—	—	0,7	0,50	1,2	n. b.	—
SiO ₂ in %	0,44	n. b.	0	11,3	1,3	0,1	—
H ₂ O in % (berechn.)	40,64	n. b.	34,8	40,7	33,9	18,5	15,02
Spez. Gew g/cm ³	2,2	n. b.	2,2	2,2	2,2	n. b.	n. b.
Enslin-Wert 0,3 g	340/320	306	353/320	260	170	253	300
0,05 g	420/520	500	450/540	440	240	380	340
Rüttelgewicht g/l	244	250	184	164	154	277	n. b.
Röntgenbefund	—amorph. Al-hydroxyd-Gel—				— Böhmit —		

Tabelle 4. Chemische und physikalische Untersuchung der Tonerdegele und Tonerden

Füllstoff	mg Phenol / 1 g	50 Vol.-% auf Buna S										50 Vol.-% auf Naturkautschuk									
		Di	We	Sh	El	Zf	De	At	Kz	Ab	Di	We	Sh	El	Zf	De	At	Kz	Ab		
Teg Südchemie 122	60	1,415	9	92	32	122	81	40	8/	137	1,415	17	85	37	97	190	31	7/	311		
G 200 (Hoesch)	45	1,42	9	90	28	116	180	44	7L	127	1,39	33	75	39	83	225	31	3/	316		
Teg Oker-O 64	41,5	1,43	11	90	32	134	152	40	8/	148	1,40	19	85	36	81	176	26	8/	306		
Teg Wesseling 19	27	1,41	17	83	38	143	313	54	14/	168	1,375	25	80	44	92	225	29	6/	312		
Teg Giuliani-G 87	24,5	1,42	19	84	40	98	206	28	6/	219	1,40	43	68	50	89	248	23	4/	278		
Tonerde Giuliani D	11,5	1,65	21	81	30	125	238	46	7/	254	1,65	21	79	40	191	226	32	5/	194		
Tonerde VAW 1	3	1,47	30	76	46	52	256	30	7/	370	1,45	39	70	53	115	299	25	8	266		

Tabelle 5. Eigenschaften der Tonerdegele und Tonerden und ihre Wirkung im Kautschuk

d) Tone und andere Füllstoffe mit Plättchengestalt

Die Kaoline und Tone gehören bekanntlich zu den wenig aktiven Füllstoffen. Wegen ihres niederen Preises werden sie jedoch immer wieder verwendet.

Zur Untersuchung stand uns eine sehr große Anzahl von Kaolinen und Tönen zur Verfügung, die sich hinsichtlich der Teilchengröße, der Teilchengestalt, dem Phenol-Wert, Enslin-Wert, Gehalt an Teilchen mit einem Äquivalentradius $< 1 \mu$ und der mineralischen Zusammensetzung weitgehend unterscheiden. Die wichtigsten und charakteristischsten sind mit ihren Eigenschaften in der Tabelle 6 beschrieben. Wegen der den meisten Tönen ähnlichen plättchenförmigen Teilchengestalt haben wir hier auch ein Glimmermehl und ein bas. Magnesiumcarbonat sowie einen Kolloid-Graphit eingereiht.

Nach der Tabelle 6 handelt es sich bei den meisten Tönen um Mineralgemische von Kaolinit mit Serizit bzw. Glimmer und Quarz in verschiedenen Anteilen. Der Glagerit V besteht im wesentlichen aus Metahalloysit, der Illit aus dem Taunus, C 2, zu etwa gleichen Teilen aus Illit und Serizit.

Nach der elektronenmikroskopischen Untersuchung, vgl. die Bilder 5a–5c, zeigen die beiden Füllstoffe Frantex A und B, wie auch der hier nicht besprochene Neo-Frantex das typische Bild sehr feinteiliger Kaoline. Sie enthalten Plättchen, deren Durchmesser meist in der Gegend von 150 bis 200 m μ liegt. Dieser Befund steht im Widerspruch zu den Angaben von S. Augustin⁴¹⁾ und R. C. W. Moakes⁴²⁾, nach denen die Frantex-Produkte aus kryptokristallinem Halloysit mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 10 m μ bestehen sollen. Um einen noch recht feinteiligen

Kaolinit handelt es sich auch bei dem Zettlitzer Kaolin, während das Elektronenmikroskopbild des Schnaittenbacher Kaolins OF verhältnismäßig dicke und große Kaolinitplättchen erkennen läßt. Der Glagerit von Bergnersreuth zeigt neben einigen Glimmerplättchen den typischen leisten- oder röhrenförmigen Habitus des Metahalloysits⁴³⁾. Im Glimmermehl lagen neben wenigen großen viele kleine Plättchen vor. Dem Glimmer ähnliche, aber meist kleinere Plättchen zeigte der Illit aus dem Taunus. Bei der Neuburger Kreide wurde der anteilmäßig

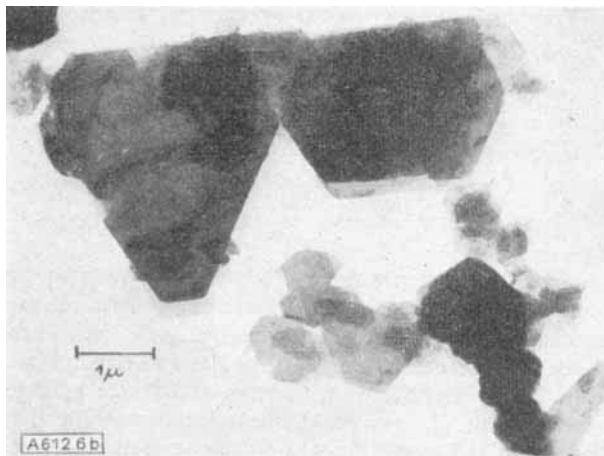


Bild 5b
Schnaittenbacher Kaolin OF — el.-opt. 5250:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (1352/53)

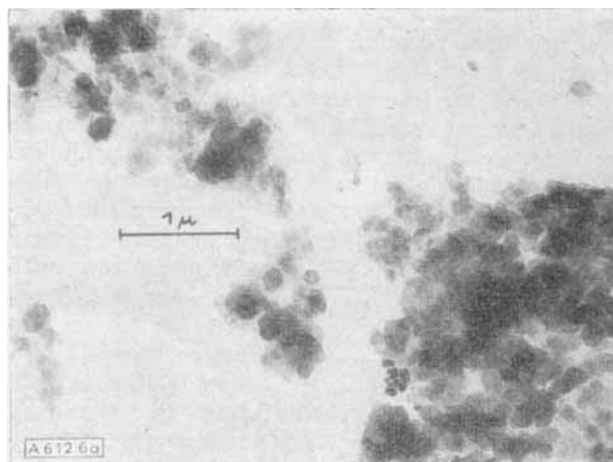


Bild 5a
Ton Frantex B — el.-opt. 11200:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (1794/53)

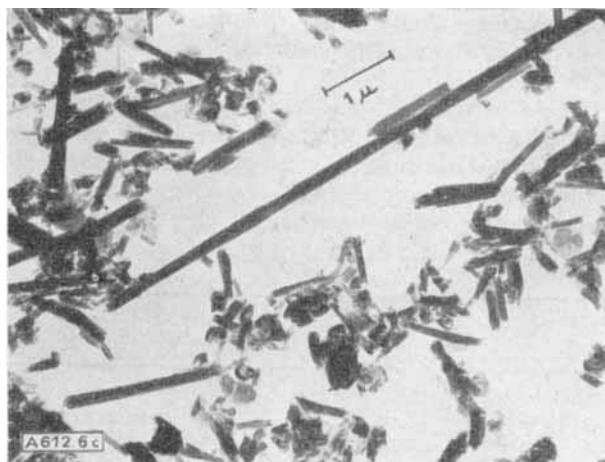


Bild 5c
Glagerit von Bergnersreuth — el.-opt. 5250:1
Siemens Übermikroskop Darmstadt (30/53)

⁴¹⁾ S. Augustin, Kautschuk u. Gummi 2, 251 [1949].

⁴²⁾ R. C. W. Moakes: Rubber Techn. Croydon 1950, S. 251.

⁴³⁾ Th. F. Bates, F. A. Hildebrand u. A. Swineford, Amer. Mineralogist 35, 463 [1950].

Füllstoff	Mineralische Zusammensetzung				Phenol-Wert mg/g	Fraktion mit Äquival.- Radius < 1 μ %	Enslin-Wert (0,3 g) ml H ₂ O/100 g
	Kaolinit %	Serizit Glimmer %	Quarz %	Sonstige Bestandteile %			
Frantex A (1952)	90	5	5	—	21,5	14	91
Frantex B (1953)	90	5	5	—	21,0	89	127
Magnes. carb. (Lünebg.)	—	—	—	Magnesia alba	21,0	0,8	560
Glimmermehl	—	100	—	—	17,0	8,0	243
Glagerit V, geschl. v. Bergnersreuth	80 H	10 G	10	—	17,0	22,0	110
Zettlitzer Kaolin (1948)	90	8	2	—	16	56	100
Neuburger Kreide (1949)	30	—	70	—	11,5	42	90
Illit aus dem Taunus C 2	—	50 S, 50 I	—	—	11,0	16	n. b.
Kaolin v. Schnaittenb. OF (1948)	90	7	3	—	8,0	23	93
Kolloid Graphit	—	—	—	100 C	7,5	0,8	—

Tabelle 6. Mineralogische Zusammensetzung und Eigenschaften der Tone und anderer Füllstoffe mit Plättchengestalt

S = Serizit — G = Glimmer — H = Halloysit — I = Illit — C = Graphit

überwiegende Quarz durch das Auftreten von unregelmäßigen begrenzten und für den Elektronenstrahl undurchsichtigen Körnern neben den verhältnismäßig dünnen Kaolinit-Plättchen deutlich sichtbar. Das basische Magnesiumcarbonat, wie auch der Kolloidgraphit, zeigten ebenfalls plättchen- bzw. häutchenförmige Kristallbildungen.

Da bei diesen Füllstoffen zwar der Durchmesser der Plättchen, nicht aber ihre Dicke ohne weiteres ausmeßbar ist, stößt eine Differenzierung hinsichtlich der Teilchengröße allein aus den Daten der Elektronenmikroskopbilder auf erhebliche Schwierigkeiten. Vergleicht man die Werte, welche nach der Phenol-Adsorption und nach dem Sedimentationsverfahren als Meßwerte der Teilchengröße erhalten wurden, so ist die Übereinstimmung nicht sehr zufriedenstellend. Auch wenn man den Glagerit wegen seiner abweichenden Teilchengestalt aussondert, gibt die Sedimentation bei Frantex A, Magnesiumcarbonat, Glimmermehl und Illit auffallend geringe Gehalte an Teilchen mit einem Äquivalentradius $< 1 \mu$. Dies mag auf einer mangelhaften Aufteilung dieser Materialien beruhen. Der Enslin-Wert ist in etwas besserer Übereinstimmung mit dem Phenol-Wert und kann hier innerhalb der Tone und Kaoline zu einer rohen Abschätzung der Teilchengröße dienen.

Als Maßstab für den Vergleich mit den im Kautschukvulkanisat gemessenen Werten haben wir daher auch hier die Phenol-Werte in mg/g Füllstoff zugrunde gelegt.

Wie die Werte für die technologische Prüfung der Vulkanisate in der Tabelle 7 zeigen, geht auch hier die Weichheit im Buna S den Phenol-Werten parallel. Im Vergleich sehr niedrige Werte für We zeigen die beiden Frantex-Produkte A und B, sowie der Kolloidgraphit. Bei ersteren sind wahrscheinlich schon vom Hersteller alkalische Stoffe angelagert worden⁴²⁾, um die Wirkung im Kautschuk zu verbessern. Bei dem Kolloidgraphit wirkt sich vielleicht der dem Kautschuk verwandte organische Charakter der Füllstoffoberfläche aus. Auffallend ist, daß die Werte für We, Sh, El im Buna S für den röhrenförmigen Glagerit kaum von dem benachbarten plättchenförmigen Glimmermehl und Zettlitzer Kaolin abweichen, während allerdings die Festigkeitswerte (Af) für das mit Glagerit gefüllte Vulkanisat beträchtlich niedriger liegen.

Die von den anderen Füllstoffen her bereits bekannte Tatsache, daß die Werte für We und Sh im Naturkautschuk z. T. schlechter liegen als im Buna, wird auch bei den plättchenförmigen Füllstoffen mit wenigen Ausnahmen bestätigt. Es ist schon aus dem keramischen Verhalten der Tone bekannt, daß sie sich besonders dann schlecht aufteilen lassen, wenn sie z. B. aus sehr kleinen und dünnen Kaolinitplättchen (fette Tone) bestehen. Es erscheint uns daher durchaus möglich, daß auch hier eine mangelhafte Aufteilung im Naturkautschuk z. T. die Ursache für die geringere Härte der Vulkanisate gegenüber denjenigen mit Buna S ist.

Besprechung der Ergebnisse

Nachdem die Untersuchungen gezeigt hatten, daß innerhalb der einzelnen Füllstoffklassen ein deutlicher Gleichlauf zwischen der Größe der spez. Oberfläche oder der Teilchengröße, wie sie die Phenol-Adsorption ergibt, und den Werten für Weichheit (We), Shore-Härte (Sh) und zum Teil auch für die Stoßelastizität (El) der Vulkanisate vorhanden ist, erschien es verlockend für alle Füllstoffe ohne Rücksicht auf Teilchengestalt oder chemische Zusammensetzung die We-Werte in Abhängigkeit von der Phenoladsorption graphisch aufzutragen.

In den Bildern 6a und 6b haben wir die adsorbierten mg Phenol/g Füllstoff und darunter unter Verwendung der sich aus Tabelle 1 ergebenden empirischen Beziehung für den Flächenbedarf einer Phenolmolekel die spez. Oberfläche

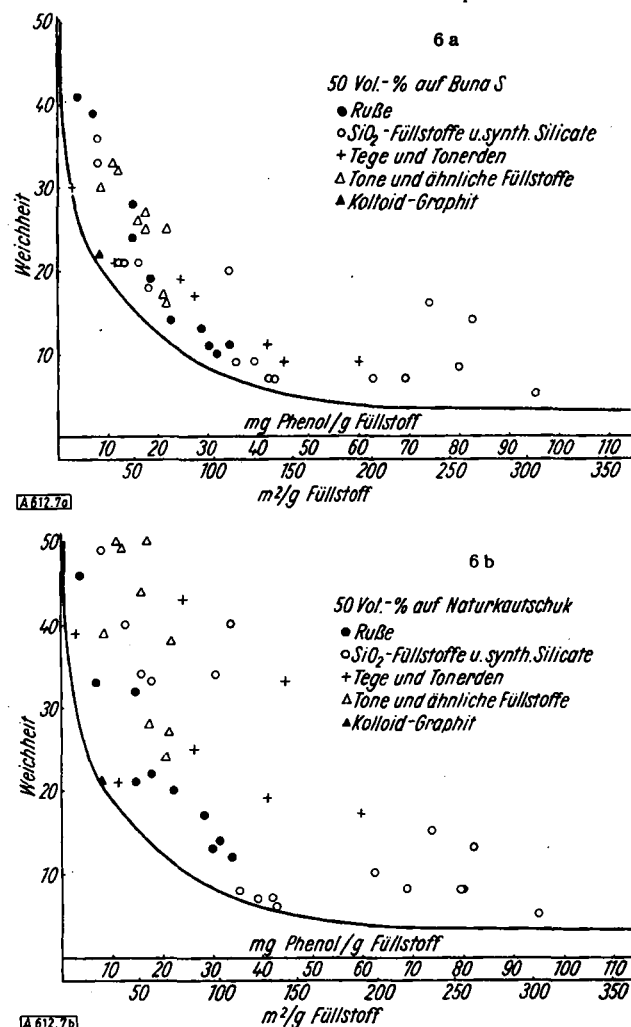


Bild 6. Abhängigkeit der Werte für Weichheit-DVM von mit verschiedenen Füllstoffen gefüllten Vulkanisaten von der spez. Oberfläche der Füllstoffe. a) für Buna S, b) für Naturkautschuk

Füllstoff	Phenol- Wert mg/g	50 Vol.-% auf Buna S									50 Vol.-% auf Naturkautschuk								
		Di	We	Sh	El	Zf	De	Af	Kz	Ab	Di	We	Sh	El	Zf	De	Af	Kz	Ab
Frantex A (1952)	21,5	1,54	16	85	37	107	111	50	5	153	1,52	27	76	47	142	209	31	2	184
Frantex B (1953)	21,0	1,55	17	84	36	100	120	41	6/	175	1,54	24	79	42	149	198	49	4/	163
Magnes. carb. (Lünebg.)	21,0	1,445	25	79	49	102	197	29	5/	258	1,41	38	71	47	141	263	22	5/	320
Glimmermehl	17,0	1,64	25	79	39	64	197	38	9/	356	1,63	28	78	52	74	164	40	6/	406
Glagerit V, geschl. v. Bergnersreuth	17,0	1,545	27	79	43	93	218	28	5/	244	1,53	50	64	49	114	304	20	5/	268
Zettlitzer Kaolin (1948)	16,0	1,56	26	76	42	117	271	42	7/	222	1,53	44	66	46	134	200	37	4/	242
Neuburger Kreide (1949)	11,5	1,57	32	75	43	95	249	30	5/	244	1,54	49	64	48	128	336	33	10/	296
Illit aus dem Taunus C 2	11,0	1,63	33	73	44	41	258	27	7/	306	1,58	50	63	54	89	299	23	7/	270
Kaolin v. Schnaittenb. OF (1948)	8,0	1,56	30	74	42	68	442	39	10/	465	1,53	39	68	53	115	236	40	6/	348
Kolloid Graphit	7,5	1,49	22	81	36	80	107	43	8/	134	1,45	21	81	43	123	79	47	8/	189

Tabelle 7. Die Wirkung der Füllstoffe mit Plättchengestalt im Kautschuk

in m²/g Füllstoff gegen die Weichheit der Vulkanisate in Buna S und Naturkautschuk aufgetragen. Die Werte in Buna liegen zum großen Teil einer in die Abbildung eingezeichneten Kurve nahe. Auch in Naturkautschuk lassen sich die Meßwerte durch die gleiche Enveloppen-Kurve begrenzen.

Als Ergebnis dieser Darstellungsform erscheint es uns wesentlich, folgendes festzuhalten:

a) Chemische Natur der Füllstoffe

Für die Weichheit hochgefüllter Vulkanisate ist es von untergeordneter Bedeutung gegenüber dem Einfluß der Größe der Oberfläche, ob der Füllstoff aus „organischem“ Kohlenstoff oder „anorganischer“ Kieselsäure, Silicaten und Aluminiumhydroxyd besteht. Dies wird besonders deutlich, wenn man Füllstoffe mit kugelhähnlichen Teilchen zusammenstellt (Tabelle 8).

Dagegen zeigte bei diesen Füllstoffen eine Prüfung der Benetzbarkeit mit Benzol und Wasser deutlich die Unterschiede zwischen beiden Gruppen.

Beim Schütteln in mit Benzol überschichtetem Wasser sammelten sich die Kieselsäure enthaltenden Füllstoffe (Aerosil, Hi-Sil, Calsil 10 und Kieselsäure II) im Wasser. Nur Spuren blieben gelegentlich an der Glaswand unter dem Benzol haften.

Dagegen sammelten sich die Ruße (Micronex, Corax B, Luv 36) quantitativ im Benzol.

Bekanntlich kann fein verteilter Kohlenstoff durch saure Oberflächenoxyde so ausgeprägt hydrophil werden, daß er sich bei dieser Probe quantitativ im Wasser sammelt ⁴⁴⁾.

Von diesem Effekt war an unseren Rußen nichts zu bemerken. Dem deutlichen Unterschied in der Benetzbarkeit gegen Benzol und Wasser zwischen Füllstoffen aus Ruß und aus Kieselsäure entspricht also kein ähnlich deutlicher Unterschied der in den Vulkanisaten gemessenen Werte für Weichheit und Härte.

b) Teilchengestalt der Füllstoffe

Für die Weichheit hochgefüllter Vulkanisate scheint der Einfluß der Teilchengestalt gegenüber der Größe der Oberfläche wenig wesentlich zu sein. Entsprechende Füllstoffe

⁴⁴⁾ U. Hofmann u. G. Ohlerich, diese Ztschr. 62, 16 [1950].

sind in der Tabelle 9 zusammengestellt. Zur Ergänzung sei auch an den Vergleich des Glagerits mit Glimmermehl und Zettlitzer Kaolin in der Tabelle 7 erinnert.

c) Aufteilbarkeit der Füllstoffe

Den Enveloppen sehr nahe kommen diejenigen Füllstoffe, die auf Grund ihrer Elektronenmikroskopbilder oder anderweitig bekannter Eigenschaften als leicht aufteilbar gelten können, wie die Tonerden, Kolloidgraphit, manche Ruße (Micronex, Corax B, Philblack O, Philblack A, Thermax) und einige kieselsäure-haltige Füllstoffe (Silteg VN 3, Durosil, Durosil F, Hi-Sil, Luvokoll). Dagegen sind die nach den Elektronenmikroskopbildern stark agglomerierten Teg-Füllstoffe weiter von den Enveloppen entfernt. Bei den Tonen wurde schon darauf hingewiesen, daß deren Aufteilbarkeit umso schlechter ist, je kleiner und dünner die Plättchen sind (fette Tone). Das Beispiel der den Enveloppen näher liegenden Frantex-Tone deutet darauf hin, daß sich die Dispergierbarkeit der Tone durch Anlagerung von alkalischen Stoffen verbessern läßt.

Mit diesem Einfluß der Aufteilbarkeit in Einklang ist die Tatsache, daß die Meßwerte in dem Naturkautschuk-Schaubild sehr viel weiter zu schlechteren We-Werten auseinandergezogen sind als in dem Buna S-Schaubild; denn es liegt nahe, daß die Aufteilung der Füllstoffe in dem weniger zähen Naturkautschuk unvollkommener ist als im Buna S.

d) Art des Kautschukmaterials

Die Lage der Enveloppen in der graphischen Darstellung ist, wie schon erwähnt wurde, für Buna S und Naturkautschuk die gleiche. Es gibt also Füllstoffe der verschiedensten Art, die in Buna S und Naturkautschuk die gleiche Weichheit zeigen und bei denen diese Weichheit eine eindeutige Funktion der spez. Oberfläche ist (Kolloid-Graphit, Tonerde Giuliani D, Luvokoll, Durosil, Ultra Silteg VN 3 u. a.). Hieraus liegt der Schluß nahe, daß die chemischen Unterschiede zwischen Buna S und Naturkautschuk für die Ausbildung der Härte hochgefüllter Vulkanisate ebensowenig von primärer Bedeutung sind, wie dies unter a) für die chemische Natur der Füllstoffe gezeigt werden konnte.

Füllstoff (u. chem. Natur)	Teilchen Ø Å	Oberfläche in m ² /g		50 Vol.-% auf Buna S						
		Elektronenbild	Phenol-Ads.	We	Sh	El	Zf	De	Af	Ab
Aerosil (SiO ₂)	130	214	219	7	95	22	133	80	76	450
Hi-Sil (SiO ₂)	180	151	123	9	91	38	133	90	49	109
Micronex (Kohlenstoff)	280	106	117	10	90	26	153	104	40	96
Corax B (Kohlenstoff)	400	75	70	14	89	28	144	59	32	75
Calsil 10 (Silicat)	410	75	57,0	18	87	41	125	138	39	170
Kieselsäure II (SiO ₂)	1250	22	25,5	33	73	42	75	243	25	334
Luv 36 (Kohlenstoff)	1500	20	22	39	73	44	132	229	40	210

Tabelle 8. Vergleich heller Füllstoff-Ruß

Füllstoff	chem. Natur	Teilchengestalt	Phenol mg/g	50 Vol.-% auf Buna S						
				We	Sh	El	Zf	De	Af	Ab
Corax B	Kohlenstoff	kugelhähn.	22,0	14	89	28	114	59	32	75
Frantex A	Ton	plättchenf.	21,5	16	85	37	107	111	50	153
Frantex B	Ton	plättchenf.	21,0	17	84	36	100	120	41	175
Calsil, 10. Sdg.	Silicat	kugelhähn.	18,0	18	87	41	125	138	39	170
Philblack A	Kohlenstoff	kugelhähn.	19,0	19	86	29	156	98	31	105
Silin Ca	Silicat	kugelhähn.	16,0	21	82	44	98	136	35	170
Tonerde Giuliani D	Tonerde	plättchenf.	11,5	21	81	30	125	238	46	254
Kolloid Graphit	Kohlenstoff	plättchenf.	7,5	22	81	36	80	107	43	134
Thermax-Ruß	Kohlenstoff	kugelhähn.	4,0	41	70	44	131	214	30	288

Tabelle 9. Vergleich von Füllstoffen mit unterschiedlicher Teilchengestalt

e) Bedeutung der austauschfähigen Kationen der Füllstoffoberfläche

Im Verhältnis zu ihrer spez. Oberfläche oder Teilchengröße geben die kieselsäurehaltigen Füllstoffe Silteg As 5, Silin Al und Silteg As 7 sowohl im Buna S, als auch im Naturkautschuk auffallend große Werte der Weichheit (We).

Es handelt sich hier um Produkte mit einem verhältnismäßig hohen Gehalt an Al_2O_3 und Na_2O , die in ihrem Röntgenbild den alten Permutiten ähnlich sind. Diese Permutite waren gute Basenaustauscher, d. h. sie hatten an ihrer Oberfläche sehr viele austauschfähige Kationen gebunden.

In der Chemie des Tons ist bekannt, daß die Menge, wie auch die Art der austauschfähig gebundenen Kationen die Eigenschaften entscheidend bestimmen, z. B. die Plastizität der Tonmassen, wie auch die Höhe des Sedimentvolumens und das thixotrope Verhalten^{45, 46}).

Die Bestimmung der austauschfähig gebundenen Kationen, z. B. eines Tons, kann durch Umtausch gegen andere analytisch geeignete Kationen vorgenommen werden. Für die vorliegende Untersuchung haben wir uns hierzu an die Vorschriften von U. Hofmann und K. Giese⁴⁷) gehalten.

Durch Ausschütteln mit einer NH_4Cl -Lösung wurde der Gehalt an austauschfähig gebundenen Na^+ und Ca^{2+} -Ionen gravimetrisch durch Fällung als Natrium-magnesium-uranylacetat bzw. als Calciumoxalat ermittelt. Da bei dieser Bestimmungsmethode auch die in Wasser löslichen Na- und Ca-Salze erfaßt werden, wurden durch Ausschütteln mit Wasser die nicht austauschfähig gebundenen, wasserlöslichen Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen ermittelt und von den erhaltenen Austauschwerten abgezogen.

Für einen großen Teil der uns zur Verfügung stehenden kieselsäurehaltigen Füllstoffe sind in Tabelle 10 die Werte für die spez. Oberfläche, sowie die Menge der austauschfähig gebundenen Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen in mval/g und in Äquivalenten/100 \AA^2 Oberfläche den Werten für Weichheit, Härte und Elastizität in Buna S gegenübergestellt. Es zeigt sich daraus, daß gerade diejenigen Füllstoffe, deren We- und Sh-Werte aus dem Gang der Oberflächenentwicklung der Füllstoffe herausfallen (Silteg As 5, As 7, Silin Al), einen besonders hohen Gehalt an austauschfähig gebundenen Na-Ionen aufweisen. Ein höherer Gehalt an austauschfähig gebundenen Ca-Ionen scheint den Einfluß der Na-Ionen auf die We-Werte zu kompensieren, wie die Füllstoffe Calsil 10. Sdg., Silin Ca und Calsil GX 14 zeigen.

⁴⁵) K. Endell u. P. Vageler, Ber. dtsh. keram. Ges. 13, 377 [1932]. K. Endell, U. Hofmann u. D. Wilm, ebenda 14, 407 [1933].

⁴⁶) U. Hofmann u. Mitarb., diese Ztschr. 60, 237 [1948]; Ber. dtsh. keram. Ges. 15, 595 [1934]; 30, 21 [1953]; Kolloid-Z. 170, 1 [1945]; 175, 86 [1952].

⁴⁷) U. Hofmann u. K. Giese, Kolloid-Z. 87, 21 [1939].

In Übereinstimmung damit ergab ein Umtausch der Ca-Ionen durch Na-Ionen bei Durosil eine Erhöhung des We-Wertes von 7 auf 9.

Die Sedimentvolumina in der Tab. 10 zeigen gerade bei den Füllstoffen, die einen hohen Gehalt an Na-Ionen an der Oberfläche besitzen, vergleichsweise niedrige Werte. Dies deutet auf eine schlechte Aufteilbarkeit dieser Füllstoffe hin.

Somit möchten wir es als wahrscheinlich ansehen, daß — zunächst bei den kieselsäurehaltigen Füllstoffen — ein hoher Gehalt an austauschfähig gebundenen Na^+ -Ionen, möglicherweise durch mangelnde Aufteilbarkeit der Füllstoffe, im Kautschuk zu weicheren Vulkanisaten führt als der spez. Oberfläche nach den Bildern 6a und 6b entspricht. Austauschfähig gebundene Ca^{2+} -Ionen vermögen diesen Effekt zu kompensieren.

f) Teilchengröße oder Oberfläche der Füllstoffe als Ursache ihrer Wirkung

Wir glauben, in diesen Untersuchungen die Bedeutung der Größe der aus der Phenol-Adsorption ermittelten Werte für die Wirkung von Füllstoffen auf die Weichheit und zum Teil auch auf die Elastizität hochgefüllter Vulkanisate von Buna S und Naturkautschuk gezeigt zu haben. Es erhebt sich nun die Frage, auf welche Ursache der Gleichlauf der Phenol-Werte mit der Weichheit und Elastizität zurückzuführen ist.

Die Tabelle 1 hatte bestätigt, daß die Phenol-Adsorption ein brauchbares Maß für die Messung der spez. Oberfläche ist. Zugleich gab sie bei Füllstoffen mit kugelhähnlichen Teilchen die Größe der Teilchen befriedigend wieder.

Bei anisometrischen Teilchen, wie z. B. den Plättchen der Tonerden oder Tone ist aber die Beziehung zwischen der Phenol-Adsorption und der Teilchengröße nicht so einfach; denn die mit der Phenol-Adsorption meßbare Oberfläche ist hier eine Funktion mehrerer verschiedener Größenmaße, z. B. dem Durchmesser und der Dicke eines Plättchens mit kreisähnlichem Umfang. Da die Plättchen der Tonerden und Tone wahrscheinlich sehr dünn sind, ist in dieser Funktion die Dicke der Plättchen der überwiegende Faktor.

Liegt nun die Ursache für die Wirkung der Füllstoffe auf die Weichheit und Elastizität der Vulkanisate in einer Wirkung der Oberfläche, z. B. durch Adsorption, chemische Reaktion oder katalytische Beeinflussung oder nur in einer Wirkung der geometrischen Dimensionen der als Fremdkörper in das Vulkanisat eingelagerten Füllstoffteilchen?

Füllstoffe	Oberfl. nach Phenol m^2/g	Austauschfähige Ionen Na^+, Ca^{2+} , grav. mval/g	austauschf. Ionen in Äquiv./100 \AA^2		Sed. Vol. ml/2 g	50 Vol.-% auf Buna S		
			Na^+	Ca^{2+}		We	Sh	El
Ultra-Silteg VN 3	302	0,09	0,2	0	10	5	95	23
Silteg As 5	262	1,43	3,1	0,2	8	14	89	42
Silin Al	237	2,13	5,2	0,2	6,5	16	85	37
Aerosil K 3 B	219	0,1**)	—	—	11,5	7	95	22
Durosil	136	0,32	0,7	0,7	15,5	7	92	42
Durosil F	133	0,32	0,8	0,64	10,5	7	93	28
Durosil*)	120	0,42	2,1	0	8	9	89	43
Hi-Sil	123	0,2	0,4	0,5	11	9	91	38
Silteg As 7	108	1,54	8,0	0,5	7,5	20	84	43
Calsil, 10, Sdg.	57	0,55	4,0	1,75	8	18	87	41
Silin Ca	51	0,97	4,25	7,0	7,5	21	81	34
Calsil GX 14	41,5	0,16	0,48	1,8	12,5	21	82	44

Tabelle 10. Austauschfähige Ionen bei Kieselsäure- und Silicat-Füllstoffen

*) Bei diesem Produkt wurden an handelsüblichem Durosil die austauschfähigen Ionen durch Na-Ionen ausgetauscht.

**) Aerosil K3B enthält keine austauschfähigen Na^+ - oder Ca^{2+} -, sondern H-Ionen.

Die unter a) und d) diskutierten Ergebnisse lassen keine spezifische Wirkung der Benetzbarkeit der Oberfläche oder der chemischen Natur der Füllstoffe und des Kautschuks auf die Weichheit und Elastizität erkennen. Allenfalls könnte man eine derartige Wirkung der Oberfläche aus dem nachteiligen Einfluß austauschfähiger Na-Ionen, wie unter e) diskutiert, entnehmen, wenn es sich hier nicht um eine Folge der schlechteren Aufteilbarkeit handelt.

Andererseits zeigt das Beispiel der Phenol-Adsorption in Tabelle 1, daß die Oberfläche von Rußen und von weißen Füllstoffen trotz ihrer chemischen Verschiedenheit die Phenol-Molekeln ungefähr gleich dicht anlagern kann. Weiter sind viele Beobachtungen bekannt, die für eine irgendwie geartete Wechselwirkung zwischen der Oberfläche der Füllstoffe und dem Kautschuk sprechen. Wir erinnern nur an die eindrucksvollen Elektronenbilder der Netze aus „Bound Rubber“ und Füllstoff von F. Endter⁴⁸⁾ oder an die Modellversuche über die Reaktionen von Füllstoffrußen mit organischen Radikalen von V. A. Garten⁴⁹⁾. Auch spricht der von uns unter b) gezeigte geringe Einfluß der Teilchengestalt gegen eine ausschließlich geometrische Fremdkörperwirkung. So halten wir es alles in allem für wahrscheinlich, daß die Wirksamkeit der Füllstoffoberfläche der wichtigere Faktor ist.

Doch werden weitere systematische Untersuchungen herangezogen werden müssen, bevor die Frage endgültig entschieden werden kann. Wir wollen dabei auch nicht übersehen, daß sich unsere hier vorgelegten Untersuchungen auf hochgefüllte Vulkanisate beschränken. Zu einem vollständigen Bild gehört aber auch die Untersuchung der Vulkanisate mit geringerem Füllstoffgehalt. Wenn wir in diesem Bericht auch nur einen Ausschnitt aus dem vielseitigen Problem der Wirkung der Füllstoffe im Kautschuk bearbeiten konnten, so glauben wir doch, daß unsere Ergebnisse dazu beitragen, den Boden für weiterreichende Untersuchungen vorzubereiten.

Zusammenfassung

60 verschiedene Füllstoffe aus den Gruppen:

Ruße

amorphe Kieselsäure und Silicate

Tonerdegele und Tonerden

natürlich vorkommende Silicate

wurden in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften (Teilchengröße und -gestalt, spez. Oberfläche, chemische und Röntgenanalyse u. a. m.) sowie in dem technologischen Verhalten der mit ihnen gefüllten Vulkanisate von Buna S und Naturkautschuk untersucht.

⁴⁸⁾ F. Endter, Kautschuk u. Gummi 5, WT 17 [1952].

⁴⁹⁾ V. A. Garten, Nature [London] 173, 997 [1954].

Für die Messung der spez. Oberfläche wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Adsorption von Phenol an hydrophilen Füllstoffen in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung gemessen wurde. Die Brauchbarkeit dieser Methode ergab sich durch den Vergleich mit den aus der elektronenmikroskopischen Ausmessung und nach dem BET-Verfahren gewonnenen Werten.

Die technologischen Messungen beschränkten sich auf hochgefüllte Vulkanisate (50 Vol-% Füllstoff auf 100 Vol-% Kautschuk). Für diese ergab sich, daß die Werte für die Weichheit, Shore-Härte und meist auch für die Stoßelastizität in erster Linie von der Größe der spez. Oberfläche oder der Teilchenfeinheit der Füllstoffe abhängig sind, so wie sich diese aus der Adsorption von Phenol ergeben.

Daneben spielt die Aufteilbarkeit des Füllstoffs im Vulkanisat, die erst die Feinheit der Teilchen und die Größe ihrer Oberfläche zur Geltung kommen läßt, eine bedeutende Rolle. Ihr Einfluß wird in dem weniger zähen Naturkautschuk besonders deutlich.

Die Wirkung der silicatischen Füllstoffe wird durch die Anwesenheit von austauschfähigen Na-Ionen an der Oberfläche der Füllstoffe verringert, während Ca-Ionen diesen Effekt zu kompensieren vermögen. Die Wirkung der Na-Ionen ist vielleicht die Wirkung einer schlechteren Aufteilbarkeit dieser Füllstoffe.

Von untergeordneter Bedeutung sind demgegenüber:

Die Teilchengestalt der Füllstoffe (kugelförmig, plättchenförmig, röhrenförmig).

Die chemische Natur des Füllstoffs und die Benetzbarkeit seiner Oberfläche („organischer“ Ruß oder „anorganische“ Kieselsäure bzw. Silicate).

Die chemischen Unterschiede zwischen Buna S und Naturkautschuk, sofern die Aufteilung der Füllstoffe im Kautschuk hierdurch nicht ungünstig beeinflusst wird.

Die technische Prüfung der Kautschukvulkanisate wurde in den Laboratorien der Fa. C. Freudenberg, Weinheim/Bergstraße vorgenommen. Für die stets bereitwillige Unterstützung und zahlreiche die Arbeit fördernde Aussprachen sind wir Dr. Demme und Dr. Wernicke zu größtem Dank verpflichtet.

Die BET-Messungen in unserem Institut wurden von Dr. A. Clauss, Dr. H. P. Boehm und W. Gromes ausgeführt.

Dipl.-Chemiker M. Hoffmann, W. Czerch und A. Mehler sowie Frl. Dipl.-Chemiker L. Schmidt danken wir für ihre wertvolle Mitarbeit an vielen Einzelaufgaben.

Die Elektronenmikroskopaufnahmen wurden zum Teil in dem Rhein.-Westfälischen Institut für Übermikroskopie ausgeführt, wofür Prof. Dr. v. Borries verbindlichst gedankt sei. Bei der Anfertigung der Elektronenmikroskopbilder im eigenen Institut unterstützte uns Frl. G. Brückner.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung des Elektronenmikroskopes mit Zusatzgeräten.

Eingeg. am 14. Juni 1954 [A 612]