

Über die Kinetik der Vulkanisationsreaktion.

Von A. Springer (Bad Saarow/Mark).

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. August 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Über die Streitfrage „physikalische oder chemische Natur der Vulkanisation“ ist viel diskutiert worden. Diese Frage scheint jetzt nach allem Für und Wider so weit entschieden zu sein, daß man etwa folgendes sagen kann: Während der Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel tritt eine Anlagerung desselben an die Doppelbindungen des Kautschukkohlenwasserstoffes ein, wobei als Nebenreaktion auch noch eine Substitution und Dehydrierung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff stattfinden kann. Diese chemisch bedingte Anlagerung von Schwefel an die Doppelbindung führt zu einer Vernetzung der fadenförmigen Kautschukmoleküle, die sich makroskopisch in einer Unterdrückung der Plastizität des Kautschuks und in einer Entwicklung seiner elastischen Eigenschaften äußert. Dabei ist zunächst noch nicht zu entscheiden, ob die Vernetzung so zustande kommt, daß Schwefelbrücken von einem Molekül zum andern geschlagen werden, oder ob sich der Schwefel jeweils nur an einem einzigen Molekül festsetzt und dieses dann durch starke Nebenvalenzkräfte, hervorgerufen durch das stark polare S-Atom, mit seinem Nachbarn sozusagen durch „Pseudovernetzung“ verbunden wird. Möglicherweise kommen beide Verbindungsarten vor, wenn auch die hohe Temperaturbeständigkeit der Vulkanisate sehr für eine Vernetzung durch Hauptvalenzen, d. h. S-Brücken von Molekül zu Molekül, spricht. Auf der anderen Seite muß man allerdings eine geringere Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen einer S-Brücke von Molekül zu Molekül als für die Anlagerung von S an ein einziges Kautschukmolekül annehmen. Gerade die Frage nach der Art der Reaktion des Schwefels mit dem Kautschukkohlenwasserstoff ist aber für das Verständnis der Vulkanisation eine wesentliche Voraussetzung. Die Lösung dieser Frage dürfte ferner auch der Schlüssel für die mannigfaltigen chemischen, kolloidalen und physikalischen Veränderungen des Systems während der Vulkanisation liefern und vielleicht auch noch die Theorie der Beschleunigerwirkung wesentlich befruchten.

In der Fachliteratur wurden häufig Betrachtungen über den Chemismus der Vulkanisationsreaktion angestellt¹, die jedoch meistens über eine Aufzählung und Diskussion der theoretisch denkbaren Verbindungs möglichkeiten zwischen Schwefel und Kautschuk nicht hinauskamen. Interesse verdient ein Versuch, aus der Zahl der Verbindungs möglichkeiten diejenigen herauszustellen, die stereochemisch möglich sind. Hierbei leisteten die *Stuartschen* Atommodelle gute Dienste². Ein klares Bild über die Reaktion Schwefel-Doppelbindung haben jedoch die bisherigen Veröffentlichungen kaum gegeben. Rein chemisch-spekulativ ist hier nicht weiterzukommen, und das physikalisch-chemische Versuchsmaterial ist auch nicht so umfassend, daß daraus schon wesentliche Schlüsse gezogen werden könnten. Die Behandlung ist deshalb so schwierig, weil es sich beim Kautschuk um ein hochpolymeres System handelt, bei dessen Umsetzungen sich den eigentlichen, an sich bestimmt schon sehr komplizierten chemischen Vorgängen kolloid-chemische Erscheinungen (Adsorption, Diffusion usw.) überlagern. Rein chemische Untersuchungsmethoden werden daher hier auch nicht zum Ziele führen, und auch Versuche mit niedrigmolekularen Modellsubstanzen (z. B. Schwefelung ungesättigter Fettsäuren³) werden sich nur unvollkommen auf die Kautschukvulkanisation übertragen lassen.

Bei der Aufklärung komplizierter Stufen- und Folgereaktionen haben Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit oft entscheidenden Anteil gehabt⁴. Bei der Anwendung der reaktionskinetischen Arbeitsmethoden auf hochpolymere Systeme sind aus obengenannten Gründen große Schwierigkeiten und wenig Erfolge zu erwarten. Trotzdem lehrt die Praxis, daß auch auf dem Arbeitsgebiet der Hochpolymeren die reaktionskinetische Betrachtungsweise wichtige Hinweise zu geben imstande ist (Polymerisation⁵, Zelluloseabbau⁶, Kunstkautschukabbau⁷), und so soll auch einmal versucht werden, dem Problem der Kautschukvulkanisation von der reaktionskinetischen Seite her näherzukommen. Während sich frühere Arbeiten⁸ mehr theoretisch mit der Vulkanisationskinetik befaßten, soll hier das Experiment als Ausgangspunkt gewählt werden. Es wurde der Versuch gemacht, die zum Teil in recht unzugänglichen Literaturstellen verstreuten experimentellen Unterlagen zu sammeln und zu sichten⁹, um damit eine Vorarbeit für weitere zweckdienliche experimentelle

¹ Vgl. *J. R. Brown* und *E. A. Hauser*, Ind. Eng. Chem. **30**, 1291 (1938).

² *G. J. van Amerongen* und *R. Houwink*, J. prakt. Chem. **161**, 261 (1943).

³ *R. Salchow*, Kautschuk **13**, 119 (1937).

⁴ *A. Skrabal*, Homogenkinetik, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941.

⁵ Vgl. z. B. *G. V. Schulz* in „Chemie und Technologie der Kunststoffe“ von *R. Houwink*, 2. Aufl., Bd. 1, S. 57 ff., Akad. Verlagsges. Leipzig 1942.

⁶ *G. V. Schulz* und *H. J. Löhmann*, J. prakt. Chem. **157**, 238 (1941).

⁷ *A. Springer*, Kautschuk **16**, 72, (1940).

⁸ Vgl. *H. Loewen*, Kautschuk **7**, 227 (1931) und *B. W. Nordlander*, Kautschuk **7**, 228 (1931); **8**, 13 (1932).

⁹ Zahlenangaben aus Arbeiten, die an mir nicht erreichbaren Stellen veröffentlicht wurden, habe ich dem Tabellenwerk *T. R. Porritt* und *B. D. Dawson*, Rubber Physical and Chemical Properties, Croydon 1935, entnommen.

Forschungen zu leisten, ohne zunächst auf theoretische Überlegungen einzugehen.

Die Untersuchungen sollen sich vorerst nur auf die chemische Umsetzung zwischen Schwefel und der Doppelbindung erstrecken, während die dabei auftretenden kolloidchemischen Änderungen des Materials sowie etwa gleichzeitig ablaufende Nebenreaktionen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben sollen. Bisher wurden Vulkanisationsversuche mit dem Ziele einer kinetischen Auswertung noch kaum ausgeführt. Die in der Literatur vorhandenen Zahlen über die Schwefelaufnahme von Kautschuk stammen aus Untersuchungsreihen, die fast ausschließlich anderer Gründe wegen durchgeführt wurden und bei denen die Schwefelbestimmungen nur der Vollständigkeit wegen mitgemacht wurden. An dieser Stelle sei auf weitere Schwierigkeiten hingewiesen, die den reaktionskinetischen Auswertungen von Literaturangaben entgegenstehen. Die Bestimmung von gebundenem Schwefel in Vulkanisaten ist leider keine sehr exakte Methode. Bei einem Vergleich der in Frage kommenden Verfahren zur Bestimmung des gebundenen Schwefels kommt man infolge der doch sehr erheblichen Fehlerquellen zu ziemlichen Streuwerten¹⁰. Das vorhandene Zahlenmaterial ist daher auch nicht zu einer systematischen Durchforschung der Vulkanisationskinetik zu gebrauchen, sondern ergibt nach der Auswertung lediglich einige Hinweise, die als Ausgangsbasis für neue und auf den Zweck einer kinetischen Analyse ausgerichtete Versuche anzusehen sind.

Verlauf der Reaktion Schwefel-Kautschuk ohne weitere Zusätze.

Im Falle reiner Schwefel-Kautschuk-Mischungen entspricht der Reaktionsverlauf übereinstimmend bis zu sehr hohen Umsätzen genau der nullten

Ordnung, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt während der ganzen Reaktion konstant und der Umsatz nimmt proportional der Vulkanisationszeit zu¹¹ (Abb. 1).

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Anfangskonzentration (S_0) ist annähernd linear, jedoch gilt dies nur bis zu einer Schwefelkonzentration

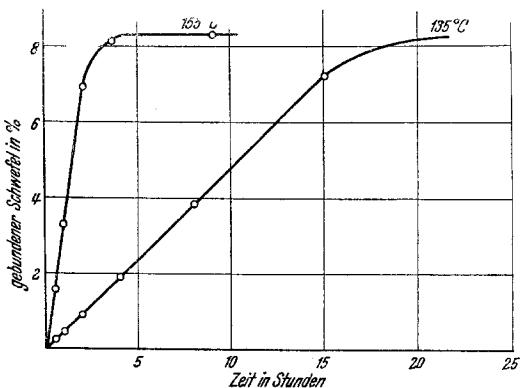


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Schwefelaufnahme für die Mischung:
Kautschuk 100 Gew.-Teile, Schwefel 11,1 Gew.-Teile.
(Nach Spence und Young.)

¹⁰ J. G. Mackay und C. H. J. Avons, Trans. Inst. Rubber Ind. **16**, 117 (1940).

¹¹ D. Spence und J. Young, Kolloid-Z. **11**, 28 (1912); **13**, 265 (1913).

von etwa 2,8 – 3,6 Mol/Liter, entsprechend 10 – 14 % Schwefel auf Kautschuk bezogen. Für die Vulkanisation reiner Schwefel-Kautschuk-Mischungen in diesem Konzentrationsbereich kann man deshalb folgende Geschwindigkeitsgleichung anschreiben:

$$-\frac{d(S)}{dt} = k \cdot (S_0) \quad (1)$$

(S) bedeutet die Konzentration des in der Mischung vorhandenen freien Schwefels. Bei höheren Anfangskonzentrationen an Schwefel wird eine lineare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schwefelkonzentration nicht mehr beobachtet¹² (Abb. 2). Dies ist zweifellos auf das Inhomogenwerden des Systems zurückzuführen, das beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze für das System Schwefel-Kautschuk eintritt. Bei der Vulkanisationstemperatur von etwa 140° beträgt die Löslichkeit von Schwefel im Kautschuk etwa 15%¹³. Man kann aus diesem Verhalten folgern, daß nur der gelöste Schwefel vulkanisierend wirkt.

Die nachstehende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die aus verschiedenen Meßreihen herausgerechneten Reaktionsordnungen und Konzentrationsabhängigkeiten.

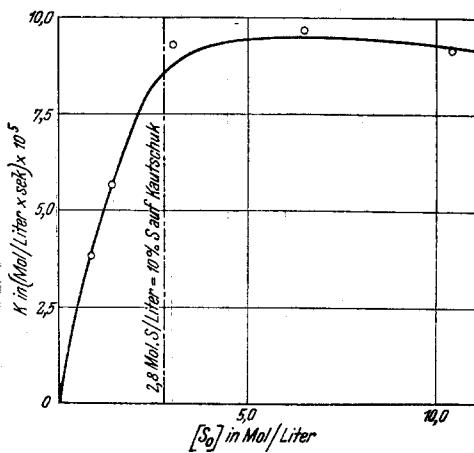


Abb. 2.
Konzentrationsabhängigkeit der Vulkanisationsgeschwindigkeit. (Nach Skellon.)

Reaktionsordnung und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Schwefel-Kautschuk.

Die Gleichung (1) ist nach den vorliegenden Ergebnissen bis zu einem Umsatz von etwa 80 – 90 % gültig. Die Angaben in Tabelle 1 sind daher mit dieser Einschränkung zu verstehen.

Die Geschwindigkeitskonstante k wird bei der nullten Ordnung als Steigung der Umsatzkurve (z. B. in Abb. 1), bei höheren Ordnungen als Anfangstangente dieser Kurven berechnet. Die Konzentrationen werden in Mol/Liter umgerechnet und sind in der Tabelle 1 in dieser Form neben der in der Kautschulkulturatur üblichen Form der Prozentangabe mitgeführt. Zur weiteren Auswertung bezieht man die Geschwindigkeitskonstante auf die Anfangskonzentration (S_0) = 1, so daß k die Dimension sec^{-1} erhält.

¹² H. Skellon, „Rubber Industry“, London 1914, S. 172.

¹³ A. R. Kemp, F. S. Malm, G. G. Winspear und R. Stiratelli, Ind. Eng. Chem. 32, 1075 (1940).

Tabelle 1. Reaktionsordnung und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion: Schwefel-Kautschuk.

Bearbeiter	Jahr	Schwefelkonzentration % Mol/Liter	Temperatur °C	Reaktionsverlauf	Konzentrations- abhängigkeit	Zitat
Weber	1906	10,0	2,8	120—140 sehr streuende Werte	—	¹⁴
Spence und Young	1912/13	11,1	3,0	50—155 0. Ordnung	—	¹¹
Skellon	1914	3,1—100,0	0,9—20	140 0. Ordnung (bei $[S_0] < 20\%$)	$K \text{ prop. } [S_0]^{0,8}$ (bis $[S_0] \approx 10\%$)	¹²
van Rossem	1917	2,6—25,0	0,8—6,5	148 —	$K \text{ prop. } [S_0]$ (bis $[S_0] \approx 14\%$)	¹⁵
Twiss und Brazier	1920	8,1 + 11,1	2,2 + 3,0	148 0. Ordnung	—	¹⁵
Webster	1923	11,1	3,0	128—168 0. Ordnung	—	¹⁶
Kelly und Ayers	1924	5,3; 11,1	1,4; 3,0	145 0. Ordnung	$K \text{ prop. } [S_0]$	¹⁷
Park	1930	10,0; 30,0	2,8; 7,7	141 0. Ordnung (bei $[S_0] = 10\%$)	—	¹⁸
Garvey und White	1933	6,3	1,7	135,5—162 0. Ordnung	—	¹⁹
Brown und Hauser	1938	1,0—10,0	0,3—2,8	142 ~ 0. Ordnung	$K \text{ prop. } [S_0]^{0,8}$	²⁰
		8,0	2,1	141 0. Ordnung	—	1

¹⁴ C. O. Weber, Gummi-Ztg. **16**, 561 (1906). — ¹⁵ A. van Rossem, "Comm. Netherland Govt. Inst. Advising Rubber Trade" Delft 1917. — ¹⁶ D. F. Twiss und S. A. Brazier, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 125 T (1920). — ¹⁷ R. M. Webster, Res. Assoc. Brit. Rubber Manuf., Res. Paper 12, Croydon 1923. — ¹⁸ W. J. Kelly und K. B. Ayers, Ind. Eng. Chem. **16**, 148 (1924). — ¹⁹ C. R. Park, Ind. Eng. Chem. **22**, 1004 (1930). — ²⁰ B. S. Garvey und W. D. White, Ind. Eng. Chem. **95**, 1042 (1933).

Wertet man die vorliegenden Versuchsreihen so aus, so ist nicht zu erwarten, daß die Meßreihen der verschiedenen Bearbeiter, zeitlich z. T. sehr voneinander verschieden, absolut übereinstimmende Geschwindigkeitswerte ergeben. Vulkanisationsversuche sind allgemein schwer reproduzierbar und hier fehlen im besonderen die gleichartigen Versuchsbedingungen, die für übereinstimmende Ergebnisse die Voraussetzung sind²¹. Trotzdem sind die Ergebnisse durchaus miteinander vergleichbar.

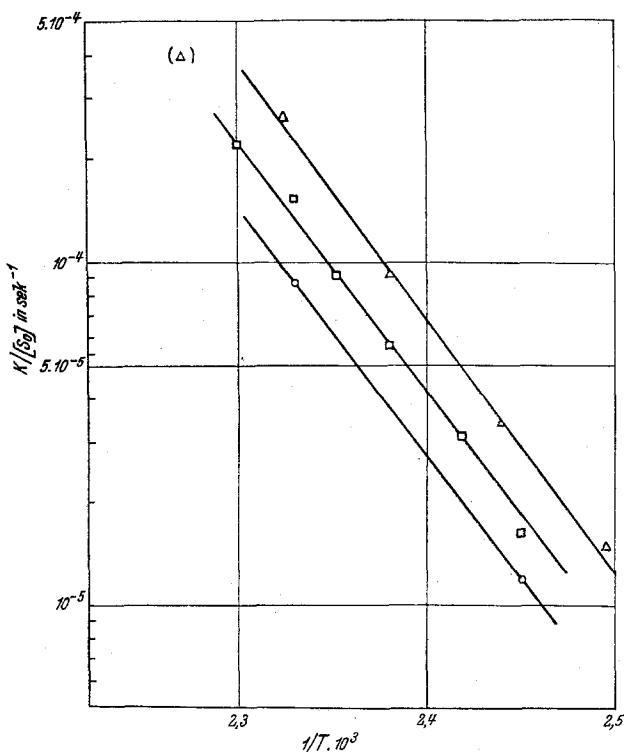


Abb. 3.
Temperaturabhängigkeit der Vulkanisationsgeschwindigkeit.

Bei der Temperaturabhängigkeit ist die Übereinstimmung sogar als sehr gut zu bezeichnen. Offenbar wird der Temperaturkoeffizient durch etwa vorhandene Verunreinigungen im Kautschuk nur sehr wenig beeinflußt.

²¹ Der ungleiche Ausfall der Absolutwerte für k ist besonders darauf zurückzuführen, daß bei den einzelnen Versuchen weder der gleiche Behandlungszustand (Mastikationsgrad) noch der gleiche Reinheitsgrad des Kautschuks erreicht wurde. Die im rohen Kautschuk vorhandenen eweiß- und harzartigen Begleitstoffe sowie der Abbaugrad des Kautschuks beeinflussen die Vulkanisationsgeschwindigkeit in erheblichem Ausmaße.

Die Meßergebnisse folgen recht genau der *Arrheniusschen* Gleichung für Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$k = A \cdot e^{-Q/RT} \quad (2)$$

in der A die Aktionskonstante, Q die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur darstellt. Wird k im halblogarithmischen System gegen $1/T$ aufgetragen, so erhält man Gerade, aus deren Steigung Q und aus deren Abschnitt auf der $\log k$ -Achse A berechnet werden kann (Abb. 3). Im einzelnen wurden folgende Werte gefunden (Tab. 2):

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion:
Schwefel-Kautschuk.

$$k = A \cdot e^{-Q/RT}$$

Bearbeiter	Temperaturbereich	k bei 140°C	A in sec^{-1}	Q in cal/Mol	Zitat
<i>Spence und Young</i>	$50 - 75^{\circ}\text{C}$	—	$7,8 \cdot 10^{10}$	26.900	11
	$135 \text{ u. } 155^{\circ}\text{C}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{13}$	34.600	
<i>Twiss und Brazier</i>	$128 - 168^{\circ}\text{C}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{13}$	34.500	16
<i>Park</i>	$135,5 - 162^{\circ}\text{C}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{13}$	34.500	19

Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Schwefel-Kautschuk.

Von den aufgeführten Ergebnissen verdienen die nach *Spence* und *Young*¹¹ bei höheren Temperaturen Beachtung, weil diese Autoren ihr Ausgangsmaterial einer besonderen Reinigung durch Acetonextraktion unterzogen haben. Unter Zugrundelegung dieser Messungen findet man für

$$k = 3,3 \cdot 10^{13} \cdot e^{-34.600/RT}$$

Um einen Vergleich mit anderen Reaktionen zu geben, sei die Bruttogeschwindigkeit der Styrolpolymerisation in flüssiger Phase genannt²²:

$$k = 2,5 \cdot 10^6 \cdot e^{-21.500/RT}$$

Es fällt auf, daß die Aktivierungsenergie sehr hoch liegt, was sich auch darin äußert, daß der *van't Hoff'sche* Temperaturkoeffizient von 2 für 10° Temperaturzuwachs erheblich überschritten wird. Der Temperaturkoeffizient der Vulkanisation beträgt etwa 2,7 – 2,8. Nimmt man als

²² A. Springer, Kautschuk **14**, 159 (1938). — Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß es sich bei der Vulkanisation wie auch bei der Polymerisation um die Bruttogeschwindigkeit handelt, die sich aus den Geschwindigkeiten der Teilreaktionen zusammensetzt. Das Ziel späterer reaktionskinetischer Überlegungen und Versuche muß es sein, das Verhältnis der Teilreaktionen zueinander zu ermitteln.

Kriterium der Vulkanisationsgeschwindigkeit nicht die Schwefelaufnahme, sondern die Zeit bis zum Erreichen des Optimums der Zerreißfestigkeit, so erhält man für die Reaktion dann wieder einen der *van't Hoff'schen* Regel entsprechenden Temperaturkoeffizienten²³. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich bei der Ausbildung der physikalischen Eigenschaften der eigentlichen Schwefelaufnahme noch weitere Reaktionen, z. B. Abbauvorgänge, überlagern.

Lediglich die Messungen bei niederen Temperaturen (bei 50 – 75°) von *Spence* und *Young* fallen mit ihren Ergebnissen aus dem Rahmen. Ob dies eine generelle Erscheinung ist oder auf besondere Versuchsbedingungen zurückgeführt werden kann, bleibt noch zu diskutieren. Derartige Versuche müßten wiederholt werden. Die Löslichkeit des Schwefels im Kautschuk, die bei diesen Temperaturen auf 3 – 4 % absinkt¹³, dürfte dabei eine sehr wesentliche Rolle spielen. Die genannten Versuche, die mit einer 11,1 % Schwefel auf Kautschuk enthaltenden Gummimischung ausgeführt wurden, führen nach dem weiter oben Gesagten wohl zu keinem kinetisch auswertbaren Ergebnis, da es sich zweifellos um ein bei diesen Temperaturen unhomogenes System handelt. In die bei der graphischen Auswertung erhaltenen Werte für Q gehen die Lösungswärme für das System Schwefel-Kautschuk und andere Faktoren mit ein. Eine weitere Frage ist dann noch, ob sich beim Umwandlungspunkt von Schwefel (rhombisch-monoklin), der bei 95° liegt, eine Unstetigkeitsstelle im Vulkanisationsverhalten befindet²⁴. Trifft dies zu, so wäre damit allerdings ein heterogener Reaktionsablauf zur Diskussion gestellt.

Wirkung von Schwermetalloxyden auf die Reaktion Schwefel-Kautschuk.

Ein Zusatz von Metalloxyden zum System Schwefel-Kautschuk beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei scheinen die Schwermetalloxyde besonders wirksam zu sein. Ein Zusammenhang der bei den Oxyden gefundenen beschleunigenden Wirkung mit dem Atomvolumen wurde auf Grund von Versuchsergebnissen, die allerdings an Mischungen mit organischen Vulkanisationsbeschleunigern gewonnen wurden, vermutet²⁵. Interessant ist die Feststellung, daß Metalloxydgemische, die durch Glühen der gemeinsam aus der Lösung abgeschiedenen Nitrate

²³ Vgl. Vulkanisationsrechner der I. G. Farbenindustrie A. G., beschrieben in *S. Boström, K. Lange, H. Schmidt und P. Stöcklin*, „Kautschuk und verwandte Stoffe“, Berlin 1939, S. 520.

²⁴ Unstetigkeiten im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung im Bereich des kristallographischen Umwandlungspunktes sind zu vermuten, da hierbei eine Auflockerung der Bindungskräfte eintritt. Für die Kautschukvulkanisation wurde ein erster experimenteller Nachweis dieses Verhaltens geliefert, der aber durch weitere Versuche gestützt werden müßte (*J. A. Hedvall und A. Larsson*, Kautschuk 13, 188 (1937)).

²⁵ *F. H. Cotton und J. Westhead*, Trans. Inst. Rubber Ind. 13, 230 (1937).

erhalten wurden, aktiver als die Komponenten sind²⁶. Möglicherweise liegt hier ein Fall von Mischkatalyse vor.

Die Metalloxyde können, für sich in den Kautschuk eingemischt, nur ein heterogenes System bilden, da sie sich im Kautschuk nicht lösen. Um die Reaktionsfähigkeit der Oxyde zu erhöhen, werden sie durch Fettsäuren oder Harzsäuren in kautschuklösliche Verbindungen überführt. Die Anwesenheit höherer Fettsäuren oder Harzsäuren, die normalerweise im nichtextrahierten Naturkautschuk vorhanden sind, wird sogar als eine Voraussetzung der Beschleunigerwirkung von Metalloxyden angesehen²⁷. Setzt man der Mischung von vornherein die entsprechenden im Kautschuk löslichen Metallsalze, z. B. Stearate oder Resinate, zu, so erreicht man die gleiche aktivierende Wirkung wie mit dem Oxyd in Anwesenheit von Fettsäuren und Harzsäuren. Demnach kann man wohl annehmen, daß die Schwermetalloxydbeschleuniger ihre Wirkung in homogener Phase ausüben.

Dagegen dürfte die Wirkung der Mischoxyde, wenn es sich tatsächlich um einen typischen Fall von Mischkatalysatorenwirkung handelt, heterogener Natur sein, da hierbei der besondere Gitteraufbau mit seinen Fehl- und Lockerstellen eine Rolle spielt, der aber nur in der festen Phase erhalten ist. Daß die Anwesenheit von Fettsäuren keine weitere Steigerung der aktivierenden Wirkung der Mischoxyde hervorruft²⁴, könnte als Beweis ihrer heterogenen Wirksamkeit angesehen werden.

Bei der durch Metalloxyde beschleunigten Vulkanisation wird ein Teil des Schwefels sulfidisch an das Metall gebunden. Der Anteil an Sulfidschwefel hängt von der Schwefel- und Metallkonzentration ab und kann 10% und mehr des vorhandenen Schwefels betragen²⁸. Ob die Bildung von Metallsulfiden eine für die Kautschukvulkanisation un wesentliche Nebenreaktion ist oder sich in den Mechanismus der Vulkanisationsvorgänge einschaltet, kann noch nicht entschieden werden. Wahrscheinlich ist die Sulfidbildung auf den durch Dehydrierungsvorgänge am Kautschuk oder seinen Begleitstoffen entstehenden Schwefelwasserstoff zurückzuführen²⁹.

Leider existieren nur wenige Messungen, denen man etwas über die Geschwindigkeit der durch Metalloxyde beschleunigten Vulkanisation entnehmen könnte. Die Reaktionsordnung scheint auch hier die nullte zu sein, wie aus einem Versuch hervorgeht¹, der sich im übrigen nur auf den Anfangsteil der Reaktion beschränkt. Andere Messungen ergeben darüber kein klares Bild²⁸. Ebenso können Angaben über die Konzentrationsabhängigkeit nicht gemacht werden. Zur Unterrichtung über die aktivierend wirkenden Mengen an Metalloxyden in Kautschukmischungen (ohne organische Beschleuniger) diene die folgende Tabelle 3.

²⁶ St. Reiner, Kautschuk **10**, 187 (1934).

²⁷ C. W. Bedford und H. A. Winkelmann, Ind. Eng. Chem. **16**, 32 (1924).

²⁸ S. A. Brazier und L. R. Ridgeway, Trans. Inst. Rubber Ind. **4**, 301 (1928),

²⁹ Schwefelwasserstoff wirkt verzögernd auf die Vulkanisation ein; E. W. Booth und D. J. Beaver, Ind. Eng. Chem. **32**, 1006 (1940). Durch Umwandlung in das Sulfid wird diese Verzögerung ausgeschaltet.

Tabelle 3.

Wirkung von Metallocyden
auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit.

Oxyd	Mol/Liter		Wirkung auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit	Zitat
	Oxyd	Schwefel		
Zn O	0,55	2,2	+ 30 %	1
Zn O	1,6	1,3	+ 15 %	28
Zn O	4,4	1,2	- 50 %	28
Cd O	1,0	1,3	+ 50 %	28
Pb O	0,04	3,1	+ 40 %	30
Mg O	0,19	3,1	+ 190 %	30

Wirkung von Metallocyden
auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit.

Es scheint so zu sein, daß im Bereich kleiner Konzentrationen die beschleunigende Wirkung mit steigendem Zusatze zunächst auch ansteigt³⁰, um bei höheren Dosierungen an Metallocyd wieder abzufallen und bei großen Konzentrationen in eine Verzögerung überzugehen²⁶. Es ist anzunehmen, daß größere Anteile Metallocyd nicht mehr homogen vom Kautschuk aufgenommen werden, selbst wenn die stöchiometrischen Mengen an Fettsäuren zur Verfügung stehen würden. Eine vermutlich auftretende Vulkanisationsverzögerung bei ganz hohen Dosierungen mag u. U. auch auf die dann überhandnehmende Nebenreaktion der Sulfidbildung zurückzuführen sein.

Auch über die Temperaturkoeffizienten der durch Schwermetallocyde katalysierten Vulkanisationsreaktion kann man aus den vorhandenen Ergebnissen kein klares Bild gewinnen.

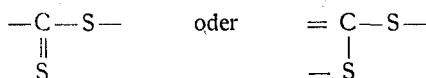
Im allgemeinen – dies zeigt auch die Tabelle 3 – ist das vorhandene Zahlenmaterial sehr lückenhaft und keineswegs geeignet, irgend welche Folgerungen zu ziehen. Hier muß zur Klärung der Verhältnisse noch eine umfassende Versuchsarbeit geleistet werden.

Mischungen mit Metallocyden als Alleinbeschleuniger werden heute technisch kaum mehr hergestellt. Dagegen wird vor allem Zinkweiß in einer Dosierung von etwa 0,5 Mol/Liter als Aktivator organischer Beschleuniger den Gummimischungen zugesetzt.

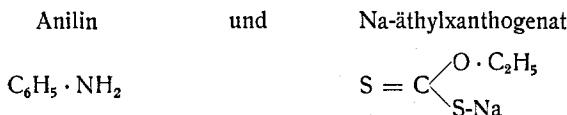
³⁰ H. P. Stevens, J. Soc. Chem. Ind. 37, 156 T. (1918).

Der Einfluß der organischen Beschleuniger.

Seit der Entdeckung der beschleunigenden Wirkung von Anilin im Jahre 1906 sind sehr viele organische Stoffe bekannt geworden, die die Vulkanisation zu beschleunigen vermögen. Die Suche nach technisch brauchbaren Stoffen mit immer spezifischeren Beschleunigereigenschaften findet ihren Niederschlag in der Patentliteratur³¹. Chemisch gesehen gehören die Vulkanisationsbeschleuniger den verschiedensten Klassen der organischen Verbindungen an. Neben reinen Aminen und anderen Verbindungen zeigen besonders solche Stoffe Beschleuniger-eigenschaften, die folgende Gruppen enthalten:



Daß derart verschiedene Stoffe, wie etwa



die Vulkanisation beschleunigen, läßt schon vermuten, daß man den Vulkanisationsvorgang auf verschiedenen chemischen Wegen beeinflussen kann und der Mechanismus der Beschleunigerwirkung durchaus nicht in allen Fällen gleich sein wird. Der Eingriff des organischen Beschleunigers kann in jede der einzelnen Teilreaktionen des Vulkanisationsvorganges erfolgen.

Soviel an der Entwicklung geeigneter technischer Vulkanisationsbeschleuniger, die z. T. sehr komplizierte organische Verbindungen darstellen, gearbeitet wurde, soweit ist an systematischen Versuchen über die Beeinflussung der Schwefelaufnahme durch Art und Menge der Beschleuniger und deren Aktivatoren in der Literatur bekanntgeworden. Auch hier ist noch sehr viel systematische Arbeit zu leisten, wenn man das Ziel, Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Vulkanisation und der Vulkanisationsbeschleunigung auf reaktionskinetischem Wege, erreichen will.

Die meisten organischen Beschleuniger benötigen Metalloxyde und Fettsäuren (Stearinsäure) als Aktivatoren, um optimale physikalische Werte zu erreichen. Mit dem System Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger ohne weitere Zusätze haben sich daher auch nur wenige Bearbeiter befaßt. Versuche mit Aldehydammoniak¹⁶ lassen einen Reaktionsverlauf nach der nullten Ordnung erkennen. Durch Zusatz von 1% Beschleuniger zur Mischung steigt in diesem Falle die Vulkanisationsgeschwindigkeit etwa auf den 10fachen Wert. Einem anderen Versuch mit p-Phenyldiamin³²,

³¹ Siehe Patentübersicht *C. Philipp, Gummi-Ztg.* **52**, 567 ff (1938).

³² *H. J. Gründel, Gummi-Ztg.* **47**, 359 (1933).

der jedoch sehr streuende Ergebnisse lieferte, ist ein Verlauf annähernd nach der ersten Ordnung zu entnehmen. Letzterer Versuch fällt insofern aus dem Rahmen, als er sowohl für die unbeschleunigte, als auch für die beschleunigte Mischung einen außerordentlich niedrigen Temperaturkoeffizienten ergab.

In den meisten Fällen wurden die Untersuchungen an Mischungen durchgeführt, die neben den reinen Vulkanisationsmitteln noch Zinkoxyd und meist auch noch Stearinsäure als Aktivatoren des Beschleunigers enthalten. Das Material ist hier wohl etwas umfangreicher, doch reicht es bei der Fülle an Erscheinungsformen nicht dazu aus, sich ein klares Bild der Verhältnisse zu machen. Die vorhandenen Ergebnisse können bestenfalls neuen Versuchsreihen die Richtung weisen.

Die Reaktionsordnung solcher Systeme ist je nach den verwendeten Beschleunigertypen durchaus verschieden (Abb. 4)³³. Unter Vernachlässigung der dem Versuchsmaterial anhaftenden Streuungen schälen sich hinsichtlich der Reaktionsordnung verschiedene Gruppen von Beschleunigern heraus, je nachdem, ob diese einen Vulkanisationsverlauf nach der nullten oder nach der ersten Ordnung veranlassen (Tab. 4). Besondere Abweichungen davon zeigen vor allem Thiuram-

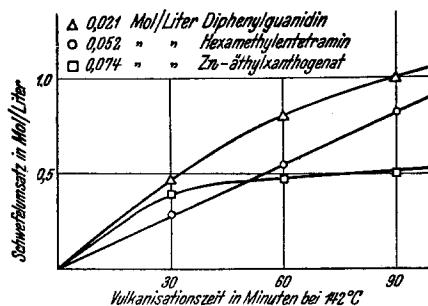


Abb. 4. Schwefelumsatz in Gegenwart verschiedener Vulkanisationsbeschleuniger.
(Nach Hardman und White.)

Tabelle 4. Vulkanisationsverlauf
in Anwesenheit organischer Beschleuniger.

Verlauf →	0. Ordnung	1. Ordnung
ohne Zn 0	Aldehydammoniak ¹⁶	p-Phenyldiamin ³² Dithiocarbamate ³⁴
mit Zn 0	Hexamethylentetramin ³³ Triphenylguanidin ³³	Diphenylguanidin ^{33, 35, 38} Äthylidenanilin ³³ Äthylidentoluidin ³⁷ Heptaldehydanilin ¹ Mercaptobenzothiazol ¹ Thiurammonosulfid ³³ Dithiocarbamate ^{1, 33, 36}

³³ A. F. Hardman und F. C. White, Ind. Eng. Chem. **19**, 1037 (1927).

³⁴ D. F. Twiss, S. A. Brazier und F. Thomas, J. Soc. Chem. Ind. **41**, 81 T. (1922).

³⁵ J. T. Blake, Ind. Eng. Chem. **22**, 737, 744 (1930).

³⁶ P. Schidrowitz und P. L. Bean, Soc. Chem. Ind. **41**, 324 T. (1922).

³⁷ E. D. Bridgewater, Rubber Age (N. Y.) **24**, 439 (1929).

³⁸ E. A. Hauser und J. R. Brown, Ind. Eng. Chem. **31**, 1225 (1939).

disulfid 1 und Zink-äthylxanthogenat³³ (vgl. Abb. 4). Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit der Tatsache, daß je nach der verwendeten Beschleunigertyp auf jede abgesättigte Doppelbindung entweder ein oder zwei Schwefelatome kommen^{1, 38}.

Die Wirkung der Beschleuniger bei der Vulkanisation ist offenbar katalytischer Natur. Das geht schon daraus hervor, daß bereits verhältnismäßig geringe Beschleunigermengen genügen, um die Absättigung von 1 – 4 % der Kautschukdoppelbindungen zu veranlassen. Im allgemeinen werden den technischen Kautschukmischungen Schwefel und Beschleuniger im molaren Verhältnis von etwa 1 : 0,05 Mol/Liter zugesetzt. Während der Vulkanisation geht – wahrscheinlich in einer Nebenreaktion – ein Teil des Beschleunigers verloren³⁹. Untersuchungen an Diphenylguanidin enthaltenden Mischungen ergaben einen Beschleunigerverlust, der von der Schwefeldosierung ziemlich unabhängig ist und bis etwa 50 % der ursprünglichen Menge betragen kann. Die Anwesenheit von Ruß und Zinkweiß steigert den Beschleunigerverlust noch weiter. Daß sich die Beschleuniger nach der Vulkanisation dem analytischen Nachweis entziehen, konnte neuerdings in verschiedenen Fällen durch das Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Acetonextrakten der Vulkanisate nachgewiesen werden⁴⁰. Es ist durchaus möglich, daß die Form der Vulkanisationskurven der Abb. 4 mitbedingt ist durch das während des Vulkanisationsvorganges eintretende Verschwinden bzw. Unwirksamwerden des Beschleunigers.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion lassen sich mit der üblichen Vorsicht im Hinblick auf die Unsicherheit des experimentellen Materials einige wenige Angaben machen. Im Falle des Hexamethylentetramins⁴¹ dürfte eine lineare Abhängigkeit der Vulkanisationsgeschwindigkeit von der Beschleunigerkonzentration anzunehmen sein. Wahrscheinlich trifft diese lineare Beziehung auch beim Mercaptobenzothiazol zu⁴². Eine solche lineare Beziehung zwischen Vulkanisationsgeschwindigkeit und Beschleunigerkonzentration ist sicher nicht die einzige theoretisch denkbare Möglichkeit. So wird auf Grund mechanischer Messungen ein Zusammenhang zwischen Vulkanisationsgeschwindigkeit (dargestellt durch die Vulkanisationszeit bis zum Optimum der physikalischen Eigenschaften) und Beschleunigermenge gemäß $k \cdot (B_0)^n$ angenommen⁴³. (B_0) ist dabei die Anfangskonzentration an Beschleuniger, n ist eine Konstante kleiner als eins. Diese einfache Beziehung kann aber – wenigstens in dieser Form – nicht den Tatsachen entsprechen, da bei $(B_0)=0$, also im Falle der unbeschleunigten Mischung die Geschwindigkeit nicht Null wird, sondern einen endlichen Wert, nämlich die Geschwindigkeit der unbeschleunigten Mischung behält.

³⁹ L. von Wistinghausen, Kautschuk 5, 57, 75 (1929).

⁴⁰ Ch. Dufraisse und J. Houillart, Rev. gén. Caoutchouc 19, 207 (1942).

⁴¹ Auswertung von Ergebnissen der Arbeit von H. A. Depew, Ind. Eng. Chem. 15, 512 (1923).

⁴² Eigene unveröffentlichte Versuche.

⁴³ J. Behre, Kautschuk 9, 119 (1933).

In Anwesenheit konstanter Mengen an Hexamethylentetramin steigt die Vulkanisationsgeschwindigkeit proportional der Schwefelkonzentration an⁴¹. Demgegenüber scheint die Vulkanisationsgeschwindigkeit im Falle von Äthylidentoluidin³⁷ oder Dithiocarbamaten³⁶ nicht proportional der Schwefelkonzentration, sondern proportional einer Potenz derselben zuzunehmen.

In einer Reihe von Fällen, wie z. B. beim Hexamethylentetramin, kann man nun die Vulkanisationsgeschwindigkeit in folgender einfachen Weise darstellen (Abb. 5):

$$-\frac{d(S)}{dt} = (S_0) \cdot [k_1 + k_2 \cdot (B_0)] \quad (3)$$

k_2 wäre in diesem Falle ein Maß für die Wirksamkeit der Beschleuniger. Für $(B_0) = 0$ geht Gleichung (3) in Gleichung (1) über.

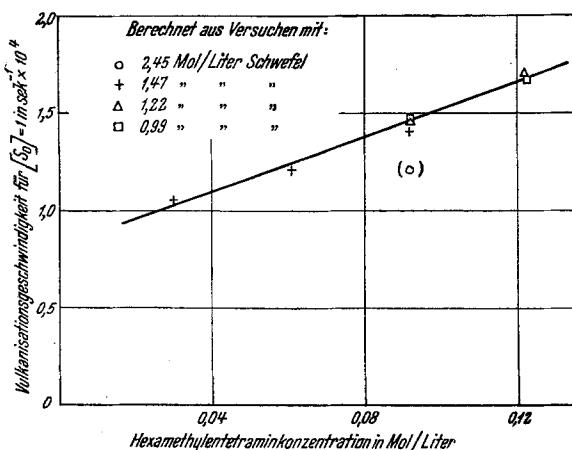


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Kautschuk-Schwefel in Anwesenheit des Beschleunigers Hexamethylentetramin.

Eine Versuchsreihe mit verschiedenen Beschleunigern, bei der allerdings nicht die Schwefelaufnahme gemessen wurde, sondern die Vulkanisationszeiten bis zum Erreichen gleicher Spannungsbezugswerte verglichen wurden, zeigte, daß man für die verschiedenen Beschleunigergruppen den gleichen Temperaturkoeffizienten der Vulkanisation, und zwar der van't Hoff'schen Regel entsprechend, annehmen muß⁴⁴. Eine Ausnahme bilden dabei die Aldehyd-Anilin-Kondensationsprodukte, deren Temperaturkoeffizient bei 2,3 – 2,5 liegt, während die übrigen Beschleuniger einen Temperaturkoeffizienten von etwa 2,0, physikalisch bestimmt, aufweisen. Ermittelt man den Temperaturkoeffizienten aus der Schwefelaufnahme, so werden fast durchwegs höhere Werte gefunden, die aber nur zum Teil mit dem Temperaturkoeffizienten der unbeschleunigten Reaktion über-

⁴⁴ K. W. Eliel, Trans. Inst. Rubber Ind. 12, 161 (1936).

einstimmen. Der TK. der unbeschleunigten Reaktion liegt etwa bei 2,7 – 2,8; der T. K. der beschleunigten Vulkanisation dagegen zwischen 2,0 und 2,7 – aus der Schwefelaufnahme ermittelt. Der große Unterschied zwischen physikalisch und chemisch ermittelten Temperaturkoeffizienten liegt darin, daß – wie schon erwähnt – bei der physikalischen Methode (Vulkanisationszeit bis zum Optimum oder bis zu gleichen Spannungswerten) neben der eigentlichen Vulkanisation im Sinne einer Reaktion Schwefel-Kautschuk noch Nebenreaktionen, wie Abbauvorgänge oder Polymerisationen, mitgemessen werden. Diese Nebenreaktionen besitzen ihrerseits abweichende Temperaturkoeffizienten, die sich dem Temperaturkoeffizienten der Vulkanisation überlagern.

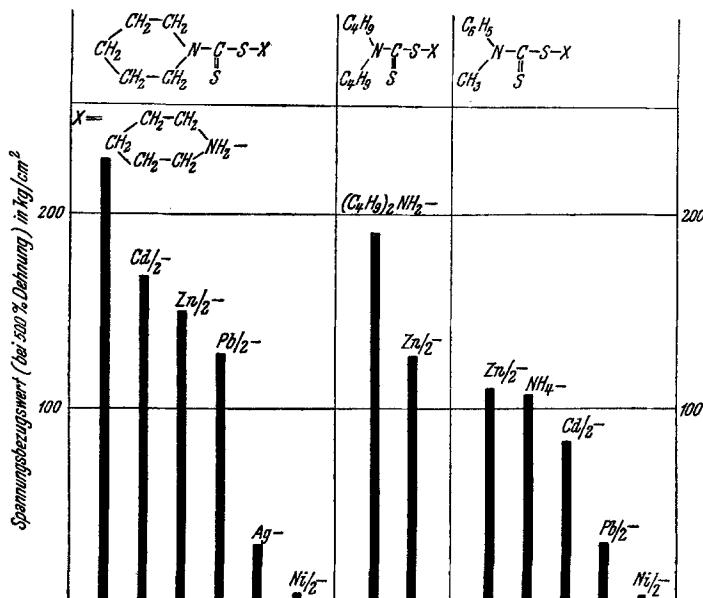


Abb. 6. Aktivität verschiedener Dithiocarbamat-Beschleuniger (geordnet nach den Spannungsbezugswerten, die äquivalente Beschleunermengen bei gleicher Vulkanisation erzeugen. (Nach Whitby und Simmons.)

Errechnet man nach der *Arrheniusschen* Gleichung (2) aus den chemisch aus der Schwefelaufnahme bestimmten TK.-Werten die entsprechenden Aktivierungsenergien, so findet man Beträge von 22,000 bis 34,000 cal/Mol gegenüber 34,600 cal/Mol für die unbeschleunigte Vulkanisation. Sofern Gleichung (3) oder eine dieser ähnliche Funktion Gültigkeit hat, so müssen sich für diese Fälle Abweichungen von der *Arrheniusschen* Gleichung ergeben. Eine Gültigkeit der *Arrheniusschen* ist nur dort annähernd zu erwarten, wo $k_2 \gg k_1$ ist.

Die Wirksamkeit der einzelnen Beschleunigertypen ist außerordentlich unterschiedlich. Selbst bei Beschleunigern einer Gruppe, bei denen man

eine Wirksamkeit nach dem gleichen Mechanismus erwarten kann, wie z. B. bei den Dithiocarbamaten, zeigen sich immer noch große Unterschiede in der beschleunigenden Wirkung, so daß man von einer spezifischen Aktivierung oder Desaktivierung durch Substituenten im Katalysatormolekül sprechen muß⁴⁵. Versuche über die Beeinflussung der Beschleunigereigenschaften durch Abwandlung der Konfiguration werden bei der Entwicklung neuer technischer Beschleuniger laufend durchgeführt, doch sind bisher in der Literatur nur wenige Ergebnisse festgehalten worden. Am Beispiel der Dithiocarbamate kann die Aktivität einiger Abwandlungen nach dem in einer bestimmten Vulkanisationszeit erreichten Spannungsbezugswert in eine Reihe geordnet werden (Abb. 6)⁴⁶.

Vulkanisation in Lösung.

Besonders wichtig erscheint die Untersuchung der Vulkanisationskinetik in flüssiger Phase. In verdünnten Systemen werden sich Nebenreaktionen und die Viskosität nicht mehr so auswirken wie in dem sehr hochviskosen Kautschuk, dem eine Viskosität von der Größenordnung von 10^6 Poise zukommt. Verschiedene Ansätze zu solchen sehr lohnenden Vulkanisationsversuchen in Lösung liegen aus neuerer Zeit vor⁴⁷. Leider gibt es auch hier nur wenige Untersuchungen, die über die eigentliche Reaktion Schwefel-Kautschuk Auskunft geben könnten, da meist nicht die Schwefelaufnahme, sondern mechanische Daten (z. B. die Gelierungszeit von Lösungen) als Kriterium für die während der Vulkanisation vor sich gehenden Veränderungen herangezogen wurden.

Ältere Messungen ergeben einen Reaktionsverlauf nach der nullten Ordnung^{48, 49}. Die Abhängigkeit von der Schwefelkonzentration entspricht bei sonst konstanten Bedingungen etwa $k \cdot \sqrt{[S_o]}$ ⁴⁸. Diese Versuche wurden jedoch mit verhältnismäßig hohen Schwefelsätzen, bezogen auf Kautschuk, ausgeführt,

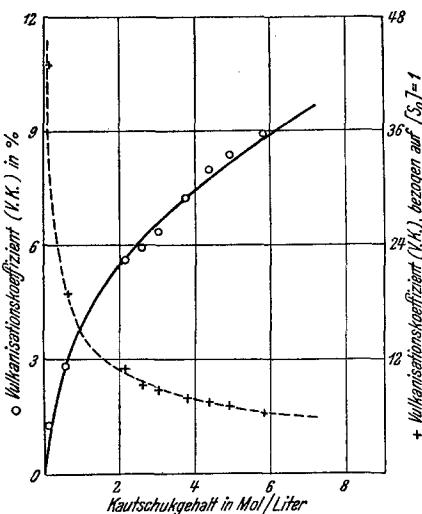


Abb. 7. Vulkanisation in Lösung. Abhängigkeit des Vulkanisationskoeffizienten vom Kautschukgehalt der Lösung. (Nach Stevens.)

⁴⁵ W. Langenbeck, Organische Katalysatoren, Berlin 1935, S. 104.

⁴⁶ G. S. Whitby und H. E. Simmons, Proc. Rubber Techn. Conf. London 1938, S. 316.

⁴⁷ S. D. Gehman und J. E. Field, Ind. Eng. Chem. **32**, 282 (1940).

⁴⁸ A. van Rossem und L. R. van Dillen, Versl. en Medel. Afdeel. Handel 1921, 3. Series, S. 60.

⁴⁹ H. P. Stevens, J. Soc. Chem. Ind. **40**, 186 T. (1921).

so daß dieser Umstand möglicherweise die Wurzelabhängigkeit verursacht haben mag. Bei steigender Konzentration c der Lösung an fertiger Kautschukmischung steigt die Vulkanisationsgeschwindigkeit mit \sqrt{c} an (Abb. 7). Dies gilt bis zu einem Mischungsgehalt von 50–60%, bezogen auf Gesamtlösung. Errechnet man die Vulkanisationsgeschwindigkeiten für $(S_0)=1$, bezogen auf das Gesamtsystem, so ergibt sich ein merkwürdiger Kurvenverlauf, der zum mindesten im Bereich der kleinen Konzentrationen nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen kann.

Der Temperaturkoeffizient bleibt auch in Lösung sowohl aus beschleunigerfreien als auch aus beschleunigerhaltigen Mischungen (*p*-Nitrosodimethylanilin) etwa derselbe wie bei reinen Mischungen⁴⁸.

Wie theoretisch zu erwarten ist, muß die Art der Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit ausüben⁴⁹. Es zeigt sich vor allem bei den aromatischen Lösungsmitteln ein die Reaktion beschleunigender Effekt. Dagegen scheinen die chlorierten aliphatischen Lösungsmittel die Vulkanisation zu verzögern. Es ergibt sich für die Wirksamkeit verschiedener Lösungsmittel folgende Reihenfolge⁵⁰:

Trichloräthylen	↓	schneller vulkanisierend
Dichloräthylen		
Benzol		
Petroläther		
Chloroform		
Monochlorbenzol		
Pseudocumol		
Xylol		
Toluol		

Zusammenfassung.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Zusammenhang zwischen dem an Kautschuk gebundenen Schwefel und der Mischungszusammensetzung sowie der Vulkanisationstemperatur wurden einer reaktionskinetischen Auswertung unterzogen. Beim System Kautschuk-Schwefel gelang es, zu Ansätzen für den Reaktionsablauf und dessen Temperaturabhängigkeit zu gelangen. Dagegen sind die Systeme Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger zu wenig ausführlich und systematisch untersucht, um allgemeine gültige Aussagen treffen zu können. Beschleunigerhaltige Mischungen vulkanisieren offenbar nach verschiedenen chemischen Mechanismen, so daß zur Beschreibung des Vulkanisationsvorganges auch verschiedene Gleichungen aufgestellt werden müssen. Für einen bestimmten Fall wurde eine einfache Reaktionsgleichung auch für die beschleunigerhaltige Mischung angegeben.

⁵⁰ Eine ähnliche Beeinflussung einer Reaktion durch die Lösungsmittel wurde u. a. auch bei der Styrolpolymerisation gefunden (vgl. A. Springer, Kautschuk 14, 214 (1938)).