

Aggregate, sondern auch eine Spaltung der einzelnen Kristalle eintreten könnte. Diese Spaltung scheint zwischen den mit Chlor-Atomen besetzten Ebenen, die der Ebene 001 parallel liegen, relativ leicht möglich zu sein. Sie verursacht dabei eine Zunahme der Oberfläche des kristallinen TiCl_3 , unter gleichzeitiger Ausbildung frischer, reinerer Oberflächen.

Zugunsten dieser Hypothese sprechen folgende experimentelle Daten:

1.) Die fast lineare Abhängigkeit der Dauer der Einstellungsperiode vom reziproken Wert der endgültigen Geschwindigkeit (ausgedrückt in g/h an polymerisiertem Propylen/g TiCl_3).

2.) Bei unterbrochenen und darauf bei einer beliebigen Temperatur fortgesetzten Versuchen tritt keine neue Aktivierungsperiode auf.

Zum Beweis unterwarfen wir das bei unseren kinetischen Messungen verwandte TiCl_3 einer mechanischen Behandlung mit Stahlkugeln in einem Gefäß aus rostfreiem Stahl, das während 70 h in rotierender Bewegung gehalten wurde. Das so behandelte TiCl_3 zeigt in der Tat keine Einstellungsperiode mehr, oder diese tritt nur in äußerst geringem Um-

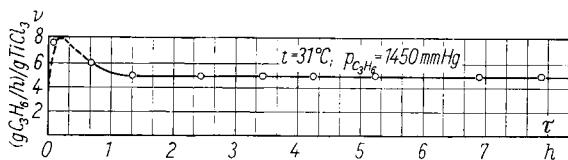


Bild 11

Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens in Abhängigkeit von der Zeit, erhalten unter Verwendung von TiCl_3 , das vor Beginn der Polymerisation in einer Kugelmühle zermahlen wurde

| TiCl_3 | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | Al/Ti | $[\text{C}_3\text{H}_6]$ |
|-----------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|
| g/l | mol/l | mol | mol/l |
| 1,08 | $2,06 \cdot 10^{-2}$ | 3,00 | 1,15 |

fang auf (Bild 11); die Reaktionsgeschwindigkeit ist von Anfang an hoch. Außerdem ist bei diesem TiCl_3 die scheinbare Aktivierungswärme um etwa 2000 kcal/kmol niedriger als die des nicht zermahlene TiCl_3 , und zwar deshalb, weil es bei niedrigeren Temperaturen relativ höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gibt.

Folgerungen zur Polymerisationskinetik

Die wiedergegebenen kinetischen Daten beweisen, daß unter den angewandten Arbeitsbedingungen, bei denen der Einfluß von Masse- und Wärmetransport vernachlässigbar ist, folgende Schlüsse berechtigt sind:

1.) Die endgültige Reaktionsgeschwindigkeit ist eine lineare Funktion der TiCl_3 -Menge, d. h. des kristallinen Bestandteiles des Katalysators.

2.) Die endgültige Reaktionsgeschwindigkeit bleibt bei genügend niedriger Konzentration des Katalysators während langer Zeit (mehr als 30 Stunden) konstant.

3.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine lineare Funktion des Propylen-Partialdruckes.

4.) Die Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses liegt bei 12000–14000 kcal/kmol, einem Wert, der niedriger ist als der von den meisten durch Radikale aktivierten Polymerisationsprozesse.

5.) Die Zahl der durch die Wechselwirkung von Aluminiumtriäthyl und Titantrichlorid-Oberfläche hervorgerufenen aktiven Zentren variiert nicht merklich mit der Zeit, falls der Katalysator den endgültigen Zustand erreicht hat.

6.) Infolgedessen ist die (von uns vorgeschlagene) echte katalytische und heterogene Natur der hochgradig stereospezifischen Polymerisationsprozesse, die kristallisiertes TiCl_3 und Aluminiumtrialkyle als Katalysatoren anwenden, bestätigt.

Eingegangen am 8. Februar 1957 [A 794]

Wirkung feinteiliger fester Stoffe auf Kautschuk und kautschukartige Polymere

Von Dr.-Ing. F. ENDTER und Dr.-Ing. H. WESTLINNING*)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M.

Füllstoffe, Ruße wie auch anorganische Füllstoffe, üben auf den Vulkanisationsvorgang und die technischen Eigenschaften des Kautschuks einen Einfluß aus, der nicht nur von der chemischen Natur des Füllstoffs, sondern auch von dessen Oberflächenstruktur abhängt. Die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung wird beschrieben und als Polarisationserscheinung gedeutet.

Bisherige Erklärungsversuche der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung

Bei der Herstellung von Vulkanisaten aus Naturkautschuk oder synthetisch gewonnenen kautschukähnlichen Polymeren werden in den Rohmischungen feinteilige feste Stoffe dispergiert, die durch Wechselwirkung mit den Molekeln der polymeren Phase die physikalischen Eigenschaften des fertigen Vulkanisates erheblich bestimmen. Diese Zuschläge sollten zunächst lediglich den Kautschukanteil verringern und so den Preis der Gummiprodukte erniedrigen. Sie wurden deshalb „Füllstoffe“ genannt. Da aber bestimmte Pigmente die technischen Eigenschaften der Endprodukte verbessern, sprach man später von einer „Verstärkung“ des

Kautschuks durch „aktive“ Füllstoffe. Die Bezeichnungen „Verstärkung“, „verstärkender Füllstoff“, „Füllstoff-Aktivität“ und ähnliche wurden aus der Erfahrung des Kautschuktechnikers gebildet. Sie kennzeichnen komplexe, nicht einheitliche Erscheinungen und haben infolgedessen immer wieder zu Verwirrungen geführt. So kann etwa vom Standpunkt des Kautschuktechnikers die „Verstärkung“ eines Vulkanisates je nach der beabsichtigten technischen Anwendung in einer Erhöhung der Reißfestigkeit, des Moduls, der Weiterreißfestigkeit, des Abriebwiderstandes oder auch nur der Härte gesehen werden. Die Vorgänge, die bei der Einwirkung von feinteiligen festen Stoffen in Mischungen mit natürlichem oder synthetischem Kautschuk und während deren weiterer Verarbeitung ablaufen, sollen deshalb hier lediglich als „Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung“ bezeichnet werden.

Als Füllstoffe wurden fast ausschließlich Rußsorten verwendet. In den letzten zwei Dezennien traten eine Anzahl anorganischer Substanzen, vielfach kurz als „weiße Füllstoffe“¹⁾ bezeichnet, hinzu.

*) Die Grundgedanken dieser Abhandlung wurden von F. Endter während des Kolloquiums „Fortschritte auf dem Gebiet der Kautschuktechnologie“ 1953 in Delft, und in erweiterter Form von H. Westlinning auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ 1956 in Bad Nauheim sowie vor der „Gordon Research Conference on Elastomers of the American Association for the Advancement of Science“, 1956 in New London, N. H., USA, vorgetragen. — S. a. F. Endter, Degussa-Festschrift „Aus Forschung und Produktion“, 1953, S. 274. An der Entwicklung der hier wiedergegebenen Anschauungen waren zeitweise auch Dr. A. Boettcher und Dr.-Ing. W. Schuler beteiligt.

¹⁾ S. a. F. Endter u. H. Westlinning, Kautschuk u. Gummi 9, WT 130, 132 u. 134 [1956].

Obwohl die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung seit etwa 40 Jahren technisch ausgenutzt wird, ist es noch nicht gelungen, eine eindeutige Kenntnis über die mit ihr verbundenen Vorgänge zu erhalten. Verbesserungen in der Wirkung der Füllstoffe, gemessen an der Leistungsfähigkeit der mit ihnen hergestellten Vulkanisate, wurden fast ausschließlich empirisch erreicht. Immer wieder wurde versucht, die sich ständig vergrößernde Fülle von Einzelbeobachtungen zu ordnen, um so die Grundlage einer allgemeinen Theorie zu gewinnen. Eine neuere Zusammenstellung der verschiedenen Anschauungen gab *Lehl*²⁾.

Besonders heftig wurde umstritten, ob die bei der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung auftretenden Kräfte chemischer oder physikalischer Natur seien. Nach den modernen Anschauungen über das Wesen der chemischen Bindung und über den Feinbau der Materie wird man ein Zusammenspiel beider Arten anerkennen müssen.

Die von *Hock* begonnenen und neben anderen Autoren insbes. von *J. Rehner*³⁾ fortgesetzten Versuche, die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung thermodynamisch zu behandeln, werden durch die Unsicherheit der an Vulkanisaten meßbaren thermodynamischen Größen außerordentlich erschwert. Die Ergebnisse lassen sich vor allem für die Entwicklung von Füllstoffen schlecht auswerten.

Viel diskutiert wurde eine Theorie von *Stearns* und *Johnson*⁴⁾, die bei ihren Untersuchungen ebenfalls von der Änderung thermodynamischer Größen bei der Dehnung gefüllter Vulkanisate ausgingen. Nach ihnen läßt sich das Kräftespiel zwischen Füllstoffoberfläche und polymerer Phase durch *van der Waals*sche Kräfte allein nicht ausreichend erklären. Sie entschieden sich für eine chemische Natur der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung im klassischen Sinne, indem sie annehmen, daß sich an der Oberfläche von Rußpartikeln Äthylen-artige Doppelbindungen zwischen jeweils zwei Kohlenstoff-Atomen auffinden lassen, die etwa mit Schwefel reagieren und so eine direkte Hauptvalenzbindung zwischen der Rußpartikel und dem Kautschuk aufbauen können. *Stearns* und *Johnson* versuchten diese Äthylen-artigen Doppelbindungen kalorimetrisch durch Brom-Anlagerung zu beweisen, wobei die Anlagerungsenergie von etwa 10 Kcal in der Größenordnung der Brom-Anlagerung an niedere Olefine entspricht.

Nach eigenen Beobachtungen beschreibt die Theorie von *Stearns* und *Johnson* das Wesen der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung und die Vorgänge während der Vulkanisation zumindest nur teilweise. Bei der Untersuchung eines Rußes, der bis zur Sättigung mit Schwefel reagiert und dabei bis zu 8% aufgenommen hatte, stellte sich heraus, daß zum Aufbau eines Vulkanisates mit normalen mechanischen Eigenschaften (bezogen auf eine Mischung mit dem gleichen, jedoch nicht vorbehandelten Ruß) Schwefel als Vulkanisationsmittel in unveränderter Menge zugegeben werden mußte. Der im Ruß bereits vorhandene relativ hohe Schwefel-Anteil geht also nicht in den Vulkanisationsprozeß ein. Man sollte nach *Stearns* und *Johnson* jedoch erwarten, daß der vom Ruß aufgenommene Schwefel durch eine Bindung⁵⁾ an die reaktionsfähigen Stellen der Rußoberfläche einen merklichen Unterschied zwischen Mischungen mit normalem und mit geschwefeltem Ruß bedinge. — Bei der Testmischung mit geschwefeltem Ruß war lediglich ein früherer Vulkanisationsbeginn und an den fertigen Vulkanisaten eine etwas angehobene Elastizität festzustellen.

²⁾ *H. Lehl*, ebenda 3, WT 51 [1956].

³⁾ *J. Rehner jr.*, Vortrag Gordon Research Conferences, New London/N.H., Juli 1951.

⁴⁾ *R. S. Stearns* u. *B. L. Johnson*, Ind. Engng. Chem. 43, 146 [1951].

⁵⁾ Röntgenographisch läßt sich im vorbehandelten Ruß kein Schwefel nachweisen; das zeigt, daß er tatsächlich reagiert hat und nicht mit sich selbst vergesellschaftet ist.

Hinsichtlich Vulkanisationseinsatz und Elastizitätswerten lassen sich die gleichen Effekte im übrigen auch an Kieselsäure-gefüllten (Aerosil; pyrogene Kieselsäure mit ca. 20 m μ mittlerer Teilchengröße) Mischungen erzielen, wenn man die zur Vulkanisation benötigte Schwefelmenge durch Beladung auf die Füllstoffoberfläche aufbringt, jedoch mit dem Unterschied, daß in diesem Fall die gesamte Schwefelmenge für die nachfolgende Vulkanisation zur Verfügung steht.

Die *Stearns-Johnsons*chen Betrachtungen beziehen sich lediglich auf Ruße und lassen sich nicht ohne weiteres auf anorganische Füllstoffe übertragen.

Struktur der Füllstoffe

Im folgenden wird eine Hypothese beschrieben, welche die Wirkung feinteiliger Feststoffe allgemein betrifft und demzufolge für Ruße und anorganische Füllstoffe gleichermaßen gilt.

Daß chemisch sehr unterschiedlich aufgebaute Körper, wie Ruß einerseits und die ganze Serie der anorganischen Füllstoffe andererseits, im Kautschukvulkanisat grundsätzlich ähnliche, in einigen speziellen Fällen sogar gleiche Wirkungen ausüben, legt es nahe, diese Wirkung auf Kräfte allgemeiner Art zurückzuführen, die nur wenig mit der chemischen Konstitution der jeweiligen Substanz zu tun haben. Nennenswerte Wirkungen sind außer an die Feinteiligkeit⁶⁾ der Füllmittel an einen gestörten kristallinen Aufbau gebunden.

So weicht z. B. die röntgenographische Feinstruktur des Rußes sehr stark von derjenigen des Graphits ab⁷⁾.

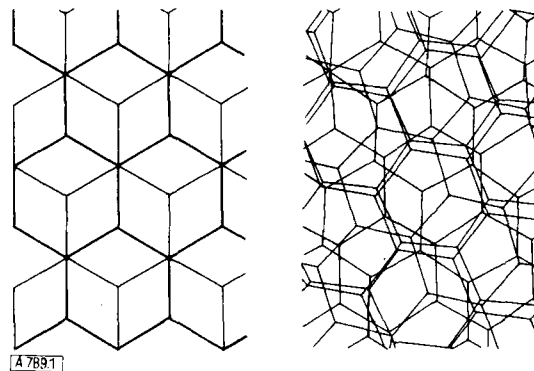


Bild 1

Struktur des Graphits und des Rußes. Projektion entlang der c-Achse. (Entnommen aus: *F. Endter*: Zur Struktur der technischen Ruße, Z. anorg. allg. Chem. 263, 191 [1950])

Während im Graphit die Kohlenstoff-Atome in einzelnen Netzebenen hexagonal angeordnet sind und sich diese Netzebenen in einem festen Rhythmus und in gegenseitiger Orientierung entlang der c-Achse folgen, ist beim Ruß lediglich die Ordnung innerhalb der einzelnen Netzebenen erhalten, während die gegenseitige Lage entlang der c-Achse um so große Winkelbeträge schwankt, daß ein röntgenographisches Zusammenwirken über größere Entfernungen nicht mehr möglich ist. Im Röntgendiagramm drückt sich das so aus, daß all die Interferenzen wegfallen, die aus Netzebenen-Lagen resultieren, die gegen die c-Achse geneigt sind. Bei der beschriebenen Verdrehung der Netzebenen zueinander existieren derartige Flächen nicht mehr.

Das Rußdiagramm zeigt nur noch die Interferenzen mit der Indizierung hk0, die ihren Ursprung in der einzelnen Netzebene haben, und die Interferenzen des Types 001.

⁶⁾ Vgl. hierzu *Th. Schoon* u. *H. W. Kah*, Kautschuk 17, 1 [1941]; *H. Kunowski* u. *U. Hofmann*, diese Ztschr. 67, 289 [1955].

⁷⁾ *F. Endter*, Z. anorg. allg. Chem. 263, 191 [1950].

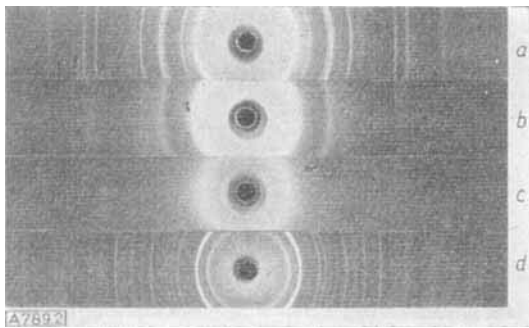


Bild 2

Röntgendiagramme des Graphit (a), des Gasrußes CK 3 (b), der feinteiligen Kieselsäure Aerosil (c) und des Christobalit (d). (Entnommen aus: F. Endter: Weiße Kautschukfüllstoffe und ihre verstärkende Wirkung. Degussa-Festschrift: Aus Forschung und Produktion 1953, S. 274)

die aus dem einigermaßen gleichen Abstand der Ebene entlang der c-Achse resultieren. Hinzu kommt, daß alle Linien der Rußdiagramme außerordentlich verwaschen erscheinen, was darauf hinweist, daß die kohärent streuenden Bereiche sehr klein geworden sind. Warren⁹⁾ hat aus diesen Ergebnissen der Röntgenanalyse das Modell der parallelen Schichtgruppen und der „turbostratic structure“ entwickelt, nach dem die gegenseitige Lage der Netzebenen vollständig willkürlich sein soll, während wir an Hand morphologischer Ergebnisse, die mit dem Elektronenmikroskop gewonnen wurden, auf eine etwas größere Ordnung schließen mußten, bei der die Winkelverdrehungen gerade so groß sind, daß das röntgenographische Zusammenspiel unmöglich wird, im großen und ganzen jedoch eine hexagonale Gestalt der Partikel erhalten bleiben kann.

Ähnliche strukturelle Verhältnisse liegen bei dem bisher am stärksten wirkenden weißen Füllstoff, dem Aerosil (W.Z.), vor. Das Material besteht zu 99,9% aus Kieselsäure, zeigt jedoch nicht eines der bekannten Gitter des kristallinen Siliciumdioxides, sondern lediglich einen verwaschenen Zentralring, dessen Durchmesser sich mit dem mittleren Abstand von O- zu O-Atom vereinbaren läßt. Die Struktur des Aerosils ähnelt somit der Anordnung des SiO₂ in Gläsern, für die man annimmt, daß kettenförmige Verknüpfungen von SiO₄-Tetraedern in unterschiedlicher Länge und geringer gegenseitiger Orientierung vorliegen.

Bei den wäßrigen gefällten, gummitechnisch wirksamen Kieselsäuren liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Sowohl bei den Rußen⁹⁾ wie bei den genannten Kieselsäuren läßt sich das Ausmaß der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung durch eine Wärmebehandlung der Füllstoffe reduzieren bzw. völlig beseitigen. Die röntgenographische Kontrolle während dieses Vorganges ergibt, daß die Strukturen einem höheren Ordnungsgrade zustreben und schließlich im Falle des Rußes vollständig in die Graphit-Struktur und im Falle der Kieselsäure in diejenige des Christobalit einmünden. Bei derartigen Untersuchungen läßt sich freilich eine Veränderung der Teilchengröße nicht immer in dem notwendigen Maße ausschalten.

Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung als Polarisierungseffekt

Da die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschuk sich an der Grenze zwischen der Füllstoffpartikel und dem Kautschuk abspielt, müssen die Besonderheiten an der Oberfläche einer in ihrem inneren Aufbau gestörten Partikel betrachtet werden. Die folgenden Überlegungen

⁹⁾ R. F. Warren, J. chem. Physics 2, 551 [1934]; J. Biscoe u. R. F. Warren, J. appl. Physics 13, 364 [1942].

⁹⁾ W. D. Schaeffer, W. R. Smith u. M. H. Polley, Ind. Engng. Chem. 45, 1721 [1953].

gelten im Prinzip sowohl für Körper, die aus gegensätzlich geladenen Ionen aufgebaut, wie für solche, deren elementare Bausteine homöopolar gebunden sind. Unterschiede in den Schlußfolgerungen betreffen nicht das hier Wesentliche.

Da die Verhältnisse leichter zu übersehen sind, sei hier ein aus Ionen aufgebauter Körper als Beispiel angeführt. In einem derartigen Kristall ordnen sich positiv und negativ geladene Ionen in wechselnder Folge aneinander, wobei diese Periodizität in allen drei Dimensionen fortgesetzt wird.

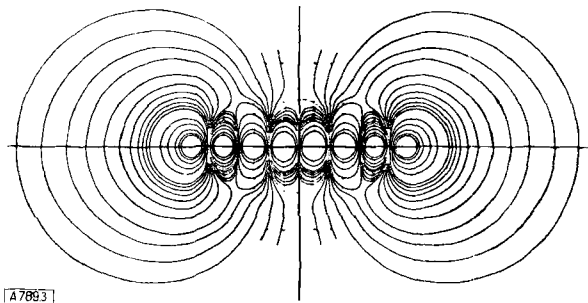


Bild 3

Elektrostatisches Feld einer Kette von acht abwechselnd positiv und negativ gleich starken Ionen nach W. Kossel. (Entnommen aus: W. Kossel: Gerichtete chemische Vorgänge (Auf- und Abbau von Kristallen), Chemie 56, 33 [1943])

Für das elektrostatische Feld entlang einer einzelnen Ionenkette ergibt die Rechnung nach Kossel¹⁰⁾, daß das Feld neben der Kette außerordentlich rasch abfällt, d. h. die elektrostatischen Kräfte senkrecht zur Ionenkette sehr schnell verschwinden. An den Enden der Ionenkette herrschen dagegen weitreichende Felder, die das Verhalten der gesamten Anordnung nach außen bestimmen.

Kossel weist darauf hin, daß man diese Verhältnisse lange übersehen und die Feldverteilung bei der quantitativen Betrachtung falsch eingeschätzt hat. So glaubte man, daß für die stets nur auf kürzeste Entfernung wirkenden chemischen Kräfte die Coulombsche Anziehung auf Grund ihrer großen Reichweite als Erklärung nicht herangezogen werden könnte.

Wo an der Oberfläche eines Kristalles eine Gitterzeile nicht bis zu Ende geführt wird, oder wo innerhalb einer geschlossenen Netzebene ein Baustein ausgelassen ist, entsteht eine Störung im Verlauf des elektrostatischen Feldes entlang der Oberfläche des Körpers. An diesen Stellen lagern sich beim Weiterwachsen des Kristalls, etwa in gesättigter Lösung oder in der Gasphase, bevorzugt weitere Bausteine an. Erhöht man die Beweglichkeit der im Gitter gebundenen Teilchen, etwa durch Steigern der Temperatur, so werden Unstetigkeitsstellen durch Atome oder Ionen besetzt, die durch Oberflächendiffusion oder andere Platzwechselforgänge dorthin gelangen, heilen die Störstellen aus und der Verlauf des elektrostatischen Potentials an der Oberfläche ebnet sich ein.

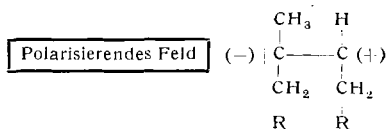
Das Charakteristikum der Körper mit derartig gestörten Ordnungszuständen ist demnach das Vorhandensein zahlreicher Unstetigkeitsstellen im Verlauf ihres elektrostatischen Oberflächenpotentials. Man wird deshalb versuchen müssen, die Vorgänge der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung mit dieser Tatsache in Zusammenhang zu bringen.

Starke Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen finden nur dann statt, wenn die Molekel der polymeren Phase eine nennenswerte Anzahl von Doppelbindungen enthält. Die Wirkung von feinteiligen Füllstoffen z. B. auf Siliconkautschuk und ähnliche Körper ist vergleichsweise gering.

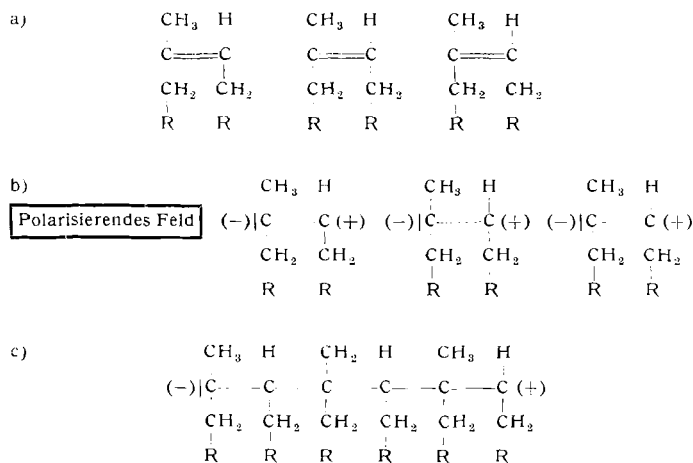
¹⁰⁾ W. Kossel, diese Ztschr. 56, 33 [1943].

Auf Seiten der polymeren Phase ist demnach die C=C-Bindung als Angriffspunkt für die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung zu untersuchen.

Das π -Elektronenpaar der C=C-Bindung kann so weit verschoben werden, daß es völlig in den Elektronenverband des einen Kohlenstoff-Atoms eintritt, wobei in dem anderen Kohlenstoff-Atom eine Oktettlücke entsteht. Durch Induktion können weitere Doppelbindungen polarisiert werden. Die Polarisation einer Doppelbindung zeigt folgende Formel.



Danach kann die Doppelbindung einer Kautschukmolekel derart an die Oberfläche einer Füllstoffpartikel angehängt werden, daß sie in den Bereich einer starken Unstetigkeit des elektrischen Oberflächenfeldes gelangt. Sie wird polarisiert und überträgt ihre eigene Verzerrung unter günstigen sterischen oder geometrischen Verhältnissen auf eine zweite Kautschuk-Doppelbindung, so daß im Extremfall das durch Polarisation entstandene einsame Elektronenpaar eines Kohlenstoffs in die gleichfalls durch Induktion entstandene Oktettlücke eines zweiten Kohlenstoff-Atoms eintritt. Die Doppelbindungspolarisation und die Bildung höhermolekularer Verbände wird schematisch durch folgende Reaktionsstufen wiedergegeben.



Bound-Rubber

Die Vorstellung der Doppelbindungs-Polarisation und des Zustandekommens größerer Molekeln steht im Einklang mit der Erscheinung des „Bound-Rubber“: Mischt man Kautschuk mit feinteiligen Füllstoffen, so verwandelt sich ein Teil der polymeren Phase derart, daß er durch eine nachfolgende langdauernde Extraktion, z. B. mit Benzol, im Gegensatz zum unveränderten Anteil nicht mehr entfernt werden kann. Dieser Teil erscheint an den Füllstoff „gebunden“. Durch eingehende elektronenmikroskopische Untersuchungen¹¹⁾ konnte festgestellt werden, daß die unlösliche Phase nicht ausschließlich an der Füllstoffoberfläche lokalisiert ist, sondern von dieser ausgehend ein mehr oder weniger engmaschiges, dreidimensionales Netzwerk bildet, in dessen Zwischenräumen sich vor der Extraktion der unveränderte und damit noch lösliche Kautschuk befindet.

Die unter vergleichbaren Bedingungen entstehende Menge des Bound-Rubber ist ein Charakteristikum sowohl

¹¹⁾ F. Endter, Kautschuk u. Gummi 5, WT 17 [1952].

des jeweils verwendeten Füllstoffes wie des hochpolymeren Materials (s. Tabelle 1).

| Nr. | Füllstoffe | Naturkautschuk (First Crepe) | Synthetischer Kautschuk (Cold Rubber) |
|-----|---|------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | Flammruß (Durex O) | 18,7 | 12,7 |
| 2 | Gasruß (CK 3) | 53,2 | 35,6 |
| 3 | Furnaceruß (ISAF, Corax 6) | 60,4 | 49,8 |
| 4 | Calciumhaltige Kieselsäure (Calsil) | 33,9 | 6,0 |
| 5 | Tonerdegel (As 7) | 36,1 | 6,9 |
| 6 | Gefällte Kieselsäure (Durosil) | 49,2 | 21,9 |
| 7 | Pyrogen hergestellte Kieselsäure (Aerosil) | 70,9 | 49,6 |
| 8 | Aluminiumoxyd (Al ₂ O ₃ /P) | 11,8 | 3,7 |

Tabelle 1
Bound-Rubber-Zahlen einiger Füllstoffe in natürlichem und synthetischem Kautschuk (teilweise W. Z.)

Die Mischungen enthalten mit Ausnahme von Nr. 7 30 Vol.-Teile Füllstoff auf 100 Vol.-Teile Polymeres. Die Aerosil-Mischung enthält wegen der diesem Füllstoff eigenen hohen Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung nur 15 Vol.-Teile. — Extraktion: 14 Tage bei 25 °C mit Benzol.

Außer in ihren Mengen unterscheiden sich die von den verschiedenen Füllstoff/Polymer-Paaren gebildeten Bound-Rubber-Anteile auch qualitativ sehr stark. So wurde z. B. bei der systematischen Bearbeitung von Kieselsäure-Reihen unterschiedlicher Herstellungsbedingungen Körper aufgefunden, die etwa die gleiche Bound-Rubber-Menge bildeten, wie die unter Nr. 6 aufgeführte Kieselsäure Durosil (W.Z.) der Tabelle I. Auch hinsichtlich ihrer nach der BET-Methode gemessenen Oberfläche, der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und der Füllstoffdispersion in der Mischung selbst wichen sie nur unwesentlich von den Kennzahlen dieses Vergleichsmaterials ab. Bei der Extraktion des Bound-Rubber zeigten die mit ihnen gefüllten Proben jedoch nur etwa ein Drittel des Quellvermögens Vergleichsmischung mit Durosil. Dies weist auf starke Strukturunterschiede der Bound-Rubber-Arten hin.

Als weitere Anomalie dieser experimentellen Füllstoffe nahm die Viscosität der mit ihnen hergestellten Füllstoff-Kautschuk-Mischungen entgegen dem normalen Verhalten mit fortschreitender mechanischer Bearbeitung zu und die mit ihnen hergestellten vollständigen Mischungen ließen sich trotz höchster Dosierung an Schwefel und Beschleuniger nicht vulkanisieren.

Einfluß verschiedener Füllstoffe auf den Vulkanisationsablauf

Dieser Befund zeigt, daß es offensichtlich Füllstoffoberflächen gibt, die durch ihre Besonderheiten so stark auf den Zustand der Kautschukmolekel einwirken, daß der Vulkanisationsablauf stark gestört bzw. vollständig inhibiert wird.

Um in diesem Zusammenhang ein differenziertes Bild des Einflusses von Füllstoffen auf den Vulkanisationsablauf zu gewinnen, wurden typische Vertreter, die einen weiten Bereich von gummitecnischen Eigenschaften umfassen, in einer Modellrezeptur (s. Tabelle 2), die lediglich die für die Vulkanisation erforderlichen Zuschläge enthält, verglichen.

| | Vol.-Tle. |
|--------------------------|-----------|
| Smoked Sheets | 100 |
| Füllstoff | 15 |
| Stearinsäure | 2 |
| Zinkoxyd Rotsiegel | 3 |
| Schwefel | variiert |
| Beschleuniger | „ |

Vulkanisationstemperatur 134 °C
Heizzeit 10–70 min

Tabelle 2. Modellrezeptur

Als Kennzahl für das Ausmaß der festzustellenden Verkürzung oder Verlängerung der Zeit, die bis zum Vulkanisationseinsatz verstreicht, wurde die *Mooney-Scorch-Zeit* gewählt.

Diese Größe wird folgendermaßen ermittelt: In einer auf definierter Temperatur gehaltenen Mischungsprobe läuft ein genormter scheibenförmiger Rotor; gemessen wird das Drehmoment, das zur Aufrechterhaltung gleicher Rotor-Umdrehungszahlen aufgewendet werden muß, und die Zeit, die bis zum Erreichen bestimmter Drehmomentwerte verstreicht. Man ermittelt zwei konventionell festgelegte Punkte, die als „*Mooney-scorch*“ und „*Mooney-cure-Zeit*“ bezeichnet werden. Näheres bei *Baader*¹²⁾.

| | Beschleuniger | S | Mooney-scorch-time min | Mooney-cure-time min |
|--|---------------|-----|------------------------|----------------------|
| Ohne Füllstoff | 0,8 CZ | 3,0 | 30 | 36 |
| Kaolin | 0,8 CZ | 3,0 | 32 | 39 |
| Zinkoxyd Rotsiegel | 0,8 CZ | 3,0 | 37 | 47 |
| CK 3 | 0,8 CZ | 2,5 | 14 | 17 |
| Champagnekreide | 0,8 CZ | 2,5 | 26 | 32 |
| Calciumcarbonat gefällt .. | 0,8 CZ | 2,5 | 17 | 26 |
| Calcium-haltige Kieselsäure (Calsil) | 1,3 | 2,5 | 25 | 35 |
| Gefällte Kieselsäure (Durosil) | 0,9CZ-1,2H | 2,5 | 26 | 38 |
| Pyrogen hergestellte Kieselsäure (Aerosil) | 2,8 | 4,5 | 33 | 39 |

Vulkanisationsmittel in Gewichtsteilen je 100 Volumenteile Kautschuk. CZ = Beschleuniger der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, ein Umsetzungsprodukt von Mercaptobenzothiazol und Cyclohexylamin. H = Hexamethylentetramin.

Übrige Mischungszusammensetzung siehe Tabelle 2.

Tabelle 3

Einfluß von Füllstoffen auf den Vulkanisationseinsatz

Es zeigt sich, daß die Füllstoffe sehr unterschiedlich auf den Vulkanisationsbeginn wirken. Kaolin und Zinkoxyd Rotsiegel verzögern leicht, verglichen an der ungefüllten Mischung. Gasruß CK 3 beschleunigt den Vulkanisationsbeginn sehr stark. Champagnekreide (ein gemahlenes Naturprodukt) verkürzt die fragliche Zeit wieder nur sehr geringfügig, während die nachfolgende, sehr feinteilige gefällte Kreide fast die gleiche Wirkung ausübt wie der Ruß CK 3. Mit steigender gummithechnischer Wirksamkeit der hellen Füllstoffe von Calsil über Durosil zum Aerosil tritt wieder ein ausgesprochen verzögernder Einfluß auf den Vulkanisationsbeginn zutage. (Man beachte besonders die Dosierung der Vulkanisationsmittel).

Der Einfluß der Füllstoffe betrifft aber auch die Vulkanisationsgeschwindigkeit. In Bild 4 sind für einige Füllstoffe



Bild 4

Zerreifestigkeiten (weitschraffiert) und Moduli (300 %) (engschraffiert) gleichartig aufgebauter Mischungen als Funktion der Vulkanisationszeit

¹²⁾ Th. Baader, Kautschuk u. Gummi 7, WT 263 [1954].

die Werte für Zerreißfestigkeit und Modul gleichartig aufgebauter Mischungen als Funktion der Vulkanisationszeit aufgetragen.

Die Mischung mit Champagnekreide zeigt ein normales Vulkanisationsverhalten. In der Reihenfolge Calsil, Durosil, Aerosil setzt sodann eine starke Verlangsamung des Vulkanisationsablaufes ein, die dazu führt, daß die Aerosil-haltige Mischung unter den vorliegenden Bedingungen gar nicht mehr vulkanisiert werden kann. Bild 5 zeigt, wie man den stark verzögernden Einfluß der Kieselsäure durch eine drastische Erhöhung der Vulkanisationsmittel ausgleichen kann.

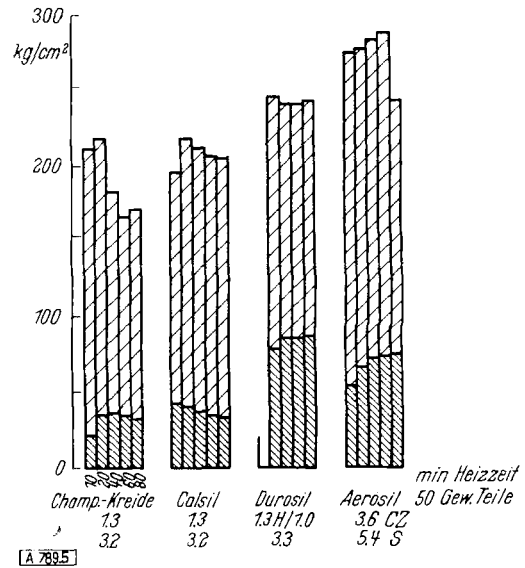


Bild 5

Zerreifestigkeiten (weitschraffiert) und Moduli (300 %) (engschraffiert) als Funktion der Vulkanisationszeit für Mischungen, deren Vulkanisationsmitteldosierung auf die Eigenschaften der einzelnen Füllstoffe abgestimmt ist

Die vulkanisationsverzögernde Wirkung einiger weißer Füllstoffe, besonders der Kieselsäure, ist aus der Praxis schon länger bekannt. Man glaubte, sie wegen des sauren Charakters der Kieselsäure auf eine Neutralisation der meist basischen Beschleuniger oder auf eine besonders starke Adsorption an der ausgedehnten Füllstoffoberfläche (Aerosil 175 m²/g; Ruß CK 3 95 m²/g) zurückführen zu können. Dies konnte durch einfache Versuche widerlegt werden: Etwa die Hälfte der für eine Normalmischung vorgesehenen Beschleunigermenge wurde vor Einarbeitung der Kieselsäure (Aerosil) auf deren Oberfläche deponiert. Neutralisations- und Adsorptionsvorgang zwischen Füllstoff und Beschleuniger erhalten damit besonders günstige Voraussetzungen und werden von Konkurrenzreaktionen befreit. Es zeigte sich, daß mit dem mit Beschleuniger beladenen Aerosil die Vulkanisation stark beschleunigt einsetzt und ebenfalls rasch abläuft. Um in etwa zum Vulkanisationsverhalten der Normalmischung zurückzukommen, mußte der Gesamtbeschleuniger-Anteil um 25% reduziert werden. Ähnliche Wirkungen auf Vulkanisationseinsatz und -ablauf wurden gefunden, wenn etwa die Hälfte des in der Normalmischung vorgesehenen Schwefelanteils auf die Oberfläche der Kieselsäure aufgebracht wurde.

Damit erscheint es sicher, daß die beobachteten Wirkungen der Füllstoffe auf den Vulkanisationsablauf primärer Natur sind und nicht auf Nebenreaktionen zurückgehen.

Einfluß der Füllstoffoberfläche auf den Vulkanisationsablauf

Feiner differenzierte Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen lassen sich beobachten, wenn man lediglich die Oberfläche ein und desselben Füllstoffes innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen verändert. Aus der Herstellung von Reifenlaufflächen ist bekannt, daß sich die für diesen Zweck besonders geeigneten modernen Furnace-Ruße von den früher hauptsächlich verarbeiteten Channel-Qualitäten durch einen stark beschleunigenden Einfluß auf Vulkanisationseinsatz und -ablauf unterscheiden. Eine befriedigende Erklärung für diese Unterschiede, die anfänglich zu empfindlichen Produktionsstörungen führten, konnte nicht gegeben werden. Man glaubte lediglich, Differenzen der in wäßrigen Suspensionen gemessenen p_H -Werte als das Wesentliche ansehen zu sollen. Der p_H -Wert eines Rußes, gemessen in wäßriger Suspension, kann durch die Menge der an seiner Oberfläche gebundenen flüchtigen Bestandteile¹³⁾ verändert werden. Bei dem Gasruß CK 3 gelingt es z. B. durch Behandlung bei stark erhöhten Temperaturen, flüchtige Bestandteile zwischen 2 und 12% zu erzeugen. Der p_H -Wert verschiebt sich dabei gleichzeitig von Werten um 10 auf Werte um 5. Mit diesen Vorgängen ist eine stark verzögernde Wirkung auf den Vulkanisationseinsatz und -ablauf verbunden. Sie geht jedoch nicht auf die Verschiebung des p_H -Wertes, sondern auf die Anhäufung von flüchtigen Bestandteilen zurück, die sich in Form von an der Rußoberfläche gebundenen $>C=O$, $-COOH$ usw. -Gruppen gewissermaßen als eine Isolierschicht zwischen die Rußoberfläche und polymere Phase schieben. Die unbedeckte Rußoberfläche beschleunigt die Vulkanisationsvorgänge am stärksten.

Daß es nicht die unterschiedlichen p_H -Werte, sondern die flüchtigen Bestandteile sind, die den fraglichen Einfluß ausüben, geht auch daraus hervor, daß zwei experimentelle Ruße, deren p_H -Wert durch Unterschiede in der Trocknung bei niedrigen Temperaturen auf 3,7 und 9,6 eingestellt waren, sich in der Mischung bezüglich des Vulkanisationsablaufes völlig identisch verhalten.

Die in diesem Zusammenhang interessierenden Zahlen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

| | Flücht. Bestandteile in % | p_H | Mooney-scorch-time min | Mooney-cure-time min |
|------------|---------------------------|-------|------------------------|----------------------|
| MPC | 8,2 | 5,0 | 19 | 24 |
| HAF | 2,3 | 9,2 | 11 | 14 |
| CK 3 | 1,9 | 9,7 | 11 | 13 |
| CK 3 | 5,6 | 5,0 | 15 | 19 |
| CK 3 | 12,0 | 4,9 | 25 | 34 |
| ISAF | — | 3,7 | 17 | 22 |
| ISAF | — | 9,6 | 17 | 21 |

MPC = Medium Processing Channel Black
HAF = High Abrasion Furnace Black
ISAF = Intermediate Super Abrasion Furnace Black

Tabelle 4

Ruß: p_H -Werte in wäßriger Suspension, flüchtige Bestandteile, Einfluß auf den Vulkanisationseinsatz

Im Gegensatz zu der chemisch an die Rußoberfläche gebundenen Schicht der flüchtigen Bestandteile haben extrahierbare Oberflächenbeladungen (Empyreuma), die gewissermaßen als ein dort niedergeschlagenes Kondensat von teerartigen Kohlenwasserstoffen aufzufassen sind, keinerlei Einfluß auf den Vulkanisationsablauf. Sie lösen sich bei Einarbeitung des Rußes in den Kautschuk in der polymeren Phase auf und geben die Rußoberfläche frei.

¹³⁾ Unter flüchtigen Bestandteilen versteht man bei Rußen die Stoffe, die während einer 7 min langen Erhitzung einer 2 g schweren Probe auf 950 °C in einem Pt-Tiegel abgetrieben werden können.

Die Werte für Zerreißfestigkeit und Modul 300 (Bild 6), Weiterreißfestigkeit (Bild 7), Abriebverlust (Bild 8) sowie Shore-Härte und Elastizität (Bild 9) für eine ungefüllte Mischung und für die Füllungen mit Flammruß Durex O, Corax 6, Champ-Kreide, As 7 und Aerosil 25 Vol. Teile

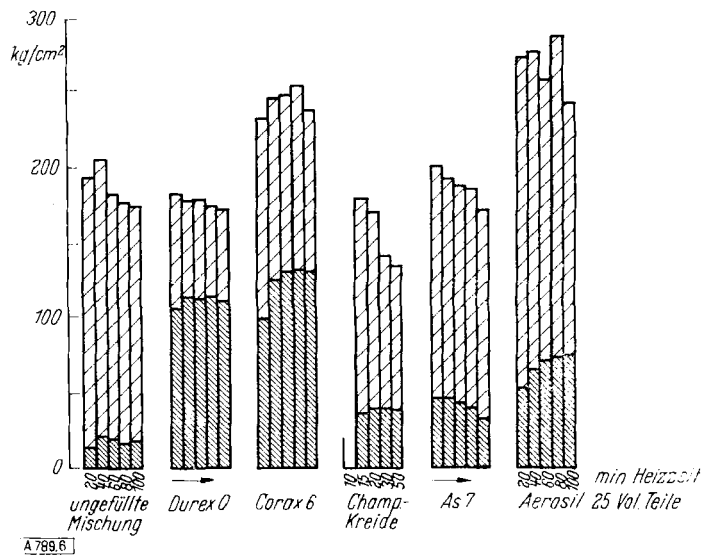


Bild 6. Zerreißfestigkeiten (weitschraffiert) und Moduli (engschraffiert) bei 300% Dehnung

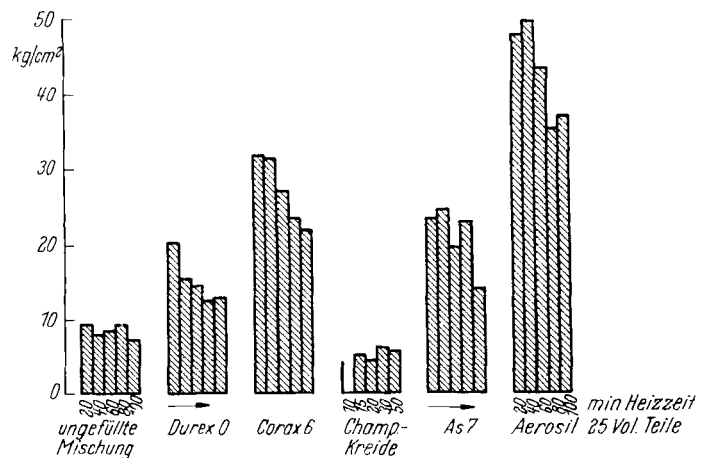


Bild 7. Weiterreißfestigkeiten (Kerbzähigkeiten)

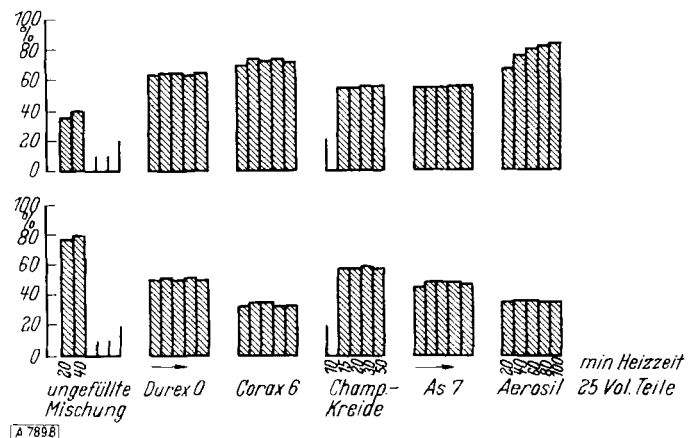


Bild 8. Shore-Härten (oben) und Stoßelastizitäten (unten)

Furnaceruß Corax 6 (ISAF), Naturkreide, Tonerdegel As 7 und pyrogen hergestellte Kieselsäure Aerosil zeigen, in welchem weitem Umfang die Art des Füllstoffes die physikalischen Werte der Vulkanisate zu beeinflussen vermag. Die in den Bildern 6 bis 9 wiedergegebenen Werte

sind als Funktion der Vulkanisationszeit dargestellt. Sie wurden an Mischungen gewonnen, die einheitlich 25 Vol.-Tle. Füllstoff auf 100 Vol.-Tle. Kautschuk enthielten.

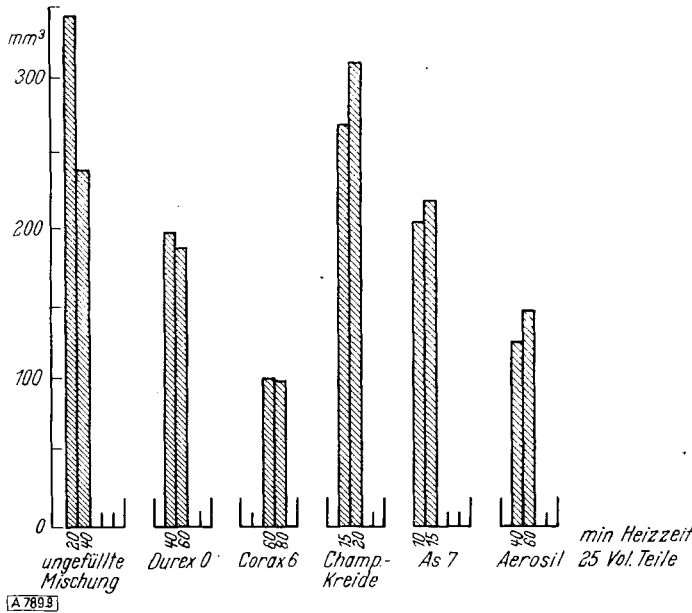


Bild 9. Abriebsverluste nach DVM

Im Gegensatz zu den anorganischen Füllstoffen bewirken Ruße in Naturkautschuk vorwiegend eine starke Erhöhung des Moduls. Besonders ausgeprägt ist der Einfluß auf die Weiterreißfestigkeit (Kerbzähigkeit), die weitgehend unabhängig von der sonstigen Beschaffenheit des Materials eng mit der Teilchengröße gekoppelt zu sein scheint. Shore-Härte und Stoßelastizität stehen etwa im umgekehrten Verhältnis zueinander. Außerordentlich stark ist die Wirkung der Füllstoffe auf die Abriebverluste, gerade die Eigenschaft, die technisch von größter Bedeutung ist (Autoreifen).

Die Betrachtung der physikalischen Werte in den Bildern 6 bis 9 zeigt deutlich die Problematik, die sich hinter dem in der Einleitung erörterten Begriff der „Verstärkung“ des Kautschuks durch Füllstoffe verbirgt.

Keht man zu den oben entwickelten Vorstellungen über die Polarisation der Doppelbindungen in Kautschuk oder in kautschukähnlichen Stoffen unter dem Einfluß der elektrostatischen Felder der Füllstoffoberfläche zurück, so wird die Vielfalt und Differenziertheit der Erscheinungen noch verständlicher, wenn man bedenkt, daß das Zustandekommen neuer homöopolarer Bindungen zwischen C-Atomen lediglich einen Grenzfall darstellt, der zu seiner Stabilisierung zudem noch einer besonderen Kettenabbruchreaktion bedarf. Auf dem Wege zu diesem Extrem sind eine Fülle von Zwischenzuständen denkbar, deren Wahrscheinlichkeit von Besonderheiten der jeweiligen Füllstoffoberfläche, vom Volumenverhältnis Füllstoff zu Kautschuk in der Mischung, der Mischungsherstellung selbst und anderen Größen mehr abhängt.

Nach der Art des verwendeten Füllstoffes wird sich in der unvulkanisierten Mischung ein charakteristisches Spektrum von Polarisationszuständen der Doppelbindungen einstellen. In seinen Feinheiten ist dieses für den Vulkanisationsablauf und damit auch für das Erreichen bestimmter Endzustände, die ihrerseits wieder die physikalischen Eigenschaften des fertigen Vulkanisates ausmachen, bestimmend.

Die Annahme der Doppelbindungspolarisation macht auch verständlich, daß Füllstoffgemische, z. B. aus Ruß

und pyrogener Kieselsäure, sich in ihrer Wirkung gegenüber Kautschuk nicht gemäß einer Addition ihrer einzelnen Einflüsse verhalten, sondern wie ein einheitlicher Füllstoff mit für ihn spezifischen Eigenschaften wirken: Das Nebeneinander der beiden Füllstoffoberflächen führt zu einem eigenen Polarisationszustand.

Das Zustandekommen von Vernetzungen durch Doppelbindungspolarisation setzt das Einspielen geometrisch günstiger Lagen der Doppelbindungen voraus. In dem stark viscosen Medium hochpolymerer Phasen werden diese Vorgänge entsprechend langsam verlaufen. Tatsächlich setzt sich z. B. die Bound-Rubber-Bildung nach Beendigung des Mischvorganges über lange Zeiträume fort. Für eine mit 15 Vol.-Teilen auf 100 Vol.-Teile Naturkautschuk gefüllte Aerosil-Mischung sind die Verhältnisse in Bild 10 aufgetragen. Die Zeitachse ist logarithmisch geteilt. Selbst nach 8 Monaten ist die Entwicklung noch nicht zur Ruhe gekommen.

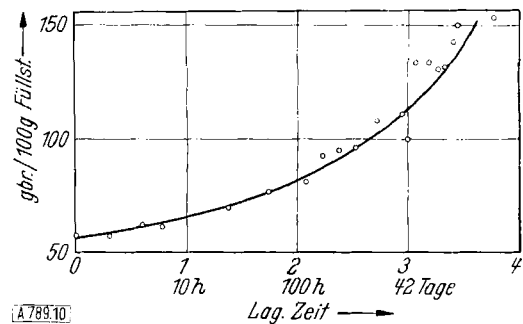


Bild 10

Bound-Rubber-Bildung in einer Mischung mit 15 Vol.-Teilen Aerosil auf 100 Vol.-Teile Naturkautschuk als Funktion der Lagerungszeit

Auch die Zwischenzustände, die auf dem Wege zum Grenzfall der Vernetzung durchschritten werden, sind demnach praktisch dauernd anzutreffen. Charakteristisch für diese intermediären Stadien sind jedoch — wie oben bereits ausgeführt — Molekelstellen, die mehr oder weniger den Charakter von Radikalen tragen. Das bedeutet, daß die Kautschukmolekeln unter dem Einfluß der von der Füllstoffoberfläche ausgehenden Kräfte dauernd in einem instabilen, reaktionsfähigen Zustand gehalten werden, aus dem heraus die Vorgänge der Vulkanisation anlaufen.

Nach einer Theorie von Watson¹⁴⁾ werden bei der mechanischen Bearbeitung des Systems Kautschuk-Füllstoff freie Radikale durch Zerreißen der Kautschukmolekeln gebildet. Diese freien Radikale sind in der Lage, mit der Oberfläche der Füllstoffpartikel starke Bindungen einzugehen. Als Folge dieser Reaktion entsteht ein unlösliches Netzwerk von Kautschuk (Bound Rubber). Dieser Theorie stehen eigene Beobachtungen entgegen, nach denen das Netzwerk des Bound Rubber nicht auf der Walze — d. h. zu einem Zeitpunkt, zu dem nach Watson die meisten Radikale verfügbar sein sollten — sondern erst nach Beendigung des Mischens, wenn das System zur Ruhe gekommen ist, aufgebaut wird. Wird eine Probe eines Aerosil-Batches direkt von der Walze genommen und in Benzol gelegt, so zerfällt sie nach kurzer Zeit völlig. Wartet man mit dem Einbringen in Benzol 20 min, so bekommt man von dem gleichen Batch bereits einen zusammenhängenden Körper, allerdings noch mit sehr hohem Quellungsvolumen. Erst nach längeren Lagerzeiten zwischen Mischvorgang und Extraktionsbeginn stellen sich dann die normalen Verhältnisse ein. Die in Bild 10 dargestellten Ergebnisse, daß die

¹⁴⁾ W. F. Watson, Third Rubber Technol. Conf. London 1954, Reprint 86; Ref. Kautschuk u. Gummi 7, WT 203 [1954].

Bound-Rubber-Bildung selbst nach monatelanger Lagerzeit noch nicht aufgehört hat, zeigen, daß es sich hier um außerordentlich langlebige freie Radikale handeln müßte.

Kennt man das Ausmaß der mit den in Tabelle 1 aufgeführten Füllstoffen zu erreichenden technisch nutzbaren Effekte, so könnte man dazu neigen, die Bound-Rubber-Zahlen direkt als ein allgemeines Maß für die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung anzusehen. Mit dem in der Tabelle zu unterst aufgeführten Füllstoff, Aluminiumoxyd $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}$, Bound-Rubber-Zahl 11,8 bzw. 3,7, lassen sich jedoch auf konventionellem Wege die gleichen technisch hochwertigen Vulkanisate herstellen wie mit Aerosil, dem die höchste aller bisher beobachteten Bound-Rubber-Zahlen zukommt. Die unter dem Einfluß der Füllstoffe teilweise entstehende sehr weitgehende Vernetzung ist demnach offenbar nicht Voraussetzung für den Aufbau hochwertiger Vulkanisate, sondern stellt lediglich das Endglied der durch Doppelbindungspolarisation eingeleiteten Entwicklung dar.

Zusammenfassung

Die wichtigsten Folgerungen aus den entwickelten Vorstellungen lassen sich in den nachstehenden Punkten zusammenfassen:

1.) Die Wechselwirkung zwischen Unstetigkeitsstellen des elektrostatischen Oberflächenpotentials der Füllstoffe und dem Elektronengefüge in Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen führt infolge *Coulombscher* Anziehung zwischen Oberflächenfeld und induziertem Dipolmoment zu einer mindestens zeitweisen Fixierung der Kautschukmolekeln an der Füllstoffoberfläche.

2.) Die Polarisation der Doppelbindung ist mit Ordnungsvorgängen verbunden, die sehr langsam verlaufen.

3.) Die Kautschukmolekeln werden unter dem polarisierenden Einfluß der Füllstoffoberfläche dauernd in einem instabilen, reaktionsfähigen Zustand erhalten.

4.) Im Extremfall führt die Doppelbindungspolarisation zur Bildung neuer C—C-Verknüpfungen. Die resultierenden, höher molekularen Verbände stehen in engem Zusammenhang mit der Erscheinung des Bound-Rubber.

5.) Der zeitlich mittlere Polarisationszustand der Doppelbindung ist eine Funktion der Oberflächeneigenschaften der Füllstoffe. Er beeinflußt Beginn und Ablauf der Vulkanisation sehr wesentlich.

6.) Die von Füllstoff zu Füllstoff unterschiedlichen Anregungszustände der Kautschukmolekeln erscheinen als Ursache für die ebenfalls Füllstoff-spezifischen Eigenschaften der Vulkanisate.

In einem vollständigen Bild des Zusammenspiels von Füllstoff und Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen muß selbstverständlich noch Raum für eine Reihe anderer Faktoren gelassen werden. So werden spezifisch chemische Gruppierungen an der Füllstoffoberfläche neben den allgemeinen Vorgängen ihre eigene Rolle spielen, ebenso wie die *van der Waalsschen* Kräfte für die Haftung der Kautschukmolekel an den Füllstoffpartikeln nicht vernachlässigt werden dürfen. Die große Linie des Geschehens in der Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschuk scheint uns jedoch durch die beschriebenen Vorgänge bestimmt zu sein.

Eingegangen am 28. November 1956 [A 789]

Analytisch-technische Untersuchungen

Ionenaustauscher in der analytischen Chemie Entwicklungen in den letzten Jahren

Von Dr. U. SCHINDEWOLF

Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Nuclear Science, Cambridge, Mass., USA

Die Wirksamkeit eines Ionenaustauscherverfahrens wird durch die Gleichgewichtskonstanten der Ionen bestimmt, die durch verschiedene Faktoren, wie Eluiermittel und Komplexbildner, beeinflußt werden. Eine umfangreiche Tabelle bringt zahlreiche Trennverfahren für anorganische Ionen mit Literaturhinweisen; einige spezielle Anwendungen von Ionenaustauschern werden beschrieben.

Vereinfachte physikalische Interpretation
Beispiele einer einfachen Trennung¹⁾
Trennungen von Metallen mit Anionenaustauschern
Erprobte Trennungen mit Ionenaustauschern

Entfernung störender Ionen, Bestimmung der Gesamtkonzentration einer Lösung und Auflösung „unlöslicher Salze“
Weitere Anwendungsmöglichkeiten
Literatur

Den ersten brauchbaren organischen Ionenaustauscher erhielten vor zwanzig Jahren *Adams* und *Holmes*¹⁾. Sie stellten Polymerisationsprodukte aus sulfoniertem Phenol und Formaldehyd her, die kationenaustauschende Eigenschaften zeigten. Zu diesen Phenolharzen gesellten sich später Vinyl-Polymerisate, besonders Polystyrole, die mit Divinylbenzol vernetzt werden und sich leicht sulfonieren lassen. Anionenaustauscher, die freie Amine oder quartäre Ammonium-Basen als funktionelle Gruppen tragen, sind vor allem in den letzten Jahren entwickelt worden. Selbst äußerst schwache Säuren — wie Kohlensäure und Kieselsäure — werden von ihnen quantitativ aufgenommen und ausgetauscht, so daß man sie in Kombination mit Kationenaustauschern zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser ($\kappa < 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) benutzen kann, das sonst kost-

spieliger nur durch sehr sorgfältige Destillation gewonnen wird²⁾.

Für alle Zwecke sind heute geeignete Ionenaustauscher unter den Namen Amberlite, Deacidite, Dowex, Duolite, Ionac, Levatit, Nalcite, Permutit, Wofatit, Zeocarb usw. im Handel.

Die Ionenaustauscher wurden zuerst in der Industrie zur Wasserenthärtung, Wiedergewinnung von Metallen (z. B. Kupferseidenindustrie³⁾) oder Entsalzung (z. B. Zuckermelasse, Wein) verwendet. Sie werden gern gebraucht als Katalysatoren bei chemischen Reaktionen in

¹⁾ B. A. Adams, u. E. L. Holmes, J. Soc. chem. Ind. 54 T, 1 [1935].

²⁾ Trotz des außerordentlich geringen Salzgehaltes ist dieses Wasser bisweilen für radiochemische Arbeiten nicht brauchbar. Es enthält meist geringe kolloidale Beimengungen, die sich im Lauf der Zeit vom Ionenaustauscher ablösen und in hohem Maße Spurenelemente absorbieren können. Deshalb ist beim Arbeiten mit Radioindikatoren destilliertes Wasser dem deionisierten Wasser vorzuziehen.
³⁾ F. Gersiner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 221 [1953].