

(Mitteilung Nr. 37 von der Kautschuk-Stiftung, Delft)

Wie der Schwefel im vulkanisierten Gummi gebunden ist

Von **G. J. van Amerongen** und **R. Houwink**

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 18. November 1942)

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Molekülmodellen nach Stuart wird gezeigt, daß bei Schwefelbindung an Kautschuk von den intramolekularen Bindungen aus der Abb. 3 nur die Nummern 1 und 4 bestehen können und von den intermolekularen Bindungen nur die Nummern 6, 7, 10 und 11 oder deren Variationen. Es wird weiter ein Reaktionsschema zur Erklärung der Bildung von intra- und intermolekularen Bindungen aus dem Kautschukmercaptan Nr. 1, wobei die Verbindungen 4 bzw. 10 entstehen mögen, geprüft.

1. Einleitung

Es ist noch wenig mit Sicherheit darüber bekannt, wie sich der Schwefel beim Vulkanisieren an den Kautschuk bindet. Es ist die Absicht dieser Arbeit, um mit Hilfe von Molekülmodellen nach Stuart zu prüfen, welche chemische Reaktionen, die zur Erklärung der Vulkanisation bis jetzt vorgeschlagen wurden, in Wirklichkeit auftreten können.

2. Der Reaktionsmechanismus zwischen Kautschuk und Schwefel

Im Grund kann man zwei Möglichkeiten der Schwefelbindung an Kautschuk unterscheiden^{1a)}, je nachdem dabei auftritt:

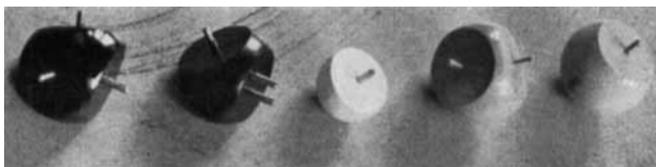
α) Die Bildung einer intermolekularen Schwefelbrücke zwischen den Kautschukketten, was also zur Vernetzung führt.

solche Polymerisationen in umfangreichem Maße bei Kautschuk stattfinden, soll jedoch gering geschätzt werden; hierauf deuten Versuche, wobei gefunden wurde, daß der Verlust an Ungesättigtheit³⁾ und die Änderung des spezifischen Gewichtes und der Refraktion⁴⁾ bei Vulkanisation, der Menge gebundenen Schwefels proportional sind.

Wir werden diese Polymerisationen nicht weiter betrachten, da wir nur die Möglichkeiten der Schwefelbindung näher studieren wollen.

Daß übrigens die Doppelbindung bei der Vulkanisation eine erste Rolle spielt, geht wohl aus der Nichtvulkanisierbarkeit der hydrierten Kautschuke⁵⁾ und des Poly-isobutens (Oppanol) hervor.

Auch wird hier nicht speziell auf die Frage, ob die inter- oder intramolekulare Schwefelbindungen entstehen, eingegangen.



C_{aliph.}, C_{arom.}, H, S, Cl
Abb. 2. Einige Atomkalotten nach Stuart

Dies würde zu stark kolloidchemische Betrachtungen mit sich bringen, und wir hoffen später darauf zurückzukommen.

3. Die Verwendung von Molekülmodellen

Unter den verschiedenen Sorten von Molekülmodellen, welche benutzt werden, eignen sich die von Stuart⁶⁾ für viele Zwecke am besten, weil mit diesen die Raumerfüllung der Atome in besonders glücklicher Weise zum Ausdruck gebracht wird. Wenn Atome sich zu einem Molekül vereinigt haben, beträgt der interatomäre Abstand⁷⁾ in der Bindungsrichtung etwa 1—2 Å, während der interatomäre Abstand zwischen 2 Molekülen ungefähr 2—4 Å beträgt. Dies kommt in den Modellen nach Stuart, den sogenannten Atomkalotten, von welchen man in der Abb. 2 nebeneinander Kohlenstoff_{aliph.}, Kohlenstoff_{arom.}, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sieht, in einer Plättung zum Ausdruck, wodurch also die Ausbreitung in der

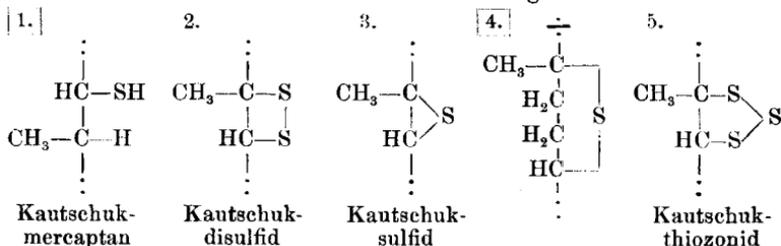
primären Bindungsrichtung kleiner ist als in den anderen Richtungen.

Besonders, wenn man auf Grund von sterischen Erwägungen prüfen will, inwieweit eine Bindungsmöglichkeit entstehen kann, oder wenn man Isomerisationserscheinungen oder die Möglichkeit zur freien Drehbarkeit untersuchen will⁸⁾, können diese Atommodelle sehr bedeutende Hinweise geben.

4. Nähere Betrachtung über die Bindungsform von Schwefel an Kautschuk

Ohne die Theorien, welche zur Aufstellung der Abb. 3 geführt haben, in Einzelheiten zu besprechen, sind in dieser Abbildung die verschiedenen ernsthaften Vorschläge, welche man in der Literatur findet⁹⁻¹¹⁾, vereinigt.

A. Intramolekulare Bindungen



B. Intermolekulare Bindungen

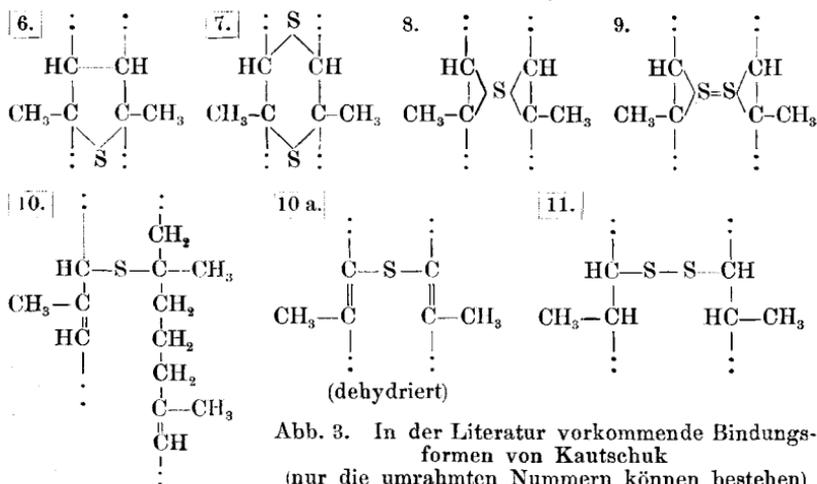


Abb. 3. In der Literatur vorkommende Bindungsformen von Kautschuk (nur die umrahmten Nummern können bestehen)

Verschiedene Variationen sind dadurch noch möglich, daß man den Schwefel an anderer Stelle angreifen und gegebenenfalls außerdem dehydrierend wirken läßt, wie ein Vergleich der Formel 10a mit der Formel 10 zeigt. Auf eine solche dehydrierende Wirkung des Schwefels hat Fisher¹¹⁾ seine Vulkanisationstheorie gegründet. Man müßte dann jedoch annehmen, daß der geformte H_2S an den Doppelbindungen wieder ziemlich vollständig addiert wird, weil bei der Vulkanisation nur Spuren H_2S nachzuweisen sind⁹⁾, und hier von einer bleibenden Dehydrierung also nicht die Rede sein kann. Eine solche Dehydrierung folgt auch nicht aus Untersuchungen³⁾, bei welchen nachgewiesen ist, daß schließlich je gebundenem

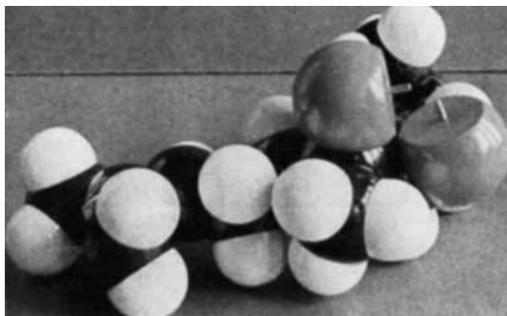
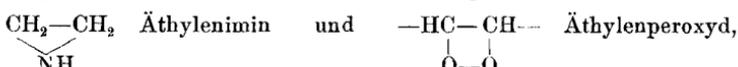
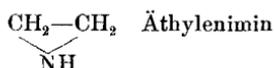
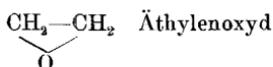
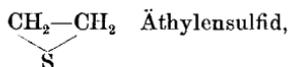


Abb. 4. Kautschukdisulfid-Vierring Nr. 2

Schwefelatom eine Doppelbindung verschwindet, was nur ohne bleibende Dehydrierung zu erwarten ist.

Wenn man die Verbindungen aus der Abb. 3 A mit Hilfe der Stuartmodelle zu konstruieren versucht, dann wird sofort klar, daß diejenigen, wo der Schwefel sich in einem Dreier oder in einem Vierring befindet (also die Nummern 2 und 3), nicht aus Atommodellen, welche die normalen Valenzecken haben, aufgebaut werden können. Die Abweichungen, welche diese normalen Valenzecken haben müßten, um die Bildung solcher Ringe zu ermöglichen, ist sehr bedeutend, wie aus den Abb. 4 und 5 — welche die Verbindungen 2 und 3 vorstellen — ersichtlich ist. Eine solche große Verformung der Valenzecken in einem Molekül würde eine bedeutende innere Spannung und demzufolge eine verminderte Stabilität zur Folge haben.

Es läßt sich dann auch gar nicht einsehen, aus welchem Grunde der Schwefel aus den vielen Bindungsmöglichkeiten gerade die weniger stabile Form bevorzugen würde. Vergleicht man ähnlich gebaute Verbindungen wie die Abkömmlinge von



dann ergibt sich, daß diese teilweise schwierig zu bilden sind und weiter, daß sie sehr leicht reagieren, wobei einige sogar explosiv sein können. Aus diesem Grunde würde man Verbindungen wie 2 und 3 höchstens als kurz bestehende Zwischen-

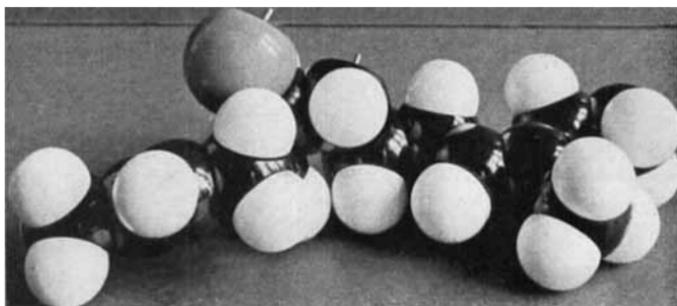


Abb. 5. Kautschuksulfid-Dreiring Nr. 3

produkte, welche bei der Vulkanisationstemperatur (ungefähr 125° C), durch weitere Umsetzung schnell wieder auseinanderfallen werden, erwarten dürfen.

Die Verbindung 5 ist an sich wohl denkbar¹²⁾ und mit Hilfe der Stuartmodelle leicht zusammenzustellen. Doch kann diese Verbindung wohl ausgeschlossen werden, weil die behauptete Existenz einer solchen Konfiguration gänzlich auf Hypothese beruht und niemals nachgewiesen wurde¹³⁾.

Von den intermolekularen Bindungen lassen sich die Nummern 6, 7, 10 und 11 ohne weiteres mit den Stuartmodellen konstruieren, wie aus den Abb. 6, 7 und 8 hervorgeht.

Für die Nummern 8 und 9 gelten dieselben Bemerkungen wie für Nr. 3, da diese auch wieder unwahrscheinliche Dreiring-Konfigurationen zeigen. Außerdem läßt sich von Nr. 8

noch bemerken, daß ein solcher spiranhaft gebundener Schwefel an sich schon sehr sonderbar sein würde.

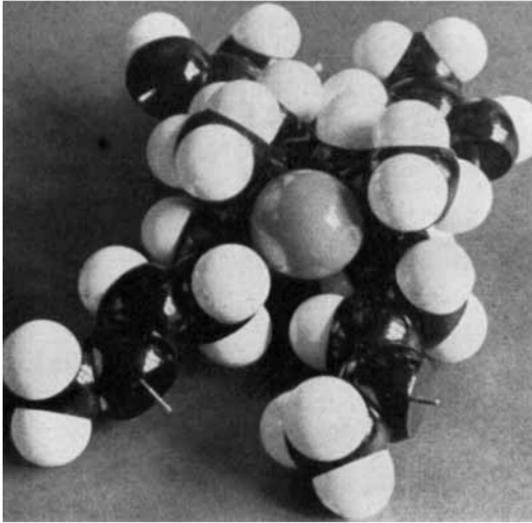


Abb. 6. Modell der intermolekularen Bindung 6

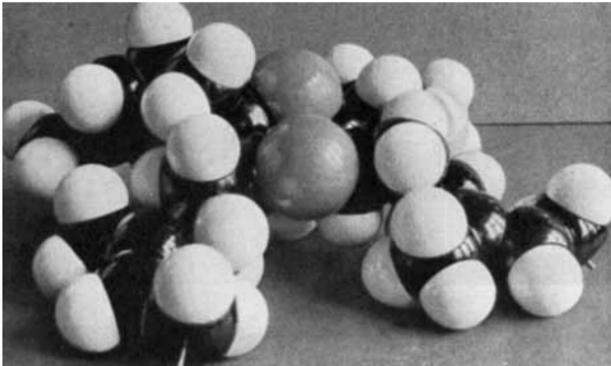


Abb. 7. Modell der intermolekularen Bindung 7

Zusammenfassend zeigt sich also, daß von den intramolekularen Bindungen nur die Nummern 1 und 4, von den intermolekularen nur die Nummern 6, 7, 10 und 11 wahrscheinlich sind.

Aus einer Reaktion von Cyclohexen mit S geht hervor¹⁴⁾, daß das Entstehen von Mercaptanen, auch für Kautschuk, in jedem Falle als Zwischenprodukt sehr wohl denkbar ist. Doch werden unseres Erachtens nur wenig von diesen Mercaptangruppen schließlich anwesend sein, und zwar, weil diese Gruppe leicht reagiert, wodurch sich ein Sulfid oder ein Disulfid bilden kann. Im Einklang hiermit steht, daß chemische Reaktionen auf Mercaptangruppen im Kautschuk negativ ausfallen¹⁵⁾. Unserer Meinung nach würde also im Falle einer

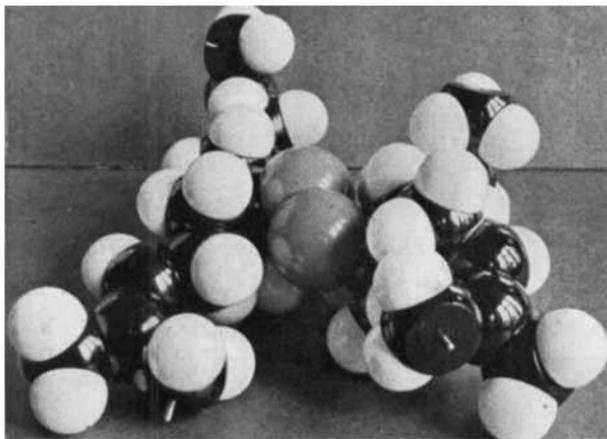


Abb. 8. Modell der intermolekularen Bindung 11

intramolekularen Bindung der Schwefel hauptsächlich gebunden sein wie in der Verbindung 4, eine Bindungsform, welche von Midgley und Mitarbeitern¹⁶⁾ auf Grund einer Pyrolyse von Ebonit, wobei Thiofenderivate gefunden wurden, vorgeschlagen wurde.

Welche von den intermolekularen Bindungen 6, 7, 10 und 11 anwesend sind, läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit aussagen. Die Aufmerksamkeit wird jedoch auf die Verbindung 10 gelenkt, welche in vollkommen analoger Weise wie Verbindung 4 über das Mercaptan entstehen kann (vgl. Abb. 9).

Nehmen wir an, daß als Zwischenprodukt während der Vulkanisation, z. B. durch H_2S -Addition nach Fisher, ein Mercaptan gebildet wird, wie bei der Reaktion von Cyclohexen

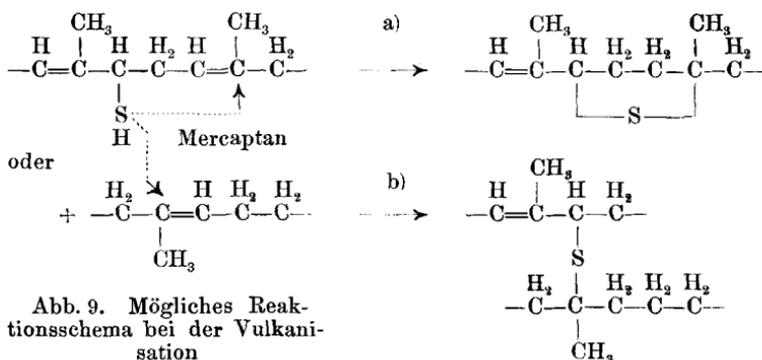


Abb. 9. Mögliches Reaktionsschema bei der Vulkanisation

mit Schwefel. Es ist bekannt, daß Mercaptane leicht mit Doppelbindungen unter Bildung einer Additionsbindung reagieren¹⁷⁾. Je nachdem die Mercaptangruppe nun mit einer Doppelbindung des eigenen Moleküls oder mit der eines Nebemoleküls reagiert, mag eine intra- oder eine intermolekulare Schwefelbrücke entstehen, wie die Abb. 9 zeigt. Nach dieser Annahme würden die Reaktionsarten für die Bildung von intra- oder intermolekularen Bindungen unter sich also nur in den Einzelheiten verschieden sein. Eine endgültige Entscheidung, wie die Vulkanisationsreaktion verläuft, ist jedoch erst zu machen nach Durchführung ausführlicher Untersuchungen, wobei geprüft wird, wie der Schwefel unter verschiedenen Umständen mit Olefinen reagiert, oder welche die Reaktionsprodukte sind, die beim Ozonabbau des vulkanisierten Gummis entstehen.

Literatur

- 1^a. Vgl. für einen Überblick, J. Le Bras et P. Compagnon, *Chimie et Industrie* 46, 291 (1941).
- 1^b. E. Bergman, *Trans. Farad. Soc.* 35, 1025 (1939); W. J. Sparks, R. Rosen u. P. K. Frolich, *Trans. Farad. Soc.* 35, 1040 (1939).
2. G. S. Whitby u. M. Katz, *Ind. Eng. Chem.* 25, 1204, 1338 (1933).
3. A. R. Kemp, W. S. Bishop u. T. J. Lackner, *Ind. Eng. Chem.* 20, 427 (1928); D. Spence u. J. H. Scott, *Kolloid-Z.* 8, 304 (1911).
4. F. Kirchhof, *Kautschuk* 9, 172 (1933); I. Williams, *Ind. Eng. Chem.* 26, 746 (1934).
5. H. Staudinger u. J. Fritschi, *Helv. chim. Acta* 5, 785 (1922).
6. H. A. Stuart, *Z. physik. Chem. (B)* 27, 350 (1934); (B) 36, 155 (1937); *Z. techn. Physik* 15, 566 (1934).
7. R. Houwink, *Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie*, Dresden 1938, S. 26.

8. Vgl. z. B. A. Lüttringhaus, Naturwiss. **30**, 40 (1942); E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).
9. A. van Rossem, India Rubber J. **92**, 845 (1936).
10. J. R. Brown u. E. A. Hauser, Ind. Eng. Chem. **30**, 1291 (1938).
11. H. L. Fisher, Ind. Eng. Chem. **31**, 1381 (1939).
12. H. Erdmann, Liebigs Ann. Chem. **362**, 134 (1908).
13. H. Loewen, Kautschuk **4**, 243 (1928).
14. K. H. Meyer u. W. Hohenemser, Helv. chim. Acta **18**, 1061 (1935).
15. E. A. Hauser u. J. R. Brown, Ind. Eng. Chem. **31**, 1225 (1939).
16. T. Midgley, A. L. Henne, A. F. Shephard u. M. W. Renoll, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1325 (1934).
17. T. Posner, Ber. **38**, 646 (1905); S. O. Jones u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2452 (1938); Ned. octrooi 43989 (1938); 51499 (1941).