

Fortschritte der Kautschukwissenschaft und Kautschuktechnologie (II)*

Von Dr. R. HERZOG

Dätwyler AG, Schweizerische Draht-, Kabel und Gummiwerke, Altdorf (Uri)

III. Synthetische Kautschuke und ähnliche Produkte

1. Allgemeine

a) Polymerisation

Die Kinetik der Polymerisationsreaktion, die Herstellung und Wirkung der dazu verwendeten Katalysatoren werden in intensiver Forschungstätigkeit immer mehr aufgeklärt. Interessant ist die Feststellung, daß die Vorwärmung einer Charge der monomeren Emulsionen auf etwa 20°C, gefolgt von einem Abkühlen auf 5°C, die Polymerisationszeit nur verkürzt, wenn dieses Aufwärmen und Abkühlen in einem gesonderten Gefäß, also nicht im eigentlichen Reaktionsgefäß, vorgenommen wird¹.

Als Katalysatoren bieten organische Peroxyde großes Interesse, besonders für die Herstellung von kalt polymerisierten Kautschuken. So kann man z. B. Pinen in *cis*-1-Pinan-2-hydroperoxyd umwandeln, indem man von Terpentingummi ausgeht². Kolophoniumabkömmlinge sind zu empfehlen, wenn man ein klebriges und elastisches Polymerisat herstellen will³. Cumol oder andere Derivate alkyl-aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche mindestens eine tertiäre Alkylgruppe enthalten, werden in der Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalisalzen der Ameisen-, Oxal- oder Benzoesäure zu Hydroperoxyden oxydiert, um als Katalysatoren in *Redox-Polymerisationen* Anwendung zu finden⁴. Sie können aber auch als Vulkanisationskatalysatoren bei der Reaktion von Kautschuk mit Schwefel gebraucht werden⁵. Ein grundlegendes Werk über die organischen Peroxyde, verfaßt von TOBOLSKY und MESROBIAN, behandelt Einteilung, Struktur und Darstellung dieser Katalysatoren. Ferner befaßt es sich vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus mit der Spaltung der Peroxydmoleküle und ihrer Rolle bei der Einleitung homogener Vinylpolymerisationen⁶.

* Teil I erschien in *Chimia* 9 (1955) 149.

¹ M. FELDON und R. F. McCANN, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 465–7.

² U.S., Dept. of Agriculture, Naval Stores Station, und G. S. FISHER, *India Rubber J.* 126 (1954) 101.

³ U.S., Secretary of Agriculture, F. L. McKENNON und R. V. LAWRENCE, U. S. Pat. 2653 922 vom 19. Januar 1951.

⁴ Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Brit. Pat. 711 392 vom 2. Februar 1951.

⁵ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Brit. Pat. 713 138 vom 3. Juli 1951.

⁶ A. V. TOBOLSKY und R. B. MESROBIAN, *Organic Peroxides, Their Chemistry, Decomposition, and Role in Polymerization*, Interscience, New York 1954. *Rubb. World* 130 (1954) 566.

Die Polymerisationsreaktion wird praktisch nie bis zu einem 100prozentigen Umsatz der Monomeren fortgesetzt, sondern vorzeitig mit Hilfe eines *Abstopmittels* abgebrochen. Dafür eignet sich u. a. eine Lösung von Schwefel oder eines Schwefelspenders, wie z. B. Thiurampolysulfid, zusammen mit einer wässrigen Lösung eines Salzes einer Dithiocarbaminsäure⁷.

Eine interessante Parallele zieht F. PALAT zwischen der *Reaktionskinetik der Polymerisation*, welche gemäß einem Ionenkettenmechanismus abläuft, und der *Chlorknallgasexplosion*. Ferner wird gezeigt, daß die Polymerisation von Vinylverbindungen derjenigen von Phosphornitrilchlorid sehr ähnlich ist. Die letztere findet unter sauren Bedingungen statt und gibt ein elastisches, kautschukähnliches Hochpolymer mit einem Molekulargewicht von über 100 000⁸.

b) Depolymerisation

Ein mechanischer Abbau von Fadenmolekülen in Lösung infolge des Zusammenprallens von in der Lösung suspendierten Festkörperchen wurde von SONNTAG und JENCKEL beschrieben. Dieses Phänomen, welches zum ersten Male beobachtet wurde, tritt immer auf, wenn eine Lösung von Fadenmolekülen unter Beifügung von granulierten Festkörperchen heftig gerührt oder bewegt wird. Die Geschwindigkeit des Abbaues nimmt zu mit steigender Konzentration, steigender Temperatur und abnehmender Qualität des Lösungsmittels^{9,10}. Auch unter dem Einfluß von *Ultraschall* wurde eine Depolymerisation von Fadenmolekülen festgestellt¹¹.

c) Eigenschaften, Anwendungen, Analyse

Die Bewegungen, welche Makromoleküle ausführen, hängen von der Temperatur ab. Bei sehr tiefen Temperaturen finden lediglich kleine oszillierende Schwingungen um die Gleichgewichtsstellung statt, um mit steigender Temperatur in die *Mikrobrownsche Bewegung* überzugehen. Dieselbe umfaßt lediglich die einzelnen Kettenglieder. Mit noch höher steigender Temperatur

⁷ B. F. Goodrich Co., G. J. ANTLFINGER, U. S. Pat. 2662 876 vom 29. März 1951.

⁸ F. PALAT, *Angew. Chem.* 65 (1953) 173–8; *Chem. Techn.* (Berlin) 5 (1953) 683.

⁹ F. SONNTAG und E. JENCKEL, *Kolloid-Z.* 135 (1954) 1–9.

¹⁰ *Ibid.* 135 (1954) 81–91.

¹¹ R. O. PRUDHOMME, *Peintures, Pigments, Vernis* 29 (1953) 641–6; *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 753.

kommt dazu noch die *Makrobrownsche Bewegung*, welche den Platzwechsel des ganzen Makromoleküls bedeutet. Die Temperatur, bei welcher die Mikrobrownsche Bewegung auftritt, heißt auch *Übergangstemperatur zweiter Ordnung*, ohne damit die exakte thermodynamische Bedeutung einer wahren Übergangstemperatur zweiter Ordnung zu umschreiben. Die Temperatur, welche dem Auftreten der Makrobrownschen Bewegung entspricht, heißt *Übergangstemperatur erster Ordnung* und kann am besten mit der Schmelztemperatur verglichen werden. Die Phänomene der Hochelastizität treten zwischen diesen zwei Temperaturen auf. Sie hängen direkt von der Intensität der gegenseitigen molekularen Beeinflussung, aber auch von der Flexibilität und der Symmetrie der Ketten sowie vom Polymerisationsgrad ab¹².

Bei der *Vulkanisation oder Vernetzung* von Polymeren treten in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln sowohl *intra-molekulare* als auch *inter-molekulare Querverbindungen* auf, während bei Abwesenheit solcher Lösungsmittel lediglich inter-molekulare Bindungen entstehen. Die intra-molekularen Querverbindungen sind die Ursache der höhern Elastizität dieser Vulkanisate. Daraus erklärt sich auch die überraschende Tatsache, daß Fahrzeugreifen, welche aus *ölgestreckten synthetischen Kautschuken* hergestellt werden, ausgezeichnete Betriebseigenschaften aufweisen¹³.

Die *Einsatztemperaturen*, denen die verschiedenen synthetischen Kautschukvulkanisate in der Praxis unterworfen werden dürfen, waren das Ziel einlässlicher Forschungen. Danach betragen die Höchsttemperaturen für Nitrilkautschuke 160°C, für Silikone 260°C, für fluorhaltige Kautschuke 200°C und für Acrylkautschuke 175°C¹⁴.

Der schwedische Forscher SÄRNÖ unternahm es, in langfristigen Versuchen den Einfluß von Ölen auf die synthetischen Kautschuke bei höhern Temperaturen aufzuklären. Die Ergebnisse dieser Arbeit geben wertvolle Hinweise für den Einsatz von *Gummidichtungen in Transformatoren* und ähnlichen Apparaten. SÄRNÖ stellte fest, daß Neopren während vierzehn Jahren der Einwirkung von 70°C warmem Öl standhielt. Bei einer Temperatur von 100°C aber wurde kein Kautschukvulkanisat gefunden, welches länger als neun Monate widerstand. Hierbei war zwischen Polychloropren und Nitrilkautschuken kein Unterschied festzustellen¹⁵.

Die *Analyse mit Hilfe des Infrarotspektroskops* dient nicht nur für die Bestimmung und Identifizierung einer großen Reihe verschiedenster Elastomeren, sondern auch für diejenige von Mischungsbestandteilen, wie Vulkanis-

sationsbeschleunigern, Alterungsschutzmitteln usw. Es ist deshalb erklärlich, daß dieser Technik ein ausgezeichnete Vortrag an der 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz 1954 in London gewidmet war¹⁶.

2. Polymerisate aus Butadien

a) Herstellung und Eigenschaften

Ein neuartiger Katalysator zur Polymerisation von Butadien ist das sogenannte *Alfinreagens*. Es wird hergestellt aus den Salzen von sekundären Alkoholen, welche mit Olefin vereinigt werden. Daraus leitet sich der Name «Alfin» ab. Eine Mischung von Allylnatrium, Natriumisopropylat und Natriumchlorid ermöglicht eine äußerst rasche Polymerisation des Butadiens zu einem löslichen Polymeren von außerordentlich hohem Molekulargewicht mit weitgehender 1,4-Struktur. Durch eine geeignete Kombination des Natriumions der verschiedenen Halogensalze und des Isopropylations gelingt es, entweder die 1,4- oder 1,2-Addition zu begünstigen¹⁷. Die *Mikrostruktur* des Polymerisates kann aber nicht nur durch Veränderung des Katalysators beeinflusst werden, sondern auch durch Qualität und Menge anderer Zusätze und durch die Polymerisationstemperatur. Bei 100°C steigt bei einem Butadien-Styrol-Copolymeren der Gehalt an *cis-1,4-Anlagerungen* auf 23%, währenddem das Maximum der *trans-1,4-Bindungen* bei -35°C sogar 80% erreicht. Die dem Naturkautschuk entsprechende *cis-1,4-Konfiguration* kann also nur bei steigender Polymerisationstemperatur erhalten werden, was die Verwendung wässriger Emulsionen ausschließt¹⁸.

b) Verarbeitung und Anwendung

Für die *Plastizierung* hochpolymerer Butadiene verwendet man nach einem Patent der *Continental-Gummi-Werke* mit Vorteil eine Mischung von niedrig viskosem Natrium-Butadien-Polymerisat und solchen Weichmachern, welche eine gute Dispergierwirkung auf die Füllstoffe ausüben¹⁹. Das Verschneiden von Polymeren verschiedener Struktur und verschiedenen Polymerisationsgrades ist ein gutes Hilfsmittel, um die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern²⁰. Hierzu werden sogar *flüssige Polybutadiene* mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 800 und 3000 herangezogen. Sie sind eigentlich nichts anderes als *vulkanisierbare Weichmacher*.²¹

¹² W. H. T. DAVISON und G. R. BATES, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 39.

¹³ A. A. MORTON, I. NELIDOW und E. SPOENBERG, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 1.

¹⁴ J. L. BINDER, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1727-30.

¹⁵ Continental Gummi-Werke AG, O. HAINDACH und O. MÜLLER, Dtsch. Pat. 893 121 vom 26. Februar 1937.

¹⁶ Chemische Werke Hüls GmbH, F. GREIFF, W. GRUNDMANN, S. SCHNEIDER und H. WOLTHAN, Dtsch. Pat. 892 826 vom 26. Februar 1942.

¹⁷ Phillips Petroleum Co., W. W. CROUCH, U.S. Pat. 2638 460 vom 2. Januar 1951.

¹² G. CHAMPETIER, *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 210-6.

¹³ R. M. PIERSON, A. J. COSTANZA und F. J. NAPLES, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 701; *Rubb. World* 130 (1954) 667.

¹⁴ E. L. CARLOTTA und E. M. HOBEIN, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1953) 85-90, 134.

¹⁵ B. SÄRNÖ, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 46.

Butadienpolymerisate lassen sich ohne Schwefel vulkanisieren, indem man sie mit Carboxylierungsmitteln, wie z. B. Maleinsäureanhydrid oder Thioglykolsäure, behandelt. Man kann so auf je 100 Gewichtsteile Polymerisat 0,001 bis 0,30 chemische Äquivalentteile an Carboxylgruppen einbauen. Durch Zumischung von mehrwertigen Metalloxyden und Erwärmen auf 50 bis 200°C gelingt es, die plastische Masse in ein elastisches Gebilde durch Bildung der entsprechenden Carboxylate zu vulkanisieren²².

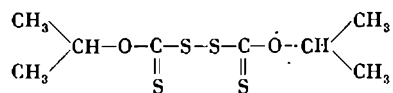
Ein altes und ungelöstes Problem ist immer noch die Anwendung der Butadienpolymeren für öl- und zugleich kältefesteste Vulkanisate. LAUNDRIE und seine Mitarbeiter untersuchten Copolymeren mit Styrol, Acrylsäurenitril, Methacrylsäurenitril, Alkylacrylaten, Vinylidenchlorid, Diäthylfumarat, Diäthylchloromaleat, ungesättigten Ketonen und sogar einigen Terpolymeren. Sie konnten keine Lösung des Problems finden²³.

Auch alkylkatalysiertes Polybutadien und Emulsionscopolymerisate des Butadiens mit verhältnismäßig kleinen Mengen Acrylsäurenitril und größeren Mengen Methylisopropenylketon waren trotz guter Quellfestigkeit infolge schlechten Kälteverhaltens unannehmbar. Alkylkatalysierte Polybutadiene zeigten wohl gute Kältefestigkeit, waren aber äußerst schwierig zu verarbeiten²⁴.

3. Copolymerisate aus Butadien und Styrol

a) Herstellung

Seit dem Aufkommen der kalt-polymerisierten Kautschuke wurden hauptsächlich beim GR-S (Government's Rubber Styrene Derivated), dem amerikanischen Copolymeren aus Butadien und Styrol, beträchtliche Fortschritte festgestellt. Diese umfassen Polymerisationsformeln, bei welchen Ansätze mit niedrigem Zuckergehalt oder sogar zuckerfreie Rezepte zur Anwendung kommen, ferner nichtverfärbende Abstopppmittel, wie z. B. Dithiocarbamate, wirksamere Aktivatoren, nichtverfärbende Alterungsschutzmittel und Regler oder Kettenüberträger. Die letzteren steuern die Kettenlänge der Polymerisate. Als solcher Regler dient in Deutschland vor allem das Diisopropylxanthogendisulfid (*Diproxyd*)



währenddem in den USA Dodecylmercaptane (*Sulfole*) und Homologe Verwendung finden. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf eine sehr schnelle Polymerisation und der dazu geeigneten Apparatur gelenkt. Spezielle Verfahren erlauben die Herstellung von Polymeren mit sehr niedriger Wasserabsorption, welche sich speziell für

elektrische Isolationen in Kabeln eignen²⁵. Der Einfluß der Senkung der Polymerisationstemperatur von 50°C auf 5°C äußert sich hauptsächlich in einer Steigerung des durchschnittlichen Molekulargewichtes. Dabei erreicht die Zugfestigkeit bei einem Molekulargewicht von ungefähr 500 000 ihr Maximum. Die tiefe Polymerisationstemperatur wirkt sich auf die molekulare Struktur so aus, daß eine höhere Anzahl von Butadien-Gliedern in der *trans*-Form vorliegt und weniger Verzweigungen auftreten. Die größere Regelmäßigkeit des Polymerisationsablaufes äußert sich in einer regelmäßigeren Anordnung der Moleküle und verbesserten mechanischen Eigenschaften des Elastomeren²⁶.

Die Regler oder Kettenüberträger, welche hauptsächlich die Verarbeitbarkeit und die Löslichkeit der Polymerisate verbessern, wirken durch freie Radikalreaktionen. Sie stoppen das Wachsen einer Polymerkette mit ihrem endständigen Wasserstoffatom und starten eine andere Kette mit dem Mercaptylradikal²⁷.

Für die Herstellung ölgestreckter synthetischer Kautschuke ist ein hohes Molekulargewicht unerlässlich. Für diesen Zweck eignet sich hauptsächlich tertiäres Hexadecylmercaptan, weil dieser Regler die Bildung niedrig polymerer Anteile zu Beginn der Polymerisation weitgehend verhindert. Wichtig ist dabei, daß die Zugabe des Mercaptans in kleinen regelmäßigen Abständen und nicht auf einmal erfolgt^{28, 29}.

Die Wiedergewinnung nicht umgesetzter Monomeren aus der Butadien-Styrol-Polymerisation und ihre nachfolgende Reinigung sind teure Arbeitsprozesse. Es ist deshalb verständlich, daß man versuchte, anstelle des üblichen Umsatzes von nur 60% einen solchen von 100% zu erreichen. Es zeigte sich aber, daß das so erhaltene Elastomer bei normaler Wärmepolymerisation von schlechter Qualität ist. Bei Kaltkautschuk ist der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb der üblichen 60% so stark, daß die Gesamtproduktion bei einem 100prozentigen Umsatz um 30 bis 40% gegenüber demjenigen von 60% abfällt. Zudem zeigen solche Copolymeren verringerte Zugfestigkeits- und Dehnungswerte. Auch ist es nötig, beim Erreichen einer höheren Konversion die Reaktionstemperatur zu erhöhen. Eine Lösung des Problems besteht darin, daß der Regler, welcher z. B. tertiäres Dodecylmercaptan (*Sulfol*) sein kann, nicht am Anfang der Reaktion auf einmal, sondern in kleinen Dosen nach und nach zugegeben wird. Dadurch erreicht man eine Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung nach oben und erhält bei einem 85prozentigen Umsatz ein Produkt, welches in den mechanischen Eigenschaften dem gewöhnlichen Kalt-GR-S ebenbürtig

²⁵ L. H. HOWLAND, *Rubb. World* 130 (1954) 647-54, 717.

²⁶ Y. LANDIER, *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 647-54.

²⁷ A. H. KRAUSE, *Rubber Age* (N. Y.) 73 (1953) 504, 75 (1954) 217-22.

²⁸ T. W. BOYER, R. D. GILBERT und N. R. LEGGE, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 913; *Rubb. World* 130 (1954) 74.

²⁹ T. W. BOYER und N. R. LEGGE, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 912; *Rubb. World* 130 (1954) 73.

²² B. F. Goodrich Co., H. P. BROWN, U. S. Pat. 2.662.874 vom 1. November 1950.

²³ R. W. LAUNDRIE, M. FELDON und A. L. RODDE, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 794-803.

²⁴ M. FELDON, D. R. HAMMEL und R. W. LAUNDRIE, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2248-60.

ist. Aber auch hier lohnt sich ein 100prozentiger Umsatz nicht, weil das Elastomer sonst wieder einen beträchtlichen Abfall der Zugfestigkeit aufweist³⁰.

b) Eigenschaften

Die *Lagerfähigkeit* von Normal-GR-S war schon oft, speziell für vorsorgliche Lagerhaltung in Notzeiten, Gegenstand eifriger Diskussionen. Es wurde nun nachgewiesen, daß sich dieser synthetische Kautschuk während fünf Jahren nur wenig verändert. Als Maßstab der Veränderung dienten die Werte der Mooney-Viskosität, der chemischen Prüfungen und der Zug-Dehnungs-Eigenschaften. Interessant ist die Feststellung, daß hohe Temperaturen, z. B. 100°C während 48 Stunden, verhältnismäßig große Änderungen der Viskosität bedingen, daß aber die Zug-Dehnungs-Eigenschaften der Vulkanisate dadurch nicht berührt werden³¹.

Im engen Zusammenhang mit der Lagerfähigkeit steht auch die Frage des Reaktionsmechanismus bei der *Oxydation und Kettenspaltung* von ungesättigten Hochpolymeren. Bestimmungen der Doppelbindungen der Spaltprodukte, des absorbierten Sauerstoffs und der während des Abbaues gebildeten Peroxyde zeigen, daß die Reaktionen der Sättigung, der Spaltung und der Peroxydation in direkter Beziehung zueinander stehen. Die *Peroxyde* leiten in der Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff die Abbaureaktion ein, haben jedoch im Vakuum keinen Einfluß. Es scheint, daß der Abbau mit Hilfe der Peroxydradikalen weitergeht, welche sich durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Polymere bilden. Diese instabilen Radikale können sowohl Spaltungen wie auch Sättigungsreaktionen herbeiführen oder stabil werden³².

Schon lange versucht die Forschung die Struktur des Naturkautschuks nachzumachen, um dadurch seine technisch willkommenen Eigenschaften, wie hohe mechanische «Reingummifestigkeit» und niedrige Hysterese, zu erhalten. Fahrzeugreifen mit einer dem Naturkautschuk überlegenen Verschleißfestigkeit wurden nun aber mit Tieftemperaturpolymeren hergestellt, trotzdem ihre Struktur derjenigen des Naturkautschuks ungleich ist. Der Grund der Verbesserung der Abriebfestigkeiten des Tieftemperaturkautschuks gegenüber warmpolymerisiertem GR-S liegt in seinem kleineren Gehalt an niedermolekularen Ketten. Es wurde nun aber durch den Einsatz von speziellen Initiatoren möglich, auch bei 50°C, also der klassischen Reaktionstemperatur der Warmkautschuke, dieselbe molekulare Gewichtsverteilung wie beim Kaltkautschuk zu erhalten. Solche *Initiatoren sind Diazo- und Azo-Verbindungen*, wie z. B. *Nitrazol CF* (stabilisiertes Salz von diazotiertem *p*-Nitro-

anilin) und *AIBN* (*α,α'*-Azodiisobutyronitril). Die *Mikrostruktur*, welche man als notwendig erachtet, um das Verhalten von Naturkautschuk auch in anderer Hinsicht nachzuahmen, umfaßt *hohe Linearität* (1,4-Addition), welche die hohe «Reingummifestigkeit» bedingt, und die *cis-Konfiguration* für die Erhaltung genügender physikalischer Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Es zeigte sich, daß bei der Emulsionspolymerisation Rezeptänderungen nur einen kleinen Einfluß auf die Mikrostruktur von GR-S ausüben. Viel besser scheinen sich hierzu *Alkalimetallinitiatoren* zu eignen, wo die strukturellen Änderungen sowohl durch Veränderung des Initiators als auch der Polymerisationstemperatur und durch den gleichzeitigen Einsatz von *Promotoren* erreicht werden. Solche Promotoren sind Äther, Amine, Halogenverbindungen oder Nitrile, welche die Eigenschaft haben, die Alkalimetallpolymerisation zu beschleunigen. Natriumpolybutadien, welches ohne Äther hergestellt wird, setzt sich aus ungefähr 60% 1,2- und 40% 1,4-(13% *cis*- und 27% *trans*-)-Strukturen zusammen. Wenn man aber einen Promotor, wie z. B. Diäthylenglykoldimethyläther, zusammen mit dem Natriumkatalysator gebraucht, erhält man ein Polybutadien aus 80% 1,2- und 20% 1,4-(12% *cis*- und 8% *trans*-)-Strukturen³³.

Für die Herstellung von *ölgestreckten Kautschuken* aus Butadien-Styrol-Copolymerisat ist ein hohes Molekulargewicht unerlässlich. Die *Löslichkeit* dieser Elastomeren in Toluol ist aber zeitabhängig. Die *scheinbare Löslichkeit* steigt, wenn man nicht rührt, während 800 Stunden fortwährend an. Eine Zwischenprüfung mit Hilfe eines engmaschigen Drahtsiebes kann dabei einen Gehalt von 50% ungelösten Materials zeigen, während leichtes Rühren sehr rasch fast vollständige Auflösung mit sich bringt. Viskositätsmessungen an verdünnten Lösungen sind sehr irreführend, wenn man nicht den Einfluß der Auflösungszeit und den scheinbaren Anstieg der Viskositätskonstante berücksichtigt. Die *Zeitabhängigkeit des Lösungsvorganges* tritt bei Polymerisaten mit Umsätzen über 50% auf. Zudem ist sie auch eine Funktion des Reglergehaltes des Polymerisationsrezeptes. Es ist unmöglich, die Auflösungszeit für Viskositätsmessungen durch gelindes Erwärmen oder Rühren zu kürzen. Man erklärt sich dieses sonderbare Verhalten als eine Folge des verhältnismäßig großen Anteils an Molekülverzweigungen, welche sich beim Auflösen nur langsam entwirren³⁴.

c) Verarbeitung

Bereits frühere Arbeiten haben gezeigt, daß die *Oxydationsreaktion* von statisch erwärmten, unvulkanisierten Kaltkautschuk- und Naturkautschukfilmen durch *Ruß verzögert* wird. Es gelang nun der Nachweis, daß

³⁰ T. W. BOYER und N. R. LEGGE, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 699; *Rubb. World* 130 (1954) 663.

³¹ M. H. REICH, T. B. HARRISON und B. G. LABBE, *Rubb. World* 130 (1954) 789-94, 800.

³² J. CORTYL-LACAU, *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 819-24, 31 (1954) 473-8.

³³ R. F. DUNBROOK, B. L. JOHNSON, J. L. BINDER, J. M. WILLIS und E. L. CARR, 3. *Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 75.

³⁴ R. B. MACFARLANE und L. A. MCLEOD, 3. *Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 67.

diese Oxydationshemmung auch während eines längeren Mischens in einem heißen Banbury-Knetter auftritt. Durch die Oxydationen entstehen *Gele*, welche zyklisierte Abspaltprodukte der Makromoleküle darstellen³⁵.

Verlängerte Mastikation von kaltpolymerisiertem GR-S äußert sich in tiefern Mooney-Viskositäten als eine Folge der massiven Spaltung der hochpolymeren Kettenmoleküle. Aus solchem Kautschuk hergestellte Vulkanisate geben kleine Zugfestigkeitswerte. Die Zugabe von geringen Rußmengen während der Mastikation reduziert den Abfall der Mooney-Viskosität und der Zugfestigkeit. Umgekehrt bedingt verlängerte Heißmastikation in einem Banbury höhere Mooney-Viskositäten – als Folge von ausgesprochenen Vernetzungs- oder Gelierreaktionen, welche zusätzlich zur Molekülsplattung auftreten. Solche Gummimischungen zeichnen sich durch höhere Moduli gegenüber den normal hergestellten Mischungen aus. Die Gegenwart einer kleinen Menge Ruß während der Mastikation verhindert nun diesen Anstieg der Mooney-Viskosität und des Moduls. Ähnliche Ergebnisse wie mit dem Kaltkautschuk treten auch bei Naturkautschuk, Butylrubber und ölgestrecktem Kalt-GR-S auf³⁶.

Die *Viskosität einer konzentrierten GR-S-Lösung* kann mit dem *Verzweigungsgrad* der Makromoleküle in Zusammenhang gebracht werden, währenddem die *Viskosität einer verdünnten Lösung* und die *Mooney-Viskosität* von der *Molekulargewichtsverteilung* abhängen. Durch Walzen des Elastomeren bei 30 bis 80°C steigert man den Verzweigungsgrad, ändert aber die Molekulargewichtsverteilung nicht. Bei Walzzeiten, welche 40 Minuten überschreiten, nimmt der Verzweigungsgrad wieder ab. Walzt man aber bei 120°C, bricht man die kurzen Ketten auf, wodurch die Molekulargewichtsverteilung deutlich beeinflusst wird. Bei längerem Walzen bei dieser Temperatur verbinden sich die Bruchstücke aus den kurzen Ketten aber rasch mit längeren Kettenmolekülen, um Verzweigungen zu bilden³⁷.

Es ist klar, daß die *Auswahl des richtigen Alterungsschutzmittels* nicht nur für eine möglichst lange Funktionsfähigkeit des Vulkanisates von Wichtigkeit ist, sondern auch für die Lagerfähigkeit des betreffenden synthetischen Kautschuks. Als solche Alterungsschutzmittel dienen u. a. auch *N,N'-diskundäres Butyl-p-phenylen-diamin*, dem besondere Schutzwirkung gegen Ozon nachgerühmt wird³⁸.

Als *Stabilisatoren* für synthetischen Rohkautschuk empfehlen die *United States Rubber Co.* u. a. auch *Polygard*, welches ein alkyliertes Arylphosphit ist und das Elastomere nicht verfärbt. Es verleiht dem GR-S einen guten Widerstand gegen Gelbildung und Wärmeverhar-

zung, ein Minimum an Geruch und verbesserte physikalische Eigenschaften im Vulkanisat, zusammen mit einer großen Verarbeitungssicherheit beim Heißwalzen³⁹.

Das Aufkommen der ölgestreckten synthetischen Kautschuke hatte eine ganze Reihe von Untersuchungen über die weichmachende Wirkung verschiedenster Substanzen zur Folge. Als solche *Weichmacher* können aber selbstverständlich auch flüssige Emulsions-Polybutadiene dienen, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3600 bis 39000. Fünf Teile eines solchen niederpolymeren Butadiens zeigen eine größere Erweichungswirkung als z. B. Anthracenöl. Modulus und Zugfestigkeit werden herabgesetzt und die Bruchdehnung vergrößert. Wenn man länger vulkanisiert, treten diese Unterschiede weniger auf, was auf die Vulkanisation der Polybutadiene zurückzuführen ist. Polybutadiene mit Molekulargewichten von mindestens 25 000 an können mit Schwefel in Reinkautschukmischungen vulkanisieren, um ganz annehmbare Zug-Dehnungs-Eigenschaften zu geben⁴⁰.

Selbstverständlich ist auch die *Zusammensetzung des Öls*, mit welchem man die ölgestreckten *Masterbatches* herstellt, von ausschlaggebender Bedeutung. Dabei spielt die sogenannte *«Aromatizität»*, unter welcher man definitionsgemäß den Gehalt an säurereaktiven Kohlenwasserstoffen versteht, eine wichtige Rolle. Mit einer Steigerung der Aromatizität nehmen Zugfestigkeit, Modulus, optimale Heizung, Hysteresis, Gefrierpunkt, Härte und Rückprallelastizität zu, wohingegen der Biegerißwiderstand abnimmt. Öle mit einer sehr hohen Aromatizität beeinträchtigen aber die Lagerfähigkeit der mit ihnen hergestellten *Masterbatches*. Sie verursachen einen Abbau der Kettenmoleküle, und zwar mit Vorliebe in der Mitte der Kette, währenddem Öle von geringerer Aromatizität die Ketten nahe dem Molekülende brechen. Wärmealterungen, welche an *Ölmasterbatches* durchgeführt wurden, zeigten ferner, daß der Abbau der Kautschukmoleküle bei Ölen mit einem Gehalt von über 15% Stickstoffbasen rapid zunimmt. Einen guten Schutz gegen diesen Abbau bieten Alterungsschutzmittel, wie *Phenylbetanaphthylamin* und *Alkylarylphosphit*. Auch Rühren des Latex in Gegenwart von Luft vor der Zugabe des Öls wird als ein Mittel angesehen, um die Wärme- und Lagerstabilität des ölgestreckten, synthetischen Rohkautschuks zu verbessern⁴¹.

Im Interesse einer *Normalisierung* und um die Anzahl der auf dem Markte erhältlichen Elastomeren zu verkleinern, hat man die Strecköle auf Grund ihrer Zusammensetzung eingeteilt. Die einzelnen *Ölbestandteile* wurden auf ihre *Wirkung* genau untersucht und zeigten folgende Ergebnisse:

³⁵ F. LYON, K. A. BURGESS und C. W. SWETZER, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 596–600; *Rubb. Chem. Technol.* 27 (1954) 695–704.

³⁶ C. W. SWETZER und K. A. BURGESS, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 701; *Rubb. World* 130 (1954) 667.

³⁷ W. K. TAFT und J. DUKE, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 910; *Rubb. World* 130 (1954) 72.

³⁸ I. KAHN, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 406.

³⁹ B. A. HUNTER, R. R. BARNHART und R. L. PROOVST, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1524–30.

⁴⁰ R. W. LAUNDRIE und B. G. LABBE, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 545–8.

⁴¹ W. K. TAFT, J. DUKE, R. W. LAUNDRIE, A. D. SNYDER, D. C. PREM und H. MOONEY, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 396–412.

1. Stickstoffbasen verursachen den größten anfänglichen Abbau, währenddem die Paraffinfraktion den geringsten verursacht.
2. Die Stickstoffbasen beschleunigen die Vulkanisation und geben Vulkanisate, deren Moduli durch eine verlängerte Vulkanisationszeit unbeeinflusst bleiben.
3. Die Paraffine geben eine raschere Vulkanisation als die säurereaktiven Bestandteile.
4. Die Verträglichkeit des Öls mit dem Kautschuk steigt mit der Ungesättigtheit des ersteren.

Die Eigenschaften der verschiedenen Ölbestandteile sind additiv. Wie schon oben ausgeführt, kann ein unerwünschter Abbau des Polymeren dadurch verringert werden, daß man den Latex vor der Ölzugabe bis zu 72 Stunden mit Luft rührt^{42, 43}.

Die Art der Einverleibung des Strecköls in den Kautschuk ist sehr wichtig und beeinflußt in erster Linie die unvulkanisierte Mischung. Versuche, welche an ölgestreckten Kautschuken ausgeführt wurden, umfassen solche, bei welchen das Öl in der Latexphase zugegeben wurde, und eine zweite Gruppe, bei welcher man das Öl dem Trockenkautschuk auf dem Walzwerk beigab. Öle mit einem hohen Gehalt an Stickstoffbasen eignen sich in erster Linie für die Zugabe zum Trockenkautschuk, währenddem sie beim Latex niedrige Mooney-Viskositäten und schlechte Lagerfähigkeit des Elastomeren verursachen⁴⁴.

Vergleiche zwischen verschiedenen Ölen, welche Dicyclopentadien, Mesitylen und die Markenöle *Circosol-2XII* und *Dutrex 20* umfaßten, zeigten, daß der größte Abbau mit dem Dicyclopentadien erhalten wird. Die Aktivität dieser Substanz wird dem aktiven Wasserstoff, welcher sich an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen dieses Moleküls befindet, zugeschrieben. Dabei wirkt dieser aktive Wasserstoff wahrscheinlich als Sauerstoffträger⁴⁵.

Eine russische Arbeit behandelt den Einfluß der Seitenketten in der Raumstruktur des Moleküls, welche eine Folge der durch die Vulkanisation entstandenen Querverbindungen ist. Der Einfluß dieser Seitenketten auf die innere Reibung, welche bei der reversiblen Deformation der Vulkanisate entsteht, wurde bestimmt, wobei es sich zeigte, daß sowohl die innere Reibung als auch das damit zusammenhängende Relaxationsverhalten bis zu einem Gehalt von 9% gebundenem Schwefel vom Vulkanisationsgrad unabhängig sind. Eine weitere Aufnahme von Schwefel bedingt aber eine scharfe Steigerung der inneren Reibung. Es wurde gezeigt, daß bis zu 8% Schwefel die Natur der mechanischen Spannung im

Kautschuk ausschließlich entropisch ist, währenddem mehr Schwefel eine Zunahme der Energiekomponente der Spannung verursacht. Die Molekulargewichte der Kettensegmente zwischen zwei Querverbindungen wurden berechnet, und es zeigte sich, daß dabei ein kritischer Wert von ungefähr 7000 besteht. Eine weitere Verdichtung des Netzwerkes ist die Ursache der scharfen Steigerung der inneren Reibung und der Energiekomponente der Spannung. Dieser kritische Wert kann als ein Maß für die Flexibilität der Kettenmoleküle des Polymeren angesehen werden⁴⁶.

d) Anwendung

Die Anforderungen der Praxis verlangen von einem Kautschukvulkanisat immer *ausgedehntere Temperatureinsatzbereiche*. Diese Anforderungen betreffen nicht nur die hohen, sondern ebenso die *extrem tiefen Temperaturen*, wie sie heute z. B. von *Flugzeugen in der Stratosphäre* angetroffen werden. Es zeigte sich nun, daß geeignete Ester-Weichmacher, welche sich bekanntlich dadurch auszeichnen, daß sie dem Vulkanisat verbesserte Tieftemperaturflexibilität verleihen können, mit Vorteil einem 85/15-Butadien/Styrol-Copolymeren von hoher Mooney-Viskosität in der Latexphase zugesetzt werden. Bei 40 Teilen Weichmacher pro 100 Teile Polymer erhält man Vulkanisate mit Einfriertemperaturen von -66 bis -77°C und Zugfestigkeiten von 160 bis 180 kg/cm² bei Normaltemperatur (20°C). Als Weichmacher eignen sich vor allem Diisooctylsuccinat, Tri-(2-äthyl-hexyl)phosphat und Dibutoxyäthyladipat⁴⁷.

Die Copolymeren aus Butadien und Styrol finden ihre größte Anwendung für die Herstellung von *Motorfahrzeugreifen*. Ausgedehnte Versuchsergebnisse, welche mit Prüflastwagen der amerikanischen Regierung erhalten wurden, zeigen, daß große Lastwagenreifen, welche 30% synthetischen Kautschuk enthielten, der Qualität der Naturkautschukreifen ziemlich nahekommen. Eine Steigerung des GR-S-Gehaltes über 30% ist aber von einem linearen Abfall der Lebensdauer der Karkasse und von einem scharfen Steigen der Kosten pro gefahrene Meile begleitet. Synthetische Reifen sind empfindlich gegen Hitze, Loslösen der Reifenfläche und Biegerisse. Die Jahreszeiten haben einen größeren Einfluß auf die Betriebstemperatur eines Reifens als das eingesetzte Elastomere⁴⁷.

Während beim synthetischen Kautschuk in der Regel 75% Butadien mit 25% Styrol copolymerisiert sind, erhält man durch Verschiebung dieses Verhältnisses zugunsten des Styrolanteils anstelle der hochelastischen Kautschuke *thermoplastische Harze*. Diese Harze können bis 90% Styrol und 10% Butadien enthalten und sind mit Naturkautschuk und den meisten synthetischen Kautschuken, mit Ausnahme des Butylrubbers, ver-

⁴² W. K. TAFT, M. FELDON, J. DUKE, R. W. LAUNDRIE und D. PREM, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 911; *Rubb. World* 130 (1954) 72.

⁴³ W. K. TAFT, J. DUKE, A. D. SNYDER und R. W. LAUNDRIE, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 61-4.

⁴⁴ F. S. ROSTLER und R. M. WHITE, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 700; *Rubb. World* 130 (1954) 664.

⁴⁵ W. K. TAFT, A. D. SNYDER und J. DUKE, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 838-40.

⁴⁶ M. M. REZNIKOVSKII, V. S. YUROSIVSKAYA und B. A. DOGADKIN, *Rubb. Chem. Technol.* 27 (1954) 415-29.

⁴⁷ I. J. SJOTHUN und P. S. GREEN, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1953) 77-83.

träglich. Sie verleihen einer Kautschukmischung, welcher sie in Mengen von mehr als 60% zugefügt werden können, eine große Härte mit ebonit- oder lederartigem Charakter, ausgezeichnete Schlag- und Zugfestigkeit, gute elektrische Eigenschaften und günstiges Kälteverhalten⁴⁸. Sie finden ihr Hauptanwendungsgebiet bei der Herstellung von Sohlen, Isolationen für elektrische Kabel und Bodenbelägen⁴⁹.

4. Copolymerisate aus Butadien und Säuren oder Estern

Die Entdeckung, daß Ketone, wie z. B. Benzalacetophenon, mit Butadien zu interessanten Elastomeren copolymerisiert werden können, führte dazu, auch andere α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen der Mischpolymerisation mit Butadien zu unterwerfen. Dazu dienten Zimtaldehyd, Zimtsäure, Zimtsäureäthylester und Transzimtsäurenitril. Die erhaltenen Kautschuke zeigen ähnliche Eigenschaften wie die üblichen GR-S-Typen. Einige haben gute Kältefestigkeit, aber ihre Ölbeständigkeit übertrifft diejenige von GR-S nicht⁵⁰. Andererseits gelingt es, ölfeste Copolymerisate aus Butadien und ungesättigten Säuren, wie Acrylsäure, herzustellen. Die Carboxylgruppen erhöhen aber auch den Temperatureinsatzbereich des Elastomeren, verbessern die filmbildenden Eigenschaften und machen die Polymeren für Vernetzungen und Vulkanisationsreaktionen mit polyvalenten Reagenzien geeignet. In Vulkanisationsrezepten mit Schwefel, welche aber ein mehrwertiges Metalloxyd enthalten, läßt sich die Gegenwart von nur 1% Carboxylverbindung durch ihren Einfluß auf die Vulkanisationseigenschaften erkennen. Salzbildung mit Zinkoxyd gibt Vulkanisate mit Zug-Dehnungs-Eigenschaften, welche diejenigen von rußhaltigen Schwefelvulkanisaten von analogen, nicht-carboxylischen Polymeren übertreffen. Der Nachteil solcher Vulkanisate ist ihre starke bleibende Verformung bei der Kompression⁵¹.

Carboxylmonomeren wurden nicht nur mit Butadien allein, sondern auch noch mit Butadien und Acrylnitril zu Terpolymeren aufpolymerisiert, um Kautschuke mit bemerkenswert guter Ölfestigkeit, welche diejenige des gewöhnlichen Nitrilgummis übertrifft, zu erhalten. Der Latex dieser Terpolymeren hat ein außerordentlich großes Eindringvermögen, und die damit hergestellten Filme zeichnen sich durch ihren Widerstand gegen chemische Reinigungsmittel, wie z. B. Trichloräthylen, aus. Deshalb sind diese Latices besonders für die Textil-, Papier- und Lederindustrie interessant. Die entsprechenden Trockenkautschuke sind allerdings noch nicht im Handel erhältlich⁵².

⁴⁸ C. R. HOLT, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 550-1; *Rubb. World* 129 (1954) 497-8.

⁴⁹ H. S. SELL, *Rubber Age* (N. Y.) 54 (1954) 551-2; *Rubb. World* 129 (1954) 498-9.

⁵⁰ C. S. MARVEL, G. H. MACCAIN und M. PASSER, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2311-7; *Rubb. Chem. Technol.* 27 (1954) 333-47.

⁵¹ H. P. BROWN und C. F. GIBBS, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 698; *Rubb. World* 130 (1954) 662.

⁵² H. P. BROWN und N. C. DUKE, *Rubb. World* 130 (1954) 226; *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 397.

Es gibt aber auch Copolymeren zwischen Acrylsäureestern und verwandten Produkten, welche auf die Verwendung des Butadiens überhaupt verzichten. Diese Acrylkautschuke zeichnen sich durch verhältnismäßig hohe Chemikalienfestigkeit und einen breiten Temperatureinsatzbereich aus. Das klassische Elastomere dieser Gruppe ist das *Lactoprene EV*, welches aus 95% Äthylacrylat und 5% Chloräthylvinyläther aufgebaut ist. Der Nachteil dieses Kautschuks ist seine ausgesprochene Wasserempfindlichkeit. Eine bedeutende Verbesserung in dieser Hinsicht bietet nun *Lactoprene BN-12,5*, ein Copolymeres aus 87,5% Butylacrylat und 12,5% Acrylnitril. Das Elastomere ist eine nicht-klebrige, weiße Masse, welche auf gewöhnlichen Kautschukmaschinen verarbeitet werden kann. Für die Vulkanisation gebraucht man Triäthylentetramin und Schwefel. Die Vulkanisate zeigen eine außergewöhnliche Hitze- und Heißölfestigkeit. Sie werden hauptsächlich für Dichtungen empfohlen⁵³.

5. Copolymerisate aus Butadien und Nitrilen

a) Herstellung und Eigenschaften

Die Copolymerisation von Butadien und Acrylnitril bei 30°C in Emulsion mit Kaliumpersulfat als Initiator wird durch gewisse cyanoäthylierte Amine, speziell *Dimethylaminopropionitril* stark aktiviert. Diese Aktivatoren sind auch wirksam, wenn man organische Hydroperoxyde, wie z. B. Cumol, als Polymerisationsinitiator gebraucht, speziell wenn gleichzeitig noch Dextrose als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Dieses System kann auch für die Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol gebraucht werden⁵⁴.

Es wurde gezeigt, daß die Doppelbindungen in der Hauptkette des Nitrilkautschukmoleküls die aktivsten Stellen der Ketten bilden. Deshalb sollten eigentlich diese Kautschuke sehr rasch oxydieren. In Tat und Wahrheit zeichnen sich die Butadien-Nitrilkautschuke aber durch eine große chemische Stabilität aus. Es wurde nun gefunden, daß die Induktionszeit der Oxydationsreaktion mit steigendem Acrylnitrilgehalt zunimmt. Extrahiert man nun die Oxydationsnebenprodukte mit Alkohol aus dem Nitrilkautschuk und fügt diese einem Polybutadienkautschuk bei, erhält man bei diesem eine ähnliche Induktionsperiode wie beim Nitrilkautschuk. Diese wirksamen Oxydationsnebenprodukte enthalten Stickstoff und können von keinem andern synthetischen oder natürlichen Elastomeren als von Nitrilkautschuk erhalten werden. Phenyl- β -naphthylamin steigert diese Oxydationshemmung stark, hat aber in Nitrilkautschuken einen ganz andern Reaktionsmechanismus als in Polybutadienen. In letztern wird das Phenyl- β -naphthylamin sofort aufgebraucht, während es beim erstern auch nach

⁵³ J. E. HANSEN und W. E. PALM, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 677-87.

⁵⁴ J. W. L. FORDHAM und H. J. WILLIAMS, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 699; *Rubb. World* 130 (1954) 663.

der Induktionsperiode noch unverändert nachgewiesen werden kann. Die Erklärung liegt wahrscheinlich in einer Reaktion des Phenyl- β -naphthylamins mit dem stickstoffhaltigen Oxydationsnebenprodukt⁵⁵.

b) Verarbeitung und Anwendung

Um harte Nitrilkautschukvulkanisate herzustellen, mischt man mit Vorteil Styrol-Acrylsäurenitrilharze, Styrol-Butadien- oder Styrolharze ein. Diese Vulkanisate können als Köpfe von Golschlägern oder für die Herstellung von Sturzhelmen und kleinen Maschinenteilen Verwendung finden^{56, 57}.

Mit steigendem Nitrilgehalt verbessert man bei den Nitrilkautschuken, welche auch unter den Handelsbezeichnungen *Perbunan*, *Hycar*, *Butaprene*, *Polysar N* usw. bekannt sind, die Ölfestigkeit, die mechanischen Eigenschaften und die Ozonbeständigkeit. Umgekehrt verschlechtert man aber dadurch die Elastizität, die relative Dämpfung und das Tieftemperaturverhalten. Nitrilkautschuke finden auch mit Vorteil Anwendung als hochpolymere Weichmacher in Polyvinylchlorid^{58, 59}.

Messungen der Flexibilität von vulkanisierten Nitrilkautschuken in Funktion der Temperatur bis zu -70°C zeigten, daß Kautschuke, welche in Isooctangemischen gequellt wurden, mit sinkender Temperatur einen abnehmenden Modul aufweisen. Sie sind sogar bei -70°C flexibler als bei Raumtemperatur. Es entspricht dies der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität. Für die Messung wurde eine Torsionsmethode gebraucht⁶⁰.

Um ölfeste Kautschuke durch Copolymerisation mit Butadien zu erhalten und im Bestreben, die Eigenschaften der Nitrilkautschuke noch zu übertreffen, ersetzte man das Acrylsäurenitril durch andere stickstoffhaltige Substanzen. PRITCHARD und OPHEIM berichten über solche Untersuchungen mit 2-Methyl-5-vinylpyridin. Die entsprechenden Copolymeren können mit sogenannten Quaternisierungsmitteln und Vulkanisationschemikalien reagieren, um kautschukähnliche Vulkanisate mit einer ausgesprochenen Quellfestigkeit gegen organische Flüssigkeiten zu ergeben⁶¹. Als Quaternisierungsmittel werden vorzugsweise organische Halogenverbindungen, wie z. B. Benzalchlorid, verwendet. Die Zahl der effektiven Querverbindungen kann leicht aus den Moduli der gequollenen Vulkanisate berechnet werden⁶².

Auch α -Alkylacrylsäurenitrile wurden anstelle des gewöhnlichen Acrylnitrils für die Copolymerisation mit

⁵⁵ A. S. KUZ'MINSKII und E. B. POPOVA, *Rubb. Chem. Technol.* 26 (1953) 840-2.

⁵⁶ R. C. BASCOM, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 547-9; *Rubb. World* 129 (1954) 630-1.

⁵⁷ W. DE C. CRATER, *Rubb. World* 129 (1954) 629-30; *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 549-50.

⁵⁸ G. S. LAEFF, *Rubb. World* 130 (1954) 516; *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 560.

⁵⁹ G. FROMANDI, *Kautschuk u. Gummi* 7 (1954) WT 127-31.

⁶⁰ J. A. STEPHENS, *Trans. I. R. I.* 30 (1954) 109-14.

⁶¹ J. E. PRITCHARD und M. H. OPHEIM, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2242-5.

⁶² W. B. REYNOLDS, J. E. PRITCHARD, M. H. OPHEIM und G. KRAUS, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 17.

Butadien eingesetzt. Dabei verbessert ein steigender Nitrilgehalt nicht nur die Zug-Dehnungs-Eigenschaften, sondern es zeigt sich auch, daß das Methylderivat die beste Ölfestigkeit aufweist, währenddem das *n*-Pentyl-Acrylsäurenitrilprodukt die schlechteste hat. Gerade umgekehrt verläuft das Kälteverhalten und beweist damit wieder einmal die alte Erfahrung, daß maximale Ölfestigkeit immer mit einem Verlust der Kältefestigkeit verbunden ist. Der Einsatz von Alkylacrylsäurenitril anstelle des gewöhnlichen Nitrils bietet keine Vorteile⁶³.

6. Polymerisate und Copolymerisate aus Isopren und Isobutylen

Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist der Butylkautschuk, ein Mischpolymerisat aus Isobutylen und einem kleinen Anteil von 3 bis 4,5% Isopren. Das letztere ist zum Teil als 1,4-Addition anwesend. Mit steigender Ungesättigtheit nimmt auch die Ozonempfindlichkeit des Butylkautschuks zu⁶⁴. Die Hauptanwendungen des Butylkautschuks sind außerordentlich luftundurchlässige Schläuche für Motorfahrzeugreifen, Kachel, imprägnierte Gewebe, technische Formartikel usw.

a) Verarbeitung

Neuerdings bedient man sich bei der Mischungsherstellung der Heißmischtechnik, welche in Verbindung mit Gasruß Vulkanisate mit bedeutend verbesserten Eigenschaften gibt. Selbstverständlich kann diese Technik nur angewandt werden, bevor man die Vulkanisationschemikalien beifügt^{65, 66}.

Auch Mineralfüllstoffe eignen sich gut als Mischungsbestandteile von Butylkautschukvulkanisaten. Diese Substanzen werden rasch aufgenommen, haben aber den Nachteil, daß größere Mengen ein Kleben auf den Walzen zur Folge haben. Um eine gute Spritzbarkeit zu erhalten, sind mindestens 25 bis 30 Volumteile Füllstoff pro 100 Teile Butylkautschuk nötig; für Kalandricmischungen ist diese Menge etwas niedriger⁶⁷.

Als weißer Verstärkerfüllstoff eignet sich vor allem kolloidale Kieselsäure, welche es gestattet, nicht nur weiße oder gefärbte Butylkautschukvulkanisate herzustellen, sondern ähnliche mechanische Eigenschaften wie mit Ruß zu erreichen. Dabei kann das lästige Ausblühen des Schwefels durch eine Kombination von elementarem Schwefel und organischen Sulfiden vermieden werden⁶⁸.

Die Wechselwirkung zwischen Kautschuksubstanz und dem Füllstoff wurde mit Hilfe des Adsorptionsgleichgewichtes von benzolischen Butylkautschuklösungen studiert. Bei kolloidaler Kieselsäure (Hi-Sil) konnte keine

⁶³ C. S. MARVEL, R. T. STIEHL, W. K. TAFT und B. G. LABBE, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 804-8.

⁶⁴ R. L. ZAPP, *Rubb. World* 130 (1954) 377.

⁶⁵ R. M. THOMAS, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1953) 278.

⁶⁶ W. H. PETERSON, *Rubb. World* 130 (1954) 366-9, 436.

⁶⁷ W. C. SMITH, *Rubb. World* 129 (1953) 55-60.

⁶⁸ R. F. WOLF, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 389-95.

Adsorption festgestellt werden, währenddem eine solche bei MPC-Ruß in gewissem Ausmaß in Erscheinung trat. Hohe Adsorption zeigten aber hochabriebfeste Ofenruße vom Typ HAF. Dabei nimmt die Adsorption pro Gewichtseinheit Ruß mit der Temperatur ab und steigt mit dem Molekulargewicht des Polymeren so stark, daß es möglich ist, damit Molekulargewichtsverteilungskurven zu konstruieren. Die Ungesättigkeit selbst ist ohne Einfluß auf die Adsorption. Eine Benzolextraktion im Soxhlet-Apparat trennt nur einen Teil des adsorbierten Polymeren vom Ruß. Durch Walzen kann die adsorbierte Menge pro Gewichtseinheit MPC-Ruß stark gesteigert werden. Im Gegensatz dazu ist aber diese Behandlung beim HAF-Ruß ohne Einfluß. Ähnlich wie Butylrubber verhält sich auch Polyisobutylen. Man glaubt deshalb, daß die Adsorption von Polyisobutylen und Butylkautschuk durch die HAF-Ruße hauptsächlich physikalischer Natur ist und daß diese physikalische Adsorption bei der Verstärkung eine wichtige Rolle spielt. Die mit Sauerstoff verbundenen Kanalgasruße scheinen physikalisch nur wenig Material zu adsorbieren, können aber unter Walzbedingungen chemisch mit den ungesättigten Gruppen des Polymeren reagieren⁶⁹. Auch der Einfluß der *Wärmebehandlung* auf die Verstärkung von Butylkautschuk mit Ruß war Gegenstand einer umfangreichen Forschungsarbeit. Diese Wärmebehandlung kann entweder zyklisch sein, indem abwechselungsweise einer Behandlung in offenem Dampf bei 160°C ein Arbeitsgang auf der Walze folgt. Die Erwärmung kann aber auch rein statisch ohne Walzen erfolgen, oder man unterwirft den Masterbatch während des Walzens einer Temperatur von 200 bis 260°C. Durch die Wärmebehandlung werden die physikalischen Eigenschaften, in erster Linie die Rückprallelastizität, des Vulkanisates verbessert. Die Wirksamkeit dieser Verbesserung ist sowohl eine Folge der Wechselwirkung zwischen Ruß und Polymer als auch der Füllstoffdispersion. Nur Kanalgasruße sprechen auf diese Behandlungsmethode an, währenddem bei andern Rußen entsprechende Maßnahmen notwendig sind. Die Änderungen der Eigenschaften nehmen mit der Konzentration des Kanalgasrußes zu. Sie sind in erster Linie von der Gegenwart von Sauerstoff auf der Rußoberfläche abhängig, da eine Entfernung dieses Sauerstoffs das Ansprechen auf die Wärmebehandlung vermindert. Ofenruß, welcher sich normalerweise für diese Wärmebehandlung nicht eignet, kann ausgezeichnete Butylkautschukvulkanisate von hoher Zugfestigkeit, hohem Modul und hoher Rückprallelastizität geben, wenn man seine Oberfläche mit Sauerstoff aktiviert (*Oxygenisierung*). Es wurde nun gefunden, daß Schwefel und *para-Dinitrosobenzol* die Wechselwirkung zwischen Butylkautschuk und Ofen- oder thermatomischen Rußen ermöglichen, so daß Vulkanisate mit stark verbesserten Eigenschaften erhalten werden können. Solche Chemikalien werden

⁶⁹ E. R. GILLLAND und E. B. GUTOFF, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 701; *Rubb. World* 130 (1954) 667.

auch *Promotoren* genannt, und es ist wichtig, daß sowohl sie als auch der Ruß bei tiefen Temperaturen gut im Kautschuk verteilt werden. Darauf folgt die Wärmebehandlung, welche z. B. bei 150 bis 200°C während 10 bis 30 Minuten stattfinden kann. Dadurch wird die vulkanisationsbeschleunigende Wirkung des Promotors zerstört, währenddem die Verstärkerwirkung der Füllstoffe erhöht wird. So behandelte Mischungen zeigen keine Anbrenntendenzen und haben ausgezeichnete Verarbeitungs- und Aufbaueigenschaften. Die Wirkung der Wärmebehandlung ist proportional der durch die Behandlung verursachten Änderung des Spannungswertes oder des Moduls. Die Erhöhung des Moduls selbst ist direkt proportional der Ungesättigkeit des Polymeren⁷⁰.

b) Anwendungen

In letzter Zeit brachte die Firma *Goodrich & Co. in Akron* unter der Markenbezeichnung *Hycar HH* oder *Hycar 2022* einen bromierten Butylkautschuk mit einem Bromgehalt von 1 bis 1,5% auf den Markt. Die Bromierung selbst erfolgt durch Zugabe einer 10prozentigen Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff zu einer Heptanlösung des Butylrubbers. Man nimmt an, es handle sich dabei in der Hauptsache um eine Addition des Halogens an die Doppelbindungen, so daß dadurch die Ungesättigkeit des Elastomeren gesenkt wird. Infolgedessen werden für die Vulkanisation weniger Schwefel und Beschleuniger erfordert, währenddem die Vulkanisationsgeschwindigkeit im Vergleich zum normalen Butylkautschuk stark vergrößert ist. Die bromierten Polymeren eignen sich sowohl für die Vulkanisation mit Schwefel als auch mit Metalloxyden. Im Gegensatz zum Butylkautschuk kann sein Bromderivat mit Naturkautschuk und GR-S zusammenvulkanisiert werden, wodurch es möglich wird, diesen Elastomeren *Ozonfestigkeit, niedrige Luftdurchlässigkeit und Biegerißfestigkeit* zu verleihen, währenddem die guten Zug-Dehnungseigenschaften erhalten bleiben. Andere Vorteile des bromierten Butylkautschuks sind höherer Modul und *gute Verbindung mit andern Elastomeren und hauptsächlich mit Metallen*⁷¹.

Eine der auffallendsten Eigenschaften der Butylvulkanisate ist ihr großer *Widerstand gegen Ozon*. Die Anfälligkeit gegen Ozonrisse steigt dabei mit zunehmender Ungesättigkeit des rohen Polymeren und nimmt deutlich mit steigendem Vulkanisationsgrad ab. Rußzuschläge über 40 Gewichtsteile pro 100 Teile Kautschuk sind wünschbar. *Weichmacher* setzen im allgemeinen die Ozonfestigkeit herab. Die Wirkung ist der Weichmachermenge proportional, schwankt aber von Weichmacher zu Weichmacher beträchtlich. *Alterungsschutzmittel* bieten gewisse Vorteile; es wurde aber keines gefunden, welches einen vollständigen Ozonschutz bietet. Änderungen in

⁷⁰ A. M. GESSLER, R. L. ZAPP, F. P. FORD und J. REHNER jun., *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1953) 59-71, 243-51, 397-408, 74 (1954) 561-6.

⁷¹ R. T. MORRISSEY, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 698; *Rubb. World* 130 (1954) 662.

der Misch-, Spritz- und Vulkanisationstechnik sind ohne Einfluß auf die Ozonrißempfindlichkeit der Vulkanisate. Durch eine sorgfältige Auswahl des Weichmachers und mit einem genügend hohen Vulkanisationsgrad ist es heute möglich, billige Mischungen mit hoher Ozonfestigkeit herzustellen, ohne zu Wachsen oder starken Alterungsschutzmitteldosierungen Zuluft nehmen zu müssen⁷².

7. Polyäthylenderivate

Chlorsulfonierte Polyäthylene werden in letzter Zeit von der Firma *Du Pont* in Amerika fabriziert und unter dem Namen «*Hypalon*» auf den Markt gebracht. Vulkanisiertes *Hypalon* zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Wärme-, Chemikalien- und Verschleißfestigkeit aus und ist vielleicht dazu berufen, den Übergang in der Temperaturanwendung zwischen Nitril- und Silikonkautschuk zu bilden. Die Vulkanisation des *Hypalons* ist ein komplizierter Vorgang und kann mit Hilfe von Aminen, Alkoholen und anorganischen Basen vorgenommen werden. Bei den letztern haben sich hauptsächlich Bleioxyde bewährt. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Elastomeren besitzt chlorsulfoniertes Polyäthylen verhältnismäßig wenig reaktionsfähige Stellen, weshalb man sich der Infrarottechnik bediente, um die Vulkanisationsreaktion zu verfolgen. Mit Hilfe von niedermolekularen Modellverbindungen gelang es, die entsprechenden Infrarotbanden für die aliphatischen Sulfonylgruppen zu identifizieren und auf das *Hypalon* zu übertragen⁷³.

8. Polymerisate aus Halogenkohlenwasserstoffen

In jüngster Zeit ist in Amerika ein fluorhaltiges Elastomeres unter der Markenbezeichnung *Poly-VBA* auf dem Markt erschienen. Das Monomere wird aus Perfluorbuttersäure und Acrylsäure hergestellt und polymerisiert leicht in Emulsion, um einen stabilen Latex zu bilden. Der Trockengummi *Poly-FBA* kann auf den üblichen kautschukverarbeitenden Maschinen behandelt und im Preßform- oder Strangpreßverfahren gestaltet werden. Die Vulkanisation wird am besten mit Hilfe von mehrwertigen Aminen vorgenommen. Es ist auch möglich, die Mischungen mit Rußen oder anorganischen Füllstoffen zu verstärken. Typische *Poly-FBA*-Vulkanisate haben Zugfestigkeiten von 80 bis 100 kg/cm² und bleibende Kompressionen von 20 bis 25%. Der Modul, die Bruchdehnung und die Härte können in weiten Grenzen eingestellt werden. Die Vulkanisate zeichnen sich durch eine sehr kleine Quellung in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, chlorierten Lösungsmitteln, Wasser und Säuren aus. Sie sind auch für den Kontakt mit Ölen, synthetischen Schmiermitteln, hydraulischen Flüssigkeiten und ähnlichen hochsiedenden Flüssigkeiten bis zu einer Einsatztemperatur von

200°C geeignet. Dazu ist *Poly-FBA* ozonfest und widersteht selbst dem Einfluß von rauchender Salpetersäure. Sein hauptsächlichster Nachteil liegt in der begrenzten Tieftemperaturflexibilität^{74, 75}.

a) Verarbeitung von Neopren

Das wichtigste halogenhaltige Elastomere ist das *Polychloropren*, welches allgemein als *Neopren* bekannt ist. In der letzten Zeit wurden beträchtliche Fortschritte in seiner Verarbeitungstechnik erreicht, und zugleich liegen nun auch die Ergebnisse einer langjährigen praktischen Erfahrung im Einsatz der Vulkanisate vor. Gewöhnliche Neoprenmischungen haben für die meisten Anwendungen eine genügend hohe Wasserfestigkeit. Diese Eigenschaft kann aber durch Bleimennige als Vulkanisiermittel und mit Hilfe von geeigneten Füllstoffen, wie z. B. hydratisiertem Calciumsilikat oder feinteiliger Kieselsäure, gesteigert werden. Auch gewisse Rußsorten geben ausgezeichnete Wasserfestigkeit, währenddem Calciumcarbonat hierfür ungeeignet ist⁷⁶. Eine spezielle neue Neoprenqualität, welche eine hochviskose Form des bekannten *Neoprens W* darstellt, kann für Mischungen mit niedrigem Elastomergehalt, d. h. für billige Vulkanisate, gebraucht werden, da ungewöhnlich große Mengen an Füllstoff und Weichmacher eingesetzt werden können⁷⁷.

Einen großen Nachteil der üblichen Vulkanisationsweise der *Neopren W*-Type mit Hilfe von Zinkoxyd, Magnesia usta und Äthylenthioharnstoff (*NA-22* von *Du Pont*) bildet die vorzeitige Vulkanisation solcher Mischungen. Es zeigte sich nun, daß eine Kombination eines Thiurams und eines Guanidins in der Gegenwart von Schwefel und Metalloxyden die gewünschte Verbesserung gibt. Die Mooney-Scoreh-Zeit wird um das Zwei- bis Dreifache vergrößert, ohne daß die Vulkanisationszeit verlängert werden muß⁷⁸.

Ungefähr 1,5% des Chlors liegt im Neopren in einer labilen Form vor und kann durch Piperidin durch eine Substitutionsreaktion entfernt werden. Das Reaktionsprodukt stellt ein stickstoffhaltiges Polymeres dar. Dieses Elastomere kann nun nicht mehr mit Hilfe der meist gebräuchlichen Neopren-Vulkanisationshilfsmittel vulkanisiert werden, wie z. B. Äthylenthioharnstoff (*NA-22*) oder Di-*o*-tolyl-guanidinsalz von Dicatecholborat (*Permalux* von *Du Pont*) oder *p,p'*-Diaminodiphenylmethan (*Tonox* von *Naugatuck*). Dies gelingt aber mit Hilfe von Schwefel, *p*-Dinitrosobenzol (*Polyac* von *Du Pont*), 4,4'-Methylen-di(phenylisocyanat) oder gewissen Dihalogeniden, wie z. B. 1,4-Dichloro-2-buten. Daraus wird abgeleitet, daß die Vulkanisation des Neoprens

⁷⁴ A. M. BORDERS, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 91.

⁷⁵ P. J. STEDRY und J. F. ABERE, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 697; *Rubb. World* 130 (1954) 662.

⁷⁶ C. E. McCORMACK, R. H. BAKER und R. S. GRAFF, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1953) 72-6, 84.

⁷⁷ J. L. HARTMANN und D. C. THOMPSON, *Rubb. World* 130 (1954) 498-501.

⁷⁸ R. M. MURRAY und D. C. THOMPSON, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 911; *Rubb. World* 130 (1954) 72.

⁷² C. D. EDWARDS und E. B. STOREY (Polymer Corp.), *Rubb. World* 130 (1954) 226; *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 398.

⁷³ M. A. SMOOK, E. T. PIESKI und C. F. HAMMER, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2731-7.

mit gewissen Substanzen, wie z. B. *p,p'*-Diaminodiphenylmethan, als eine *doppelte Alkylierung des Vernetzungsmittels* durch die polymeren Ketten an den Stellen des aktiven Chlors aufzufassen ist⁷⁹.

b) Anwendungen des Neoprens

Die Neoprene bilden heute das beste Ausgangsmaterial unter allen synthetischen Kautschuken für die Fabrikation von *Gummilösungen* und *Klebezementen*. Die Güte eines solchen Klebstoffes hängt von seiner Stabilität, der Kohäsion der Leimfuge und der Adhäsion gegenüber verschiedenen Oberflächen, von der Abbindezeit, Temperaturfestigkeit und vom Einfluß auf das Gewebe ab⁸⁰.

Weißer Seitenwände von Autoreifen, welche heute äußerst beliebt sind, werden mit Vorteil aus Neopren hergestellt, wodurch man die Rißanfälligkeit unter der kombinierten Beanspruchung durch mechanische Walkung und die Atmosphären beseitigt. Um eine Verfärbung zu vermeiden, wird ein Verschnitt Naturkautschuk/Neopren im Verhältnis 1 : 1 zusammen mit einer großen Menge von Titanweiß empfohlen⁸¹.

Isolierte Telephondrähte mit Neoprenschutzmänteln sind heute nach siebenjährigem Außendienst im Freien immer noch in einwandfreiem Zustand⁸².

9. Kondensations- und Additionsprodukte

Ein geradezu sensationelles Aufsehen erregten bei den Kautschuktechnikern der ganzen Welt die jüngst auf den Markt gekommenen *Polyurethankautschuke*. Diese werden in Deutschland von den *Bayer-Werken in Leverkusen* unter dem Namen *Vulkollan*, in Amerika von der Firma *Goodyear* als *Chemigum SL* und von *Du Pont de Nemours* als *Adiprene B* vorläufig in kleinen Mengen hergestellt. Diese neuen Elastomeren zeichnen sich durch ihre *außerordentlich große Verschleißfestigkeit* aus, so daß sich ihre Anwendung als *Laufflächenmaterial für Gummibereifung, Schuhsohlen, Förderbänder* usw. geradezu aufdrängt. Leider ist das Material noch sehr *schwierig zu verarbeiten*. Es ist außerordentlich *teuer*, und selbstverständlich fehlen auch längere praktische Erfahrungen in der Anwendung. Polyester, welche mit einem Überschuß an Alkohol hergestellt wurden, endständig also nur freies Hydroxyl und keine Säuregruppen enthalten, reagieren mit Diisocyanaten, um Isocyanatpolyester zu bilden. Diese letzteren können mit Glykolen, Aminoalkoholen, Diaminen und andern Materialien zu unlöslichen, dreidimensionalen, hochelastischen Werkstoffen und Werkstücken umgewandelt werden⁸³. Für die *Verarbeitung von Vulkollan* bedarf es einer *speziellen*

Apparatur, welche in der Regel in der kautschukverarbeitenden Industrie nicht vorhanden ist. Im Gegensatz dazu kann das *Chemigum SL*, obwohl es dem *Vulkollan* chemisch ähnlich ist, auf den üblichen Kautschukmaschinen verarbeitet werden. *Chemigum SL* darf während sechs bis zwölf Monaten vor seiner Weiterverarbeitung gelagert werden. Da es keine genügende Klebrigkeit hat, um zu größeren Werkstücken aufgebaut zu werden (mangelnde Konfektionierfähigkeit), ist man gezwungen, die Adhäsion zu andern Kautschuken durch spezielle Klebmischungen zu erreichen. Dieselben bestehen aus einem Verschnitt der zwei zu verbindenden Gummimischungen⁸⁴.

Das *Adiprene B* der Firma *Du Pont de Nemours* befindet sich immer noch im experimentellen Stadium. Es soll ausgezeichnete Abriebfestigkeit, hohe Zugfestigkeit und Widerstand gegen Ozon und Sauerstoff aufweisen. Seine Verarbeitbarkeit ist wie bei den andern Polyurethanen schwierig⁸⁵.

Chemigum SL von *Goodyear* wird durch die Polymerisationskondensation eines *Polyesters der Adipinsäure* von niedrigem Molekulargewicht mit einem *Diisocyanat* hergestellt. Das entstehende hochpolymere Elastomere weist ein Molekulargewicht von 20000 bis 50000 auf. Viele seiner Verarbeitungseigenschaften ähneln denjenigen von natürlichem Crepe-Rohkautschuk. Wichtig ist vor allem das molare Verhältnis des Diisocyanats zum Polyester für den Sol-Gel-Gehalt, den plastischen Fluß, den Erweichungspunkt und die Mooney-Viskosität. Als Ausgangsmaterial für Polyester dienen gewöhnlich *Äthylenglykol, Propylenglykol* und *Adipinsäure*. Dadurch sind viele Spielmöglichkeiten gegeben. Die Polyesterkette selbst läßt sich leicht mit einem der gebräuchlichen Diisocyanate verlängern. Vorgezogen werden vor allem die Abkömmlinge des *Benzidins, 1,5-Naphtalindiamins, 4,4'-Diaminodiphenylmethans* und des *2,4-Toluylendiamins*. Gewöhnlich bedient man sich zwei- oder mehrwertiger Polyisocyanate als Vulkanisationschemikalien und gibt diese üblicherweise auf der Walze bei. Es ist möglich, *Chemigum SL* im Verschnitt mit Naturkautschuk, GR-S und Neopren zu vulkanisieren. Da die rohen Elastomeren sich leicht in Methyläthylketon, chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Estern lösen, sind sie auch als *Gummizemente* und als *Schutzüberzüge* für Kautschuk, Kunststoffe und Gewebe geeignet. Ein typisches Reingummivulkanisat zeigt eine Zugfestigkeit von 350 kg/cm², eine Dehnung von 750% und eine doppelt hohe Abriebfestigkeit wie der beste Kaltkautschuk. Die Wärmebeständigkeit, die Oxydationsfestigkeit und der Widerstand gegen Öle kommen den entsprechenden Eigenschaften von Neopren gleich^{86, 87}.

⁷⁹ P. KOVACIC, *Rubber Age* (N.Y.) 75 (1954) 700; *Rubb. World* 130 (1954) 664.

⁸⁰ L. S. BAKE, *Rubber Age* (N.Y.) 74 (1954) 911; *Rubb. World* 130 (1954) 72.

⁸¹ W. SCHL., *Gummi u. Asbest* 7 (1954) 58.

⁸² R. H. DUDLEY und C. A. LARSON, *Rubber Age* (N.Y.) 74 (1954) 768.

⁸³ E. MÜLLER, O. BAYER, S. PETERSEN, H. F. PIEPENDRINK, F. SCHMIDT und E. WEINBRENNER, *Angew. Chem.* 64 (1952) 523-31; *Rubb. Chem. Technol.* 26 (1953) 493-509.

⁸⁴ R. P. DINSMORE, *Rubber Age* (N.Y.) 75 (1954) 91.

⁸⁵ E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., *Rubber Age* (N.Y.) 75 (1954) 568.

⁸⁶ N. V. SEEGER, T. G. MASTIN, E. E. FAUSER, F. S. FARSON und E. A. SINCLAIR, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2538-42; *Rubb. Chem. Technol.* 27 (1954) 430-38.

⁸⁷ N. V. SEEGER et al., *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2710.

10. Silikonkautschuke

a) Allgemeines

Im Gegensatz zu den beinahe klassisch zu nennenden Elastomeren Naturkautschuk, Styrol- und Nitrilkautschuk und Neopren, bei welchen die einzelnen Kettenglieder aus hauptvalenzmäßig verbundenen Kohlenstoffatomen bestehen, sind in der letzten Zeit andere Atome bzw. Atomgruppen getreten, wie z. B. die Ester- und Urethanbindung bei den Acryl- und Polyurethankautschuken. Einen speziellen Fall bilden die *Silikonkautschuke*, da hier die einzelnen Kettenglieder aus *Si-O-Einheiten* bestehen, welche das lineare Gerüst der Kette bilden, während die Seitenketten in der Regel aus *organischen Radikalen*, wie *Methyl- oder Phenylgruppen*, bestehen. Die hervorstechendste Eigenschaft der Silikonkautschuke ist der außerordentliche *Temperatureinsatzbereich*, welcher sich von -70°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ erstreckt. Hauptanwendungsgebiete der Silikonkautschuke sind deshalb *Flugzeugbestandteile* für große Höhen, *Treibstoffdichtungen* für Raketengeschosse und *nicht-toxisches Material* für die *Medizin, Pharmazie* und *Chirurgie*^{88, 89, 90}. Weitere beliebte Anwendungen umfassen *elektrische Isolationen, O-Ringe, Dichtungen* und *Schläuche*, kurz überall dort, wo Wärme-, Ozon- und Feuchtigkeitsfestigkeit notwendig sind⁹¹. Mit gewissen *feinteiligen Füllstoffen* auf Siliciumbasis lassen sich *Zugfestigkeiten* von über 140 kg/cm^2 erreichen⁹². Auch gibt es heute spezielle Silikonkautschuke, denen eine *befriedigende Ölfestigkeit* bei einer Temperatur von 190°C nachgerühmt wird⁹³.

b) Eigenschaften und Verarbeitung

Morphologische Studien von *Methyl-Silikonkautschuken*, welche HAUSER mit Hilfe des *Elektronenmikroskopes* durchführte, zeigten merkliche Unterschiede der Silikone gegenüber allen andern bisher untersuchten elastischen Polymeren mit Ausnahme des Butylkautschuks. Je nach der Molekulargewichtsverteilung findet man bei den Silikonkautschuken breite Bänder und sehr feine Fäden, wovon einige mit kleinen Kügelchen durchsetzt sind. Auf Grund der jetzigen Erkenntnisse weiß man, daß nur solche natürliche oder synthetische Elastomeren sehr feine Fadenstruktur zeigen, welche der linearen Ausrichtung ihrer Moleküle keinen großen Widerstand entgegensetzen. Die Silikonkautschuke weisen in morphologischer Hinsicht auch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem nicht-vulkanisierbaren Polyisobutylen auf. Dies wird immer deutlicher, je mehr niedermolekulare Verbindungen für die Herstellung der Silikonproben ge-

braucht werden. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die auf der Oberfläche des Naturkautschuks, des Butylrubbers, des Polyisobutylen und der Methylsilikone sitzenden Methylgruppen in erster Linie für die Bildung der feinen Fäden, welche gelegentlich mit kleinen Kügelchen durchsetzt sind, verantwortlich sind⁹⁴.

Die meist gebräuchlichen *Füllstoffe* für Silikone umfassen *Siliciumdioxyle*, präzipitierte Calciumcarbonate und Titandioxydpigmente. Als *Vulkanisierungsmittel* erfreut sich *Benzoylperoxyd* einer weitverbreiteten Anwendung. Die Mischungen können auf normalen Kautschukmaschinen hergestellt werden, wobei allerdings Abstreifmesser, welche quer über die schnell laufende Walze angebracht sind, empfohlen werden. Äußerste Sauberkeit ist unerlässlich, da eine Verunreinigung der Silikone durch andere Kautschukarten, Fette, Öle usw. die Wärmebeständigkeit herabsetzt⁹⁵. Bei *elektrischen Isolationen* ist es wichtig, nur Füllstoffe mit einer *niedrigen Wasserabsorption* zu gebrauchen⁹⁶. Hierzu eignet sich in erster Linie ein hydrophobes Siliciumdioxyl. Es verleiht den Mischungen zudem erhöhte Zugfestigkeiten, speziell wenn man Kautschuke mit Molekulargewichten von mindestens 400 000 einsetzt. Eigenartigerweise üben diese hydrophoben Siliciumdioxyle eine fortwährend vulkanisierende Wirkung auf die Silikonkautschuke aus; dies im Gegensatz zu den Peroxyden. Es ist deshalb notwendig, die Vulkanisation und die damit zusammenhängende Übervulkanisationstendenz durch gewisse Antioxydantien zu verzögern. Hierzu dienen vor allem *Diphenylamin, Hydrochinonmonobenzyläther, 2,6-ditertiäres Butyl-4-methylphenol, p-Iospropoxydiphenylamin* usw.⁹⁷

Unvulkanisierte Silikonmischungen haben die Neigung, gegenseitig zu kleben, als Schläuche zusammenzufallen oder sich als Profile zu verlagern, so daß es äußerst schwierig oder sogar unmöglich ist, konfektionierte Strangpreßfabrikate auf den üblichen Maschinen herzustellen. Mit einem *kontinuierlich arbeitenden Heißluftvulkanisator* können diese Schwierigkeiten überwunden werden. Neuerdings gibt es sogar Silikonkautschukmischungen, welche bei Raumtemperatur vulkanisieren. Sie eignen sich vor allem als *elektrische Isoliermaterialien* und für *Gewebeimprägnierungen*⁹⁸.

Silikonkautschuke, welche eine kleine Menge von an *Silicium gebundenen Vinylgruppen* enthalten, können durch Copolymerisation von Polydimethylsiloxanen mit Polymethylvinylsiloxanen hergestellt werden. Diese Elastomeren können mit Rußen gefüllt und mit Schwefel und den üblichen Beschleunigern vulkanisiert werden. Vinyl enthaltende Silikonkautschuke können aber auch in jedem Verhältnis mit Kohlenwasserstoff-Elasto-

⁸⁸ G. B. INGRAM, *India Rubber J.* 125 (1953) 1080.⁸⁹ R. R. MCGREGOR, *Silicones and Their Uses*, McGraw-Hill, London 1954.⁹⁰ R. B. NOAD, *Proc. I. R. I.* 1 (1954) 116-24.⁹¹ M. WICK und W. DIETZ, *Kunststoffe* 44 (1954) 200-4.⁹² B. B. WHITE, *Rubb. World* 130 (1954) 238.⁹³ General Electric Co., *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 766; *Rubb. World* 129 (1954) 664.⁹⁴ F. A. HAUSER, *Rubber Age* (N. Y.) 76 (1954) 74-6.⁹⁵ C. W. PFEIFER, R. M. SAVAGE und B. B. WHITE, *Rubb. World* 129 (1954) 481-4, 488.⁹⁶ R. LYLE, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 769.⁹⁷ F. L. KILBOURNE jun., C. M. DOEDE und K. J. STASIUNAS, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 912; *Rubb. World* 130 (1954) 73.⁹⁸ D. C. YOUNGS und G. M. KONKLE, *Rubb. World* 131 (1955) 500-3.

meren, wie z. B. Naturkautschuk, Styrolkautschuk, Butyl- oder Nitrilkautschuken, zusammenvulkanisiert werden. Die Eigenschaften dieser Verschnitte liegen zwischen denjenigen ihrer einzelnen Bestandteile. Gewisse Butyl-Silikon-Covulkanisate zeigen überragende elektrische Eigenschaften und außergewöhnlich hohe Flexibilitäten bei Temperaturen von -50°C .⁹⁹

c) Anwendungen

Interessante Anwendungen sind *Isolierbänder*, welche aus Tetrafluoräthylen als Trägermaterial und einem Silikonkautschuk als Klebstoff bestehen. Sie können in einem Temperaturbereich von -60°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ gebraucht werden¹⁰⁰. Auch als *Vibrationsdämpfer* wird

⁹⁹ D. T. HURD und R. C. OSTHOFF, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 698; *Rubb. World* 130 (1954) 662.

¹⁰⁰ Connecticut Hard Rubber Co., *Chem. Eng. News* 32 (1954) 348.

Silikonkautschuk infolge seiner ungewöhnlichen Festigkeit gegen extreme Temperaturen empfohlen. Gewöhnlich kann man ihn nicht direkt anstelle von Naturkautschuk oder Neopren in bestehenden Konstruktionen verwenden, da seine Zugfestigkeit tiefer liegt und er auch ein *ungewöhnliches Verformungsverhalten* aufweist¹⁰¹.

Ein Hauptvorteil der silikonisierten *elektrischen Kabel* ist nicht nur ihre über einen weiten Temperaturbereich mögliche Einsatzfähigkeit, sondern auch die Eigenschaft, daß die durch Wärme oder Feuer entstandenen Zersetzungsprodukte aus nicht leitfähigem Siliciumdioxid bestehen. Daher ist es oft möglich, solche elektrische Installationen weiter zu benutzen, bis die definitive Reparatur vorgenommen werden kann¹⁰².

¹⁰¹ G. W. PAINTER, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 701-6.

¹⁰² H. J. TEW., *Distrib. Elect.* 26 (1954) 439-41.