

Zur Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels bei Vulkanisationsprozessen

Von WALTER SCHEELE

Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover (BRD)

Summary

The polysulfidic bound sulfur in vulcanization processes shows a maximum over the reaction time and therefore can be regarded as an intermediate. For its increase and decrease a kinetic theory is developed. According to this, the dependence of polysulfidic bound sulfur upon reaction time can be calculated in good agreement with the experiment. The employment of the kinetic theory outlined is restricted to first order kinetics of sulfur decrease and decrease of polysulfidic bound sulfur. The formation of end products, being the result of consecutive reactions, could also be calculated. All theoretical consequences could be improved by employing an empirical formula by which the dependence of polysulfidic bound sulfur upon reaction time could be described.

The agreement between theory and experiment was shown by the vulcanization of natural rubber by sulfur accelerated by ZnO, zinc-mercaptide and zinc salts of fatty acids, the temperature and the concentration of the reactants being parameters.

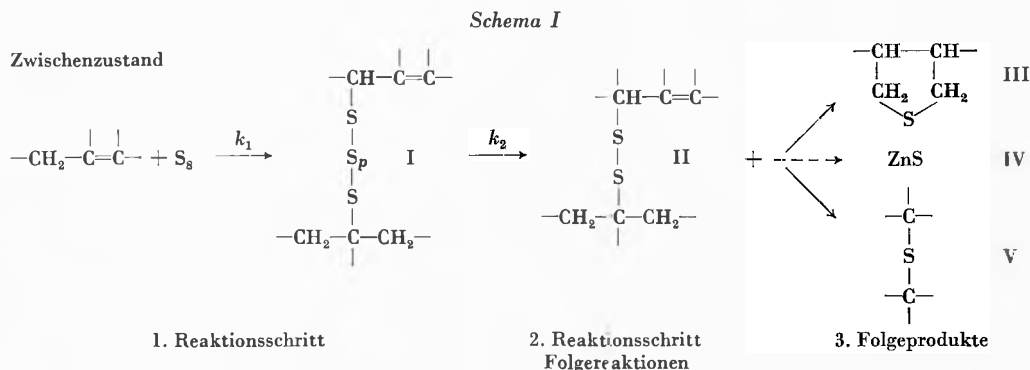
1. Der polysulfidisch gebundene Schwefel als Zwischenstufe bei der Vulkanisation und die formal-mathematische Beschreibung seiner Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Chemische Untersuchungen der Umsetzung des Schwefels mit Olefinen gleicher oder vergleichbarer chemischer Konstitution wie die Struktureinheiten von 1,5-Polyenen (Natur- bzw. Synthetikautschuk) haben ergeben¹, daß die bei Vulkanisationsprozessen aufgerichteten Vernetzungen (Brückenbindungen) von derselben chemischen Konstitution sein müssen wie die dort gebildeten Reaktionsprodukte. Die Ergebnisse wiesen aber auch darauf hin, daß in einem 1. Reaktionsschritt polymere, insbesondere dimere Derivate der Olefine mit der Kon-

stitution eines Alkyl-alkenyl-Polysulfides entstehen, daß aber bei weiterem Fortschreiten der Reaktion bei gleichzeitiger Abnahme des in polysulfidischer Bindung vorliegenden Schwefels auch andere Reaktionsprodukte beobachtet werden, nämlich zyklische, zumeist fünfgliedrige, gesättigte und ungesättigte Ringsysteme mit der Konstitution eines Thioäthers. Danach sieht es so aus, als ob der polysulfidisch gebundene Anteil des Schwefels als ein Zwischenstadium angesehen werden muß, das unter Bildung zyklischer Thioäthergruppierungen abreagiert, so daß im einfachsten Falle alle Alkyl-alkenyl-Polysulfide in die entsprechenden Disulfide übergehen. Bei der Vulkanisation bilden sich die Thioäthereinheiten entlang der Hauptpolymerkette, die dadurch eine Modifizierung erfährt.

Die Erfahrung lehrt, daß die meisten der konventionellen Vulkanisationsprozesse der Anwesenheit von Zinkoxid in den Kautschukmischungen bedürfen, wenn Vulkanisate mit ausgezeichneten physikalisch-technischen Eigenschaften erhalten werden sollen und daß ZnO – sofern es überhaupt von Einfluß auf die Vulkanisation ist – die Bildung von Zinksulfid zur Folge hat. Schließlich lassen sich in den ausreagierten Vulkanisaten u. U. auch monosulfidische Brückenbindungen nachweisen¹. Sowohl deren Bildung als auch die Entstehung von Zinksulfid sind vielleicht ebenfalls auf das Abreagieren des polysulfidischen Schwefels zurückzuführen; und daher sind ZnS und monosulfidische Vernetzungen möglicherweise auch Produkte von Folgereaktionen.

Nach Voraufgegangenem sollte etwa folgendes Schema den Verlauf einer Vulkanisationsreaktion in ihren Grundzügen beschreiben:



¹ Vgl. dazu N. KHARASCH, *Organic Sulfur Compounds*, Oxford/London/New York/Paris 1961, S. 210 ff.; L. BATEMAN, *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, London/New York 1963, S. 449 ff.; C. G. MOORE, *Proceedings of the Natural Rubber Producers' Research Association, Jubilee Conference, Cambridge, 1964*, London 1965, S. 167.

Wir haben also anzunehmen, daß der Schwefel mit den Struktureinheiten der 1,5-Polyene im einfachsten Falle zunächst unter Bildung polysulfidischer Vernetzungsstellen reagiert (1. Reaktionsschritt mit Zwischenstufe I),

die dann im Verlauf von Folgereaktionen (2. Reaktionsschritt) unter Verlust des polysulfidischen Schwefels (S_p -Schwefel) in disulfidische Brückenbindungen II übergehen, wobei gleichzeitig Thioäthereinheiten entlang den Hauptpolymerketten und (durchbrochene Pfeile) möglicherweise auch Zn-Sulfid und monosulfidische Brücken (Folgeprodukte IV im Hinblick auf die Zwischenstufe I) entstehen.

In Übereinstimmung mit Schema I zeigt der S_p -Gehalt, der durch Aufschluß der von noch nicht umgesetztem Schwefel durch Extraktion befreiten Vulkanisate mittels $LiAlH_4$ quantitativ bestimmt werden kann*, bei allen Vulkanisationen, handle es sich um unbeschleunigte oder beschleunigte Prozesse, ein Maximum über der Reaktionszeit². Die Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ zeigt die folgenden Merkmale³:

1. Die Zeiten, t_{max} , zu denen sich jeweils das Maximum, $(S_p)_{max}$, des polysulfidisch gebundenen Schwefels einstellt, werden mit steigender Temperatur, entsprechend der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, kleiner. Die Höhe der Maxima ist jedenfalls bis herauf zu 145–150°C von der Temperatur unabhängig, so daß Bildung und Abbau des S_p -Schwefels die gleiche Aktivierungsenergie haben müssen.

2. Speziell bei der unmittelbaren Umsetzung von Schwefel mit Naturkautschuk (keine Zusätze!) ist t_{max} , wie aus Abb. 1 hervorgeht, von der Anfangskonzentration des Schwefels unabhängig. Dieses Ergebnis findet seine Entsprechung in der direkten Proportionalität zwischen Anfangsgeschwindigkeit und Konzentration einerseits sowie in der Konzentrationsunabhängigkeit der Halbwertszeiten der Schwefelabnahme (1. Ordnung im Hinblick auf die Konzentration) andererseits⁴. Dies hervorzuheben ist wichtig, weil die Schwefelabnahme selber nicht das Zeitgesetz 1. Ordnung erfüllt und sich für die Reaktionsordnung im Hinblick auf die Zeit ein Wert kleiner als 1 ergibt (Unstimmigkeit zwischen der Reaktionsordnung im Hinblick auf die Zeit und die Konzentration⁵, Autokatalyse durch die Reaktionsprodukte, hier durch den S_p -Schwefel!). Bereits diese Verhältnisse,

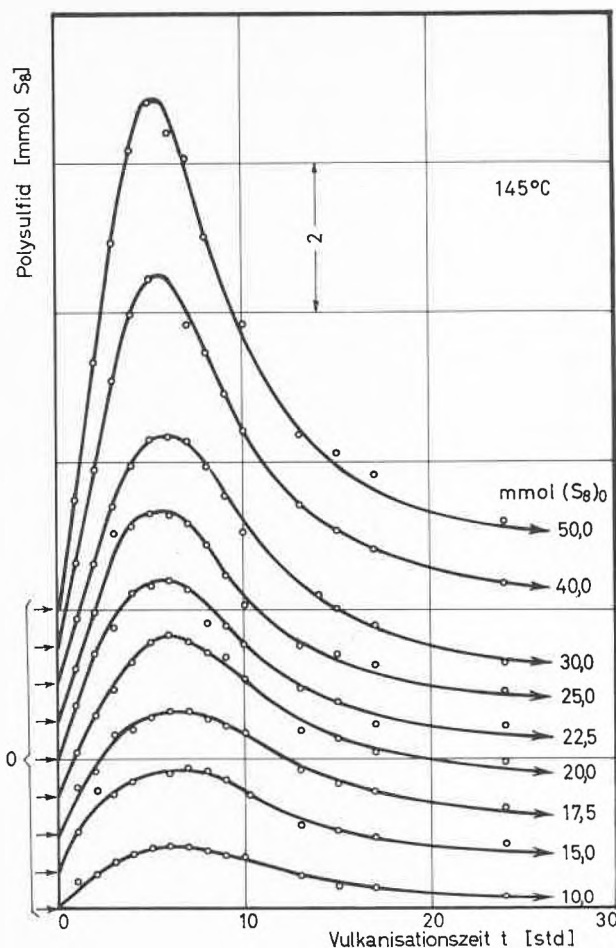


Abb. 1. Die Kurven $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Reaktion von Naturkautschuk mit Schwefel ($\theta = 145^\circ C$); Parameter: S_8 -Anfangskonzentration (10 bis 50 mmol $S_8/100$ g NK)

die bei *cis*-1,4-Polybutadien freilich nicht so exakt zum Ausdruck kommen³, bei Naturkautschuk jedoch bis herauf zu 180°C gültig sind⁶, weisen darauf hin, daß zwischen der Konzentrationsabnahme des Schwefels und Bildung sowie Abbau des S_p -Schwefels ein enger Zusammenhang bestehen muß, der dem postulierten, grundsätzlichen Reaktionsablauf zufolge auch erwartet werden darf.

3. Die Höhe der S_p -Maxima, die in jedem Falle von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Bildung und Abbau des S_p -Schwefels abhängen wird, ändert sich deutlich mit der speziellen Konstitution der 1,5-Polyene³: Bei einer Anfangskonzentration von 10 mmol S_8 in 100 g der Polymeren beträgt $(S_p)_{max}$ in Nitrilkautschuk (Perbunan N) etwa 3%, in Naturkautschuk um 10% und in *cis*-1,4-Polybutadien etwa 20% der Schwefelanfangskonzentration.

4. Bei manchen beschleunigten Vulkanisationsprozessen ist der Zusatz von ZnO von einer beträchtlichen Erhöhung der S_p -Maxima bei sonst gleichbleibendem Ver-

* Zur quantitativen Bestimmung des S_p -Schwefels werden die zu Schnitzeln zerkleinerten Vulkanisate nach erschöpfender Extraktion des noch nicht umgesetzten Schwefels sowie der Beschleuniger und deren Umsetzungsprodukte mit einem Gemisch aus Benzol und Methanol (1:1) und nach Trocknung in wasserfreiem Äther suspendiert und mit $LiAlH_4$ behandelt (Dauer 24 Std. bei Raumtemperatur). Darauf versetzt man zwecks Zerstörung des noch vorhandenen $LiAlH_4$ mit Essigester und darauf mit HCl von 20%. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird in einer Lösung von Cadmiumacetat aufgefangen und jodometrisch titriert. Alle Umsetzungen müssen unter Stickstoff ausgeführt werden.

² M.L. STUDEBAKER und L.G. NABOS, *Rubber Chem. Technol.* 32 (1959) 941.

³ W. SCHEELE, H. MÜLLER und W. SCHULZE, *Kautschuk u. Gummi* 14 (1961) 364, sowie *Rubber Chem. Technol.* 37 (1964) 910; W. SCHEELE und A. TSCHERKAS, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe* 18 (1965) 501.

⁴ E. ECHE, W. SCHEELE und S. SONNENBERG, *Kautschuk u. Gummi* 12 (1959) WT 233, sowie *Rubber Chem. Technol.* 33 (1960) 1051.

⁵ Ausführliche Diskussion der Verhältnisse bei W. SCHEELE, *Rubber Chem. Technol.* 34 (1961) 1306 ff., dort weitere Literaturangaben.

⁶ Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von W. SCHEELE und G. KAISER.

lauf der Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ begleitet. Größere Mengen an ZnS werden gebildet und die physikalisch-technischen Eigenschaften verbessert. Ein instruktives Bild hierfür ist die durch Diphenylguanidin beschleunigte Vulkanisation von Naturkautschuk⁷, bei der ein Zusatz von ZnO eine Erhöhung der S_p -Maxima um etwa das Doppelte bewirkt. Auf die unbeschleunigte Vulkanisation (unmittelbare Umsetzung von Schwefel mit Naturkautschuk) ist ZnO bis herauf zu 180°C praktisch ohne Einfluß; nur eine geringe Menge an ZnS wird gebildet⁶.

5. Die Kurven $(S_p) = \varphi(t)$ lassen sich durch eine einfache, nur der Erfahrung entstammende Gleichung mit drei Konstanten, bestehend aus dem Produkt aus einer Potenz- und einer Exponentialfunktion

$$(1) \quad (S_p) = a t^b e^{-ct}$$

beschreiben⁸; denn es läßt sich immer ein Wert für die Konstante b finden, so daß eine Rektifizierung der Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ nach

$$(2) \quad \ln(S_p)/t^b = \ln a - ct$$

möglich ist. Bildet man den Differentialquotienten von (1) und setzt $d(S_p)/dt = 0$, dann findet man die Bedingungen für eine Berechnung von t_{max} und $(S_p)_{max}$, nämlich

$$(3) \quad t_{max} = b/c \text{ und}$$

$$(4) \quad (S_p)_{max} = a(b/c)^b e^{-b}.$$

Es herrscht in jedem Falle gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und nach (3) und (4) berechneten Werten für t_{max} und $(S_p)_{max}$.

6. Die Konstante b in (1) ist im allgemeinen «systemgebunden» und also von den Versuchsparametern (Temperatur und Konzentration der Reaktanten, Schwefel und Beschleuniger) unabhängig. Bei der unmittelbaren Reaktion des Schwefels mit Naturkautschuk (Abb. 2) sowie *cis*-1,4-Polybutadien hat sie z. B. den Wert 2; bei der durch Zn-Benzthiazolylmerkaptid und Zn-Stearat beschleunigten Vulkanisation von Naturkautschuk nimmt sie den kleineren Wert 1 an⁹. Aber bei Beschleunigung der Vulkanisation durch N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid ändert sie ihren Wert mit der Konzentration der Reaktanten¹⁰. – Die Konstante c in (1), die sich als Richtungskonstante der bei Auftragen der Versuchsergebnisse nach (2) erhaltenen Geraden ergibt, ist streng an die Geschwindigkeit der Schwefelabnahme geknüpft. Zwischen ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Reaktanten und dem funktionellen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten bzw. der Anfangsgeschwindigkeit

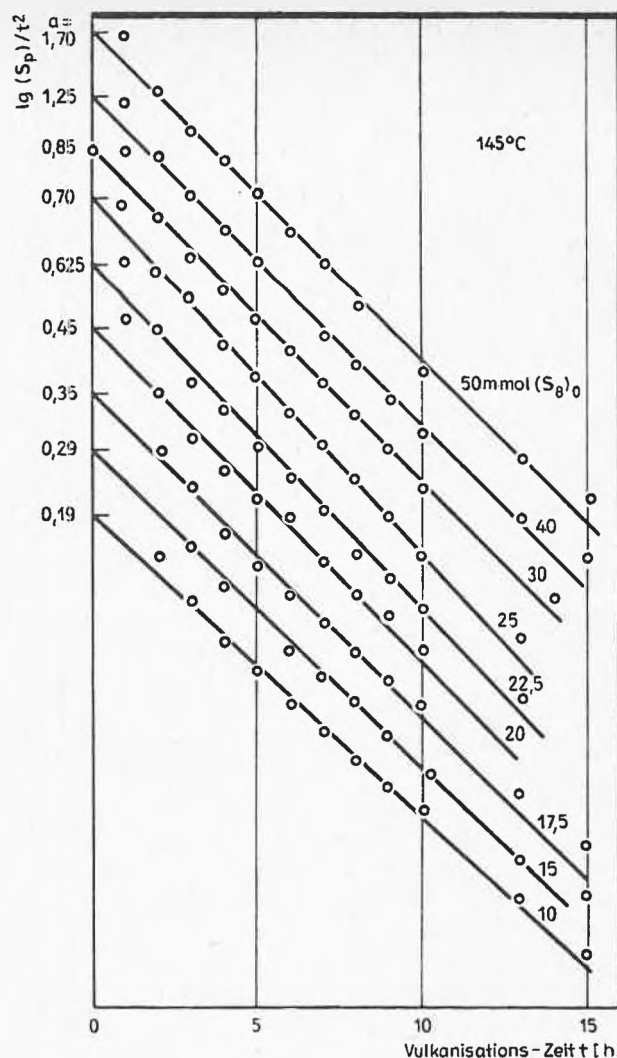


Abb. 2. Rektifizierung der Kurven von Abb. 1 nach Gleichung (2) mit $b = 2$; $\vartheta = 145^\circ\text{C}$; Parameter: S_g -Anfangskonzentration (10 bis 50 mmol $S_g/100$ g NK)

keit der Schwefelabnahme besteht eine Symbasie. So ist c bei der unmittelbaren Reaktion von Schwefel mit Naturkautschuk genauso unabhängig von der Schwefelanzfangskonzentration wie t_{max} oder die Halbwertszeit der Schwefelabnahme (8); und bei beschleunigter Vulkanisation zeigt c den gleichen Gang mit der Beschleunigerkonzentration (Anfangskonzentration des Schwefels konstant) bzw. der Schwefelkonzentration (Beschleunigergehalt konstant) wie die Anfangsgeschwindigkeit der Schwefelabnahme¹¹, d. h. auch in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanten drückt sich der Charakter der Beschleunigung als einer Zwischenstoffkatalyse aus¹².

⁷ H. SCHAPER, Dissertation, TH Hannover 1961.

⁸ W. SCHEELE, H. MÜLLER und W. SCHULZE, *l. c.*, Anm. 3.

⁹ B. ROENNEFAHRT, Dissertation, TH Hannover 1965.

¹⁰ Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von W. SCHEELE und S. WARNECKE.

¹¹ W. SCHEELE und M. CHERUBIM, *Kautschuk u. Gummi* 10 (1957) WT 185, sowie *Verhandlungsber. Kolloid-Ges.* 18 (1958) 115; W. SCHEELE und M. CHERUBIM, *Kautschuk u. Gummi* 13 (1960) WT 49; W. SCHEELE, *Rubber Chem. Technol.* 34 (1961) 1313 ff.

¹² W. SCHEELE und A. TSCHERKAS, *Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe* 18 (1965) 501.

Durch Differenzieren von (8) erhält man

$$(10) \quad d(S_{p+2})/dt = z'(t) e^{-k_2 t} - k_2 z(t) e^{-k_2 t}$$

und daher aus (8) und (9) zunächst

$$z(t) = k_1 (S_8)_0 \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + C_1$$

und mit der Bedingung $t = 0$ und $z(t) = 0$

$$(11) \quad z(t) = \frac{k_1 (S_8)_0}{(k_2 - k_1)} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1].$$

Einsetzen von (11) in (8) liefert endlich

$$(12) \quad (S_{p+2}) = (S_8)_0 \frac{k_1}{(k_1 - k_2)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

In (12) ist k_1 die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante der Schwefelabnahme und $(S_8)_0$ die Schwefelanfangskonzentration. Die noch unbekannte Geschwindigkeitskonstante, k_2 , der S_{p+2} -Abbaureaktion erhält man aus den Koordinaten des S_{p+2} -Maximums bei Heranziehen des Differentialquotienten von (12). Man setzt $d(S_{p+2})/dt = 0$ und hat mit den dimensionslosen Größen $k_1 t = \tau$ und $k_2/k_1 = \omega$

$$(13) \quad k_1 t_{max} = \tau_{max} = 1/(\omega - 1) \ln \omega.$$

Gleichung (13) ist nur eine Funktion von ω , nämlich $1/(\omega - 1) \ln \omega = u(\omega)$, die Allgemeingültigkeit besitzt und sich bei Einsetzen verschiedener angenommener Werte für ω zeichnen läßt. Da nun die Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ und $(S_{p+2}) = f(t)$ gleiches τ_{max} haben, kann man in Kenntnis der experimentell ermittelten Werte für k_1 und t_{max} der Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ das zugehörige ω aus der Kurve $1/(\omega - 1) \ln \omega = u(\omega)$ ablesen und k_2 nach

$$(14) \quad k_2 = \omega k_1$$

berechnen.

Damit sind alle Größen bekannt, um die Hilfsfunktion $(S_{p+2}) = f(t)$ nach (12) errechnen zu können. Sie erhebt sich selbstverständlich zu höheren Werten als die Funktion $(S_p) = \varphi(t)$; aber nach Voraussetzung muß bei Vulkanisation von 1,5-Polyenen für korrespondierende Werte der beiden Funktionen immer gelten

$$(S_p)/(S_{p+2}) = \varepsilon < 1$$

mit

$$(15) \quad \varepsilon = (S_p)_{max}/(S_{p+2})_{max} < 1.$$

Folglich erhält man für die Abhängigkeit des polysulfidisch gebundenen Schwefels von der Reaktionszeit

$$(16) \quad (S_p) = \varepsilon (S_{p+2}) = \varepsilon (S_8)_0 \frac{1}{(k_2 - k_1)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}].$$

Für die Berechnung der Summe der End- oder Folgeprodukte, $\Sigma(FP) = \psi(t)$, gilt nach Schema II

$$(17) \quad d\Sigma(FP)/dt = k_2 (S_p)$$

und daher mit $(S_p) = \varphi(t)$ nach (16)

$$\Sigma(FP) = \varepsilon (S_8)_0 \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)} \int (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt + C_2.$$

Integration und Eliminieren von C_2 mit der Bedingung $t = 0$ und $\Sigma(FP) = 0$ ergibt endlich

$$(18) \quad \Sigma(FP) = \varepsilon (S_8)_0 \left\{ \frac{1}{(k_2 - k_1)} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) + 1 \right\}.$$

Bei Einsetzen für $t = \infty$ in (18) erhält man die Endkonzentration der Summe der End- oder Folgeprodukte,

$$(19) \quad [\Sigma(FP)]_{\infty} = \varepsilon (S_8)_0$$

Die Gleichungen (12), (16), (18) und (19) wurden am Beispiel der durch ZnMBT beschleunigten Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von ZnO und fettsauren Zinksalzen, von der nach Voraufgegangenem angenommen werden kann, daß sie die Bedingungen erfüllt, an die die entwickelte Kinetik geknüpft ist, in drei Versuchsreihen geprüft, nämlich

1. bei konstanter Zusammensetzung der Kautschukmischungen in Abhängigkeit von der Temperatur (Versuchsreihe I),
2. bei konstantem ZnMBT-, ZnO und Zn-Stearat-Gehalt ($\vartheta = 120^\circ\text{C}$) und steigender Schwefelanfangskonzentration (Versuchsreihe II) und
3. bei konstanter Schwefelanfangskonzentration sowie konstantem Gehalt der Kautschukmischungen an ZnO und Zn-Myristat sowie steigendem Zusatz an ZnMBT ($\vartheta = 120^\circ\text{C}$; Versuchsreihe III).

Die Abbildungen 3, 4 und 5, bei deren Betrachtung man die Verschiebung der Kurvenanfangspunkte längs der Abszisse beachte, zeigen die Versuchsergebnisse und Be-

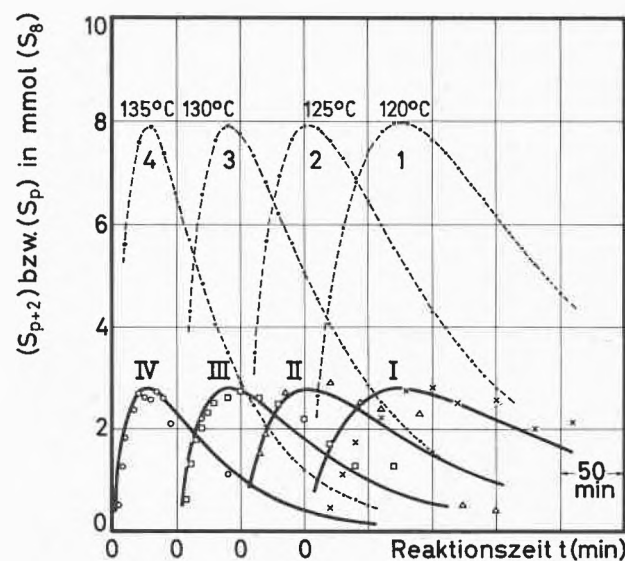


Abb. 3. Berechnete Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und daraus abgeleitete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolymerkaptid (ZnMBT) und Zinkstearat (Parameter: Temperatur)

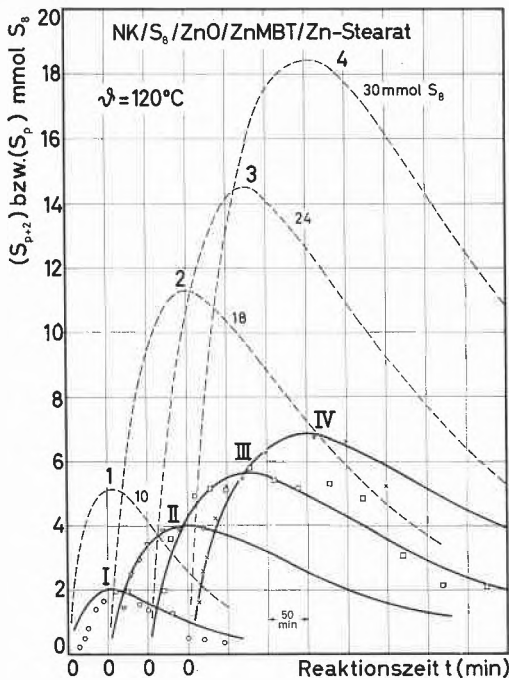


Abb. 4. Berechnete Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und daraus abgeleitete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolylmercaptid (ZnMBT) und Zinkstearat; $\vartheta = 120^\circ\text{C}$; Parameter: Schwefelanfangskonzentration (10 bis 30 mmol $S_8/100$ g NK)

rechnungen in graphischer Darstellung. In jedem Falle sind die mit arabischen Zahlen gekennzeichneten, durchbrochenen Kurvenzüge die nach Gleichung (12) berechneten Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und die mit römischen Zahlen versehenen, dick ausgezogenen Kurven die nach (16) unter Einsetzen des nach (15) ermittelten Wertes für ε errechneten Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$. Alle Diagramme lassen erkennen, daß die eingetragenen Punkte, die die experimentell gefundenen S_p -Gehalte markieren, mit hinreichender Genauigkeit auf die aus

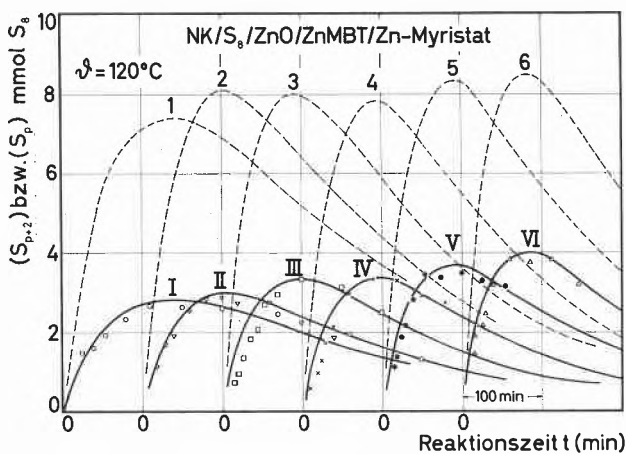


Abb. 5. Berechnete Hilfsfunktionen $(S_{p+2}) = f(t)$ und daraus abgeleitete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolylmercaptid (ZnMBT) und Zinkmyristat; $\vartheta = 120^\circ\text{C}$; Parameter: ZnMBT (2,1 bis 16,7 mmol ZnMBT/100 g NK)

der berechneten Funktion $(S_{p+2}) = f(t)$ abgeleiteten Kurven $(S_p) = \varphi(t)$ fallen, so daß man von einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sprechen kann.

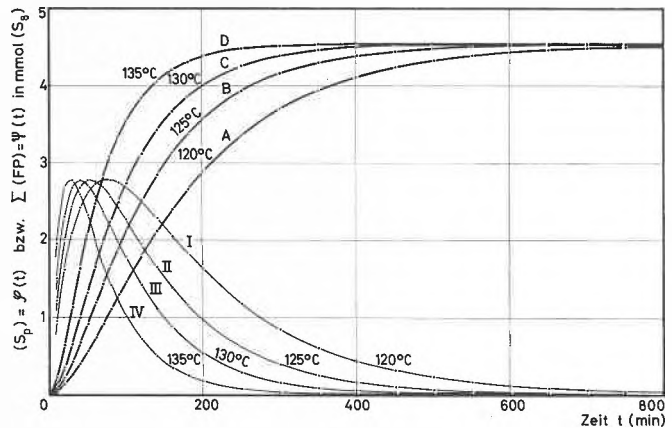


Abb. 6. Berechnete Funktionen $(S_p) = \varphi(t)$ sowie die korrespondierenden Funktionen $\Sigma(FP) = \psi(t)$ bei der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von Zinkoxid, Zink-Benzthiazolylmercaptid (ZnMBT) und Zinkstearat (Parameter: Temperatur)

In Abb. 6 sind die berechneten Kurven I bis IV der Funktion $(S_p) = \varphi(t)$ von Abb. 3 zusammen mit den korrespondierenden und nach Gleichung (18) errechneten Funktionen $\Sigma(FP) = \psi(t)$, den Kurven A bis D, dargestellt. Letztere haben die zu erwartende S-Form mit ihren mit den S_p -Maxima zusammenfallenden Wendepunkten. Der von der Temperatur unabhängigen Höhe der S_p -Maxima entspricht die konstante Endkonzentration der End- oder Folgeprodukte, die von den Kurven A bis D angestrebt und eingestellt wird. Sie ist nach Gleichung (19) vom Betrage $\varepsilon \cdot (S_8)_0$.

Obwohl nun die entwickelte Kinetik von Bildung und Abbau polysulfidisch gebundenen Schwefels richtig sein muß, möge dennoch auf einen Zusammenhang kurz aufmerksam gemacht werden, der als ein Beweis dafür gewertet werden kann. Ein solcher Hinweis ist wertvoll, da die experimentelle Nachprüfung der Kurven A bis D jedenfalls zur Zeit noch nicht möglich ist. Dazu sei auf die Gleichungen (1) und (17) zurückgegriffen. Danach muß für die Konzentration der End- oder Folgeprodukte gelten

$$(20) \quad \Sigma(FP) = k_2 \int (S_p) dt + C_3 = k_2 \int a t^b e^{-ct} dt + C_3.$$

Bei der hier in den Versuchsreihen I, II und III untersuchten Vulkanisation wurde für $b = 1$ gefunden, so daß

$$\Sigma(FP) = k_2 \int a t e^{-ct} dt + C_3$$

und

$$(21) \quad [\Sigma(FP)]_\infty = k_2 \int_0^\infty a t e^{-ct} dt = a/c^2.$$

Die Gleichung (21) läßt sich prüfen, da die Konstanten a und c leicht ermittelt werden können (siehe weiter oben). Dabei wurde in den drei Versuchsreihen ausge-

zeichnete Übereinstimmung zwischen der nach der kinetischen Theorie mit Gleichung (19) und der nach (21) berechneten Endkonzentration der End- oder Folgeprodukte gefunden. Darin darf man ohne Frage eine wesentliche Stütze der entwickelten kinetischen Theorie erblicken; denn man bedenke, daß (21) eine Gleichung ist, die an keinerlei theoretische Voraussetzungen oder Unterstellungen gebunden ist, vielmehr lediglich eine Formel darstellt, deren Anwendung die Erfahrung lehrt.

3. Zusammenfassung

Vorliegender Beitrag gibt eine gedrängte Zusammenfassung eines Vortrages, den der Autor am 8. Dezember 1966 im Kolloquium «Makromolekulare Chemie» des Institutes für Technische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, gehalten hat.

Es wurde gezeigt, daß die der Vulkanisation zugrunde liegende Reaktion des Schwefels mit 1,5-Polyenen ein komplexer Vorgang ist. Er führt in einem ersten Reak-

tionsschritt zur Bildung von Vernetzungsstellen mit der Konstitution eines Alkyl-alkenylpolysulfides. Unter Verlust des polysulfidisch gebundenen Anteiles des vorgelegten Schwefels gehen die Brückenbindungen in einem 2. Reaktionsschritt (Folgereaktion) im einfachsten Falle in disulfidische Vernetzungen, zyklische Thioäthereinheiten und möglicherweise noch weitere End- oder Folgeprodukte über. Für die Bildung und den Abbau des polysulfidisch gebundenen Schwefels wird eine kinetische Berechnung angestellt. Gleichungen werden entwickelt, die es erlauben, sowohl den Gehalt der Vulkanisate an polysulfidischem Schwefel als auch die Konzentration der Folgeprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu berechnen. Voraussetzung ist dabei, daß beide Reaktionsschritte das Zeitgesetz erster Ordnung befolgen. Sie wird von der durch Zn-Benzthiazolylmerkaptid beschleunigten Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel in Anwesenheit von ZnO und fettsauren Zn-Salzen erfüllt. Gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird gefunden.