

Organische Vulkanisationsbeschleuniger.

Von

M. BÖGEMANN, Leverkusen.

Inhaltsverzeichnis.	Seite
I. Einleitung	569
II. Geschichtliche Entwicklung der organischen Vulkanisationsbeschleuniger und ihre Anwendung	570
III. Theorien über die Beschleunigerwirkung	574

I. Einleitung.

Der Kautschuk, wie er aus den Milchsäften verschiedener tropischer Pflanzen gewonnen wird, stellt ein hochpolymeres Kolloid ungesättigter Natur dar, das als solches seiner Eigenschaften wegen nur geringe Verwendung gefunden hat. Er besitzt nur geringe Festigkeit und Elastizität, wird in der Kälte hart, in der Wärme weich und klebrig, auch wird er durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert. Diese Mängel verschwinden aber, wenn man den Kautschuk vulkanisiert. Infolge seiner ungesättigten Natur vermag der Kautschuk Sauerstoff, Schwefel usw. an die in ihm vorhandenen Doppelbindungen anzulagern. Unter Vulkanisation versteht man nun die Behandlung des Kautschuks mit verdünnten Lösungen von Schwefelchlorür (Kaltvulkanisation) oder mit Schwefel bei erhöhter Temperatur (Warmvulkanisation). Für die vorliegende Betrachtung kommt nur die sogenannte Warmvulkanisation in Frage¹.

Durch die Vulkanisation geht der Kautschuk aus dem plastischen in den elastischen Zustand über. Er wird gegen Temperaturunterschiede weniger empfindlich, reißfester und elastischer.

Erst die Entdeckung der Vulkanisation durch GOODYEAR 1839² hat den Kautschuk zu einem sehr wertvollen und wichtigen Werkstoff der modernen Technik gemacht.

Die Einführung und Anwendung organischer Verbindungen bei der Vulkanisation des Kautschuks, die vor etwas mehr als 30 Jahren begann, hat umwälzende Änderungen in der Herstellung von Gummiwaren gebracht und stellt wohl den größten Fortschritt dar, den diese Industrie seit ihren Anfängen gemacht hat.

Ehe die Theorien über die Wirkungsweise dieser Körper näher besprochen werden, ist es wohl zweckmäßig, einen kurzen Überblick über die geschichtliche Entwicklung und ihre Anwendung zu geben.

¹ Näheres siehe K. MEMMLER: Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 350. Leipzig 1930. — Ferner C. C. DAVIS, I. T. BLAKE: The Chemistry and Technology of Rubber, S. 305. New York 1937.

² Amer. P. 3633 (1844). — GOODYEAR: Gum elastic and its Varieties, with a detailed Account of its Application and Uses and the Discovery of Vulcanisation. New Haven 1855; India Rubber J. 91, 433 (1936).

II. Geschichtliche Entwicklung der organischen Vulkanisationsbeschleuniger und ihre Anwendung¹.

Der natürliche Kautschuk enthält als Verunreinigung gewisse Körper (natürliche Beschleuniger, Alterungsschutzmittel und Harzsäuren), die für seine Verarbeitung von großer Bedeutung sind. Ohne sie wäre GOODYEAR die Vulkanisation des Kautschuks nicht gelungen, denn hochgereinigter Kautschuk vulkanisiert sehr schlecht. Dieses unterschiedliche Verhalten ist vor allen Dingen diesen natürlichen Verunreinigungen zuzuschreiben, welche erst eine befriedigende Vulkanisation ermöglichen. Man nennt daher solche Körper, die die Vulkanisation fördern, *Vulkanisationsbeschleuniger*. Eine weit größere technische Bedeutung hat nun die große Zahl jener organischen Verbindungen erlangt, die sehr viel wirksamer sind, und deren Wirkung genau kontrollierbar ist. So versteht man denn heute unter einem organischen Beschleuniger einen Körper, der, absichtlich einer Kautschuk-Schwefel-Mischung zugefügt, die zur Vulkanisation erforderliche Zeit vermindert und gleichzeitig Vulkanisate mit verbesserten physikalischen Eigenschaften liefert².

Die ersten Körper, die man zur Abkürzung der ziemlich langen und unwirtschaftlichen Vulkanisationszeit verwendete, waren anorganischer Natur, in der Hauptsache Oxyde der Metalle Calcium, Magnesium und Blei. Die erste, als künstlicher Beschleuniger benutzte Verbindung war basisches Bleicarbonat³. Bis etwa zum Jahre 1920 blieben diese Substanzen die wichtigsten Hilfsmittel der Gummiindustrie, um eine schnellere Vulkanisation zu erzielen. Heute sind sie fast ganz durch organische Verbindungen aus dem Felde geschlagen worden.

Bei den Arbeiten über *synthetischen* Kautschuk, die in den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.⁴ in Elberfeld durchgeführt wurden, beobachteten Dr. FRITZ HOFMANN und seine Mitarbeiter, daß dieses synthetische Material kaum oder nur sehr schlecht vulkanisieren wollte und außerdem durch Oxydation leicht zerstört wurde. Kurze Zeit vorher hatten WO. und WA. OSTWALD⁵ zwei Patente genommen, worin sie ein Verfahren beanspruchten, natürlichen Kautschuk gegen Verderben durch Oxydation zu schützen. Es bestand in der Anwendung aromatischer oder heterocyclischer Basen wie Dimethylanilin, Chinolin usw.

Auf der Suche nach geeigneten Mitteln, den synthetischen Kautschuk beständiger gegen Oxydation zu machen, prüfte man nun in Elberfeld eine große Reihe Basen, darunter Piperidin, auf ihre Eignung für diesen Zweck. Hierbei fanden nun HOFMANN und GOTTLÖB⁶ neben der oxydationshemmenden Wirkung, daß Proben, die Piperidin enthielten, sich überraschend gut vulkanisieren ließen. In richtiger Erkenntnis der Wichtigkeit dieser Beobachtung übertrugen sie ihre Versuche auf natürlichen Kautschuk, wobei sie feststellen konnten, daß auch hier die Zugabe kleiner Mengen starker Basen, wie Piperidin, eine viel schnellere Vulkanisation ermöglichte. Die erworbene Erkenntnis wurde weiter verfolgt, ausgebaut und führte zu den ersten Patenten auf dem Gebiete der

¹ Siehe auch E. KINDSCHER in MEMMLER: Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 342. — DAVIS, BLAKE: Chemistry and Technology of Rubber, S. 268. — BEDFORD, WINKELMANN: Systematic Survey of Rubber Chemistry, S. 23. New York 1923.

² BEDFORD, WINKELMANN: loc. cit. S. 23. ³ GOODYEAR: loc. cit.

⁴ M. BÖGEMANN: Angew. Chem. 51, 113 (1938). — Siehe auch KINDSCHER, DAVIS, BLAKE, BEDFORD, WINKELMANN; ferner R. L. SIBLEY: Rubber Age [New York] Bd. 47, 22 (1940).

⁵ DRP. 231310, 243346. — Siehe auch WO. OSTWALD: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 5. u. 6. Aufl., S. 187/188, 235.

⁶ GOTTLÖB: Gummi-Ztg. 80, 303, 326 (1916); 88, 87 (1918).

organischen Vulkanisationsbeschleuniger überhaupt¹. Unter die Ansprüche dieser Patente fallen starke Basen, wie Piperidin, Ammoniumsalze disubstituierter Dithiocarbaminsäuren, z. B. pentamethyldithiocarbaminsaures Piperidin, Kondensationsprodukte aliphatischer Aldehyde mit Ammoniak, wie Acetaldehydammoniak und Hexamethylenetetramin. Einige dieser Verbindungen finden auch heute noch in der Gummiindustrie Verwendung.

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß zwar HOFMANN und GOTTLÖB als erste Dithiocarbamate benutzten, doch war ihnen der Einfluß von Zinkoxyd bei der Vulkanisation mit diesen Verbindungen nicht bekannt. Erst später wurde gefunden, daß Zinkoxyd die Wirkung vieler Beschleuniger beeinflusst und verstärkt². Dies ist von großer Bedeutung, denn heute wird wohl kaum ein Beschleuniger ohne Zugabe von Zinkoxyd verwendet.

Unabhängig von den Arbeiten der deutschen Chemiker hatte schon im Jahre 1906 OENSLAGER³ im Verlauf seiner Arbeiten bei der Diamond Rubber Co. organische Vulkanisationsbeschleuniger aufgefunden und benutzt. Die ihm dort gestellte Aufgabe führte ihn zu diesen Körpern. Sie bestand darin, aus schlecht vulkanisierenden, billigen Wildkautschuksorten ebenso gute Vulkanisate herzustellen wie aus bestem Parakautschuk. Dies gelang ihm zuerst mit Anilin, das aber bald seiner Giftigkeit wegen aufgegeben wurde. An seine Stelle traten Derivate des Anilins, in erster Linie Thiocarbanilid und andere Verbindungen. Seine Arbeiten wurden nicht veröffentlicht und wurden erst nach dem Weltkriege allgemein bekannt. Als nächster folgte in England PEACHEY, der sich die Verwendung von *p*-Nitrosodimethylanilin⁴ und von Kondensationsprodukten aromatischer Amine mit Formaldehyd⁵ schützen ließ. Wenn auch schon vor dem Weltkriege die ersten Vulkanisationsbeschleuniger auf den Markt kamen, dauerte es doch bis etwa 1920, ehe sie sich allgemein durchsetzen konnten und ehe man ihren wahren Wert erkannte. Bald setzte auf der ganzen Welt eine rege Erfindertätigkeit ein, unzählige Patente und Arbeiten erschienen, ein Beschleuniger nach dem anderen tauchte auf. Die ersten Beschleuniger, die in den Handel kamen, waren Dithiocarbamate, Aldehydammoniak, Hexamethylenetetramin, *p*-Nitrosodimethylanilin und Diphenylthioharnstoff.

Die Reihe der Aldehydamin-Kondensationsprodukte wurde bald durch wirksamere Verbindungen erweitert. Es sind dies die Kondensationsprodukte gesättigter und ungesättigter aliphatischer Aldehyde mit Ammoniak und aromatischen Aminen. Aus der großen Fülle der Produkte seien nur einige typische Beispiele angeführt: Triacetonylidentetramin⁶, Äthylidenanilin, Butylidenanilin, Heptylidenanilin⁷, Crotonylidenanilin, Äthylpropylacrolein-anilin⁸. Von ihnen haben sich manche sehr gut bewährt und werden heute noch in größerem Umfange verwendet.

Um 1922 wurde eine neue Klasse von Beschleunigern bekannt, die Diarylguanidine⁹, z. B. Diphenylguanidin, denen bald die Arylbiguanide¹⁰, wie *o*-Tolylbiguanid, folgten.¹¹ Sie waren eine Zeitlang die am meisten gebrauchten Beschleuniger,

¹ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.: DRP. 265221, 266619, 269512, 280198.

² D. F. CRANOB: India Rubber J. 59, 1199 (1919). — MAXIMOFF: Caoutchouc et Guttapercha 18, 10944, 10956 (1921). ³ Ind. Engng. Chem. 25, 232 (1933).

⁴ E. P. 4263 (1914). ⁵ E. P. 7370 (1914).

⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 551805.

⁷ CADWELL: Amer. P. 1417970. — CRASSELLI: Amer. P. 1780326, 1780334.

⁸ NORTH-CHRISTENSEN: Amer. P. 1670312. — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 444441 und zahllose andere.

⁹ The Dovan Chem. Co.: Amer. P. 1411231. — SCOTT: Amer. P. 1721057. — Imperial Chem. Ind.: E. P. 253197. ¹⁰ BRUNI: E. P. 201885.

sind aber auch heute noch von großer Bedeutung als Zweitbeschleuniger, in Verbindung mit Körpern der Mercaptoarylenthiazolreihe und deren Derivaten.

Für die weitere Entwicklung der organischen Beschleuniger war das Jahr 1921 von erheblicher Bedeutung. Damals fanden gleichzeitig und unabhängig voneinander BEDFORD und SEBELL¹ in Amerika und BRUNI² in Italien, daß Mercaptobenzothiazol, seine Homologen, die Disulfide und die Metallsalze kräftige Beschleuniger von besonders wertvollen Eigenschaften sind. Mit ihnen ist die Entwicklung auf dem Gebiete der Vulkanisationsbeschleuniger zu einem gewissen Abschluß gelangt. Eine ganz neue Klasse von Beschleunigern ist seitdem noch nicht aufgefunden worden.

Zu den zuerst aufgefundenen Beschleunigern gehören die Reaktionsprodukte aliphatischer und aromatischer Amine mit Schwefelkohlenstoff. Von ihnen fanden anfangs die Diarylthioharnstoffe³ weitgehende Verwendung, sind aber heute fast ganz aus der Gummitechnik verschwunden. Die Additionsprodukte starker sekundärer Basen an Schwefelkohlenstoff, die Dithiocarbamate, haben sich bis heute eine gewisse Bedeutung erhalten. Ihrer zu energischen Wirkung, besonders in zinkoxydhaltigen Mischungen, wegen ging man bald daran, diese Körper abzuwandeln, um sicherer zu handhabende Stoffe zu erhalten. So gelangte man zu den Thiuramdisulfiden⁴, z. B. Tetramethylthiuramdisulfid, den Thiurammonosulfiden⁵, z. B. Tetramethylthiurammonosulfid und den Metallsalzen der Dithiocarbaminsäuren⁶, die alle als Ultrabeschleuniger heute noch im Gebrauch sind. Weniger gut konnten sich die Additionsprodukte von Alkali-alkoholaten an Schwefelkohlenstoff, die Xanthogenate⁷, ihre Metallsalze, die Xanthogendisulfide und -monosulfide⁸ einführen.

Die weitere Entwicklung auf diesem Gebiete baute auf den bisher gemachten Erfahrungen auf. Das Bestreben war darauf gerichtet, die zu stark wirkenden Beschleuniger in Produkte mit gebremster Wirkung, d. h. verzögertem Vulkanisationseinsatz überzuführen, um eine größere Verarbeitungssicherheit zu erreichen. Dieses betrifft in erster Linie die Dithiocarbamate und Mercaptoarylenthiazole, deren Natriumsalze sich gut mit solchen organischen Verbindungen umsetzen lassen, die leicht austauschbare Halogenatome enthalten. Aus der Fülle des vorliegenden Materials seien nur einige typische Beispiele angeführt. Zu brauchbaren Produkten gelangt man z. B., wenn man 2,4-Dinitrochlorbenzol mit den Salzen von Dithiocarbaminsäuren oder Mercaptoarylenthiazolen zur Reaktion bringt. Man erhält so 2,4-Dinitrophenyl-N-dialkyldithiourethane⁹ oder Mercaptoarylenthiazol-S-2,4-dinitrophenyläther¹⁰. Aus Dithiocarbamaten und Benzalchlorid erhält man Benzal-bis-N-dialkyldithiourethane¹¹, aus Benzoylchlorid und Mercaptoarylenthiazolsalzen die S-Benzoylmercaptoarylenthiazole¹². Die Derivate der Mercaptoarylenthiazole sind als solche ziemlich schwach, sie werden daher in Verbindung mit einem Zweitbeschleuniger, einem Diarylguanidin oder einem Diarylguanidinsalz benutzt. Durch Einwirkung von N-Chlor-

¹ Ind. Engng. Chem. 18, 1034 (1921); 14, 25 (1922). — SEBELL, BOORD: Ebenda 15, 1009 (1923). — BEDFORD, SEBELL: Amer. P. 1544687.

² BRUNI, ROMANI: India Rubber J. 62, 68.

³ G. OENSLAGER: loc. cit. — SCOTT: Amer. P. 1356495.

⁴ LORENTZ: Amer. P. 1413172. — CADWELL: Amer. P. 1440962/964.

⁵ CADWELL: Amer. P. 1440962/964.

⁶ BRUNI: DRP. 380774.

⁷ OSTROMYSLIENSKI: Chem. Zbl. 1916 I, 703.

⁸ CADWELL: Amer. P. 1440961/964. — WHITBY: Amer. P. 1735701.

⁹ CADWELL: Amer. P. 1778707.

¹⁰ SCOTT: Amer. P. 1732486. — Naugatuck Chem. Co.: Amer. P. 1871036.

¹¹ CADWELL: Amer. P. 1778718.

¹² The Rubber Service Labor. Co.: Amer. P. 2049229.

aminen¹ auf Mercaptobenzothiazolnatrium oder durch Zusammenoxydation eines Mercaptoarylenthiazols mit einem Amin² gelangt man zu den Benzothiazyl-2-sulfenamiden, die sich als besonders wertvolle Beschleuniger mit verzögertem Vulkanisationseinsatz erwiesen haben.

Hiernach ist bis heute keine neue Klasse von Beschleunigern gefunden worden, dafür wurden die bereits bekannten Klassen erweitert und gründlich durchgearbeitet. Man ist mehr und mehr dazu übergegangen, Mischungen von zwei und mehr Beschleunigern zu verwenden³, einmal um Produkte mit besserer Verarbeitbarkeit zu erhalten, andererseits um Vulkanisate mit besonders erwünschten Eigenschaften zu gewinnen. Mit solchen Beschleunigermischungen erhält man nicht etwa eine einfache Summenwirkung, sondern einen erheblich gesteigerten Effekt. Weiterhin ist man dazu übergegangen, bei zu kräftig wirkenden Beschleunigern die Gefahr der Anvulkanisation bei der Verarbeitung durch Zugabe von Bremsmitteln herabzusetzen, die in der Hauptsache organische Säuren wie Benzoesäure, Salicylsäure und Phthalsäureanhydrid⁴ sind.

Die ersten Beobachtungen, die man bei der Einführung organischer Beschleuniger machte, waren, daß sie eine starke Verkürzung der Vulkanisationszeit ermöglichten⁵ und außerdem das unterschiedliche Verhalten verschiedener Rohgummiarten ausglich⁶. Bei näherer Beschäftigung mit ihnen wurden aber wesentlich wichtigere Vorteile aufgefunden, die sie für die Gummiindustrie unentbehrlich gemacht haben. So kommt es, daß die Anwendung organischer Beschleuniger nach und nach zu einer immer größeren Verbesserung der mit ihnen hergestellten Gummiwaren geführt hat. Einmal ist dieses bedingt durch die erhebliche Abkürzung der Vulkanisationszeit und durch die Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur, was eine weitgehende Schonung des Kautschuks bedeutet. Andererseits erlauben es die Beschleuniger, die zur Erzielung des Optimums der physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats nötige Schwefelmenge stark herabzusetzen. Während man früher in den Mischungen 7÷10% Schwefel benötigte, um eine befriedigende Vulkanisation zu erzielen, kommt man bei Benutzung der heute üblichen Beschleuniger mit 2÷4% Schwefel aus. Bei einigen Ultrabeschleunigern kann man mit der Schwefelmenge bis unter 1% heruntergehen, gewisse von ihnen, die Thiuramdisulfide, können unter richtigen Bedingungen sogar eine Vulkanisation ohne zusätzlichen Schwefel bewirken⁷, weil sie in ihrem Molekül für die Vulkanisation verfügbaren Schwefel enthalten.

Da ein hoher Gehalt an Schwefel die Beständigkeit der Gummiwaren beeinträchtigt und zudem zu einem unschönen Ausblühen des Schwefels führt, wirkt sich die durch die Beschleuniger erzielte Verringerung des Schwefelgehaltes in jeder Beziehung günstig aus. Eine sehr wichtige Folge der Verwendung kleiner Schwefelmengen ist das Abflachen der Vulkanisationskurve (Plateaueffekt). Dies bedeutet ein längeres Verweilen auf dem Maximum, vermindert die Gefahr der Übervulkanisation und macht erst die gleichmäßige Durchvulkanisation dickwandiger Gegenstände möglich. Mit Hilfe gewisser Beschleuniger konnte man auch warmvulkanisierte transparente Gummiwaren machen, die bisher nur durch Kaltvulkanisation erhältlich waren. Während man früher zur Her-

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 573 570, 587 608.

² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 615 580. — Siehe auch Monsanto Chem. Co.: F. P. 841 753. — Imperial Chem. Ind.: F. P. 852 118.

³ Zum Beispiel Imperial Chem. Ind.: E. P. 381 189, 395 705. — SCOTT: Amer. P. 1 732 486. — St. Denis: F. P. 767 235.

⁴ Monsanto Chem. Co.: Amer. P. 2 045 167. — Du Pont: Amer. P. 2 084 889. — Naugatuck Chem. Co.: Amer. P. 1 698 715 u. a. m.

⁵ GOTTLÖB: loc. cit. ⁶ OENSLAGER: loc. cit.

⁷ E. ROMANI: Giorn. Chim. ind. appl. 3, 197 (1921); Chem. Zbl. 1921 IV, 473.

stellung gefärbter Gummiwaren ausschließlich auf anorganische Pigmente angewiesen war, konnte man durch den Gebrauch organischer Beschleuniger dazu übergehen, organische Farbstoffe anzuwenden. In der Gummiindustrie wird heute in größtem Maßstabe als Füllstoff aktiver Gasruß benutzt, der den mit ihm hergestellten Vulkanisaten wertvolle Eigenschaften, wie erhöhte Kerbzähigkeit, größere Abreibungsbeständigkeit und Festigkeit verleiht. Da der Ruß aber die Vulkanisation erheblich verzögert, war seine Anwendung erst mit Benutzung organischer Beschleuniger durchführbar. So erst war der Aufbau und die Entwicklung der modernen Autoreifen, die bis zu 40% und mehr aktiven Gasruß enthalten, möglich.

Zusammenfassend kann man sagen, daß durch die Einführung und Verwendung von organischen Beschleunigern sich die Eigenschaften der Gummiwaren ganz erheblich verbessert haben. Man erzielt größere Haltbarkeit (Alterungsbeständigkeit), höhere Festigkeiten, größere Elastizität, Kerbzähigkeit und Hitzebeständigkeit, auch der Widerstand gegen Abrieb und Zermürbung ist verbessert. Von der chemischen Industrie wird eine große Auswahl von Beschleunigern auf den Markt gebracht, die zur Zeit den an sie gestellten Anforderungen einigermaßen genügen, doch sind die Wünsche der Gummiindustrie nach dem besten Beschleuniger noch nicht ganz erfüllt¹.

III. Theorien über die Beschleunigerwirkung².

Wie nicht anders zu erwarten war, haben bald die Erscheinungen, die bei der Anwendung organischer Beschleuniger auftreten, die Chemiker veranlaßt, sich eingehender mit der Reaktionsweise dieser Körper während des Vulkanisationsvorganges zu beschäftigen. Anfänglich glaubte man, wahre Katalysatoren vor sich zu haben³, da sie, in kleinen Mengen angewendet, die Reaktion zwischen Kautschuk und Schwefel beschleunigen und da das endgültige Reaktionsprodukt (das Vulkanisat) dasselbe ist, ob ein Beschleuniger zugegen ist oder nicht. Aber allmählich setzte sich die Überzeugung durch, daß es sich bei diesen Vorgängen nicht um eine einfache Katalyse handelt, denn anstatt bei der Reaktion unverändert zu bleiben, reagieren die meisten Beschleuniger mit Schwefel, Schwefelwasserstoff und Metalloxyden, die in der Mischung zugegen sind, und bilden Zwischenverbindungen, aus denen der ursprüngliche Beschleuniger nicht regeneriert werden kann.

Die große konstitutionelle Verschiedenheit dieser Körper läßt es als wenig wahrscheinlich erscheinen, daß es gelingen wird, eine für alle gültige Theorie ihrer Wirkungsweise aufzustellen. Im Laufe der Jahre sind viele Theorien über den Mechanismus der Beschleunigerwirkung bekannt geworden, denen katalytische, physikochemische und kolloidchemische Betrachtungsweisen zugrunde liegen. An dieser Stelle sollen im wesentlichen nur die Theorien besprochen werden, denen eine katalytische Anschauungsweise zu Grunde liegt.

Zuerst war man der Auffassung, daß die Beschleuniger während der Vulkanisation den elementaren, inaktiven Schwefel in eine aktivere Form umwandeln, die sich schneller mit dem Kautschukkohlenwasserstoff verbindet, wodurch die kürzere Heizdauer und niedrigere Vulkanisationstemperatur bedingt ist. Neben-

¹ A. M. NEAL: Rubber Age [New York] 46, H. 5, 289 (1940).

² BEDFORD, WINKELMANN: Systematic Survey of Rubber Ind., S. 31. New York 1923. — E. KINDSCHER in MEMMLER: Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 355. — W. SCOTT, L. B. SERBELL in DAVIS, BLAKE: The Chemistry and Technology of Rubber, S. 304. — Siehe auch T. GREENESS: The Accelerated Vulcanization of Rubber. Kopenhagen und London 1937.

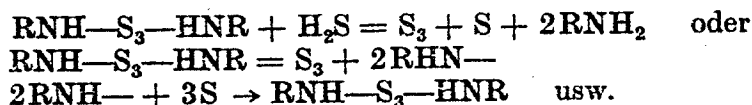
³ S. J. PEACHEY: J. Soc. chem. Ind. 36, 424 (1917); Kunststoffe 8, 53 (1918).

bei finden auch Änderungen im Polymerisationsgrade des Kautschuks statt. Eine gewisse Stütze für diese Betrachtungsweise bietet das Vulkanisationsverfahren von PEACHEY¹, bei dem Schwefel im Status nascendi die Vulkanisation bei Zimmertemperatur fast augenblicklich gestattet.

Der erste Versuch, die Wirkungsweise organischer Beschleuniger zu erklären, stammt von J. OSTBOMYSSLENSKI². Fußend auf den Ansichten von H. ERDMANN³ über den Vulkanisationsprozeß nahm er an, daß primäre oder sekundäre Amine in Gegenwart von Metalloxyden Thioozonide bilden:

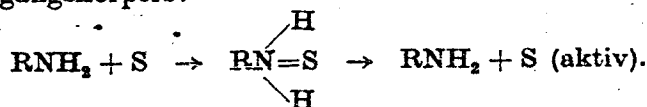


die ihrerseits unter Umkehrung der Reaktion Schwefel in aktiver Form an den Kautschuk abgeben sollen unter Rückbildung des Amins oder Aminradikals:



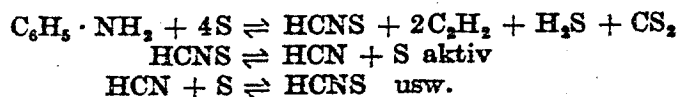
Diese Theorie schließt tertiäre Amine, da sie keinen Wasserstoff am Stickstoff haben, aus, trotzdem diese Körper Beschleuniger sind⁴.

Bald darauf versuchten G. D. KRATZ, A. H. FLOWER und C. COOLIDGE⁵ die beschleunigende Wirkung stickstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere der Amine, zu erklären. Sie nehmen an, daß das Stickstoffatom unter Aufnahme von Schwefel von dem dreiwertigen in den „fünfwertigen“ Zustand übergeht, und daß dieses Additionsprodukt aktiven Schwefel abspaltet unter Rückbildung des Ausgangskörpers:



Die stärkere Wirkung eines Diamins, *p*-Phenylendiamin, gegenüber einem Monoamin, Anilin, schien ihre Theorie zu stützen, die aber die schwächere Wirksamkeit von *o*- oder *m*-Phenylendiamin nicht zu erklären vermag.

Eine etwas merkwürdige Auffassung von der Wirkungsweise organischer Beschleuniger vertrat DUBOSC⁶. Nach ihm reagieren stickstoffhaltige Beschleuniger mit Schwefel unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, welche als Aktivator ihren Schwefel an den Kautschuk abgibt unter Bildung von Blausäure, die ihrerseits neuen Schwefel aufnimmt usw. Nach ihm würde sich die Wirkung von Anilin so gestalten:



Nach den vorliegenden Erfahrungen ist ein derartiger Reaktionsverlauf mehr als fraglich.

Wie wir sehen konnten, beschränkten sich diese ersten theoretischen Betrachtungen auf Vorgänge mit stickstoffhaltigen Körpern. BEDFORD und SCOTT⁷

¹ S. J. PEACHEY, A. SKIPSEY: J. Soc. chem. Ind. 40, 5 (1921).

² J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 1892 (1915); Chem. Zbl. 1916 I, 911.

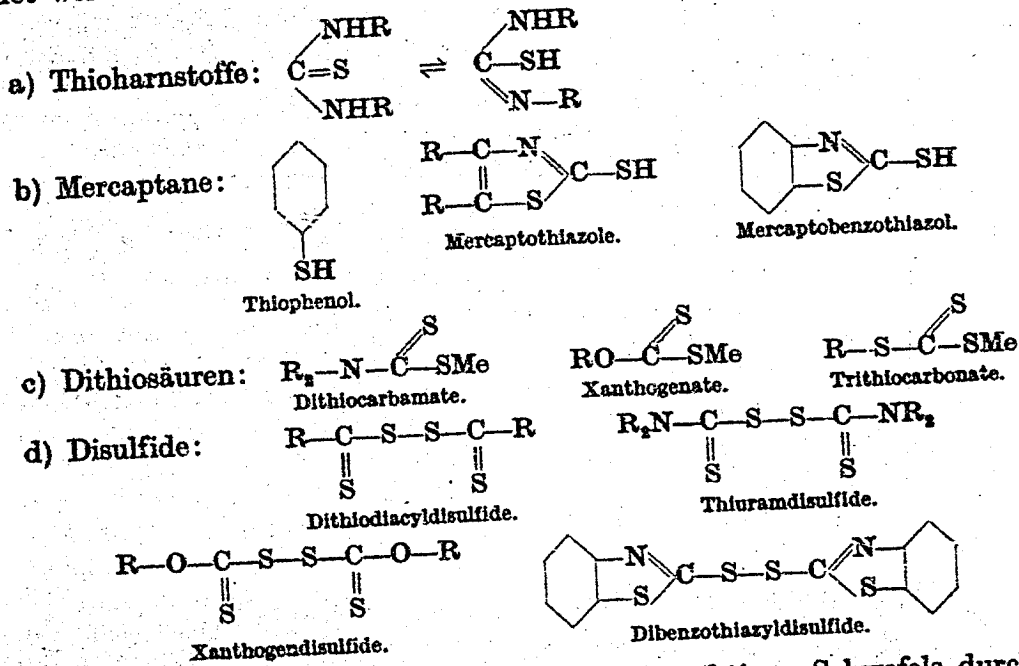
³ Liebigs Ann. Chem. 362, 133, 169 (1908).

⁴ A. DUBOSC: Caoutchouc et Guttapercha 16, 10050 (1919). — MORTON: Amer. P. 1434909. ⁵ Ind. Engng. Chem. 12, 317 (1920).

⁶ Caoutchouc et Guttapercha 16, 10050 (1919).

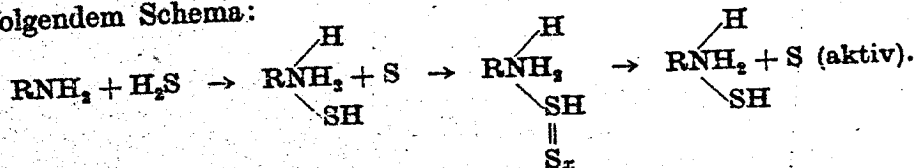
⁷ J. Ind. Engng. Chem. 12, 31 (1920); 13, 125 (1921). — Vgl. auch BEDFORD, WINKELMANN: loc. cit. S. 32. — Ferner BEDFORD, SEBELL: Ind. Engng. Chem. 18, 1034 (1921); 14, 25 (1922).

waren die ersten, die in ihrer Polysulfidtheorie versuchten, eine allgemeingültige Erklärung von der Wirkungsweise der Beschleuniger zu geben. Sie teilen diese Körper in zwei Klassen ein, die sie die Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleuniger und die Carbosulphydrylbeschleuniger nennen. Zu den ersten zählen sie alle organischen Basen und Verbindungen, die während der Vulkanisation Basen bilden. Die zweite umfaßt alle Beschleuniger, die die Gruppe $\equiv\text{C}\cdot\text{SH}$ enthalten oder während der Vulkanisation bilden. Hierunter fallen die Thioharnstoffe, Dithiocarbamate, Thiurame, Xanthogenate, Mercaptane oder deren Disulfide, welche durch Oxydation oder Reaktion mit Schwefel gebildet werden können. Die Verbindungstypen dieser Klasse sind folgende:



Auch die Polysulfidtheorie baut auf der Bildung aktiven Schwefels durch die Vermittlung des Beschleunigers auf.

Bei den Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleunigern soll der aktive Schwefel aus den intermediär gebildeten Polysulfiden entstehen, bei einfachen Aminen nach folgendem Schema:



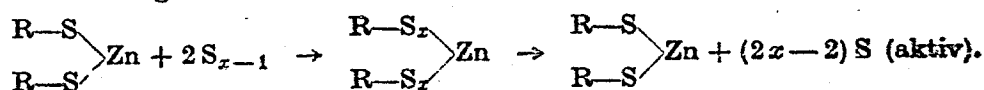
Der für diese Reaktion erforderliche Schwefelwasserstoff wird durch die Einwirkung des elementaren Schwefels auf die natürlichen Begleitstoffe des Kautschuks gebildet. Diese Anschauung findet eine gewisse Stütze in folgenden Tatsachen. Einfache Amine, z. B. Dimethylaminlösung, absorbieren Schwefelwasserstoff schnell und geben mit zusätzlichem Schwefel eine rotgefärbte Polysulfidlösung. Nach Twiss¹ wird die beschleunigende Wirkung einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Glycerin durch Sättigen mit H_2S und Überführung in Kaliumhydrosulfid nicht geändert. Demnach ist also nicht die Hydroxylgruppe, sondern die Sulphydrylgruppe bzw. das Polysulfid das wirksame Prinzip. Zudem gelang

¹ J. Soc. chem. Ind. 36, 782, 1185 (1917); 40, 242 (1921).

es BEDFORD und SEBRELL¹, mit Hilfe von Trithioozon, einer Polysulfidform des Schwefels, die sie aus H₂S und SO₂ in Benzol bei tiefer Temperatur erhielten, Kautschuk bei Zimmertemperatur zu vulkanisieren.

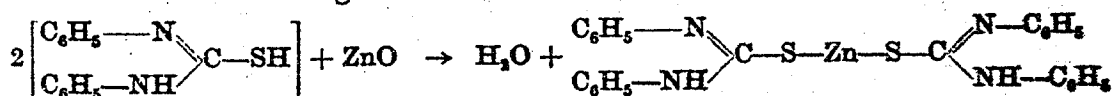
In die Klasse der Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleuniger gehören außer den einfachen Aminen Körper, wie Aldehydammoniak, Hexamethylentetramin, die Kondensationsprodukte aromatischer Basen mit Aldehyden, wie Äthylidenanilin, die Diarylguanidine und Arylbiguanide. Von ihnen sollen Aldehydammoniak, Hexamethylentetramin und Paraphenyldiamin direkt mit Schwefel reagieren, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff bzw. Ammoniumpolysulfid entsteht, welches letzteres das wirksame Agens ist. Diese Auffassung steht nicht im Einklang mit den Beobachtungen von TWISS und BRAZIER² und HOWSEN³, nach denen sich Aldehydammoniak und Hexamethylentetramin in Gegenwart von Zinkoxyd verschieden verhalten, wobei das zweite durch das Metalloxyd stark aktiviert wird. Man sieht also, daß bei Anwesenheit von Metalloxyden die Verhältnisse nicht so einfach sind. Von den Aldehydaminkondensationsprodukten nehmen BEDFORD und SCOTT an, daß sie mit H₂S und Schwefel Polysulfide geben. Eine Ausnahme machen Methylendiphenyldiamin und Anhydroformaldehydanilin, die mit Schwefel kräftig reagieren, wobei als Hauptprodukt Thiocarbanilid entsteht. Bei den Diarylguanidinen dürfte es sich um reine Schwefelwasserstoff-Polysulfidbeschleuniger handeln, da sie H₂S addieren⁴. Diese Körper werden ebenfalls durch Zinkoxyd stark aktiviert, was nach SCOTT⁵ darauf beruhen soll, daß sie Derivate nach Art der Zinkamminverbindungen, Zinkate oder Thiozinkate bilden. Eine Aufklärung findet aber nicht die unterschiedliche Wirksamkeit der verschiedenen Diarylguanidine, so daß konstitutionelle Fragen eine zusätzliche Rolle zu spielen scheinen.

Die Klasse der Carbosulphydrylbeschleuniger umfaßt, wie schon erwähnt, solche Verbindungen, die entweder die Gruppe ≡CSH enthalten oder diese während der Vulkanisation bilden. In dieser Klasse stoßen wir übrigens zum ersten Male auf Verbindungen, die keinen Stickstoff enthalten, Mercaptane und Xanthogenate. Nach BEDFORD und Mitarbeitern reagieren alle Verbindungen dieser Klasse direkt oder indirekt mit Metalloxyden unter Bildung von Metallsalzen, die die wirksamen Körper und verantwortlich für die Aktivierung des Schwefels sein sollen. Bei einem Zinkmercaptid stellen sie sich den Reaktionsverlauf wie folgt vor:



In manchen Fällen fand man noch, daß die Zugabe eines freienamins zum Zinksalz eine Wirkungssteigerung hervorruft; wahrscheinlich entstehen Komplexsalze, die die Polysulfidbildung erleichtern.

Die Existenz eines Zinksalzes des Diphenylthioharnstoffs, der hierbei in der Isothioharnstoffform reagieren muß:



konnten BEDFORD und SEBRELL ziemlich sicher beweisen⁶.

¹ Ind. Engng. Chem. 14, 25 (1922).

² Soc. chem. Ind. 39, 125 (1920).

³ Soc. chem. Ind. 39, 287 (1920).

⁴ Ind. Engng. Chem. 14, 25 (1922).

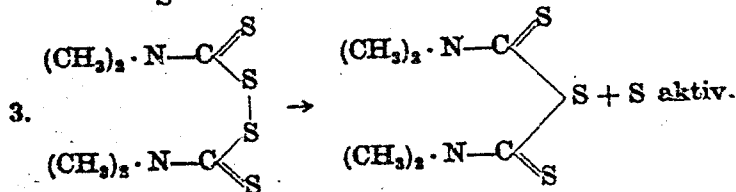
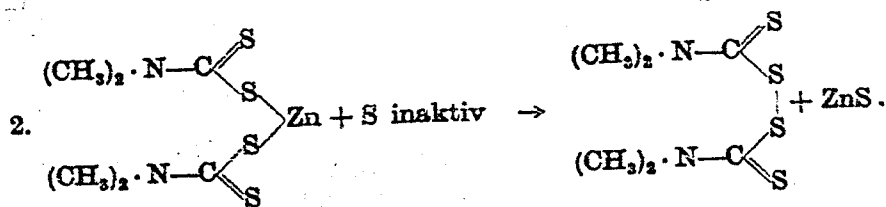
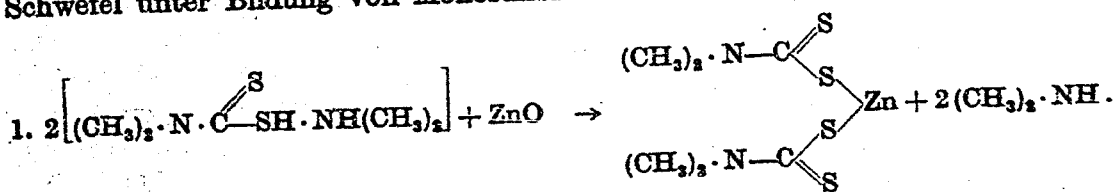
⁵ India Rubber J. 64, 476, 605 (1922).

⁶ Ind. Engng. Chem. 18, 1034 (1921).

Bei den Carbosulphydrylbeschleunigern stoßen wir erstmalig auf Verbindungen, die in Kautschuk-Schwefel-Mischungen allein ziemlich schwach sind, durch Zinkoxyd aber in hohem Maße aktiviert werden. Es sind dies die Dithiocarbamate und ihre Metallsalze. Die erste derartige Beobachtung stammt von MAXIMOFF¹. BEDFORD und GRAY² nehmen an, daß Zinkoxyd die Zersetzung der Zinksalze durch den in der Mischung gebildeten H₂S verhindert oder diese nach erfolgter Zersetzung zurückbildet.

Zu etwas anderen Anschauungen über die Wirkungsweise der Carbosulphydrylbeschleuniger kamen BRUNI und ROMANI³.

Nachdem BRUNI bereits 1918 die überlegene Wirksamkeit der Metallsalze von disubstituierten Dithiocarbaminsäuren⁴ erkannt hatte, fand er auch ein neues Verfahren der Kaltvulkanisation⁵. Es besteht darin, daß man einer Kautschuk-Schwefel-Zinkoxyd-Mischung eine Base (Anilin) zusetzt und der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdämpfen aussetzt, wobei sich Thiocarbanilid in aktiver Form bilden soll. Wahrscheinlicher ist aber die Bildung von phenyldithiocarbaminsäurem Zink. Weiterhin beobachtete ROMANI⁶, daß die Oxydationsprodukte der Dithiocarbaminsäuren, die Thiuramdisulfide z. B. Dipentamethylthiuramdisulfid oder Tetramethylthiuramdisulfid eine Kautschuk-Zinkoxyd-Mischung auch ohne Zugabe von freiem Schwefel vulkanisieren. BRUNI und ROMANI befaßten sich eingehender mit dem Reaktionsmechanismus aller dieser Verbindungen und kamen zu einer Theorie der Beschleuniger⁷, die von den Anschauungen BEDFORDS abweicht. Bei den Aminsalzen der Dithiocarbaminsäuren nehmen sie zwar auch die intermediäre Bildung der Zinksalze an, welche nur in Anwesenheit von freiem Schwefel wirksam sind. Sie glauben aber, daß aus diesen Metallsalzen durch die Einwirkung von Schwefel Thiuramdisulfide entstehen, und daß diese die wirksamen Körper darstellen, indem sie aktiven Schwefel unter Bildung von Monosulfiden liefern.



¹ Caoutchouc et Guttapercha 18, 10944, 10986 (1921).

² India Rubber J. 64, 476, 604 (1922).

³ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 351 (1921); India Rubber J. 62, 63, 89 (1921).

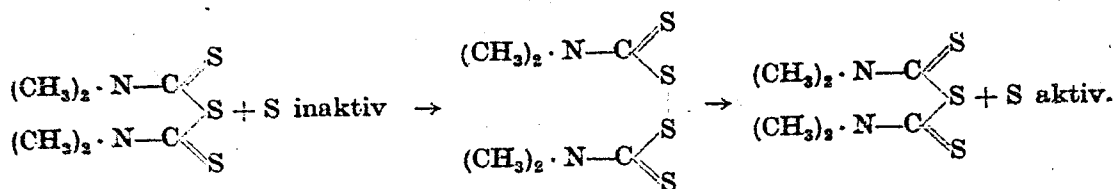
⁴ Ital. P. 173322, 173364; DRP. 380774.

⁵ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 196 (1921).

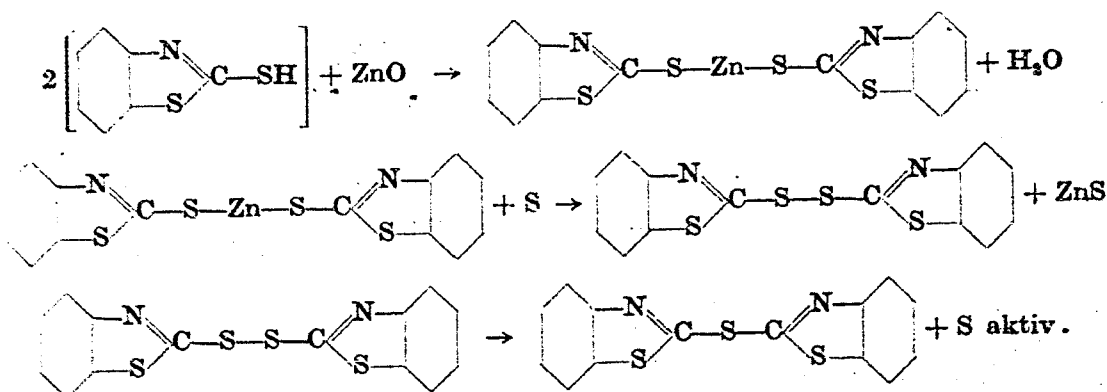
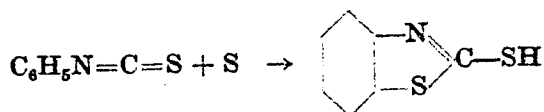
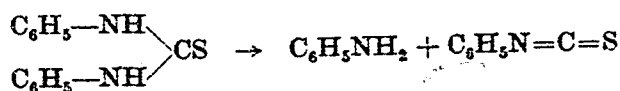
⁶ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 197 (1921).

⁷ Giorn. Chim. ind. appl. 3, 351 (1921); India Rubber J. 62, 63, 89 (1921); Chem. Zbl. 1921 IV, 751; 1922 II, 428.

Sie sehen in dieser Reaktion den Schlüssel für die Wirkungsweise aller Beschleuniger der Carbosulfhydrylgruppe. Wenn aber verhältnismäßig kleine Mengen eines solchen Beschleunigers zur Vulkanisation ausreichen, dann müßten die sich bildenden Monosulfide unter Rückbildung der Disulfide mit elementarem Schwefel reagieren, um immer wieder neuen Schwefel zu aktivieren. Die Reaktion wäre aber nicht an die Anwesenheit von Zinkoxyd gebunden:



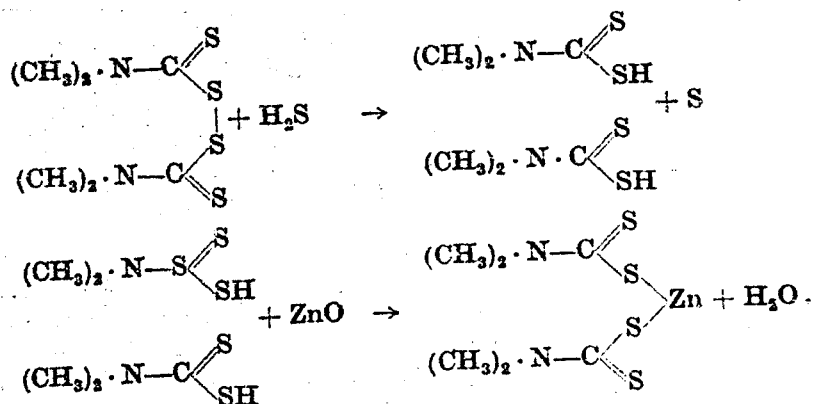
In analoger Weise versuchen BRUNI und ROMANI die Wirkungsweise des Diphenylthioharnstoffs und der Mercaptoarylenthiazole zu erklären:



Beim Thiocarbanilid nehmen sie als Zwischenstufe die Bildung von Phenylsenfölan, das mit Schwefel Mercaptobenzothiazol geben soll.

Gegen beide Theorien lassen sich allerlei Einwände erheben. So konnten zwar BEDFORD und SEBRELL¹ die Beobachtung ROMANIS bestätigen, daß man mit Thiuramdisulfiden ohne freien Schwefel vulkanisieren kann, sie stellten auch fest, daß dieses sowohl mit als auch ohne Zinkoxyd möglich ist, was für die Disulfidtheorie von BRUNI spräche. Nicht im Einklang mit dieser Theorie sind aber folgende von BEDFORD gefundene Tatsachen. Thiuramdisulfide geben bei Anwesenheit von freiem Schwefel nur dann die besten Resultate, wenn Zinkoxyd zugegen ist, sie vulkanisieren aber eine Kautschukmischung mit oder ohne Zinkoxyd nicht bei Zimmertemperatur. Behandelt man aber eine Thiuramdisulfid und Zinkoxyd enthaltende Mischung mit H₂S, so tritt schon bei Zimmertemperatur Vulkanisation ein. Daher glaubt BEDFORD, für die Disulfide einen Reaktionsverlauf im Sinne seiner Polysulfidtheorie annehmen zu können.

¹ Ind. Engng. Chem. 14, 25 (1922).



Ähnlich dem Verhalten aromatischer Disulfide wird das Thiuramdisulfid durch H_2S in 2 Mol Dithiocarbaminsäure und Schwefel gespalten, worauf die erstere mit Zinkoxyd das entsprechende Metallsalz bildet, das zur Polysulfidbildung befähigt ist. Es wird daraus gefolgert, daß die Dithiocarbaminsäuren und Mercaptane nicht über die Disulfide, sondern über die Polysulfide der Metallsalze wirken. Daß Zinkdithiocarbamate¹ und Zinkalkylxanthogenate² erst in Gegenwart von freiem Zinkoxyd ihre volle Wirksamkeit als Ultrabeschleuniger entfalten, braucht dieser Ansicht nicht entgegenzustehen. Wie schon erwähnt, nehmen BEDFORD und GRAY³ an, daß dieses Metalloxyd die Zersetzung der Salze durch freies H_2S verhindert oder bei erfolgter Zersetzung die Rückbildung der Salze ermöglicht. Eine Bestätigung ihrer Ansichten glauben sie darin zu sehen, daß einmal Lösungen von Dithiocarbamaten in der Wärme mit freiem Schwefel keine Disulfide bilden und andererseits die Zinksalze in Lösung durch H_2S zersetzt werden. Der Versuch von BRUNI und ROMANI, die Wirkung der Diarylthioharnstoffe durch Disulfidbildung erklären zu wollen, scheint wenig glücklich. Einmal sind die als Zwischenprodukte angenommenen Arylsenföle keine Beschleuniger, und ferner ist die Bildung von Mercaptoarylenthiazolonen aus Senfölen und freiem Schwefel bei den üblichen Vulkanisationstemperaturen und Zeiten unwahrscheinlich. Auch die Annahme, daß die Mercaptoarylenthiazole über die Disulfide wirken, ist nicht stichhaltig, denn diese Disulfide sind wesentlich schwächere Beschleuniger, als die Mercaptane oder deren Metallsalze. Zudem entfalten diese Verbindungen erst ihre volle Wirksamkeit in Gegenwart von Zinkoxyd unter Zugabe von Stearinsäure⁴. Mit dem in der Mischung sich bildenden Zinkstearat erst vermögen die Mercaptoarylenthiazole Zinksalze zu geben. Diphenylguanidin soll nach Untersuchungen von JONES⁵ fähig sein, die Fettsäure zu ersetzen, wobei über eine Zinkdiphenylguanidinverbindung das Zinkmercaptid entstehen soll, ebenso verhält sich Butyraldehydanilin.

Wenn auch die Polysulfide starker Basen isoliert werden konnten, ist der Reaktionsmechanismus, wie diese Polysulfide bei Anwesenheit von Zinkoxyd aktiven Schwefel auf den Kautschuk übertragen, noch nicht aufgeklärt worden. Polysulfide der Zinksalze von Carbosulphydrylbeschleunigern konnten noch nicht hergestellt werden, und ihre Bildung ist reine Annahme. SCOTT und SEBRELL⁶ glauben in Befunden von JONES und DEFEW⁷ eine Andeutung für das Entstehen

¹ MAXIMOFF: Caoutchouc et Guttapercha 18, 10944, 10986 (1921). — TWISS, BRAZIER, THOMAS: J. Soc. chem. Ind. 41, 81 (1922).

² BRUNI, ROMANI: India Rubber J. 62, 63, 89 (1921).

³ India Rubber J. 64, 604 (1922).

⁴ DEFEW: Ind. Engng. Chem. 24, 56 (1932).

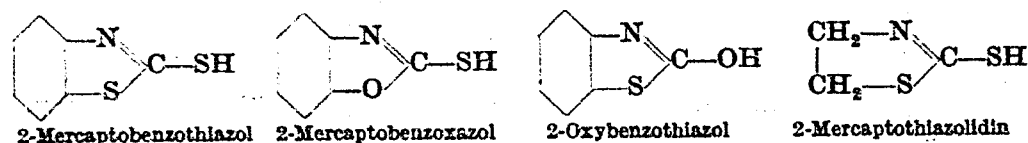
⁵ Ind. Engng. Chem. 25, 1009 (1933).

⁶ Theories of Acceleration in Chemistry and Technology of Rubber; loc. cit.

⁷ Ind. Engng. Chem. 28, 1467 (1931).

eines solchen Polysulfids zu sehen, ebenso in einer Arbeit von LEWIS, SQUIRES und NUTTING¹, die aus der mathematischen Behandlung der Kinetik der Vulkanisation und aus experimentellen Unterlagen schlossen, daß das Verhalten einer beschleunigten Gummimischung auf die intermediäre Bildung von Polysulfiden zurückzuführen sei.

Für die durch die Konstitution bedingten Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Beschleuniger gibt keine der bisherigen Theorien eine Aufklärung. So ist von den drei Phenylendiaminen² nur die *para*-Verbindung ein Beschleuniger, während die *ortho*- und *meta*-Verbindung nahezu unwirksam sind. In der Reihe der Mercaptoarylenthiazole stellten SEBELL und BOORD³ bei den im Benzolring substituierten Körpern deutliche Unterschiede fest. Von den Alkylderivaten erwies sich das 4-Methyl-2-mercaptobenzothiazol als das stärkste. Sie zogen auch folgende Verbindungen in den Kreis ihrer Untersuchungen ein:



und fanden, daß für die Beschleunigerwirkung in erster Linie die Mercapto-Gruppe verantwortlich ist, als nächstes das Ringschwefelatom und zuletzt der Benzolring. In dieser Reihe fällt die Wirkung vom 2-Mercaptobenzothiazol über das Oxazol und das Thiazolidin zum 2-Oxybenzothiazol ab. Ähnliche konstitutionell bedingte Unterschiede konnten auch in der Reihe der Dithiocarbaminsäuren und Thiuramdisulfide⁴, ferner bei den Diarylthioharnstoffen⁵ und den Diarylguanidinen⁶ aufgefunden werden.

Die Theorien von BEDFORD und BRUNI vermögen nicht die Wirkungsweise der Nitrosoverbindungen, wie *p*-Nitrosodimethylanilin, zu deuten, für die bis heute noch keine annehmbare Erklärung gefunden werden konnte.

In neuerer Zeit glaubt LANGENBECK⁷, die Vulkanisationsbeschleuniger zu den organischen Katalysatoren zählen zu müssen, auf Grund der Tatsache, daß man mit kleineren Mengen Beschleuniger größere Gewichtsmengen Schwefel zur Umsetzung bringen kann.

LANGENBECK und RHIEM⁸ haben dann versucht, sich Einblick in den Wirkungsmechanismus disulfidischer Beschleuniger zu verschaffen. Durch Löslichkeitsbestimmungen und durch Aufnahme der Schmelzdiagramme von Mischungen solcher Körper mit Schwefel glauben sie den Nachweis zu erbringen, daß sich zwischen dem Disulfid und Schwefel lockere Additionsverbindungen bilden, die die katalytische Wirkung bei der Vulkanisation erklären sollen. Sie nehmen an, daß sich Makromoleküle des Schwefels an das organische Disulfid anlagern und daß dabei die vermuteten Zwischenstoffe der Beschleuniger entstehen. Für die aktivierende Wirkung des Zinkoxyds nehmen sie die Bildung einer Zinkkomplexverbindung an. Ob diese Anschauungen richtig sind, müßte erst genauere Durcharbeitung ergeben.

¹ Vortrag vor der Rubber Division of the American Chemical Society, Chicago September 1933.

² GOTTLÖB: Gummi-Ztg. 20, 303, 326 (1916). — KRATZ, FLOWER, SHAPIRO: Ind. Engng. Chem. 18, 67 (1921). ³ Ind. Engng. Chem. 15, 1009 (1923).

⁴ SCHIDROWITZ: India Rubber J. 64, 75 (1922). — TWISS, BRAZIER, THOMAS: J. Soc. chem. Ind., Trans. 41, 81 (1922). ⁵ NAUNTON: J. Soc. chem. Ind. 44, 549 (1925).

⁶ ELLEY, POWERS: India Rubber World 75, 3 (1926).

⁷ Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten, S. 101. Berlin 1935. — Vgl. auch Abschnitt TREEM, 1. Bandhälfte, S. 171.

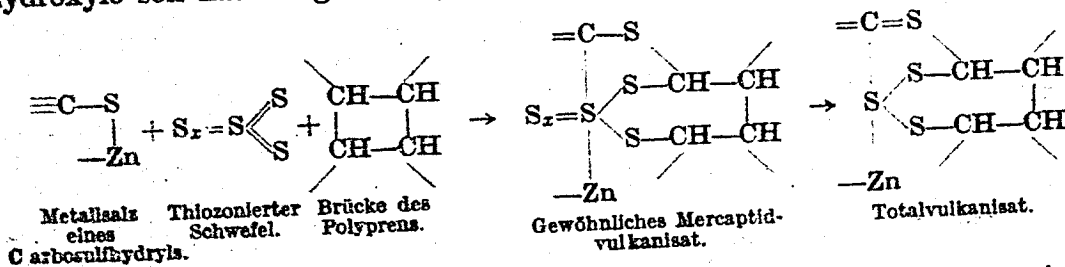
⁸ Kautschuk 12, 156 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2304 (1936).

Die bisher besprochenen Versuche, die Wirksamkeit der organischen Beschleuniger zu erklären, fußen auf der Annahme, daß diese Körper den in der Mischung vorhandenen Schwefel in eine aktive Form überführen.

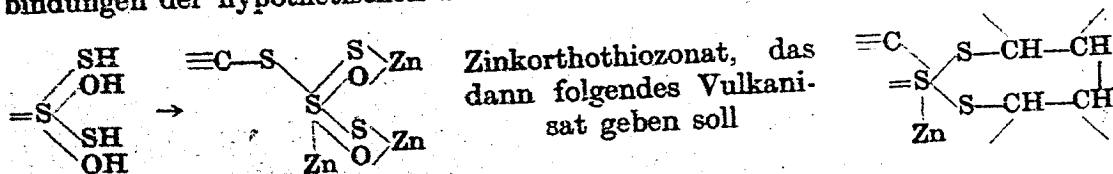
Neben diesen theoretischen Ansichten sind aber auch solche bekannt geworden, die von anderen Voraussetzungen ausgehen.

So hat FEUCHTER¹ seine etwas merkwürdige Orthothiozonattheorie aufgestellt, die darauf hinauskommt, daß in einer einzigen Vulkanisationsreaktion mit Hilfe chemischer Valenzkräfte eine Verknüpfung der kristalloiden festen Phase irgendeines Beschleunigersystems mit der kolloiden Phase des „Polyprens“ (Kautschuk) durch Vermittlung von thiozoniertem Schwefel stattfindet, d. h. der Beschleuniger oder das Beschleunigersystem bilden durch den Schwefel eine Additionsverbindung mit dem Kautschuk. Für den Vorgang der Vulkanisationsbeschleunigung, die im allgemeinen mit einer Salzbildung verbunden sein soll, müssen zwei Arten von Stoffen zugegen sein, der eine, die Beschleunigerbasis (mit saurer Funktion), der andere der Aktivator (eine Base oder ein salzbildendes Oxyd). Die erste Gruppe unterteilt er in „Carbosulphidryle“, die etwa den BEDFORDSchen Carbosulphidryl-Polysulfidbeschleunigern entsprechen, d. h. Körper mit der Gruppe $\equiv\text{C}-\text{SH}$ und „Carbohydroxyle“, zu denen er Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren rechnet, d. h. Körper mit der Gruppe $\equiv\text{C}-\text{OH}$ oder $=\text{C}=\text{O}$.

Einfache Vulkanisationsbeschleunigung durch Carbosulphidryle oder Carbohydroxyle soll nach folgendem Schema vor sich gehen:



Diese einfache Beschleunigung kann durch Metalloxyde oder Amine gesteigert werden, potenzierte Aktivierung, die FEUCHTER durch seine Orthothiozonattheorie zu erklären versucht, d. h. durch Bildung von labilen, salzartigen Verbindungen der hypothetischen Säure



SEBELL und SCOTT² sehen in dieser ganzen Theorie wenigstens eine Idee, die sie einer sorgfältigen Betrachtung für wert halten, nämlich die Annahme, daß das Beschleunigersystem mit Kautschuk eine Additionsverbindung gibt. Sie glauben einen Hinweis dafür darin zu sehen, daß größere Teile des Beschleunigers während der Vulkanisation verschwinden. Einige Jahre später hat BEHRE³ versucht, die Wirkung von Beschleunigern auf physiko-chemische Weise zu erklären. Hierbei wird angenommen, daß der Kautschuk aus negativ geladenen kolloiden Teilchen aufgebaut ist. Die Wirkung von Beschleunigern, je nach-

¹ Kolloidchem. Beih. 20, 78, 137 (1925).

² Theories of Acceleration loc. cit.

³ Kautschuk 9, 119 (1933).

dem sie basisch oder sauer sind, beruht auf einem desaggregierenden oder polymerisierenden Effekt. Er zeigt dies an drei typischen Beispielen, Diphenylguanidin, Mercaptobenzothiazol und Hexamethylentetramin.

Auch früher sind schon Ansichten laut geworden, die eine Wirkung der Beschleuniger auf den Kautschuk für möglich hielten. M. LE BLANC und KRÖGER¹ stellten als erste fest, daß die Viscosität von Kautschuklösungen durch Zugabe eines Beschleunigers verändert wird. G. S. WHITBY² bestätigte diese Beobachtungen an basischen Beschleunigern und glaubt dies auf Seifenbildung mit den Harzsäuren des Kautschuks zurückführen zu können³. SHIMADA⁴ hat diese Dinge weiter verfolgt und hat auf Grund der Beeinflussung der Viscosität von Kautschuklösungen versucht, die Beschleuniger in drei Klassen einzuteilen, doch ist es schwer, aus seinen Beobachtungen endgültige Schlüsse zu ziehen. In neuerer Zeit hat noch J. WILLIAMS⁵ neue Gedanken über die Wirkung von Beschleunigern gebracht, die sich auf kolloidchemischem Gebiet bewegen. Auf Grund von Versuchen, die an benzolischen Kautschuklösungen durchgeführt wurden, beobachtete WILLIAMS, daß die Stärke des Einflusses eines Beschleunigers auf die Viscosität dieser Benzollösungen sehr viel größer war, wenn der Kautschuk chemisch von Schwefel angegriffen war, d. h. wenn leichte Anvulkanisation eingetreten war. Er meint, daß der Angriff des Schwefels in den Kautschuk eine gewisse Polarität einführt, auf die der Beschleuniger wirken kann unter Desaggregation usw.

Wie wir sehen, bewegen sich die theoretischen Anschauungen in letzter Zeit von den mehr katalytischen fort zu mehr kolloidchemischen. Welche nun die richtigen sind, müssen gründliche Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet ergeben.

¹ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27, 335 (1921).

² India Rubber World 69, 795 (1924).

³ Ind. Engng. Chem. 15, 1008 (1923).

⁴ J. Soc. chem. Ind. Japan suppl Bind. 35, Nr. 10, 52 (1933).

⁵ Ind. Engng. Chem. 26, 1190 (1934).