

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1893. Heft 22.

Die Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe.

Von

Dr. Carl Otto Weber.

[Schluss von S. 634.]

Von mineralischen Zusätzen, die zu Kautschukmischungen gemacht werden, dienen die meisten hauptsächlich zur Beschwerung, einige spielen bei der Vulkanisirung eine Rolle und andere endlich ertheilen dem Kautschuk bestimmte Färbung. Als reine Beschwerungsmittel werden Kreide, Schwerspath, Bleioxyd, Zinkcarbonat, Zinkweiss, Schwefelzink und Lithopone angewandt, seltener Bleisulfat. Alle diese Beschwerungsmittel können, in Bezug auf die Haltbarkeit des Kautschuks, als harmlos bezeichnet werden. Von mineralischen bez. anorganischen Zusätzen, die entweder selbst Vulkanisirmittel sind oder aber doch bei der Vulkanisirung (mit Schwefel) eine Rolle spielen, sind zu nennen Zinksulfid, Antimonsulfid, Antimonzinnobor, Bleithiosulfat, Bleioxyd. Von diesen Substanzen üben alle mit Ausnahme des Bleioxydes eine mehr oder weniger vulkanisirende Wirkung auf Kautschuk aus, doch wird dieselbe fast ausnahmslos durch Zusatz von freiem Schwefel noch ergänzt. Das Bleioxyd spielt in der Vulkanisirung mit Schwefel eine Rolle von einiger Bedeutung. Die Menge Schwefel, die Kautschuk chemisch zu binden vermag, beträgt bekanntlich höchstens 1,5 Proc.¹⁾ Es ist aber in der Praxis erforderlich, um eine vollständige Vulkanisirung des Kautschuks zu erzielen, mit einem Überschuss an Schwefel zu arbeiten und zwar werden gewöhnlich 5 bis 6 Proc. angewandt. Erfahrungsgemäss hat dieser Überschuss, wenn er in der Kautschukmasse verbleibt, verschiedentliche nachtheilige Folgen, die sich in einem Hartwerden der Waare auf dem Lager und besonders bei wasserdichten Stoffen in einem eigenthümlichen „Ausblühen“ des Schwefels auf der Stoffseite äussern. Dies wird vermieden, indem man der Kautschukmasse eine ge-

nügende Menge Bleioxyd zufügt, um in der Folge diesen Schwefelüberschuss unter Bildung von Bleisulfid zu binden. Zu diesem Zweck ist bislang nur das Bleioxyd tauglich befunden worden, Zinkoxyd ist in dieser Beziehung ganz unwirksam. Die zur Erzielung bestimmter Färbungen benützten Zusätze sind sehr vielfältiger Art. Für Schwarz dient ausschliesslich Lampenruss, für braune bis rothe Töne Ocker, die verschiedenen Eisenoxyde und gewisse Braune pflanzlichen Ursprungs. In neuerer Zeit sind auch die Farblacke mit gutem Erfolg für die Darstellung lebhaft gefärbter Kautschukgegenstände angewandt worden, doch sind dieselben natürlich nur für solche Artikel anwendbar, die mittels der Schwefelchlorürmethode vulkanisirt werden können, also besonders für wasserdichte Stoffe. Strengstens zu vermeiden sind kupfer- und manganhaltige Pigmente, deren Gegenwart im Kautschuk dessen rasche Zersetzung durch Oxydation zur Folge hat, wodurch derselbe in harte, spröde, alkohollösliche und theilweise salzbildende Harze umgewandelt wird. Genau dieselbe zerstörende Wirkung besitzen deshalb die chromsäurehaltigen Pigmente, Chromgelb und Zinkgelb.

Theerkohlenwasserstoffe und Petroleumbenzin sind die einzigen Lösungsmittel, welche in der Fabrikation wasserdichter Kautschukstoffe Anwendung finden. Von diesen beiden sind die ersteren bei Weitem das beste Lösungsmittel und es ist in der That unmöglich, mit Petroleumbenzin allein den Kautschuk in befriedigender Weise zu lösen; derartige Lösungen besitzen eine sehr geringe Klebrigkeit und fühlen sich sehr „mager“ an. Aber auch das Lösungsvermögen der verschiedenen homologen Theerkohlenwasserstoffe weist grosse Unterschiede auf und zwar zeigt es sich, dass die höheren Homologen Xylol und Cumol bedeutend kräftigere Lösungsmittel sind als Benzol und Toluol. Benzol ist überhaupt praktisch unanwendbar in Folge seiner grossen Flüchtigkeit und seines hohen Preises, und so ziemlich dasselbe gilt vom Toluol. Es wird deshalb ein wesentlich aus Xylol und Cumol bestehendes Kohlenwasserstoffgemenge angewandt. Es ist aber sehr darauf zu achten, dass dasselbe keine erheblichen Mengen über

¹⁾ Diese Angabe bezieht sich natürlich nur auf die für die Vulkanisation wasserdichter Stoffe bezüglichen Verhältnisse. Chemisch ist der Kautschuk im Stande etwa 23 proc. Schwefel zu binden.

140° siedender Kohlenwasserstoffe enthält, da diese dem Kautschuk mit unglaublicher Zähigkeit anhaften und den Stoffen einen höchst widerwärtigen Geruch ertheilen, der sich selbst beim Aussetzen derselben einer Temperatur von 140° nicht mehr beseitigen lässt. Die Anwendung höherer Temperaturen zur Geruchlosmachung ist kaum möglich, da die Farbe des Stoffes wie auch letzterer selbst bei dieser Temperatur zu leiden beginnen. In Bezug auf das als Lösungsmittel neben der Theernaphta verwendete Petroleumbenzin ist vorzüglich auf dessen Geruchlosigkeit und Siedepunkt zu achten. Was erstere betrifft, so lässt in dieser Hinsicht die amerikanische „deodorized naphta“ nichts zu wünschen übrig, der Siedepunkt dieses Productes, beginnend bei 24°, reicht aber stets in den letzten Fractionen bis 275° und oft noch wesentlich höher. Solch ein Petroleumbenzin sollte trotz seiner anscheinenden Geruchlosigkeit nicht verwendet werden, da diejenige Fraction, deren Siedepunkt über 140° liegt, sich aus den wasserdichten Stoffen nur äusserst schwierig, meist nur unter Schädigung des Stoffes und auch dann nur theilweise durch Erwärmen auf hohe Temperatur entfernen lässt. Gerade diese hochsiedenden Fractionen des Petroleumbensins sind es aber, die einen äusserst penetranten und widerwärtigen Geruch besitzen, wovon man sich durch einen Destillationsversuch leicht überzeugen kann. Nachdem die Geruchlosmachung der wasserdichten Stoffe gegenwärtig allgemein gefordert wird, ist es von der grössten Wichtigkeit, bei deren Fabrikation alle Rohmaterialien zu vermeiden, welche in dieser Beziehung zu Schwierigkeiten Veranlassung geben könnten, und einige der grössten Gummifabriken haben daher neuerdings durch Fractionirung des Petroleumbensins in einen bis 140° siedenden, zur Fabrikation benutzten Theil und einen von 140 bis 180° siedenden, leicht für Brennzwecke verkäuflichen Theil, diese Schwierigkeit mit vorzüglichem Resultat vermieden. Die erfolgreiche Fractionirung hängt natürlich ganz wesentlich von der Construction der angewandten Destillirapparate ab.

Von den Vulkanisierungsmitteln im eigentlichen Sinne des Wortes kommen nur Schwefel und Schwefelchlorür in Betracht. Bezüglich des Schwefels können wir uns sehr kurz fassen, da derselbe im Handel fast immer in einem Zustande genügender Reinheit vorkommt. Nöthigen Falles gibt ein Lösungsversuch in Schwefelkohlenstoff rasch den gewünschten Aufschluss. Anders verhält es sich mit Schwefelchlorür, das oft in sehr unreinem Zustande angeboten wird, und zwar

findet man eben so oft, dass dasselbe Überschuss an Chlor, in der Form von Schwefelchlorid S_2Cl_4 , als dass es einen Überschuss von Schwefel enthält, von welchem letzterem es enorme Mengen zu lösen vermag. Beide Verunreinigungen wirken höchst nachtheilig, indem bei Anwesenheit von Chlorid die vulkanisirten Stücke eine rissige und spröde („verbrannte“) Oberfläche erhalten, während im andern Falle auf denselben freier Schwefel in der Form eines hässlichen Anfluges erscheint. Es ist deshalb unerlässlich, dass in einem geordneten Fabrikbetriebe jeder Posten Schwefelchlorür vor der Verwendung der Analyse unterworfen wird, wobei ich bemerke, dass ein Gehalt an Chlorid stets unbedingt zu beanstanden ist, während ein Gehalt an freiem Schwefel unerheblich ist, so lange er nicht eine gewisse Grenze überschreitet. Diese Grenze kann natürlich nicht unbedingt scharf gezogen werden, doch wird ein Schwefelgehalt von 3 bis 5 Proc. zu keinen Störungen im Betrieb Veranlassung geben. Die genaue Analyse des Schwefelchlorürs ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, da die Zersetzung desselben in Wasser, Alkohol oder alkalischen Flüssigkeiten durchaus nicht in einheitlichem Sinne verläuft. Doch wird das Chlor des Schwefelchlorürs wie auch des Chlorids immer in der Form von Salzsäure erhalten, und da Schwefelchlorür 52,6, Schwefelchlorid 68,9 Proc. Chlor enthält, so gibt eine Chlorbestimmung bereits die Anwesenheit von 3 Proc. Schwefelchlorid oder Schwefel mit Sicherheit zu erkennen. Zur Ausführung der Analyse benütze ich eine kleine Flasche mit Glasstopfen und aufgeschliffener Kappe. In die Flasche wird das Schwefelchlorür eingefüllt und dieselbe sodann gewogen. Darauf wird eine 20 bis 30 g betragende Menge des Chlorürs aus der gewogenen Flasche in eine etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllte Literflasche abgegossen und letztere mit aufgesetztem Stopfen stark geschüttelt, bis keine Spur von öligen Tropfen mehr sichtbar ist. Das Gewicht des zersetzten Chlorürs wird sodann durch Zurückwägung der kleinen Flasche ermittelt. Die Zersetzung des Chlorürs erfolgt sehr rasch und vollständig nach erfolgter Zersetzung wird die Flasche kurze Zeit auf dem Wasserbade nahe zum Sieden erhitzt, sodann vom Wasserbade entfernt und für jedes Gramm zersetzten Chlorürs 1 cc Salpetersäure (1,42) hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und sodann erkalten gelassen. Nach erfolgtem Erkalten ist die Abscheidung des Schwefels vollständig erfolgt, die Flasche wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt, der Inhalt durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt

und in einem aliquoten Theil des Filtrates das Chlor entweder gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt. Die Resultate sind sehr genau und gebe ich nachstehend einige auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen:

I. Abgewogen 22,88 g $S_2 Cl_2$. Im Laboratorium sorgfältig gereinigtes Präparat.

Nach erfolgter Zersetzung oxydirt mit 23 cc HNO_3 (1,42).

50 cc des Filtrats lieferten 2,428 g $AgCl = 0,601$ g Cl entsprechend total 12,02 g $Cl = 52,53$ Proc. (ber. 52,6). Das Präparat enthält daher = 99,86 Proc. $S_2 Cl_2$.

II. Abgewogen 24,39 g $S_2 Cl_2$. Farbe röthlich bernsteingelb.

Nach erfolgter Zersetzung oxydirt mit 24 cc HNO_3 (1,42).

50 cc des Filtrats lieferten 2,224 g $AgCl = 0,550$ g Cl entsprechend total 11,00 g $Cl = 45,10$ Proc. Cl .

Das Präparat enthält daher $\begin{cases} 85,9 \text{ Proc. } S_2 Cl_2 \\ 14,1 \text{ - } S \end{cases}$

III. Abgewogen 20,74 g $S_2 Cl_2$. Farbe tief rothgelb.

Nach erfolgter Zersetzung oxydirt mit 21 cc HNO_3 (1,42).

50 cc des Filtrats lieferten 2,27 g $AgCl = 0,562$ g Cl entsprechend total 11,24 g $Cl = 54,1$ Proc.

Das Präparat enthält daher $\begin{cases} 89,57 \text{ Proc. } S_2 Cl_2 \\ 10,41 \text{ - } S_2 Cl_4 \end{cases}$

Durch Destillation des Musters (II) werden nur etwa 10 Proc. Schwefel in demselben gefunden, da Schwefel in Schwefelchlorürdampf sehr flüchtig ist. In der That findet man bei der Analyse des destillirten Musters, dass dasselbe noch 4 bis 5 Proc. Schwefel enthält.

Wie bereits erwähnt, sind Schwefel und Schwefelchlorür die wichtigsten Vulkanisationsmittel. Die Anwendung leicht Schwefel abspaltender Antimonsulfide als Vulkanisationsmittel hat eher ab- als zugenommen. Neuerdings wurde von Fawsitt²⁾ mit grossem Pomp ein neues Vulkanisationsmittel angekündigt, ohne indess dessen chemische Natur anzugeben. Soviel darüber bekannt geworden, handelt es sich hier um Antimonjodid. Über dessen Brauchbarkeit liegt zur Zeit keine verlässliche Nachricht vor. Ein mir zur Hand gekommenes Muster bestand übrigens zum grössten Theil aus Antimonsulfid.

Als Hilfsmittel bei der Schwefelchlorürvulkanisation haben wir noch den Schwefelkohlenstoff zu erwähnen, der als Lösungsmittel für das Chlorür dient. Der verwendete Schwefelkohlenstoff sollte nur Spuren gelösten Schwefels enthalten und möglichst frei von gewissen Verunreinigungen sein, die ihm oft einen unerträglichen Gestank ertheilen, der den damit behandelten wasserdichten Stoffen hartnäckig anhaftet. Diese

Verunreinigungen werden bei der Destillation grösserer Mengen des Schwefelkohlenstoffes in der Form feiner, weisser, federförmiger Krystalle und ein zweiter Körper in der Form orangerother Krystalle als Rückstand in dem mit Fractionsaufsatz versehenen Destillationsgefäss erhalten. Deren Menge ist stets sehr gering und über die Natur dieser Körper zur Zeit nichts bekannt. Der weisse Körper ist in wasserfreiem Äther sehr leicht löslich und besitzt einen äusserst ekelhaften, an faulenden Rettig erinnernden Geruch. Der orangerothe Körper ist in Äther schwer löslich und besitzt einen sehr nachhaltigen, dem Schwefelammonium ähnlichen Geruch. Die den Schwefelkohlenstoff haltenden eisernen Trommeln enthalten oft auch erhebliche Mengen Wasser und wenn solches mit dem Schwefelkohlenstoff in die Lösungsgefässe für das Schwefelchlorür gelangt, so tritt Zersetzung desselben ein, die sich in der trüben Beschaffenheit der Lösung stets zu erkennen gibt. Eine derartige Lösung darf natürlich nie zur Vulkanisirung benutzt werden. Der Schwefelkohlenstoff einer solchen Lösung lässt sich durch Zusatz von gebranntem Kalk wieder in brauchbarer Form erhalten und ist es überhaupt anzurathen, denselben nicht direct aus den eisernen Trommeln zu verwenden, sondern dieselben in ein eisernes Sammelgefäss abzuziehen, in welchem der Schwefelkohlenstoff über gebranntem Kalk gelagert wird. Es gewährt dies nicht nur den Vortheil, den Schwefelkohlenstoff stets wasserfrei zu haben, sondern der gebrannte Kalk zeigt sich überhaupt als ein billiges und einfach zu handhabendes Mittel, um den Schwefelkohlenstoff von einem grossen Theil seiner Verunreinigungen zu befreien.

Das letzte der wesentlichen Rohmaterialien für die Fabrikation wasserdichter Kautschukstoffe sind die als Unterlage für den Kautschuk dienenden Textilgewebe. Es gibt kaum eine Klasse von Stoffen, die in dieser Industrie gegenwärtig nicht Verwendung fände, von den geringwerthigsten Baumwoll- und Halbwollstoffen bis zu den feinsten Woll- und Seidenstoffen. Obgleich nun diese Gewebe mit dem Kautschuk nie in eigentliche Mischung, sondern lediglich in oberflächliche Berührung kommen, können dieselben doch unter Umständen dem Kautschukbelag auf denselben sehr nachtheilig werden, ja denselben oft gänzlich zerstören. Die reine Faser der Baumwolle, Wolle oder Seide verhält sich natürlich ganz indifferent gegen Kautschuk. Die gefärbten Stoffe enthalten aber bisweilen Agentien, die auf den Kautschuk nachtheilig einwirken. Am be-

²⁾ Journ. Soc. chem. ind.

kanntesten ist wohl die Gefahr eines hohen Gehaltes der Stoffe an thierischen oder pflanzlichen Ölen, während Mineral- oder Harzöle ganz unschädlich sind. Die chemische Natur der Einwirkung dieser Öle auf den Kautschuk ist noch nicht aufgeklärt, über deren Einwirkungsfähigkeit kann aber kein Zweifel obwalten, ebenso dass die Wirkung dieser Öle auf den Kautschuk durch die Gegenwart gewisser Metalloxyde ganz erheblich gesteigert wird. Unter diesen Umständen ist es absolut nothwendig, dass alle Stoffe vor der Verwendung auf ihren Ölgehalt geprüft werden. Es geschieht dies am einfachsten durch Extraction der bei 80° getrockneten und gewogenen Stoffe mittels Äther im Soxhlet-Extractor. Das ätherische Extract wird durch ein trockenes Filter in eine gewogene Flasche filtrirt, der Äther abdestillirt, die Flasche bei 80° getrocknet und sodann gewogen. Der Ölgehalt der Stoffe variirt zwischen 0,3 und 8,0 Proc. Erfahrungsgemäss ist ein Ölgehalt von 2 Proc. durchaus unbedenklich; steigt derselbe über diesen Betrag, so können leicht unliebsame Erscheinungen eintreten. Findet eine Einwirkung des Öles auf den Kautschuk statt, so beginnt nach Verlauf einer gewissen Zeit die nach der Vulkanisirung völlig trocken sich anfühlende Kautschukoberfläche weich, dann klebrig und endlich schmierig zu werden. Gleichzeitig tritt ein höchst unangenehmer Geruch auf. Enthält der Kautschuk Bleioxyd oder Bleiweiss beigemischt, so wird der Kautschuk nicht klebrig, sondern fühlt sich im Anfang sandig an unter Annahme eines charakteristischen Geruches. Späterhin wird der Kautschuk hart, Knitterfalten in dem Stoff markiren sich sehr deutlich und verschwinden nicht mehr, der Kautschuk lässt sich dann von dem Gewebe leicht mittels eines Messers als feines Pulver abschaben und ist in Alkohol nunmehr fast vollständig löslich. Gleichgiltig in welchem Stadium der Zersetzung derartige Stoffe entdeckt werden, dieselben sind stets rettungslos verloren. Dieser Ursache entspringende Verluste waren bis vor Kurzem sehr häufig und führten vielfach zu grossen Verlusten. Gegenwärtig kommen dieselben nur noch da vor, wo im alten Schlandrian ohne chemische Controle gearbeitet wird.

Weit gefährlicher als Ölgehalt der Stoffe ist ein Gehalt derselben an Kupfer- oder Manganoxyd oder Mangansuperoxyd. Hier ist der Eintritt der Zersetzung nicht mehr abhängig von dem Procentsatz dieser Oxyde im Stoff, selbst die geringste Menge Kupferoxyd und äusserst geringe Mengen der ge-

nannten Manganoxye führen unbedingt zur Zerstörung des Kautschukbelages. Ein Weich- oder Klebrigwerden des Kautschuks tritt hierbei nicht ein, derselbe wird einfach hart und spröde, so dass er sich schon mit dem Finger vom Stoff abreiben lässt. Die Wirkung dieser Oxyde lässt sich auf keine Weise aufheben und dieser Quelle entspringende Verluste lassen sich nur durch vorherige Analyse aller Stoffe verhüten. In diesem Falle ist der qualitative Nachweis von Kupfer oder Mangan völlig genügend, um die diese Metalle enthaltenden Stoffe zurückzuweisen.

Ganz auffällig ist die Thatsache, dass von den überaus zahlreichen Farbstoffen, die gegenwärtig von den Färbern angewandt werden, nur ein einziger, das Bismarckbraun, eine merkbare und nachtheilige Einwirkung auf den Kautschuk auszuüben vermag und zwar, soweit meine gegenwärtigen Erfahrungen reichen, nur da, wo dieser Farbstoff auf Seide gefärbt ist. Es treten dann ganz genau dieselben Erscheinungen auf wie bei Zerstörung des Kautschuks durch Öl, das heisst, der Kautschukbelag wird erst weich, dann klebrig und geht endlich in eine zähe schmierige Masse über, die in absolutem Alkohol leicht und vollständig löslich ist.

In allen den genannten Fällen tritt die Zerstörung des Kautschuks durch Oxydation ein. Es geht dies unzweifelhaft daraus hervor, dass die beobachteten Zersetzungsproducte in jedem Falle Säuren harziger Natur sind, die theilweise wasserlösliche Alkalisalze bilden.

2. Die Herstellung der Kautschukmassen. Ehe der Kautschuk und die andern zur Herstellung wasserdichter Kautschukstoffe benutzten Rohmaterialien auf die Gewebe aufgetragen werden können, müssen dieselben zu einer völlig homogenen Mischung verarbeitet werden. Die Zusammensetzung der Mischung hängt wesentlich von dem Verfahren ab, mittels dessen die Kautschukmasse in der Folge auf die Stoffe aufgetragen werden soll. Es geschieht dies gegenwärtig nach drei Verfahren:

1. Die Kautschukmasse wird mittels hydraulischer Pressen unter Mitwirkung von Wärme in cylindrische Blöcke geformt. Diese werden sodann auf eine Achse gesteckt und in eine Maschine eingesetzt, in welcher sie in langsame Umdrehung versetzt und durch einen rasch hin- und hergehenden Messerrahmen in ein äusserst dünnes, endloses Band von der Breite des Kautschukcylinders zerschnitten werden. Diese Bänder werden dann entweder mittels heisser Kalander auf die Gewebe aufkalandriert oder

die Gewebe werden erst mit dünner Kautschuklösung bestrichen und das Kautschukband dann im kalten Kalander aufgespresst. Dieses Verfahren ist nur bei Anwendung von reinem, bestem Parakautschuk im Gebrauch³⁾. Zur Herstellung eigentlicher wasserdichter Stoffe wird es nicht benutzt, da es nicht nur sehr theuer ist, sondern auch die so auf den Geweben erzeugten Kautschukflächen bei weitem nicht das gefällige Aussehen besitzen, wie es sich mittels anderer Verfahren erreichen lässt. Diese Methode wird indess in ausgedehntem Maasse zur Fabrikation von Krätzen mit Kautschukeinlage für die Textilindustrie angewandt.

2. Kautschuk, zusammen mit grösseren oder kleineren Zusätzen von Kautschuksurrogat, färbenden Zusätzen, Bleioxyd und Schwefel wird zwischen mit Dampf geheizten Walzen zu einer homogenen Masse verarbeitet. Diese wird in Platten von bestimmter Dicke gerollt und sodann zusammen mit dem Stoff durch heisse Kalanderwalzen passirt. Die Kautschukmasse wird hierbei in äusserst dünner Schicht in das Gewebe eingepresst und durch die Temperatur der Kalanderwalzen gleichzeitig theilweise vulkanisirt. Die Vulkanisirung wird dann durch Nachbehandlung der Stücke in höherer Temperatur (130°) vollendet. Dieses Verfahren liefert wasserdichte Stoffe von guter Qualität, aber da der Kautschuk die Stoffe völlig durchdrungen hat, von unschönem Aussehen. In England und den continentalen Fabriken ist diese Methode daher gegenwärtig zu Gunsten der nachfolgend beschriebenen ganz aufgegeben, in Amerika ist sie aber noch in ausgedehnter Anwendung.

3. Kautschuk mit Zusätzen der bereits beschriebenen Art wird zwischen erhitzten Walzen zu einer homogenen Masse verarbeitet und diese durch weiter unten genauer beschriebene mechanische Mittel und unter Anwendung von Lösungsmitteln in eine teigige Masse verwandelt. Diese wird auf besonderen Maschinen auf die Rückseite der Gewebe aufgestrichen und sodann entweder durch Behandlung mit Chlorschwefel oder durch Trockenvulkanisation bei höherer Temperatur vulkanisirt. Diese Methode übertrifft alle andern in Schönheit der Producte und in der Vielseitigkeit der erreichbaren Effecte und es ist sicher, dass nicht zum kleinsten diesem Verfahren der grosse

Aufschwung, den die Fabrikation der wasserdichten Stoffe in den letzten 20 Jahren erfuhr, zuzuschreiben ist.

Wie bereits früher bemerkt, wird in dieser Industrie gegenwärtig so gut wie ausschliesslich Parakautschuk angewandt. Der rohe Kautschuk wird zunächst einem Reinigungsprocess unterworfen, indem er in einer besonderen Maschine in etwa 1 cm dicke Scheiben zerschnitten wird. Diese werden sodann in einem eisernen Gefäss während 2 bis 3 Stunden mit Dampf gekocht, gewaschen und schliesslich in einer Maschine mit zwei kreuzweise geriffelten Walzen, auf die fortwährend kaltes Wasser fliesst, zu mässig dünnen Bändern ausgerollt. Dieselben sind infolge ihres hohen Wassergehaltes, der durchschnittlich 18 Proc. beträgt, von fast weisser Farbe. Sie werden sodann in Trockenräumen aufgehängt und bei etwa 70° getrocknet, wobei sie eine tabackbraune Farbe annehmen, die übrigens nicht dem völlig trockenen Kautschuk eigenthümlich, sondern von oberflächlicher Oxydation desselben herzurühren scheint.

Die zum Auftragen auf die Gewebe bestimmten Kautschukmischungen sind von verschiedener Zusammensetzung je nach der Wahl der später folgenden Vulkanisirungsmethode. Werden die Stücke kalt, mit Schwefelchlorür, vulkanisirt, so ist jede an und für sich zulässige Kautschukmischung anwendbar. Doch werden in diesem Falle mit Vorliebe die aus Öl mittels Schwefelchlorür dargestellten Surrogate verwendet. Schwefel, Schwefelmetalle oder Thiosulfate werden diesen Mischungen natürlich nie zugesetzt, da dieselben nur schaden können. Andererseits wird für Kautschukmischungen, die in der Folge bei höherer Temperatur vulkanisirt werden sollen, fast ausschliesslich das durch Erhitzen von Ricinusöl mit Schwefel erhaltene Surrogat verwandt und diesen Mischungen wird stets auch noch die zur Vulkanisirung erforderliche Menge Schwefel zugefügt, häufig auch noch Schwefelüberträger, wie Antimonsulfid oder Bleithiosulfat. Die Kautschukmasse wird in 3 bis 4, unter Umständen auch 5 dünnen Schichten auf die Stoffe aufgetragen und ist es, aus Gründen, auf die ich weiter unten zu sprechen kommen werde, oft zweckmässig, aber durchaus nicht absolut nothwendig, für die verschiedenen Schichten verschiedene Mischungen anzuwenden. Folgende Mischungen werden beispielsweise in englischen Fabriken für die Fabrikation von Mittelwaare vielfach angewandt:

³⁾ Für andere Zwecke als die Fabrikation wasserdichter Stoffe wird auch dieser geschnittene Kautschuk (Patentgummi) häufig stark mit Surrogat versetzt.

a) Für kalte Vulkanisirung.

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1. 25 k Para-Kautschuk | 2. 20 k Para-Kautschuk |
| 10 - Surrogat | 40 - Surrogat |
| | 10 - Bleioxyd |
| | 1 - Calciumcarbonat |
| 3. 15 k Para-Kautschuk | |
| 15 - Surrogat. | |

b) Für heisse Vulkanisirung.

- | | |
|-------------|-----------------------------|
| 1. Wie oben | 2. 20 k Para-Kautschuk |
| | 15 - regenerirter Kautschuk |
| | 20 - Surrogat |
| | 10 - Bleioxyd |
| | 2 - Schwefel. |

Mischungen dieser Art liessen sich in fast endloser Zahl angeben, durch Variirung der Proportionen oder Hinzufügung anderer Bestandtheile, wie etwa Zinkoxyd oder Bleiweiss an Stelle von Bleiglätte in den Mischungen für kalte Vulkanisation, oder Bleithiosulfat oder Schwefelantimon in den Mischungen für heisse Vulkanisation. Endlich werden auch noch fast stets den Mischungen färbende Materialien in den verschiedensten Proportionen zugesetzt. Die in den verschiedenen Fabriken benutzten Mischungen werden von den Fabrikanten auf das Ängstlichste als grosse Geheimnisse gehütet. Ich brauche wohl kaum zu sagen, dass diese Geheimnisse höchst fraglicher Art sind und jedenfalls für den Chemiker nicht existiren, da durch Analyse leicht aller erforderlicher Aufschluss erhalten werden kann.

Die Mischung der verschiedenen Bestandtheile, welche zusammen mit dem Kautschuk verwendet werden, geschieht durch Bearbeitung derselben zwischen schweren dampfgeheizten Stahlwalzen und wird so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse ein völlig homogenes Aussehen besitzt. Dieselbe wird dann in einer zweiten Maschine zwischen schmälere und so eng wie möglich gestellten Walzen zu äusserst dünnen Bändern ausgerollt, welche direct von der Maschine mittels Leitwalzen durch einen Zinktroge geführt werden, der mit einer Mischung von Theer- und Petroleumnaphta (1 : 2 oder 2 : 3) gefüllt ist. Die Bänder werden auf diese Weise völlig mit dem Lösungsgemisch imprägnirt und werden so in einem zweiten Zinktroge oder verzinkten Holzkasten aufgefangen. Ist der Kasten voll, so wird er mit einem gut schliessenden Deckel verschlossen und 2 bis 3 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Kautschukmischung in eine steife Gallerte verwandelt. Es wird sodann eine weitere Quantität Lösungsmittel hinzugefügt, die Masse während einiger Minuten gut mit einem spatenähnlichen Instrument durchgearbeitet und die nach weiterem, 2 bis 3stündigem Stehen erhaltene dünne

Gallerte auf einer Walzenmaschine von ähnlicher Einrichtung wie die bekannten Farbreibmaschinen zu einem absolut homogenen, völlig knotenfreien Teig, ungefähr von der Consistenz weicher Butter durchgearbeitet. Die für 1 k wirklichen Kautschuks für die Lösung der Mischungen angewandte Menge Lösungsmittel beträgt durchschnittlich 2,5 l.

3. Das Auftragen des Kautschuks auf die Gewebe. Der wie oben beschrieben dargestellte Kautschuk ist nun zum Auftragen auf den Stoff bereit. Die hierzu verwendeten Maschinen besitzen die aus Fig. 269 ersichtliche Construction. In den kräftigen eisernen Ständern *A* ist die aus einem mit vulkanisirtem Kautschuk bekleideten Stahlkern bestehende Walze *B* gelagert. Die Kautschukumhüllung wird direct auf der Walze vulkanisirt und sodann abgedreht. Die Walze wird mittels des Vorgeleges *N* getrieben. Genau über dem Scheitel der Walze ist eine kräftige, in den Achsenlagern *C* schwingende Rackel *D* angeordnet. Der Abstand derselben von der Walze *B* kann durch Verstellen der Achsenlager *C* mittels der Schrauben *E* nach Erforderniss verändert werden. Unmittelbar an das Walzengestell *A* ist der Trockentisch *F* angeschlossen. Derselbe besteht wesentlich aus eisernen Trägern, auf welchen hohle, mit Dampf geheizte eiserne Platten gelagert sind. Am hinteren Ende des Tisches befindet sich eine Führungsrolle *G*, die mittels Zahngetriebes von der Walze *B* aus getrieben wird. Zur beliebigen Ein- und Ausschaltung dieses Getriebes dient eine Klauenkuppelung. Die Lager *K* und *L* an dem Walzengestelle dienen zum Abwinden bez. Wiederaufbäumen der Stoffe, wobei die untere Aufbäumwalze mittels Gleitriementriebes in Rotation versetzt wird.

Beim Arbeiten mit dieser Maschine wird der zu behandelnde Stoff auf einer Walze aufgebäumt und dieselbe in die Lager *K* eingesetzt. Ein gewöhnlicher baumwollener Vorläufer wird sodann mit dem Anfang des auf der Walze befindlichen Tuches mittels Kautschukcement fest verkittet, der Mitläufer unter der gehobenen Rackel durchgeschoben, über den geheizten Tisch, die an denselben angebrachte Walze *G* und unter den Tisch hingeführt und um eine in die Lager *L* eingesetzte Walze gewickelt. Das Vorgelege *N* wird sodann eingerückt und auf diese Weise die Aufbäumung des Mitläufers bewerkstelligt, bis der zu behandelnde Stoff auf der Walze *B* einige Centimeter hinter der Rackel angelangt ist. Letztere wird dann gesenkt und so adjustirt, dass sie den auf der Walze *B* ruhenden

Stoff eben berührt, ohne denselben zu zerren. Zwei verstellbare, an der Rackel angebrachte Backen werden dann so gestellt, dass sie gerade über den Rändern des Stoffes stehen, und der Arbeiter, nach Benetzung seiner Hände mit Seifenwasser, zur Verhütung des Klebens des Kautschuks an denselben, nimmt sodann ein gewisses Quantum des Kautschukteiges in beide Hände, gibt demselben durch eine kurze Ziehbewegung eine rundliche Form und legt ihn zwischen die Backen der Rackel und dichtet an dieselbe fest auf den Stoff. Der Kautschukteig wird dann noch mit den Fingern fest gegen Rackel und Stoff zugleich angepresst, das Vorgelege *N* eingerückt und es passirt nun der Stoff zwischen Walze und Rackel hindurch. Der vorgelegte Kautschukteig nimmt hierbei in Folge der Bewegung des Stoffes vollkommene Walzenform an und rotirt vor der Rackel. Eine ausserordentlich dünne Kautschukschicht, deren Dicke gänzlich von der Einstellung der Rackel abhängt, wird auf dem Stoffe erzeugt, der nun über den geheizten Tisch passirt, wo der grösste Theil der in der Kautschukmasse erhaltene Lösungsmittel verdampft, und schliesslich gelangt der Stoff über die Walze *G* unter den Tisch nach der Aufbäumrolle *L*. Diese Operation wird 3 bis 4 Mal wiederholt, bis die Gummischicht die gewünschte Dicke erreicht hat, die im Durchschnitt 0,5 mm beträgt. Es könnte scheinen, als ob es weit einfacher wäre, die Rackel sofort so zu stellen, dass eine einmalige Operation eine Schicht von der gewünschten Dicke gibt. Dies ist aber nicht der Fall. Bei solcher Art des Arbeitens haben die erzeugten Gummiflächen ein hässliches rauhes und unebenes Aussehen und werden ferner auf dem heissen Tisch sehr leicht blasig. Es ist ferner erfahrungsgemäss eine durch einmaligen Auftrag erhaltene Schicht nie wasserdicht, dies kann nur vollkommen erreicht werden durch das Auftragen mehrerer Schichten, wobei der Stoff jedesmal in entgegengesetzter Richtung durch die Maschine passirt, das heisst der Theil des Stoffes, der das erste Mal das Ende des Stückes bildete, das zweite Mal als Anfang genommen wird.

Die für nach einander folgende Auftragungen benutzte Kautschukmasse ist entweder stets dieselbe, oder es werden verschiedene Mischungen benutzt. Ersteres ist stets der Fall in der Herstellung der besten Klasse wasserdichter Stoffe, zu deren Herstellung reiner oder nur in geringem Grade reducirter Kautschuk verwendet wird. Für die Herstellung mittlerer und billiger Waare und ebenso für die Fabrikation gedoppelter

Waare (double textures) werden stets mehrere Mischungen verwendet. Auch in diesem Falle wird der erste Auftrag mit fast reinem Kautschuk gemacht, die folgenden Aufträge mit mehr oder weniger stark versetzten

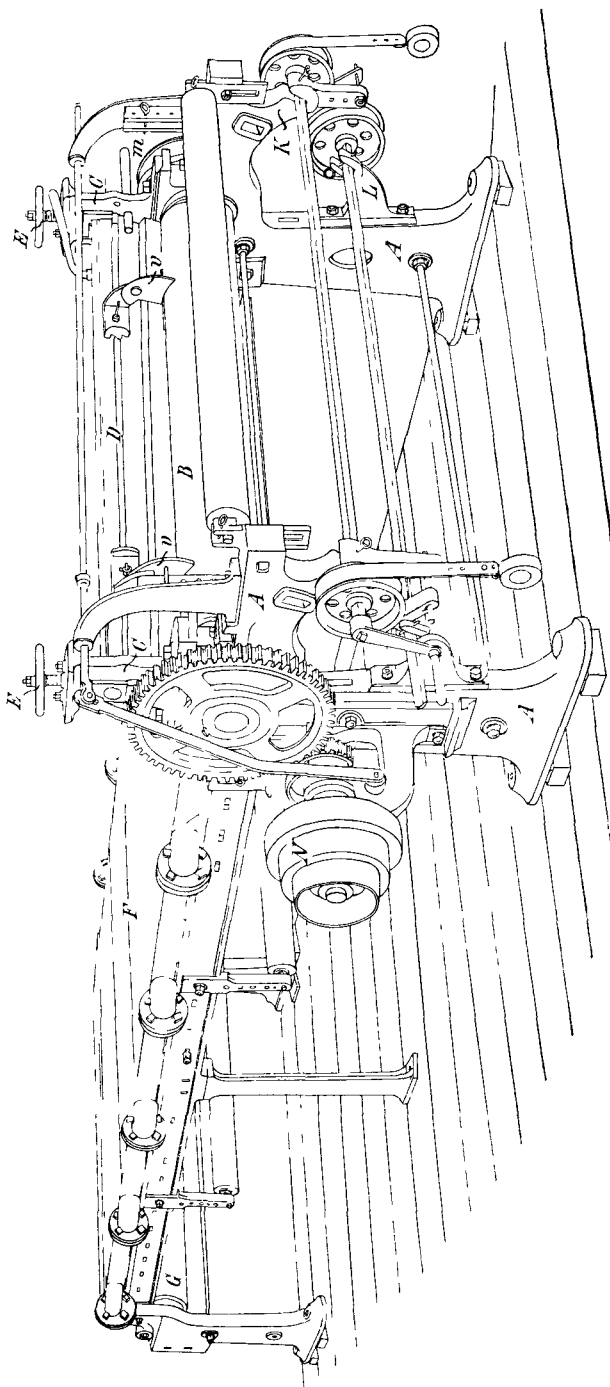


Fig. 269.

Mischungen und der letzte Auftrag wieder mit einer höherwerthigen Mischung, um eine gefällige Oberfläche zu erhalten. Einen derartigen dreifachen Satz habe ich bereits oben angegeben. Für gedoppelte Waare, auf die wir weiter unten noch zurückzu-

kommen haben, werden nur zwei verschiedene Mischungen angewandt, da eine Deckschicht hier überflüssig ist. Haben die Stoffe die erforderliche Anzahl von Auftragungen erhalten, so wird zur Vulkanisirung geschritten.

Vielfach werden indess auch wasserdichte Stoffe hergestellt, bei welchen die aufgetragene Kautschukschicht auf der Rückseite nicht sichtbar ist, sondern welche aus zwei Stoffen bestehen, die mittels ihrer Rückseiten durch eine dazwischen befindliche Kautschukschicht zusammengekittet sind. Diese gedoppelten Stoffe werden auf die Art hergestellt, dass die zu vereinigenden Stoffe erst jeder für sich in der oben beschriebenen Weise ihre Kautschukschicht erhalten, und zwar erhält meist jeder der beiden Stoffe drei Auftragungen, von denen die erste entweder aus reinem oder nur mässig versetztem Kautschuk besteht, alle folgenden Auftragungen werden mit einer mehr oder weniger stark versetzten Kautschukmischung gemacht. Die so vorbereiteten Stücke werden dann im unvulkanisirten Zustande, also so lange die Kautschukflächen noch ihre volle Klebrigkeit besitzen, durch einen Kalandrier geführt, wobei die auf einander liegenden Kautschukflächen sich mit einander vereinigen und so gleichzeitig die beiden Stoffe fest mit einander vereinigen. Nach dem Doppeln werden die Stücke in der später zu beschreibenden Weise heiss vulkanisirt. Indessen bemerke ich, dass auch ein Verfahren in Anwendung steht, diese gedoppelte Waare kalt (mit Schwefelchlorür) zu vulkanisiren. Dies muss natürlich in einer Operation mit dem Doppeln geschehen, da nachher die Kautschukschicht nicht mehr zugänglich ist. Das benutzte Verfahren wird bei Besprechung der kalten Vulkanisirung näher beschrieben werden.

4. Das Vulkanisiren. Das Vulkanisiren der Kautschukstoffe, wie der Kautschukartikel überhaupt, ist unstreitig die schwierigste aller in dieser Industrie vorkommenden Operationen. Zunächst ist die Frage nach der chemischen Natur der in dieser Operation involvirten Reactionen noch ein sehr dunkler Punkt und die Literatur über diesen Gegenstand, soweit sie ihn überhaupt berührt, ist fast ausnahmslos eine Fülle des bodenlosesten Unsinn. Ich muss mir versagen, an dieser Stelle eine vollständige Darstellung der Theorie der Vulkanisirung zu geben, da dies den Rahmen der vorliegenden Arbeit weit überschreiten würde; ich werde binnen Kurzem die Resultate meiner Arbeiten über diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung zusammenfassen. Bezüglich der

heissen Vulkanisirung mit Schwefel allein oder in Gegenwart gewisser bereits erwähnter metallischer Sulfide besteht kein Zweifel, dass dieselbe auf einem Eintritt von Schwefel in das Molecül des Kautschuks beruht. Aber über die zu verwendende Menge Schwefel, die Vulkanisirungstemperatur und die vom Kautschuk gebundene Schwefelmenge gehen die Ansichten weit auseinander. Bezüglich der beiden ersteren Punkte steht nur soviel fest, dass zur Vulkanisation stets ein Überschuss von Schwefel anzuwenden ist, und zwar ein grösserer Überschuss, wenn mit Schwefel allein, als wenn in Gegenwart von Metallsulfiden, besonders Antimonsulfid vulkanisirt wird. Ebenso ist bekannt, dass je höher die Vulkanisirungstemperatur ist, desto kleiner der Überschuss an Schwefel sein kann. Um von einem Überschuss zu sprechen, muss natürlich die von dem Kautschuk aufgenommene Schwefelmenge bekannt sein. Gerade über diesen Punkt aber gehen die Ansichten sehr weit auseinander, und während von der einen Seite behauptet wird, dass der Kautschuk nicht mehr als 1 Proc. Schwefel zu binden vermag, geben andere Quellen eine Schwefelbindung von 2 bis 6 Proc. an. Ich will hier keinen Versuch machen, diese schwierige Frage zu lösen, da dies nicht geschehen kann, ehe wir eine definitive Ansicht wenigstens über das Moleculargewicht des Kautschuks formulirt haben. Ich möchte aber wenigstens andeuten, dass eine Erklärung für diese widersprechenden Angaben in der That Sache zu finden sein dürfte, dass die Schwefelaufnahme des Kautschuks in hohem Grade von der Temperatur und der Dauer der Vulkanisirung abhängig ist. Wir wissen ja, dass Kautschuk unter gewissen Umständen beinahe 25 Proc. Schwefel chemisch zu binden vermag (Ebonit, Hartgummi). Ferner ist durchaus noch nicht der Beweis erbracht worden, dass technisch vulkanisirter Kautschuk, der von 1 bis 6 Proc. gebundenen Schwefel enthalten kann, in eine oder mehrere homogene Schwefelverbindungen hierbei verwandelt wird oder verwandelt zu werden braucht, um den technischen Ansprüchen, die ja für verschiedene Kautschukartikel sehr verschieden sind, zu genügen. Eine Vulkanisirung, die für wasserdichte Stoffe vorzüglich ist, würde beispielsweise für Dampfschläuche oder Packungen ganz ungenügend sein. Da, wie oben bemerkt, der Vulkanisationsgrad wesentlich von der Temperatur abhängig ist, und diese wieder für denselben Vulkanisationsgrad im umgekehrten Verhältniss zum angewandten sogenannten Schwefelüberschuss steht, so ist leicht verständlich,

dass auch die Angaben über die beste Vulkanisierungstemperatur ausserordentlich variiren. Wir finden Temperaturen von 110 bis 160° empfohlen. Ganz entschieden ist eine Temperatur von 110° praktisch unmöglich, da dieselbe noch unter dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt, und es ist mit Sicherheit festgestellt, dass zur Vulkanisirung geschmolzener Schwefel, also eine Temperatur von mindestens 112° erforderlich ist. In der That gelingt es, bei dieser Temperatur Kautschuk zu vulkanisiren, doch ist eine 6 bis 8stündige Einwirkung erforderlich. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Vulkanisierungsdauer erheblich abgekürzt und beträgt dieselbe bei 130° und bei Anwendung von 6 Proc. Schwefel etwa 2 Stunden. Die Vulkanisationstemperatur dürfte daher am besten zwischen 125 bis 135° fixirt werden.

Die zu vulkanisirenden Stücke werden nun in dicht verschliessbaren gemauerten Kammern während eines bestimmten Zeitraumes der Vulkanisierungstemperatur ausgesetzt. Wird bei Temperaturen von nicht über 120° gearbeitet, so ist eine etwa 7stündige Einwirkung erforderlich, bei 130° bis 135° findet vollkommene Vulkanisation binnen 2 Stunden statt. Die für die Vulkanisation zu wählende Temperatur bez. Vulkanisierungsdauer hängt ganz wesentlich von der für die Operation benutzten Einrichtung ab. Noch vielfach ist das alte Verfahren im Gebrauch, bei welchem die Stücke auf an beiden Enden offene Blechcylinder, von etwa 1 m Durchmesser, gewickelt werden; diese Blechcylinder werden dann in die Vulkanisirkammer entweder aufrecht eingestellt oder in Lagern aufgehängt. Bei dieser Einrichtung dauert es natürlich eine geraume Zeit, bis die Temperatur durch die ganze Schicht des auf die Cylinder gewickelten Stoffes hindurch gleichförmig die des Vulkanisirraumes geworden ist. Wird daher rasch, also bei hoher Temperatur vulkanisirt, so werden die äusseren Schichten des Stoffes bereits gar sein, ehe die Reaction im Innern begonnen hat oder die äusseren Schichten werden übervulkanisirt (hart und spröde) sein, wenn die inneren Schichten eben erst gar sind. Es ist deshalb nöthig, mit dieser Einrichtung bei niedrigen Temperaturen und mit langer Vulkanisierungsdauer zu arbeiten. Selbst dann aber sind Unterschiede zwischen dem Vulkanisierungsgrad der äusseren und inneren Schichten unvermeidlich. Das Verfahren ist deshalb im höchsten Grade unzuverlässig. Es ist aber auch sehr umständlich und ferner kostspielig, da viel Arbeit damit verknüpft ist und durch

das Einsetzen und Herausnehmen der Stücke in die Kammer grosse Wärmeverluste entstehen, da diese Arbeiten nicht vorgenommen werden können, so lange die Kammern heiss sind. Besser ist jedenfalls das Verfahren, die Stücke in der Kammer offen aufzuhängen. Es wird eine egaler vulkanisirte Waare erzielt und die Vulkanisirung kann ferner bei höherer Temperatur, also in kürzerer Zeit bewirkt werden. Doch haften auch diesem Verfahren in Bezug auf das Ein- und Ausbringen der Waare noch grosse Übelstände an. Warrington's continuirlicher Vulkanisirofen (Fig. 270) muss daher als ein grosser Fortschritt bezeichnet werden. Dieser Ofen, der gegenwärtig in England viel in Anwendung ist, besteht aus einer rechteckigen gemauerten Kammer *a* von etwa 3 m Weite und 5 m Tiefe, in welcher in passenden Abständen auf dem Boden und an der Decke die Walzen *b* angebracht sind. Diese Walzen werden mittels Zahngetriebe bewegt. Der

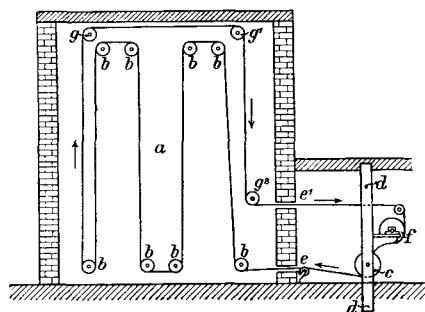


Fig. 270.

zu vulkanisirende Stoff wird auf eine Walze aufgebäumt und diese in die Lager *c* des Gestelles *d* ausserhalb der Kammer eingesetzt. Mittels einer Kette wird der Stoff durch den Schlitz *e* in die Kammer eingeführt, indem das andere durch den Schlitz *e'* austretende Ende der Kette durch Ingangsetzen der Walze *f* angezogen wird. Diese Walze wird mittels eines Frictionsvorgeleges angetrieben. Die Kammer wird mittels Dampf geheizt. Der Stoff bewegt sich langsam in Zickzackform über die Walzen *b*, verlässt die Kammer über die Walzen *g*, *g'* und *g''* durch den Schlitz *e'*. Sobald der Stoff an der Walze *f* anlangt, wird die Kette abgenommen und der Stoff wickelt sich nun auf die Walze auf. Die vom Eintritt des Stoffes in die Kammer bis zu dessen Wiederaustritt verstreichende Zeit beträgt 2 bis 3 Stunden und kann übrigens genau regulirt werden, so dass die Passage durch die Kammer genau den Vulkanisationsbedingungen (Procentsatz an Schwefel und Temperatur) angepasst werden kann und die Stoffe beim Verlassen der

Kammer fertig vulkanisirt sind. Während der Arbeit wird natürlich die Kette nicht mehr für die folgenden Stücke benutzt, sondern es wird ein Stück Stoff an das andere befestigt. An das Ende des letzten in der Tagesarbeit durchgehenden Stoffes wird wieder die Kette angehängt und damit der Ofen wieder zu sofortiger Arbeitsaufnahme am nächsten Tage vorbereitet. Die Temperatur des Ofens wird natürlich durch an verschiedenen Stellen eingesetzte Thermometer genau controlirt. Der Ofen selbst braucht nicht in einem gedeckten Raume zu stehen. Steht derselbe im Freien, passend natürlich an ein Gebäude angeschlossen, in welchem sich das Gestell *d* befindet, so genügt es, dasselbe auf allen Seiten mit einer geeigneten Wärmeschutzmasse zu verkleiden und dieselbe gegen Nässe durch Theeranstrich zu schützen, um Wärmeverluste durch Strahlung auf ein äusserst geringes Maass zu reduciren. In Einfachheit der Behandlung, Billigkeit und Sicherheit des Arbeitens und in der Qualität der erzielten Waare übertrifft dieser Ofen alle anderen Einrichtungen für Heissvulkanisirung.

Vielfach in Anwendung zum Vulkanisiren wasserdichter Stoffe sind noch die Dampf-vulkanisirpfannen. Eine nennenswerthe Verbesserung haben dieselben innerhalb der letzten 20 Jahre nicht erhalten. Dieselben sind genau wie ein Dampfkessel gebaut. Eine Stirnseite des Kessels kann mit einem starken gusseisernen Deckel dampfdicht verschlossen werden. Die zu vulkanisirenden Stoffe werden auf einen Cylinder aufgewickelt und dieser in die Lager eines fahrbaren Gestelles eingehängt. Das Gestell wird in den Kessel eingefahren, derselbe wird geschlossen und sodann Dampf in den Kessel eingeleitet, bis ein Druck von 3 Atm. bez. eine Temperatur von 135° erreicht ist. Die Vulkanisirung erfordert etwa 4 Stunden. Das Verfahren ist umständlich und haften demselben ähnliche Übelstände an, wie der oben beschriebenen Cylindervulkanisirung in trockener Hitze.

In ausserordentlich ausgedehntem Maasse wird die Parkes'sche Schwefelchlorürvulkanisirung für die wasserdichten Stoffe angewandt. In der That ist diese Methode ganz speciell für diesen Zweck geeignet, da dieselbe bekanntlich nur für die Vulkanisirung dünner Kautschukartikel brauchbar ist. Über die Art und Weise der Anwendung des Schwefelchlorürs finden sich nur sehr unzuverlässige Mittheilungen in der Literatur, geradezu schauderhaft ist die in Dammer's Handbuch der organischen Chemie gerathene Angabe, dass eine gesättigte Lösung von

Schwefel in Schwefelchlorür zum Vulkanisiren von Kautschukwaaren dient. Eine Zeit lang wurde mit Schwefelchlorürdämpfen vulkanisirt, es kann aber kein Zweifel obwalten, dass die ursprünglich von Parkes angegebene Methode, nach welcher eine Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff verwendet wird, bei Weitem die günstigsten Resultate gibt. Die Angaben über die Concentration dieser Lösungen sind aber ausnahmslos viel zu hoch. Eine Lösung, nach Angabe Fawsitt's, von 1 Th. Schwefelchlorür in 30 Th. Schwefelkohlenstoff, würde einfach zur „Verbrennung“ des Kautschuks führen. In der Praxis werden denn auch weit grössere Verdünnungen angewandt und zwar schwanken dieselben zwischen 1:200 und 6:200. Ein zweiter Punkt, der bei dieser Art der Vulkanisation zu berücksichtigen ist, ist die Frage nach der Zeitdauer der Immersion des zu vulkanisirenden Artikels in die Vulkanisirlösung. Gewöhnlich wird eine Immersionsdauer bis zu 1 Minute und darüber angegeben. Dies ist viel zu lange, wenigstens soweit die Immersion wasserdichter Stoffe in Betracht kommt. In der That sind dieselben nur während eines unmessbar kleinen Zeitabschnittes mit der Vulkanisirlösung in Berührung. Hierbei benetzen sie sich mit der Lösung, das Lösungsmittel dringt in den Kautschuk ein, verdunstet in wenigen Secunden, eine ausserordentlich geringe Menge Chlorür in dem Kautschuk zurücklassend, und diese zurückgelassene Menge Chlorür wird sodann von dem Kautschuk gebunden unter Vulkanisation desselben.

Zur Ausführung dieses Verfahrens dient eine Maschine (Fig. 271), deren wesentlichster Theil aus dem Bleitrog *a* besteht, in welchem die Hartholz- oder Schieferwalze *b* zwischen Spitzenlagern leicht beweglich ist. Dieser Trog ist in dem Gestell *c* angeordnet, parallel zu der hinter demselben liegenden Walze *d*, auf welche der zu vulkanisirende Stoff aufgewickelt ist. Das eiserne Gestell *c* trägt die Tischplatte *e*, auf welcher sich die Rackel *f* befindet, deren Schneide mit Sammt überzogen ist und die mittels Schrauben in senkrechter Richtung verstellbar ist. Ein zweites Gestell *h*, das mit dem ersten durch den eisernen Rahmen *i* verbunden ist, trägt eine hohle eiserne Tischplatte *k*, die durch Dampf heizbar ist. Unter dieser Tischplatte ist die Bürstenwalze *l* angeordnet. Die Walze *m* dient zum Aufwickeln des Stoffes und wird direct von der Transmission aus angetrieben. Die Bürstenwalze *l* besitzt einen eigenen doppelten Antrieb, so dass ihre Drehungsrichtung nach Erforderniss umkehr-

bar ist. An das Gestell h ist das kleinere Gestell n angeschlossen, an demselben sind die Lager o angebracht, welche zur Aufnahme einer Aufbäumwalze bestimmt sind, welche unabhängig von der übrigen Maschine angetrieben werden kann. g, g^1, g^2, g^3 sind Leitwalzen. Der Winkelhebel p , an dessen einem Ende die Leitwalze r sitzt, dient einem weiter unten genauer angegebenen Zweck.

Beim Arbeiten mit dieser Maschine wird die den Stoff enthaltende Walze direct von der Auftragsmaschine abgenommen und in die Lager d so eingesetzt, dass beim Abwickeln die Stoffseite nach oben, also die Kautschukseite nach unten kommt. Der auch auf der Auftragsmaschine nöthige und von dieser her noch an dem auf der Walze d befindlichen Stoff befestigte baumwollene Vorläufer wird nun von der Walze mit der Hand über die auf ihren höchsten Punkt gestellte Leitrolle r des Hebels p , von da,

darunter hindurchgleitenden Stoff berührt, und es wird nun rasch vor dieselbe auf den Stoff eine Quantität feinst gepulverter Weizenstärke, Kartoffelstärke, Schiefermehl, Kaolin oder irgend ein anderes feinpulveriges Material geschüttet. Dasselbe wird durch die Rackel gelinde gegen die durch den Schwefelkohlenstoff des Troges a sehr klebrig gewordene Kautschukfläche des Stoffes gedrückt und haftet auf derselben fest. Bei der Passage über den heissen Tisch k verdunstet die geringe Menge in dem Stoff befindlichen Schwefelkohlenstoffs und findet die Vulkanisation des Kautschuks statt, womit auch gleichzeitig die in dessen Oberfläche eingebetteten Körner des pulverförmigen Materials befestigt werden. Beim Anlangen des Anfangs des so behandelten Stoffes vor der Bürstenwalze l wird diese in entgegengesetztem Sinne zur Richtung des Stoffes in Bewegung gesetzt, der Überschuss des pulvrigen Materials wird durch die Bürste

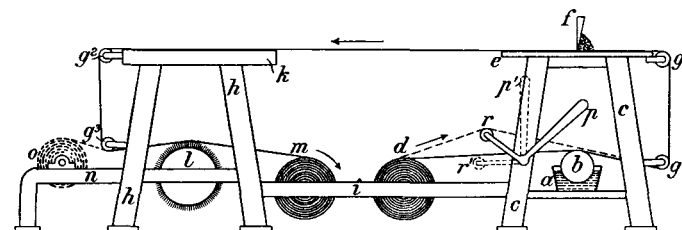


Fig. 271.

wie aus der Figur ersichtlich, nach den Leitrollen g, g^1 über den Tisch e gezogen, unter der gehobenen Rackel f hindurchgeschoben, nach dem Tisch k und über die Leitrollen g^2, g^3 und Bürste l hinweg nach der Walze m geführt, um diese gewickelt und das an der Walze m befindliche Antriebsvorgelege eingerückt, worauf der Vorläufer automatisch von der Walze d abgewickelt wird. Der Stoff wird während der Abwicklung mittels eines an der Walze d angebrachten Schleifrades straff gespannt erhalten. Inzwischen ist der Trog a mit einer Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff gefüllt worden und sobald nun der Anfang des zu vulkanisirenden Stoffes über der Walze b angelangt ist, wird Hebel p um 90° nach links gedreht. Hierdurch wird der vorher in geringem Abstand über die Walze b hinweggehende Stoff nunmehr auf derselben straff gespannt und setzt dieselbe beim Weitergehen in Rotation. In Folge dessen überträgt die mit ihrer unteren Hälfte in die Schwefelchlorürlösung tauchende Walze b continuirlich eine äusserst dünne und gleichmässige Schicht dieser Lösung auf die Kautschukfläche des Stoffes, gleichzeitig wird die Rackel f niedergedreht, bis sie eben den

entfernt und der Stoff auf m aufgewickelt. Durch die Anwendung dieser Pulver erhält der Stoff ein sehr angenehmes sammtartiges Gefühl und ein sehr schönes Aussehen, besonders bei Anwendung von Kartoffelstärke. In letzterem Falle wird häufig der Stoff nochmals durch die Maschine geführt, jedoch ohne dass an der Rackel nochmals Stärke vorgeschüttet wird. Durch diese Behandlung wird die Stärke auf dem Stoff fast unsichtbar, aber das feine Gefühl bleibt erhalten. Ist der Stoff nach seiner letzten Behandlung wieder auf der Walze m angelangt und aufgewickelt, so wird das an derselben befindliche Vorgelege ausgerückt, das Ende des Stoffes über die Bürste nach einer in die Lage o eingesetzten Walze genommen, diese in Gang gesetzt, die Drehungsrichtung der Bürste umgekehrt und der Stoff aufgewickelt. Der wasserdichte Stoff ist damit fertiggestellt. Er wird übrigens gegenwärtig meist noch durch Verhängen in heissen Kammern, durch die continuirlich ein Strom erhitzter Luft (100°) getrieben wird, von dem ihm anhaftenden unangenehmen Geruche befreit. In grösseren Betrieben sind diese Kammern für 6 stündige ununterbrochene Passage eingerichtet.

[Sollen gedoppelte Stoffe nach diesem Verfahren vulkanisirt werden, so ist obige Maschine nicht verwendbar, da bei dieser Art wasserdichter Stoffe der Kautschuküberzug beiderseitig von Stoff bedeckt ist. Solche Stoffe lassen sich nach diesem Verfahren nur vulkanisiren, wenn die Vulkanisirung gleichzeitig mit der Operation des Doppeln geschieht.

Zu diesem Zweck dient die in Fig. 272 in schematischer Darstellung skizzirte Maschine. Dieselbe besteht aus zwei schweren Papierwalzen *a* und *b*, nach Art der Kalandervalzen. Die Walze *b* ist parallel zur Walze *a* beweglich und wird mittels auf Hebel wirkender Gewichte kräftig gegen dieselbe angepresst. *d* und *c* sind die Walzen, auf denen die zu doppelnden Stoffe aufgebäumt sind. Die gedoppelten Stoffe werden auf der Walze *g* aufgewickelt. *e* ist

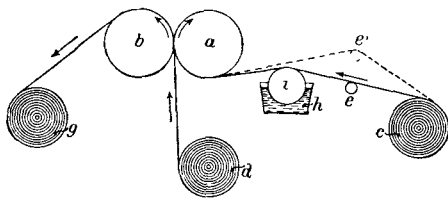


Fig. 272.

eine Leitwalze und kann mittels eines Hebels gehoben (e^1) oder gesenkt werden, so dass der von *d* sich abwickelnde Stoff nach Belieben über oder auf der in dem Trog *h* liegenden Walze *i* hinweggeführt werden kann. Sollen nun Stoffe gedoppelt werden, die für heisse Vulkanisation bestimmt sind, also den erforderlichen Schwefel bereits in der Kautschukmischung enthalten, so werden einfach die Stoffe, wie sie von der Auftragsmaschine kommen, an die Stelle der Walzen *c* und *d* eingesetzt, so dass sie sich mit ihren Kautschukseiten zwischen den Kalandervalzen *a* und *b* treffen. In Folge des durch die Walzen ausgeübten starken Druckes vereinigen sich die beiden getrennten Kautschukflächen zu einer einzigen homogenen Schicht. Während dieser Operation wird die Leitwalze *e* nach e^1 verstellt. Sollen die Stoffe aber mit Schwefelchlorür vulkanisirt werden, so werden dieselben wie vorher in die Maschine eingesetzt, der von der Walze *d* kommende Stoff wird aber nunmehr über die in der Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff im Troge *h* rotirende Walze *i* geführt, dadurch mit der Lösung benetzt und noch ehe der aufgenommene Schwefelkohlenstoff Zeit hatte, zu verdampfen, findet die Vereinigung der beiden Stoffe zwischen den Kalandervalzen statt. Das Vulkanisierungsmittel diffundirt gleichmässig

in die beiden Kautschukschichten und bewirkt sodann deren Vulkanisation. Die Concentration der Schwefelchlorürlösung muss in diesem Falle natürlich stärker genommen werden, da die auf einer der sich vereinigenden Kautschukflächen aufgetragene Menge des Vulkanisierungsmittels für die Vulkanisirung der beiden sich vereinigenden Flächen ausreichen muss. Es wird daher eine Concentration von 8:200 in diesem Falle angewandt. Die auf diese Art vulkanisirten gedoppelten Stücke werden ebenfalls noch durch die Heissluftkammer zur Geruchlosmachung genommen.

Im Vorstehenden sind alle Punkte, die bei der Fabrikation wasserdichter Gummistoffe von Wichtigkeit sind, in Betracht gezogen worden. Die nach diesen Methoden hergestellten Kautschukflächen, soweit dieselben sichtbar sind, besitzen stets eine mehr oder weniger indifferente Farbe, die gewöhnlich zwischen braun und grau liegt, je nach dem dem Kautschuksatze zugesetzten Pigmente. Soweit die gedoppelten Stoffe in Betracht kommen, ist die Farbe des dazwischen liegenden Kautschuks natürlich unerheblich. Gedoppelte Stoffe besitzen aber, besonders wenn sie aus dünnern Stoffen hergestellt wurden, eine unangenehme Steifheit, in Folge dessen daraus hergestellte Mäntel den berüchtigten steifen Faltenwurf besitzen. Für Damenmäntel bestimmte Stoffe werden deshalb jetzt überhaupt nicht mehr gedoppelt, sondern lediglich mit einseitiger Kautschukfläche versehen. In diesem Falle liegt der Gedanke sehr nahe, die unschöne Farbe der Kautschukseite durch dem Wechsel der Mode folgende Ornamentirungen zu beleben. Die dazu benutzten Verfahren sind natürlich der Beschaffenheit der zu ornamentirenden Fläche und ihrer physikalischen und chemischen Natur entsprechend, ganz eigenthümlicher Art und gehören ausnahmslos alle der Neuzeit an. Die Beschreibung dieser Verfahren, die meistens sehr gewinnbringend für die Erfinder waren oder noch sind, soll binnen Kurzem folgen.

Über Ekenberg's Raffinationsverfahren von Ölen, Fetten u. dgl.

Von

Rudolf Benedikt.

Martin Ekenberg hat im Anschlusse an seine Versuche mit dem Centrifugalemulsor (d. Z. 1892, 486) der Actiebolaget Separator in Stockholm ein Raffinationsverfahren für