

Rohstofflage. Durch die Organisation der Milchabgabe und den gesteigerten Bedarf an Butter kommen Magermilchmengen zusammen, die in immer steigendem Maße eine zusätzliche Gewinnung von Casein erfordern. Der wachsende Bedarf für die Ernährung wird dabei in keiner Weise geschmälert; die anfänglich befürchtete Verknappung des auch für andere Zwecke benutzten Caseins ist nicht begründet. Durch die Erzeugung der Caseinfaser ist vielmehr ein wertvoller Abnehmer gerade für Spitzenmilchliefereien hinzugekommen. Es besteht also alle Aussicht, daß bald auch in Deutschland eine größere tägliche Erzeugung an Fasercasein zur Verfügung stehen wird.

Italien hat seine Produktion bis etwa Mitte des Jahres 1938 auf täglich 12 t Caseinfasererzeugung gesteigert. Gegen Ende des vergangenen Jahres ist die Produktion rückläufig geworden, bis auf etwa 5 t. In der Presse sind

von interessierter Seite Artikel erschienen, die von dem Ende der Lanitalfaser schreiben. Die Produktionseinschränkung hängt von dem geringeren Aufkommen an Casein in Italien selbst und von der verminderten Einfuhr ausländischen Fasercaseins ab. Italien hat aber auch seine Zellwollproduktion eingeschränkt.

Lizenznehmer ist in Deutschland die Spinnstoff G. m. b. H., Berlin-Schwarza, die heute täglich 6 t Faser erzeugt, in England die Courtaulds Ltd. in London, in Holland die Holländische Industrielle Gesellschaft für Caseinbereitung, Amsterdam, in Polen die S. A. Polona in Lodz mit einer Tagesproduktion von 3 t, in Frankreich die S. A. Le Lanital Français in Tourcoing mit etwa 5 t täglich, in Belgien die S. A. Lanital Belge in Anvaing und in Japan der Mori-Konzern in Tokio, der aus Sojaeiweiß Fasern herstellt.

Die neue Caseinfaser hat sich also sehr rasch einen Markt neben der Zellwolle erobert. [A. 26.]

Über Thiokol

Von Dr. G. PROSKE

Thür. Schlauchweberei und Gummiwerk A.-G. Waltershausen

Eingeg. 12. August 1938

Einer der größten Erfolge deutscher chemischer Forschungsarbeit in der Zeit restlosen Einsatzes für die Schaffung der wirtschaftlichen Unabhängigkeit vom Ausland ist der synthetische Kautschuk Buna¹⁾. Die Größe dieses Erfolges geht deutlich daraus hervor, daß Buna Naturkautschuk nicht nur in sehr vielen Fällen vollwertig ersetzen kann, sondern daß viele seiner Eigenschaften denen des Naturkautschuks überlegen sind (z. B. Buna S hitze- und alterungsbeständig, Perbunan¹⁾ öl- und benzinbeständig). Damit sind dem Gummi zahlreiche neue Gebiete zugänglich geworden, die für Naturkautschuk verschlossen waren (1).

Trotz der durch die Schaffung des synthetischen Kautschuks möglich gewordenen Fortschritte und der dadurch bedingten Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten von Gummi gibt es noch immer Fälle, in denen man bei Verwendung von Gummi als Werkstoff auf Schwierigkeiten stößt, weil er gewissen Beanspruchungen nicht gewachsen ist. Vor allem ist er nicht genügend quellbeständig gegen aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, das als Treibstoff und als Lösungsmittel viel verwendet wird.

Nun steht uns heute eine ganz neue Gruppe von Werkstoffen mit gummiähnlichen Eigenschaften zur Verfügung, die mehr oder weniger vollständig quellfest selbst gegen aromatische Kohlenwasserstoffe sind. Es sind dies hochmolekulare Kondensationsprodukte, die durch Reaktion eines Alkalipolysulfids mit Polyhalogenkohlenwasserstoffen der verschiedensten Art entstehen (2). Der einfachste und am längsten bekannte Vertreter dieser Stoffgruppe ist das im folgenden näher behandelte Thiokol²⁾.

Thiokol wurde im letzten Jahrzehnt in USA entwickelt und wird seit etwa 2 Jahren auch in Deutschland aus rein deutschen Rohstoffen hergestellt. Aus diesem Grunde und wegen seiner besonders hohen Quellfestigkeit, die auch die der anderen bisher bekannten hochmolekularen organischen Polysulfide übertrifft, verdient es besonderes Interesse. Schon an dieser Stelle sei aber betont, daß Thiokol eine Reihe von ungünstigen Eigenschaften besitzt, durch die seine Verwendung auf die Fälle beschränkt wird, in denen es vor allem auf höchste Quellfestigkeit ankommt.

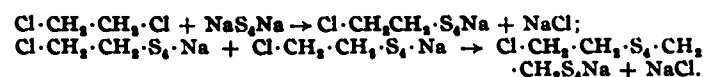
¹⁾ Eingetragenes Warenzeichen der I. G. Farbenindustrie A.-G.

²⁾ Eingetragenes Warenzeichen der Silesia, Verein chemischer Fabriken.

Chemie des Thiokols.

Zur Konstitutionsaufklärung von Äthylenchlorid brachten Löwig und Weidmann 1840 diese Verbindung mit Kaliumtri- und -pentasulfid zur Reaktion (3). Sie erhielten ein sehr unangenehm riechendes gelbes Produkt, bei dem man nicht an irgendeine praktische Verwertung dachte. Das Verfahren, das zu diesem Produkt geführt hatte, bildete 1927 den Gegenstand eines Patentes von Patrick und Mnookin, die die kautschukähnlichen Eigenschaften des Kondensationsproduktes, dem der Name Thiokol gegeben wurde, erkannt hatten (4).

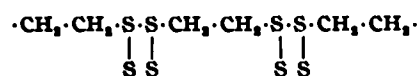
Thiokol ist ein Polymeres der Verbindung C₂H₄S₄. Es besteht demnach aus 82% Schwefel, 15,5% Kohlenstoff und 2,5% Wasserstoff. Die zum Thiokol führende Kondensationsreaktion zwischen Äthylendichlorid und Polysulfid formuliert Naunton (5) folgendermaßen:



In dieser Weise geht die Kondensation unter Abspaltung von Natriumchlorid weiter bis zur Bildung eines Makromoleküls, über dessen Größe nichts bekannt ist. Wir wissen nur, daß ihm folgende Atomgruppierung zugrunde liegt:



Röntgenuntersuchungen machen folgenden Einbau der Schwefelbrücken wahrscheinlich:



Nach Anmeldung des Patentes von Patrick und Mnookin wurde bald eine ganze Reihe ähnlicher Produkte durch Umsetzung von aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Polyhalogenkohlenwasserstoffen mit Alkalipolysulfiden aufgefunden. Zahlreiche deutsche Patente der letzten Jahre behandeln solche Stoffe (6), die von der I. G. Farbenindustrie A.-G. entwickelten Perdurene. Dem im folgenden ausschließlich behandelten Thiokol, das zur Unterscheidung von ähnlichen Kondensationsprodukten Thiokol „A“ heißt, steht in den physikalischen Eigenschaften, insbesondere in der Quellfestigkeit Perdurene G am nächsten. Dieses riecht weniger unangenehm als Thiokol und läßt sich leichter verarbeiten, erreicht aber nicht die hohe Quell-

beständigkeit von Thiokol A. Weit bessere physikalische Eigenschaften, insbesondere Zerreißfestigkeit und Elastizität, aber geringere Quellfestigkeit besitzt Perduren H. Eine Kombination von Perduren und Perbunan stellt Perduren L dar.

Herstellung von Thiokol.

Die industrielle Herstellung von Thiokol ist recht einfach (7). Aus großen Vorratsbehältern läßt man Äthylendichlorid und eine wäßrige Lösung von Natriumpolysulfid in bestimmtem Verhältnis in große Mischbottiche fließen, in denen sofort die Reaktion beginnt. Bei ständigem Rühren ist sie in etwa 5 h beendet.

Das Kondensationsprodukt fällt in Form eines kompakten Klumpens an, der sich infolge seiner Unlöslichkeit sehr schwer reinigen läßt und der infolge ungleichmäßiger Reaktion nicht homogen ist. Nach besonderen patentierten Verfahren⁹⁾ ist es aber möglich, Thiokol A in Form einer fein verteilten wäßrigen Suspension zu erhalten, die sich sehr gut auswaschen läßt. In diesem Fall verläuft die Reaktion quantitativ, und man erhält ein sehr einheitliches Produkt. Durch Versetzen mit Mineralsäure wird dieser „Latex“ koagulierte und der entstehende Schwamm auf Walzwerken vom Wasser befreit, gewaschen und in Felle gewalzt. In dieser Fellform gelangt das Rohthiokol zum Versand.

Verarbeitung von Thiokol.

Bevor Thiokol zu technischen Artikeln verarbeitet werden kann, muß es ähnlich wie Kautschuk gewisse Zusätze erhalten, die das ziemlich zähe und feste Rohthiokol weich und geschmeidig machen, die die physikalischen Eigenschaften insbesondere die Festigkeit verbessern und durch die eine Vulkanisation ermöglicht wird.

Als Weichmacher kommen merkwürdigerweise nur Stoffe in Frage, die bei Kautschuk als Beschleuniger wirken, z. B. Diphenylguanidin und Tetramethylthiuramdisulfid. Der günstigste Zusatzstoff zur Erhöhung der Festigkeit ist genau wie beim Kautschuk Gasruß. Als Vulkanisationsmittel dient Zinkoxyd; Schwefel wird hierfür nicht benötigt. Eine Thiokolmischung hat z. B. die Zusammensetzung:

100,0	Thiokol
0,2	Diphenylguanidin
0,1	Tetramethylthiuramdisulfid
10,0	Zinkoxyd
30,0	Gasruß.

Meist setzt man solchen Mischungen noch 5–10% Naturkautschuk zu, da sie sich dann besser verarbeiten lassen, während die Beständigkeit gegen Lösungsmittel hierdurch nur wenig verschlechtert wird.

Die Auswahl und Dosierung der einzelnen Mischungszusätze ist reine Erfahrungssache. Irgendwelche chemischen bzw. physikalisch-chemischen Grundlagen sind kaum vorhanden. Dies gilt besonders für den sogenannten Vulkanisationsprozeß, der mit der Vulkanisation des Kautschuks nur das eine gemeinsam hat, daß man in beiden Fällen die unvulkanisierte Mischung einige Zeit auf 130 bis 145° erhitzt. Thiokol benötigt für diesen Prozeß, wie schon erwähnt, eine größere Menge Zinkoxyd sowie eine Spur Feuchtigkeit, dagegen nicht wie Kautschuk Schwefel und Beschleuniger. Worauf die durch die sogenannte Vulkanisation bewirkte Verfestigung unter gleichzeitiger Herabsetzung der plastischen Verformbarkeit beruht, ist noch nicht sicher. Nach Kirchhof (8) ist die Vulkanisation von Thiokol nichts weiter als eine Fortsetzung des Polymerisationsprozesses.

Die Verarbeitung von Thiokol (9) erfolgt mit den gleichen Maschinen, die für Kautschuk verwendet werden.

⁹⁾ Private Mitteilung von Herrn Dr. Källner, Thiokol-Gesellschaft m. b. H., Saarau, Kreis Schweidnitz.

Ganz allgemein muß darauf geachtet werden, daß die unvulkanisierte Thiokolmischung bei der Verarbeitung möglichst wenig erwärmt wird, da bereits bei 70–80° aus dem Thiokol Gase von fast unerträglichem Geruch entweichen, die außerdem stark die Tränendrüsen reizen. Diese Gase rühren nach Smith (10) von einem Nebenprodukt aus den Verunreinigungen des Äthylendichlorids her, das im Thiokol stets in Mengen bis zu 1% enthalten ist. Källner⁴⁾ führt den bei der Verarbeitung von Thiokol auftretenden Geruch auf Nebenprodukte zurück, die sich bei der Herstellung des Thiokols in geringer Menge bilden, und auf Zersetzungsprodukte, die bei zu hoher Verarbeitungstemperatur auftreten können. Bei Einhaltung einer niedrigen Verarbeitungstemperatur läßt sich jedoch Thiokol ohne besondere Schwierigkeiten verarbeiten.

Nicht allein der bei der Verarbeitung leicht auftretende Geruch, der auch noch fertigen Thiokolerzeugnissen, wenn auch schwach, anhaftet, hat viele Fabriken bisher davon abgehalten, Thiokol zu verarbeiten; vielmehr ist es auch die Art und Weise der Herstellung der Thiokolmischung aus dem Rohthiokol und den Zusatzstoffen. Sie erfordert nämlich eine besondere Arbeitsweise, die sehr genau eingehalten werden muß, wenn man große Schwierigkeiten, die sonst mit Sicherheit auftreten, vermeiden will. Behandelt man jedoch das Material richtig, so läßt es sich ganz gut verarbeiten.

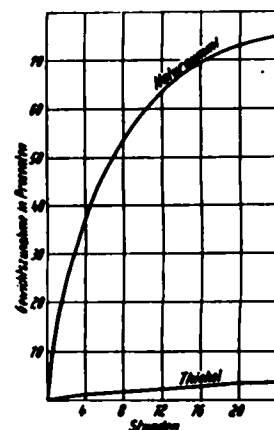
Da Thiokolmischungen, wie schon erwähnt, etwas Feuchtigkeit zur Vulkanisation benötigen und da diese Feuchtigkeit bei dem Vulkanisationsprozeß nicht verbraucht wird, muß man Thiokolvulkanisate unter Druck bis auf etwa 90° abkühlen lassen, da sie sonst porös werden. Die Vulkanisation selbst erfolgt bei 135–140° und erfordert etwa 30–50 min.

Eigenschaften von Thiokolmischungen.

Die physikalischen Eigenschaften von Thiokolmischungen, insbesondere ihre Zerreißfestigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität, sind weit schlechter als die des natürlichen und synthetischen Kautschuks. Es wäre daher verfehlt, Thiokol als Austauschstoff für Kautschuk zu bezeichnen. Die Anwendung von Thiokol beschränkt sich vielmehr auf die Fälle, in denen es dem Kautschuk auf Grund der im folgenden zu besprechenden Eigenschaften überlegen ist.

Thiokol ist hervorragend beständig gegen quellend und lösend wirkende organische Flüssigkeiten aller Art. Selbst aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Toluol, ferner auch Halogenderivate von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Tetrachlorkohlenstoff, vermögen kaum einzuwirken. Nur in Schwefelkohlenstoff ist Thiokol etwas quellbar, es ist jedoch auch hier nicht möglich, eine wirkliche Lösung herzustellen.

Die beistehende Abbildung zeigt den Unterschied in der Quellbarkeit zwischen einer Naturgummi- und einer Thiokolmischung. Die für den Vergleich gewählte Thiokolmischung entspricht in ihrer Zusammensetzung etwa der bereits oben angegebenen Grundmischung. Die Naturkautschukmischung ist so aufgebaut, daß sie das Äußerste darstellt, was in bezug auf Quellbeständigkeit bei einer Naturkautschukmischung erreicht werden kann.



Quellung einer Thiokol- und einer Naturkautschukmischung in Benzol.

⁴⁾ Private Mitteilung.

Bei allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, in denen Naturkautschuk mehr oder weniger stark quellbar ist, findet man einen ähnlichen großen Unterschied im Quellverhalten.

Gegen anorganische Flüssigkeiten ist Thiokol nicht beständiger als Naturkautschuk. Von konzentrierten Säuren, besonders von Schwefelsäure und Salpetersäure, wird es zersetzt, während es gegen konzentrierte Salzsäure beständig ist. Gegen Alkalien ist Thiokol weniger beständig als Naturkautschuk. Starke Natronlauge führt zu schneller Erhärtung, dagegen ist Thiokol gegen schwaches Alkali wie das einer Natriumcarbonatlösung beständig.

Im Gegensatz zum Naturkautschuk ist Thiokol gegen die Einwirkung von Ozon und Sonnenlicht sehr widerstandsfähig. (11) Setzt man Naturkautschuk längere Zeit dem Sonnenlicht oder nur wenige Minuten einer erheblichen Mengen Ozon enthaltenden Atmosphäre aus, so treten Risse im Gummi auf, die ihn schnell zerstören. Thiokol dagegen erweist sich unter den gleichen Bedingungen als vollkommen unempfindlich und daher unveränderlich.

Eine Parallele hierzu bildet die sehr gute Alterungsbeständigkeit von Thiokol. Man hat Thiokolmischungen mehrere Jahre allen Witterungseinflüssen ausgesetzt und hat sie ebenso lange in saurer und alkalischer Erde gelagert. In allen Fällen konnten keine wesentlichen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften festgestellt werden. Diese Versuche zeigten auch, daß Feuchtigkeit ohne jeden Einfluß ist; die Wasseraufnahme des Thiokols beträgt nur etwa $\frac{1}{8}$ von der des Kautschuks. Der einzige Bestandteil einer Thiokolmischung, der überhaupt die Alterungsbeständigkeit verschlechtern kann, ist der meist in geringem Prozentsatz enthaltene Naturkautschuk. Thiokolmischungen mit 20% Naturkautschuk altern erheblich rascher als solche mit 5–10% Naturkautschuk.

In den für Kautschuk charakteristischen Eigenschaften, wie hohe, fast vollständig reversible Dehnbarkeit und große Elastizität, ist Thiokol, wie bereits gesagt, dem Kautschuk weit unterlegen. Dies zeigt deutlich die folgende Übersicht, die die höchsten erreichbaren Werte angibt:

		Naturkautschuk	Thiokol
Bruchfestigkeit	kg/cm ²	250	50
Bruchdehnung	%	1000	500
Rückprallelastizität	%	80	12

Hiernach scheint Thiokol in bezug auf die Dehnbarkeit nicht allzu sehr hinter Naturkautschuk zurückzubleiben; sie ist jedoch nicht annähernd so reversibel. Thiokolmischungen besitzen eine erhebliche bleibende Dehnung, was manche Anwendungsmöglichkeiten ausschließt.

Eine weitere Einschränkung der Anwendungsmöglichkeiten ist dadurch gegeben, daß Thiokolmischungen nur im Temperaturbereich von -20° bis $+75^{\circ}$ verwendbar sind.

Die elektrischen Eigenschaften von Thiokol sind etwa die gleichen wie die von Naturkautschuk. Es kann daher z. B. für Kabelisolierungen verwendet werden.

Thiokol besitzt eine im Vergleich zum Naturkautschuk sehr geringe Gasdurchlässigkeit. Nach Sager (12) beträgt die Durchlässigkeit gegen Wasserstoff, gemessen bei 1 at Wasserstoffdruck, in 24 h nur etwa $\frac{1}{30}$ der von Naturkautschuk.

Anwendungsmöglichkeiten für Thiokolmischungen.

Die Anwendung von Thiokol ist durch seine Eigenschaften klar gegeben: Thiokol ist überall da anzuwenden, wo sich Kautschuk infolge unzureichender Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel und Ozon sowie infolge

zu rascher Alterung, z. B. durch Einwirkung von Sonnenlicht, nicht bewährt hat.

So eignet sich Thiokol für vollkommen treibstoff- und ölfeste Schläuche. Gerade auf diesem Gebiet hatte man bisher erhebliche Schwierigkeiten (13). Man ging sogar ganz vom Gummi ab und verwendete Metallschläuche, ohne jedoch auf diese Weise zu einer restlos befriedigenden Lösung kommen zu können. Diese Schwierigkeiten lassen sich mit Thiokol überwinden. Besonders in USA sind heute schon viele Thiokolschläuche jahrelang in Gebrauch.

Da Thiokol selbst in Schwefelkohlenstoff, das jeden anderen gummiartigen Werkstoff in kurzer Zeit zerstört, nur begrenzt quellbar ist, verwendet man die verschiedensten Thiokolartikel in den schwefelkohlenstoffverarbeitenden Industrien, z. B. in der Zellwollindustrie.

Die Amerikaner sind dazu übergegangen, den Bleimantel von Kabeln durch eine Thiokoldecke zu ersetzen. Hierdurch wird eine erhebliche Einsparung an Blei möglich, was für unsere deutschen Wirtschaftsverhältnisse von besonderer Bedeutung wäre. Auch für die Isolierschicht in Kabeln kann Thiokol verwendet werden. Da es im Gegensatz zu Naturkautschuk von Ozon nicht angegriffen wird, tritt besonders bei hochgespannten Strömen keine Zerstörung durch Corona-Effekt auf, die isolierende Wirkung des Thiokols bleibt erhalten, während Naturkautschukisolierungen unter den gleichen Bedingungen versagen. In USA wird Thiokol in großem Umfang für die Isolierung elektrischer Leiter verwendet.

Nach Hildebrandt (14) eignet sich Thiokol hervorragend für Druckplatten (Klischees). Selbst feinste Raster kommen gut heraus. Die zum Teil recht aggressiven Druckfarben greifen Thiokoldruckplatten nicht im mindesten an.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich dadurch, daß man die Oberfläche von Kautschukartikeln mit einer Thiokolschicht überzieht. Man schützt z. B. Gummiwalzen, die in vielen Industriezweigen Verwendung finden, durch einen Thiokolüberzug gegen den zerstörenden Einfluß der verschiedensten organischen Chemikalien, die vielfach mit den Walzen in Berührung kommen.

Zusammenfassung

Thiokol ist ein neuer Werkstoff mit gummiähnlichen Eigenschaften, der jedoch nicht allgemein als Austauschstoff für Kautschuk angesehen werden darf. Seine Herstellung in großtechnischem Maßstab kann zwar leicht und verhältnismäßig billig durchgeführt werden, seine physikalischen Eigenschaften, besonders Elastizität, Festigkeit und Dehnbarkeit sind aber weit schlechter als die des Kautschuks. Damit wird die Anwendung von Thiokol auf die Fälle beschränkt, in denen es weniger auf die genannten Eigenschaften, als vielmehr auf Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel, vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe, Ozon, ultraviolettes Licht und Alterung ankommt, da es hier seinerseits dem Kautschuk weit überlegen ist. [A. 84.]

Schrifttum.

- (1) Roelig, Chem. Fabrik 11, 281 [1938]. — (2) S. hierzu Spielberger, Chemiker-Ztg. 63, 29 [1939]. — (3) Löwig u. Weidmann, Arch. Chem. Pharmaz. 38, 321 [1840], sowie Pogg. Ann. 49, 123. — (4) Brit. Pat. 302270, Amer. Pat. 1996486. — (5) Nauntun: Synthetic Rubber, London 1937. — (6) S. hierzu Spielberger, Kautschuk 13, 137 [1937]. — (7) Harragan, India Rubber Wld. 95, Nr. 3, 38 [1936], ferner: Rubber Age [London], 19, Nr. 6, 168 [1938] sowie India Rubber Wld. 98, Nr. 2, 44 [1938]. — (8) Kirchhof, Chemiker-Ztg. 60, 721, 745 [1936]. — (9) S. hierzu Kallner, Kautschuk 14, 219 [1938]. — (10) Smith, ebenda 9, 185 [1933]. — (11) Martin, India Rubber Wld. 99, Nr. 2, 38 [1938]. — (12) Sager, ebenda 94, Nr. 1, 31 [1936], ferner: Kautschuk 14, 132 [1938]. — (13) Weihe, Kunststoffe 28, 139 [1938]. — (14) Hildebrandt, Papier-Ztg. 63, 344 [1938].