

Fortschritte der Kautschukwissenschaft und Kautschuktechnologie (I)

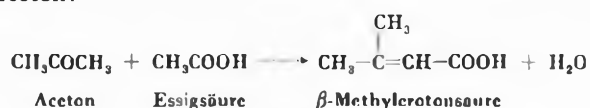
Von Dr. R. HERZOG

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

A. LATEX

I. Latex- und kautschukproduzierende Pflanzen, Kultivierung, Ernte

Das Geheimnis der Entstehung des Kautschuks in der Pflanze erfuhr eine weitere Aufklärung¹. Heute glaubt man, daß diese *Biosynthese* nicht auf einer Polymerisation von Isopren beruht. In Anbetracht der Ähnlichkeit zwischen Kautschuk- und Kohlenwasserstoffmetabolismus nimmt man vielmehr an, daß sich der Kautschuk aus β -Methylcrotonsäureeinheiten bildet, wobei nach der Kondensation eine Reduktion stattfindet. Die C_6 -Einheiten entstehen sehr wahrscheinlich aus Essigsäure und Aceton:



Physiologisch gesehen ist der Kautschuk das endgültige Exkretionsprodukt einer Art anaerobischer Respiration. Solche biologische und chemische Untersuchungen haben unter anderem auch den Zweck, den Pflanzern die nötigen Unterlagen für Aufzucht, Pflege und Ernte der wichtigsten kautschukliefernden Pflanze, der *Hevea brasiliensis*, zu liefern. Verbesserung der *Zapfsysteme*, *Samen und Setzlingauswahl*, *richtiges Pfropfen* und *Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten* werden in einem durch das *Institut Français du Caoutchouc* herausgegebenen Handbuch beschrieben². Die Neuanlage von Kautschukplantagen wird in der letzten Zeit hauptsächlich in Südamerika studiert³, währenddem im Fernen Osten, wo der Zustand der Plantagen im allgemeinen nicht befriedigen kann, das Problem der Neubepflanzung äußerst dringend ist. Die Gummibäume sind überaltert und liefern deshalb einen schlechten Ertrag. Um trotzdem konkurrenzfähig zu bleiben, setzt man deshalb in zunehmendem Maße Maschinen ein, um Arbeitslöhne zu sparen, erhöht die Produktion durch die Einführung der

vollständigen Spiralmethode beim Zapfen und steigert die Leistungsfähigkeit des Baumes durch Einspritzungen von «Oligo-Elementen»,⁴ z. B. von Kupfersulfat⁵. Belgien besitzt im Kongo Plantagen, welche nach den modernsten Grundsätzen bewirtschaftet werden⁶. Die Jungpflanzen werden mit der größten Sorgfalt ausgewählt, wodurch sich die Erträge der reifen Pflanzen um 20% vermehren lassen⁷.

II. Naturlatex

Um die Produktion zu steigern, ist äußerste Sauberkeit unerlässlich. Dies gilt für das Zapfen und die nachfolgende Behandlung der Latices. Deshalb verwendet man heute in großen Maßstabe aufgerahmten Latex, weil er einen höheren Gummigehalt aufweist und von größerer Reinheit ist. Ein kürzlich entwickelter Latex von niedrigem Ammoniakgehalt weist einen geringeren Geruch auf, ist stabil und enthält ein ungiftiges Konservierungsmittel⁸.

1. Eigenschaften, Analyse und Prüfung

Von ausschlaggebender Bedeutung für die *Lagerung und Verarbeitbarkeit* eines Latex ist seine chemische und mechanische Stabilität, die schon vom Abbau und der Zersetzung der Nichtkautschukbestandteile des frischen Latex abhängt. Es ist deshalb wichtig, Prüfmethode zur Verfügung zu haben, welche es gestatten, das Verhalten einer gegebenen Probe bei der Verarbeitung vorzubestimmen^{9, 10}. Die Schwankungen des Latex sind von seiner Zuchteinheit oder *Klone* abhängig. Dabei spielt das Verhältnis von Phosphor und Magnesium im Mineralgehalt des Serums eine ausschlaggebende Rolle. Der Einfluß der *Magnesiumionen* auf die Verarbeitbarkeit von konzentriertem Latex, speziell zur Herstellung von Schaumgummi wirkt sich katastrophal aus. Solche

⁴ J. LE BRAY, *Journées du Caoutchouc*, Brüssel, März 1953, S. 33-40.

⁵ A. VOGUE, *Soc. Belge d'Etudes et d'Expansion*, Bull. No 152 (1952) 648-53. *Agron. Trop.* 8 (1953) 542.

⁶ E. EVERS, *Bull. Information I. N. E. A. C.* 3 (1954) 69-80. *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 712.

⁷ E. EVERS, *Journées du Caoutchouc*, Brüssel, März 1953, S. 23-32.

⁸ C. E. RIJNEN, *Rubb. World* 129 (1953) 367.

⁹ G. M. KRAAY, *Journées du Caoutchouc*, Brüssel, März 1953, S. 61-4.

¹⁰ M. VAN DEN TEMPEL und G. SINN, *Kautschuk u. Gummi* 6 (1953) WT 250-3.

¹ F. J. RITTER, *India Rubber J.* 126 (1954) 55-9, 70-1.

² J. G. BOUYCHOU, *Manuel du Planteur d'Hevea*, 1. Band, Institut Français du Caoutchouc et Institut des Recherches sur le Caoutchouc en Indochine, Paris 1954.

³ B. F. Goodrich Co., *Rubber Age* (N. Y.) 76 (1954) 281, *Rubb. World* 131 (1954) 257. U. S. Dept. of Agriculture, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 951.

Qualitäten kommen hauptsächlich in Westjava vor^{11,12}. Die Veränderungen, welche die *Nichtkautschukbestandteile* von ammoniakkonserviertem Latex während der Lagerung erfahren, sind auf eine Zersetzung des Phospholipins zurückzuführen. Der wässrige Extrakt enthält ein komplexes Gemisch von Säureradikalen mit einem größeren Anteil von Kohlehydraten. Vergleiche zwischen elektrokantierten und zentrifugierten Latexkonzentraten zeigen, daß die höhern Anteile von Nichtkautschukbestandteilen im elektrokantierten Latex auch eine Folge seiner durchschnittlich kleineren Kautschukteilchen sind¹³.

Der Kautschukkohlenwasserstoff selbst ist schon hoch polymerisiert, wenn er den Baum verläßt, obschon die Molekulargewichtsverteilung eine sehr breite ist. Sie reicht von weniger als 100 000 zu mehreren Millionen. Kautschuk, welcher von ausgeruhten, frisch gezapften Bäumen stammt, ist sehr hart und von sehr hohem *Molekulargewicht*. Es scheint, daß er bis zu einem gewissen Grade vernetzt ist und einen hohen Gehalt an *Mikrogel* enthält. Im weitem Verlauf des Zapfens wird er weicher, und das Molekulargewicht sinkt¹⁴. Der Gehalt an Mikrogel ist abhängig von der Abstammung (*Klone*) und schwankt zwischen 5 und 30% des Kautschukgehaltes. Gewöhnlich beträgt er 15%. Er kann erhöht werden durch eine Behandlung des Latex mit einem *Redox*-System, ähnlich wie man es gebraucht, um Polymerisation einzuleiten. Die Zunahme des Mikrogelgehaltes ist auch von einer Zunahme der MOONEY-Viskosität des Trockenkautschuks begleitet. Das Mikrogel wird durch die Koagulation und das Räuchern nicht beeinflusst. Nach der Lagerung kann man kein Mikrogel mehr feststellen, dafür erscheint eine *Makrogelkomponente*. Die Teilchengröße des Mikrogels wird auf 0,1 μ geschätzt¹⁵. Leider geht immer noch eine große Latexmenge durch *Fäulnis* während des Transportes oder während der Lagerung zugrunde. Bis vor kurzem wurde allgemein geglaubt, daß das als Konservierungsmittel gebrauchte Ammoniak den Latex genügend steril mache. Es wurde aber die Existenz von ammoniakfesten Bakterien nachgewiesen. Diese sind die Hauptursache des Verderbens. Um den Schaden einzuschränken, sollten der Ammoniakgehalt über 2%, berechnet auf die wässrige Phase, eingestellt werden und sämtliche Latexapparaturen und Behälter peinlich sauber sein. Empfohlen wird auch eine Formaldehydbehandlung des Latex vor der Ammoniakzugabe¹⁶. Obwohl konservierter Hevealate Aminensäuren enthält, ist deren Einfluß auf den

pH-Wert äußerst gering. Dieser hängt ausschließlich vom Ammoniak und von den Ammoniumionen ab. Im übrigen enthält der Latex auch Säurebestandteile, welche aus höhern Fettsäuren, flüchtigen Fettsäuren, Phosphor- und Kohlensäure bestehen¹⁷. Die *Stabilität* von ammoniakhaltigem Latex wird durch die Zugabe von Zinkoxyd, welches für die Vulkanisation unerlässlich ist, ungünstig beeinflusst. Die Löslichkeit von Zinkoxyd in Ammoniak- und Ammoniumsallzölösung wurde bestimmt, wobei die Reaktion zwischen Ammoniumlaurat und Zinkamminsalzen sowohl in wässriger Lösung als auch in Latex und in Ölemulsionen untersucht wurde. Es zeigte sich, daß die Destabilisierung von ammoniakstabilisiertem Latex oder seifenstabilisierten Emulsionen durch gelöstes Zinkoxyd auf die Gegenwart von Zinkdiamminionen zurückzuführen ist, welche unlösliche Dilaureate bilden. Wahrscheinlich steht die gesteigerte Entstabilisierung bei erhöhten Temperaturen im Zusammenhang mit einer Abnahme der Hydratation des Zinkdiammindilaures, welches sich an der Oberfläche der Kautschuk- oder Ölteilchen bildet¹⁸.

Die *Viskosität* von frischem Latex wird unter anderem auch sehr stark durch Viskoide, welche man früher auch als Lutoide bezeichnete, beeinflusst. Ihre Teilchengröße schwankt von 5 bis 200 μ . Bei der Bestimmung der Viskosität eines solchen Latex mit einem Rotationsviskosimeter findet man auseinanderklaffende Werte mit keiner eindeutigen Beziehung zum anfänglichen Trockenkautschukgehalt. Immerhin kann man aber so die Strukturviskosität sehr schön demonstrieren. Behandelt man frischen Latex mit Ammoniak in steigenden Mengen, fällt die Viskosität bis zu einem Gehalt von 0,05% Ammoniak scharf ab; gleichzeitig beobachtet man eine steigende und schließlich vollständige Desintegration der Viskoide. Eine ähnliche Behandlung mit Natriumsulfit bis zu 0,30% gibt einen langsamern Viskositätsabfall mit Endwerten, welche ungefähr zweimal höher liegen als beim Ammoniak. Mikroskopische Kontrollen zeigen dementsprechend nur einen langsamen und teilweisen Abbau der Viskoide. Formaldehyd dagegen hat weder auf die Viskosität des Latex noch auf die Größe und Gestalt der Viskoide einen Einfluß. Durch Zugabe von destilliertem Wasser zu frischem Hevealate steigert man die Viskosität sehr stark bis um 20%, gefolgt von einem scharfen Abfall. Die mikroskopische Kontrolle ergibt, daß mit 20% Wasser verdünnter Latex sich in einem Stadium der Vorkoagulation befindet, wobei die Kautschukteilchen durch Einbettung in die Viskoidkomplexe immobilisiert werden¹⁹.

Die *Latexprüfmethoden* werden in vielen Industrieländern genormt; solche Normen sind in England²⁰ de-

¹¹ W. L. RESING, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 60.

¹² E. R. BEAUFILS, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 84.

¹³ M. E. TUNNICLIFFE, *Trans. I. R. I.* 30 (1954) 97-108.

¹⁴ C. F. BLOOMFIELD, *Proc. I. R. I.* 1 (1954) 85-92.

¹⁵ R. FREEMANN, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 13.

¹⁶ C. E. RHINES und J. MCGAVACK, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 852-4.

¹⁷ M. VAN DEN TEMPEL, *Trans. I. R. I.* 29 (1953) 312-20.

¹⁸ T. S. McROBERTS, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 48.

¹⁹ G. VERHAAR, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 79.

²⁰ British Standards Institution, *Spec. B.S. 1672, Part 2: 1954*, London 1954.

finitiv und in der Schweiz²¹ als Normentwürfe erschienen. Der Zinkoxyd-Stabilitätstest von Latex selbst ist noch so unzuverlässig, daß er noch nicht als normreif angesprochen werden kann. Seine Schwankungen gestatten es nicht, die Verarbeitbarkeit des Latex mit Zuverlässigkeit voranzubestimmen²². Auch bei der Messung der mechanischen Stabilität von Latex durch intensives Rühren treten Schwierigkeiten auf²³.

2. Verarbeitung und Behandlungsmaterialien

Ähnlich wie man bei den synthetischen Kautschuken wässrige Rußdispersionen dem Latex zugibt und durch gemeinsame Koagulation Ruß-Masterbatches erhält, welche gegenüber dem Walzverfahren eine erhebliche Energieeinsparung gestatten, hat man nun angefangen, entsprechende Ruß-Masterbatches auf Naturkautschukbasis auf den Plantagen herzustellen²⁴. Ein Teil dieses Rußes kann mit Vorteil durch das billigere Lignin ersetzt werden²⁵. Auch Humussäure wird als verstärkender Füllstoff bereits dem Latex zugegeben^{26, 27}.

Als Beschleuniger finden Metallsalze einer Dithiocarbaminsäure Verwendung, wobei man Zinkdimethyldithiocarbamatdispersionen²⁸ oder Natriumdibutyldithiocarbamat in wässriger Lösung einsetzt²⁹. Auch nichtverfärbende Alterungsschutzmittel, wobei es sich um 2,2'-thiobis(4,6-dialkylphenol)-Derivate handelt, werden neuerdings empfohlen³⁰. Unlösliche Pigmente, wie Ruße, gewisse Azofarbstoffe usw., werden als wässrige Dispersionen, indem als Benetzungsmittel ein Fettalkoholsulfonat mit einem Schutzkolloid wie Leim oder Casein gebraucht wird, zur Färbung von natürlichen und synthetischen Latices verwendet. Solche Latices werden vor allem in der Papierindustrie gebraucht³¹. Als wässrige Stabilisatordispersionen empfiehlt man auch 2,6-ditertiäres Butyl-4-methylphenol³². Auch tierische Milch³³ und Tetranatriumäthylendiamintetraacetat oder Diammoniumhydrogenorthosphosphat finden Anwendung als Stabilisatoren, letztere zwei Substanzen für Latices mit abnorm hohen Magnesiumgehalten^{34, 35}.

²¹ Schweizerische Normenvereinigung, *Schweiz. Arch.* 20 (1954) 270-2, 312.

²² E. W. MADGE, H. M. COLLIER und J. L. M. NEWNHAM, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 69.

²³ A. C. MEYER, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1348-51.

²⁴ J. L. P. BILLIAU, *Kautschuk u. Gummi* 7 (1954) WT 199-202.

²⁵ I. SAGAJLO, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 10.

²⁶ Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 702670 vom 20. Januar 1954.

²⁷ Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 713531 vom 11. August 1954.

²⁸ Monsanto Chemical Co., U.S. Pat. 2662841 vom 15. Dezember 1953.

²⁹ E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Rubber Chemicals Div. Rept. BL 259, Wilmington (Del.) 1954.

³⁰ Monsanto Chemical Co., Brit. Pat. 712317 vom 21. Juli 1954.

³¹ L. AUER, U.S. Pat. 2637711 vom 5. Mai 1953.

³² Standard Oil Development Co., U.S. Pat. 2662061 vom 8. Dezember 1953.

³³ C. H. SOMMER, Franz. Pat. 1030083 vom 9. Juni 1953.

³⁴ *Ibid.*

³⁵ Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 708056 vom 28. April 1954.

Die Technik mit dem wärmesensibilisierten Naturlatex erfreut sich einer immer größeren Anwendung. Die ersten Kaysam-Patente, in welchen der Gebrauch von Zinkammoniumsalzen geschützt wird, erschienen bereits 1931. Neuere Verfahren empfehlen die Verwendung von Trypsin oder Polyvinylmethyläther oder Polyglykolderivaten. Es sind organische, nichtionogene Polymere, welche in kaltem Wasser löslich und in Gegenwart von kleinen Mengen Zinkoxyd Wärmesensibilisatoren für Naturlatex sind³⁶. Auch Alkylaminsalze der Naphtensäure sind geeignet³⁷.

Für die Tauchtechnik kommen Latexmischungen in Frage, welche mit einem organischen kationischen, oberflächenaktiven Mittel versehen sind, z. B. Cetyltrimethylammoniumhalogenid oder Alkylpyridiniumhalogenid. Als Koaguliermittel verwendet man ein essigsaures Aminsatz, wobei der vorvulkanisierte Latex mit einer kleinen Menge gewöhnlichem unvulkanisiertem Latex vermischt ist³⁸.

Ein großer Teil des Latex wird heute zu Schaumgummi für die verschiedensten Polsterzwecke aufgearbeitet. Es ist deshalb klar, daß hierfür immer wieder neue Schaummittel empfohlen werden, worunter unter anderem auch veresterte oder verätherte Kartoffelstärke³⁹.

3. Latexanwendungen

a) Latexmischungen

Die Verwendungen von Latex haben in den letzten Jahren einen großen Aufschwung genommen. Außer den klassischen Tauchartikeln, Anstrichstoffen usw. gebraucht man heute Latex hauptsächlich zur Herstellung von Schaumgummi für Polsterzwecke. Auch als Gleitschutzschicht für Teppiche oder als Bindemittel für die Fabrikation derselben erfreut sich der Latex eines steigenden Einsatzes^{40, 41, 42}.

Die verschiedensten Fasermaterialien, wie Haare⁴³ oder auch solche vegetabilier Herkunft, werden damit zu flexiblem Plattenmaterial gebunden⁴⁴. Die Kautschuksubstanz kann dabei aus dem Latexfaserbrei, wobei der Fasergehalt maximal 2% betragen soll, mit Hilfe von geeigneten Gasen, wie z. B. Kohlensäure, welche zugleich als mechanisches Rührmittel wirkt, niedergeschlagen werden⁴⁵. Latex dient bei der Papierfabrika-

³⁶ E. G. Cockbain, Oxirane, Ltd., *Rubb. Developm.* 7 (1954) 66-71.

³⁷ Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek, Brit. Pat. 697769 vom 30. September 1953.

³⁸ Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 707140 vom 14. April 1954.

³⁹ Naamlooze Vennootschap W. A. Scholten's Chemische Fabrieken, Brit. Pat. 699530 vom 11. November 1953.

⁴⁰ Roberts Co., U.S. Pat. 2638427 vom 12. Mai 1953.

⁴¹ R. E. DÖRR, E. TORKE, C. C. AHIER, A. V. CHAMPAGNAT und J. F. M. TIRMONT, Franz. Pat. 1028797 vom 27. Mai 1953. *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 855.

⁴² Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Brit. Pat. 703292 vom 3. Februar 1954.

⁴³ Blocksom & Co., *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) Nr. 7, 13A, 15A.

⁴⁴ S. C. TORRENTS, Span. Pat. 195071 vom 15. März 1952. *Chem. Abstr.* 48 (1954) 2384.

⁴⁵ F. D. Farnam Co., U.S. Pat. 2676099 vom 20. April 1954.

tion sowohl als Binde- als auch als Imprägniermittel⁴⁶. Im ersten Falle wird der Kautschuk dem Papierbrei zugegeben und mit Alaun auf die Fasern niedergeschlagen^{47, 48}.

b) Latexablagerungen

Kautschuk- und Ebonitartikel können im *Kaltgußverfahren* aus Latex direkt hergestellt werden, indem man billige, poröse Gipsformen verwendet. Diese Methode eignet sich hauptsächlich für die Herstellung von dünnwandigen, hohlen Gegenständen von komplizierter Gestalt⁴⁹. Da sie aber den Nachteil der Schrumpfung aufweist, verwendet man neuerdings die Technik des *Koagulationsgusses*. Man bedient sich hierbei einer festen Form, welche aus Zement oder Metall bestehen kann und welche mit einem Koaguliermittelfilm überzogen ist. Dieses Verfahren stimmt sonst mit demjenigen des Kaltgusses überein und gestattet die Herstellung von hohlen Artikeln, indem die Form vollständig mit der Latexmischung gefüllt wird, worauf – nach der nur an der Formwand erfolgten Koagulation – der überschüssige Latex wieder ausgegossen wird⁵⁰.

Die Technik der Herstellung von *Tauchartikeln* aus Latex erfuhr eine eingehende Beschreibung⁵¹. Man bedient sich hierbei heute häufig wärmsensibilisierter Latices und kann dabei gewärmte Formen verwenden⁵². Bisher gebrauchte man beim Latextauchverfahren als Koaguliermittel Calciumchlorid. Damit kann man aber nur dicke und sehr einfach gestaltete Artikel herstellen. Eine Verbesserung ist nun möglich durch Verwendung einer 20prozentigen Lösung von Calciumchlorid in Alkohol zusammen mit kleinen Mengen eines Harzes und eines Netzmittels⁵³.

Der Einfluß verschiedener verstärkender Füllstoffe auf die Eigenschaften von Latexfilmen zeigte, daß Kanalgasruß, bei 15 Teilen auf 100 Teile Trockenkautschuk gerechnet, ein ausgesprochenes Festigkeitsminimum aufweist, währenddem die Kurve bei 40 Teilen ein Maximum durchläuft, um bei 60 Teilen wieder abzufallen. Ähnlich verhält sich Bentonit, nur daß hier das Minimum bei 10 Teilen und das Maximum bei 30 Teilen Füllstoff auf 100 Teile Trockenkautschuk liegt. Es scheint auch, daß die Zugfestigkeit bei verschiedenen Filmen eine lineare Funktion der Dichte ist. Bei mastizierten Kautschuken, welche also nicht direkt aus Latex hergestellt wurden, fehlt das Minimum. Man erklärt sich das Auftreten des

Minimums dadurch, daß beim Latexfilm eine lose Struktur auftritt, welche bei der Mastikation zerstört wird. Synthetische Latices zeigen solche Strukturen nicht⁵⁴. Naturgemäß ist die Patentliteratur, welche die Verarbeitung von Kautschuklatices, die daraus hergestellten Artikel und die dazu benötigten Einrichtungen betrifft, eine außerordentlich mannigfaltige.

Elektrisch isolierte Leiter stellt man heute unter der Markenbezeichnung «*Laytex*» durch Tauchen des Drahtes und nachherige Vulkanisation her⁵⁵.

Aber auch in der *Schuhindustrie* wird Latex gebraucht zur Herstellung von wasserdichten, aber luftdurchlässigen Sohlen⁵⁶, wobei eine Neuentwicklung darin besteht, daß die Gummisohlen im Kaltgußverfahren direkt auf den Schaft aufgegossen werden⁵⁷.

In Verbindung mit Bitumenemulsionen, mit und ohne zugefügtem gemahltem Altgummi, findet Latex als *Spachtelboden* für Schiffe⁵⁸ oder als Dichtungsmaterial für Dilatationsfugen von Betonstraßen⁵⁹ Anwendung. Speziellem Interesse begegnet in der jüngsten Zeit der Latex im *Bauwesen*⁶⁰. Das *British Rubber Development Board* widmet deshalb diesen Anwendungen eine spezielle Broschüre, wobei besonders auf die Vorteile von aluminiumhaltigen Schmelzementen gegenüber dem billigeren Portlandcement hingewiesen wird⁶¹. Eine andere Abhandlung desselben Herausgebers befaßt sich mit der Stabilisierung des Untergrundes im Straßenbau. Außer den mechanischen Mitteln, wie z. B. Mischen verschiedener Erden und Gesteine, kennt man heute auch die chemischen Mittel, welche dem betreffenden Boden in Form von Kalkmilch, Cement oder Pektin zugegeben werden. Für die Oberflächenversiegelung kommen hierbei Bitumenemulsionen in Frage, welche sich aber für feuchtes Klima nicht eignen. Man bedient sich deshalb einer Mischung von 7 ½% gewöhnlichem Portlandcement und 2 ½% Kaltasphalt, welcher 2 ½% Trockenkautschuk enthält. Obschon die erhaltenen Resultate bis heute noch nicht schlüssig sind, scheinen sie doch gute Aussichten für die Zukunft zu bieten^{62, 63}. Ein Ausführungsbeispiel, bei welchem Latex, gemischt mit einer Emulsion von Anthracenöl und Bitumen, gebraucht wird, ist Gegenstand eines französischen Patentes⁶⁴.

Recht zahlreich sind die Anwendungen von Latexprodukten in der *Medizin*. Aufblasbare Schläuche, um

⁴⁶ R. UZINA und M. DOSTYAN, *Rubb. Chem. Technol.* 26 (1953) 624–31.

⁴⁷ C. J. TAPPERO, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 768, Abstract.

⁴⁸ A. PERRIN und G. DICOUT, *Franz. Pat.* 1032374 vom 1. Juli 1953. *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 936.

⁴⁹ United States Rubber Co., *Brit. Pat.* 712052 vom 14. Juli 1954.

⁵⁰ M. HAUSTEIN, *Dtsch. Pat.* 883181 vom 3. Juni 1953.

⁵¹ Revertex, Ltd., *Brit. Pat.* 704116 vom 17. Februar 1954.

⁵² A. Smith, Inc., *U.S. Pat.* 2678081 vom 11. Mai 1954.

⁵³ British Rubber Development Board, *Natural Rubber Latex-Cement Compositions in Building*, London 1953.

⁵⁴ R. BUGEON, *Bitumen, Teere, Asphalte, Pech verwandte Stoffe I* (1954) 3–8.

⁵⁵ H. E. BROOKE-BRADLEY, *Rubb. Developm.* 7 (1954) 34–40.

⁵⁶ Société d'Exploitation des Brevets d'Invention Leroux, *Franz. Pat.* 1031665 vom 25. Juni 1953. *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 855.

⁴⁶ W. H. STEVENS, *Rubb. Developm.* 6 (1953) 102–11.

⁴⁷ Riegel Paper Corp., *U.S. Pat.* 2635045 vom 14. April 1953.

⁴⁸ R. P. KAST, *U.S. Pat.* 2653870 vom 29. September 1953.

⁴⁹ C. VAN GORKOM, *Schweiz. Techn. Z.* 48 (1953) 767.

⁵⁰ P. BRADER und G. W. VAN RAAMSDONK, *India Rubber J.* 126 (1954) 299–302.

⁵¹ L. LANDAU, *Natural Rubber Latex and Its Applications*, Nr. 3: *The Manufacture of Dipped Rubber Articles from Latex*, British Rubber Development Board, London 1954.

⁵² P. BRADER und G. W. VAN RAAMSDONK, *Kautschuk u. Gummi* 7 (1954) WT 112–3.

⁵³ P. BRADER und G. W. VAN RAAMSDONK, *Kautschuk u. Gummi* 7 (1954) WT 42–4.

innere Blutungen zu stillen⁶⁵, Ohrenstöpsel (*ear plug*)⁶⁶, Instrumente für die Behandlung von Zirkulationsstörungen⁶⁷ und Katheder⁶⁸ sind durch Patente geschützt.

Auch die *Textilindustrie* bedient sich des Latex für die mannigfachsten Zwecke, sei es zur Imprägnierung von Wolle mit Positex (positiv geladenem Latex)⁶⁹, sei es zum Zwecke der Gummibeschichtung von Geweben für Faltboote und Fußbekleidung⁷⁰ oder für die Herstellung von *Gummifäden*, welche neuerdings aus wärmostabilisierten Latices hergestellt werden. Dabei gebraucht man eine mit Rillen versehene Trommel, die teilweise erwärmt wird, um den Latex aufzunehmen und zu koagulieren, und teilweise gekühlt wird, um die Latexfäden von den Rillen abziehen zu können⁷¹. Andere Verfahren lassen die Fäden in Fällungsbädern koagulieren⁷², währenddem ein amerikanisches Patent die unvulkanisierten Fäden zu einem Band zusammenfügt, welches dann vulkanisiert wird, worauf die fertigen Einzelfäden leicht wieder abgetrennt werden können⁷³.

Außerordentlich reichhaltig ist die jüngste Patentliteratur, welche die Herstellung von *Schwamm- und Schaumgummi aus Latex* betrifft. Dieselbe umfaßt unter anderem die Verwendung von Kohlendioxydgas als Koaguliermittel⁷⁴, von Blähmitteln, wie Hämoglobin usw., mit verzögertem Einsatz, welche den Schaum erst in der Form entstehen lassen⁷⁵, den Einsatz von Zucker als Schaumstabilisator zugleich mit der Verwendung des Cyclohexyläthylaminsalzes der Cyclohexyldithiocarbaminsäure mit dem Zinksalz der Äthylphenyldithiocarbaminsäure als Beschleuniger. Dadurch umgeht man die Schwierigkeiten, welche von der ungleichmäßigen Verteilung des Zinkoxyds im Schaum herrühren können. Solche Schwämme sind nicht toxisch, müssen nicht gewaschen werden, haben bessere Alterungseigenschaften, und es ist nicht notwendig, das Ammoniak vor dem Schäumen aus dem Latex zu entfernen⁷⁶. Mischungen von natürlichen und synthetischen Latices werden hauptsächlich zur Herstellung von billigeren Schwämmen empfohlen⁷⁷. Ausschlaggebend für gleichmäßige und feine Porung ist eine richtige Sensibilisierung des Latex, welche mit quaternärem Amin, wie z. B. Cetylpyridiniumchlorid⁷⁸, oder auch mit langkettigem Alkyltrimethylammoniumhydroxyd und mit Alkylpyridiniumhydroxyd

erreicht werden kann. Dabei ist wesentlich, daß das Alkyl sechs oder mehr Kohlenstoffatome aufweist. Auch Trypsin wird als Sensibilisator eingesetzt, welcher es gestattet, ohne Gefahr der vorzeitigen Gelierung den Schaum auf mechanische Weise zu erzeugen⁷⁹. Flammwidrigkeit wird erhalten durch Zugabe von Borax zu Latex, welcher die üblichen Vulkanisationschemikalien und Schaummittel enthält. Nach der Vulkanisation taucht man ihn in eine heiße gesättigte Lösung von Ammoniumphosphat-, Nitrat oder Sulfat⁸⁰.

Eine zusammenfassende Darstellung des *British Rubber Development Board* gibt eine praktische Einführung in die Technik der Schaumgummifabrikation. Spezielle Kapitel behandeln das Gelieren, Mischen und die Herstellung von Schaumartikeln. Das Schlußkapitel gibt Abhandlungen über mehr als hundert einschlägige britische Patente⁸¹. Zwecks Verbilligung des Schaumgummis wird in einem französischen Patent eine Mischung von 60prozentigem Latex, Trypsin, einem Netzmittel und Vulkanisationschemikalien empfohlen, welche zu Schaum geschlagen werden, worauf man zu Pulver gemahlene Altzellgummi beifügt, das Ganze formt, koaguliert und vulkanisiert⁸². Die Wichtigkeit und Verbreitung des Latexschaumes für Polsterzwecke geht aus der Tatsache hervor, daß die *Rubber Stichting* eine *Anleitung zur Verarbeitung von Latexschaum in der Möbelindustrie und im Karosseriebau* herausgab⁸³. Es ist klar, daß heute auch bereits das Problem der Verwertung des Altmaterials von Latexschaumprodukten besteht. Ein geeignetes Regenerat erhält man, gemäß einem Verfahren der *Imperial Chemical Industries, Manchester*, durch eine Mischung von Vulcastab TM und einem Kautschukabbaumittel im Gewichtsverhältnis von 1 : 4. Diese Mischung wird auf einem Walzwerk dem Altgummi beigegeben⁸⁴.

Latex findet auch Anwendung zur Herstellung von *Kunstleder*, wobei man ihn mit fein zerkleinertem Leder als Füllstoff, mit konzentriertem wässrigem Ammoniak und einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mischt. Hierzu findet vorzugsweise eine Mischung von Trichloräthylen und Petroleumäther Verwendung⁸⁵.

c) Derivate und Umwandlungsprodukte

Während früher chemische Umwandlungsprodukte des Kautschuks ausschließlich in organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, geht man heute immer mehr

⁷⁰ Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 704542 vom 24. Februar 1954.

⁸⁰ Oriental Rubber Chemical Industries Co., Jnp. Pat. 3839/53 vom 10. August 1953. *Chem. Abstr.* 48 (1954) 9096.

⁸¹ C. F. FLINT, *Natural Rubber Latex and Its Applications*, Nr. 4: *The Preparation of Latex Foam Products*, British Rubber Development Board, London 1954.

⁸² A. VAN ALPHEN, Franz. Pat. 1044278 vom 16. November 1953.

⁸³ Rubber Stichting, *Anleitung zur Verarbeitung von Latexschaum in der Möbelindustrie und im Karosseriebau*, Med. 210a, Delft 1954.

⁸⁴ Imperial Chemical Industries, Dyestuffs Div., Rubber Service Dept., *Technical Information Rubber 9*, Blackley, Manchester 1954.

⁸⁵ Thames Industries, Ltd., Brit. Pat. 712812 vom 4. August 1954.

⁶⁵ Professional Supply Inc., U.S. Pat. 2647515 vom 4. August 1953.

⁶⁶ C. LEICHT, U.S. Pat. 2672863 vom 23. März 1954.

⁶⁷ A. P. S. FERRIER, Brit. Pat. 709170 vom 19. Mai 1954.

⁶⁸ Davol Rubber Co., U.S. Pat. 2677375 vom 4. Mai 1954.

⁶⁹ M. VAN OVERBEKE, G. MAZINGUE und P. OUTREMAN, *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 642-7.

⁷⁰ Flandé Frères S. à r. l., Franz. Pat. 1018707 vom 12. Januar 1953. *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 936.

⁷¹ G. Börner Kautschukwerk, Dtsch. Pat. 876908 vom 2. April 1953.

⁷² G. Börner Kautschukwerk, Dtsch. Pat. 895374 vom 24. September 1953.

⁷³ United States Rubber Co., Brit. Pat. 709502 vom 26. Mai 1954.

⁷⁴ United States Rubber Co., U.S. Pat. 2640036 vom 26. Mai 1953.

⁷⁵ Metallgesellschaft AG, Dtsch. Pat. 858773 vom 16. Oktober 1952.

⁷⁶ Continental Gummiwerke AG, Dtsch. Pat. 883342 vom 3. Juni 1953.

⁷⁷ United States Rubber Co., U.S. Pat. 2640087 vom 26. Mai 1953.

⁷⁸ Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 702908 vom 27. Januar 1954.

dazu über, diese Derivate in der Latexphase zu fabricieren. *Zyklisierter Kautschuk*, *Chlorkautschuk* und *Kautschukhydrochlorid* fallen dabei natürlich auch als Latices an, aus denen sie dann auskoaguliert werden.

Ein englisches Patent zur Herstellung von *Cyclo-kautschuk* mit Hilfe von Schwefelsäure besteht darin, daß der Latex in der Gegenwart von nichtionischen oder kationischen oberflächenaktiven Substanzen als Stabilisator unter kontrollierten Temperaturbedingungen mit Schwefelsäure behandelt wird. Damit erhält man eine stabilisierte Dispersion von zyklischem Kautschuk und kann derselben je nach Wunsch Latex beimischen. Die gemischten Kautschuke werden dann koaguliert, gewaschen und neutralisiert, wodurch man eine intime Mischung von Kautschuk und Cyclokautschuk erhält. Als Stabilisatoren für die Cyclokautschukdispersionen werden Substanzen wie Cetyltrimethylammoniumbromid, Laurylpyridiniumchlorid oder das Kondensat von primären Aminen mit Äthylenoxyd empfohlen⁸⁶. Es ist klar, daß die Herstellung dieses zyklisierten Kautschuks am besten bereits auf der Plantage im Fernen Osten vorgenommen wird, und es ist deshalb nicht erstaunlich, daß es in Malaya bereits eine Firma gibt, welche sich mit der Fabrikation dieses Kautschukderivates im technischen Maßstabe befaßt⁸⁷.

Chlorkautschuke, welche in der Latexphase hergestellt werden, sind weiße, geruchlose Pulver, welche mit den üblichen Lösungsmitteln praktisch farblose Lösungen ergeben, wobei ein Viskositätsbereich von 5 bis 1000 cp für die verschiedenen Qualitäten eingestellt werden kann. Die Hauptanwendungen sind *Anstrichstoffe*, deren rasches Trocknen und Chemikalienfestigkeit besonders gerühmt werden. Für die Herstellung von Emulsionsanstrichen ist dieser Chlorkautschuk besser geeignet als die normale Qualität⁸⁸. Hierzu bewährt sich am besten ein Material mit 50 bis 60% Chlorgehalt, währenddem solche mit 56 bis 68% Chlor als Innenanstriche empfohlen werden.

Kautschukhydrochlorid, aus Latex hergestellt, ist von besonderem Interesse für die Herstellung von Kunststoffäden, welche außerordentliche mechanische Festigkeiten aufweisen und besser zu verarbeiten sind als die bekannten Fäden aus Vinylidencopolymeren⁸⁹. Durch eine Behandlung mit 1% Hypochloritlösung in einer Mischung von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff gelingt es, Chlorkautschuk, welcher aus Latex hergestellt wurde, nicht nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten, sondern auch in Estern und Ketonen löslich zu machen. Gewöhnlicher Chlorkautschuk ist in letzteren bekanntlich unlöslich⁹⁰.

⁸⁶ Rubber Technical Developments, Ltd., Brit. Pat. 713481-2 vom 11. August 1954.

⁸⁷ H. J. LANNING und Durham Raw Materials, Ltd., *India Rubber J.* 126 (1954) 826.

⁸⁸ H. A. W. NIJVELD und J. L. POLDERVAART, *Rubber* 9 (1953) 93-4.

⁸⁹ H. C. J. DE DECKER, H. A. W. NIJVELD und G. SCHUUR, *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 43-5.

⁹⁰ Rubber Stichting, Brit. Pat. 297442 vom 23. September 1953.

Bei der *Hydrochlorierung* des Latex gibt es zwei verschiedene Reaktionsstellen und Reaktionsmechanismen, nämlich eine Oberflächenreaktion auf der äußeren Hülle und eine Blockreaktion im Innern des Latexteilchens. Bei niedrigen Drücken von Chlorwasserstoffen findet nur die Oberflächenreaktion statt. Bei gewöhnlichem Hevealate werden dadurch aber nur 2% des Kautschuks erfaßt, bei synthetischem oder selektiv aufgerahmtem Hevealate mit einer genügenden Menge von feinen Teilchen aber über 20%. Die Sättigung der Doppelbindungen geht von der Oberfläche des Kautschukpartikelchens nach innen und beschränkt sich auf die ersten vier Lagen der Molekülketten. Es ist dies auf die Unstabilität des in das Kautschukmedium hineindiffundierenden Reagens zurückzuführen. Die Kinetik der isolierten Oberflächenreaktion ist ein wichtiges Hilfsmittel beim Studium der Ungesättigkeit der Oberflächenschichten in vorvulkanisiertem Latex. Man hat damit bewiesen, daß die Oberflächenreaktion die Latexvulkanisation stark beeinflußt. Dies ist technisch deshalb wichtig, weil die mechanische Stärke des Latexfilmes mit steigender Vulkanisation der Teilchenoberfläche abnimmt⁹¹.

Auch der *oxydative Abbau der Kautschuksubstanz*, um plastizierten Trockengummi ohne Mastikation herzustellen, findet steigendes Interesse. Dazu probierte man unter anderem Natriumchlorit aus. Behandelt man Trockengummi damit, erhält man klebrige, hochoxydierte Kautschuke. Die Latexmethode aber gestattet es, die ganze Reaktion zu kontrollieren, vorausgesetzt, daß das gesamte Chlorit im Latex umgesetzt wird, bevor man koaguliert und trocknet. Latices, welche aus dergestalt oxydiertem Kautschuk bestehen, zeigen sich als besonders reaktionsfreudig bei der Herstellung der Kautschukhalogenide⁹².

Schon lange versuchte man den Naturkautschuk in chemischer *Reaktion mit andern synthetischen Hochpolymeren* zu verknüpfen. Dies gelingt u. a. durch Polykondensation von *Anilinformaldehyd- oder Melaminformaldehydharzen* im angesäuerten, stabilisierten Latex. Harz und Kautschuk werden zusammen koaguliert und das entstehende Kautschukprodukt wie gewöhnlicher Trockengummi aufgearbeitet. Die Eigenschaften ähneln denjenigen, welche man mit Rußzugaben erhält, nur daß diese Vulkanisate eine helle Farbe aufweisen. Mit steigendem Harzgehalt von 40 bis 50% gewinnt man steifere und mehr lederartige Produkte. Solche Harzkautschukprodukte wurden bereits als Besohlungs- und Bereifungsmaterial ausprobiert⁹³.

Eine äußerst interessante Entwicklung stellt der von der *British Rubber Producers' Research Association* entwickelte «*Heveaplus-Kautschuk*» dar. Er wird durch die Polymerisation von Monomeren, wie z. B. *Methylmetha-*

⁹¹ M. GORDON und J. S. TAYLOR, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 9.

⁹² J. TOURNIER, *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 46-8.

⁹³ J. VAN ALPHEN, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 20.

crylat in Naturkautschuklatex hergestellt, wobei sich das entstehende Polymer dem Naturkautschuk aufpfropft. Die so erhaltenen Elastomere sind vom sogenannten selbstverstärkenden Typ und können auf normale Weise verarbeitet und vulkanisiert werden, um Produkte von hoher Zugfestigkeit und Alterungsbeständigkeit zu ergeben. Hervorzuheben ist der außerordentlich hohe Widerstand gegen Biege- und Zugrisse, so daß diese modifizierten Kautschuke vor allem bei dynamischer Beanspruchung interessante Anwendungen finden dürften, also für Fahrzeugreifen und Schuhsohlen⁹⁴.

III. Synthetischer Latex

1. Polybutadienlatices

Bei der Herstellung der synthetischen Latices zeigt es sich, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit wachsender Teilchengröße abnimmt. Es ist dies eine Folge der Abnahme der Teilchenzahl. Umgekehrt ist die Viskosität des aufpolymerisierten Latex von der Teilchengröße praktisch unabhängig. Die Hauptschwierigkeiten entstehen während der Polymerisation, wenn die Teilchen mit dem Monomer gequollen sind, woraus ein größerer Anstieg der Latexviskosität resultiert. Es ist deshalb bei der Herstellung von Latices mit hohem Festkörpergehalt vorteilhaft, mit kleinen Teilchengrößen zu arbeiten, da der Gewinn betreffend Reaktionsgeschwindigkeit den kleinen Viskositätszuwachs mehr als ausgleicht. Immerhin verlangt die größere Oberfläche beim feinteiligen Latex eine bessere Stabilisierung⁹⁵.

Die Teilchengröße selbst ist in erster Linie von der Konzentration des Emulgators abhängig und nicht von der Natur des Aktivators⁹⁶. Auch Polybutadienlatex und Butadienstyrolcopolymerlatex werden in letzter Zeit entweder für sich allein oder in Mischung mit Naturlatex zur Herstellung von Schäumen und Schwämmen herangezogen^{97, 98}. Bei der Verwendung von Butadien-Acrylonitrillatices ist oft ein hoher Körpergehalt erwünscht. Um denselben zu erreichen, geht man gemäß einem amerikanischen Patent in zwei Stufen vor, indem zuerst 60 bis 30% der Monomeren mit 130 Teilen Wasser und 0,3 bis 1,5 Teilen Emulgator gemischt werden. Dazu gibt man 0,02 bis 0,75 Teile eines Alkalisalzes (Chlorid, Sulfat usw.) und 1 bis 3,5 Teile eines Dispergators, worauf man mit Hilfe eines Katalysators die Mischung unterhalb 50°C polymerisiert, bis ein 30 bis 40prozentiger Umsatz erreicht ist. Die restlichen 40 bis 70% der Monomeren werden nun zugefügt, und man fährt mit der Polymerisation weiter, bis man einen Umsatz zwischen 70 und 100% erreicht hat⁹⁹.

⁹⁴ British Rubber Development Board, British Rubber Producers Research Ass., *Techn. Bull. 1*, London 1954.

⁹⁵ M. MORTON und W. E. GIBBS, *Rubber Age* (N.Y.) 74 (1954) 911.

⁹⁶ A. I. YURZHENKO und V. P. GUSYAKOV, *Rubb. Chem. Technol.* 27 (1954) 468-71.

⁹⁷ Wingfoot Corp., Brit. Pat. 706962 vom 7. April 1954.

⁹⁸ General Motors Corp., Brit. Pat. 705970 vom 24. März 1954.

⁹⁹ Standard Oil Development Co., U.S. Pat. 2676951 vom 27. April 1954.

2. Neoprenelatex

Die wichtigste Ursache der Unbeständigkeit beim Altern von Neoprenelatex liegt in der langsamen Entwicklung von Salzsäure in der wäßrigen Phase. Diese Säure zerstört die alkalischen Reserven und greift endlich auch das Schutzkolloid an. Bei gewöhnlichen Temperaturen dauert diese Reaktion ungefähr achtzehn Monate, bevor eine irreversible Koagulation auftritt. Während dieser Zeit fällt der pH-Wert ab, und der Latex kann nicht mehr einwandfrei verarbeitet werden, wenn man den pH-Wert nicht mit Natriumhydroxyd korrigiert. Eine Untersuchung der Salzsäureentwicklung bei 90°C gibt uns ein Mittel in die Hand, die Lagerdauer des Neoprenes mit oder ohne beigefügtes Alkali vorauszubestimmen¹⁰⁰. Ein weiteres Kennzeichen von zu altem Latex ist der Abfall der mechanischen Eigenschaften der damit hergestellten Neoprenfilme. Die Veränderungen hängen aber nicht nur mit der Zugfestigkeit, sondern mit dem Vulkanisationsmechanismus zusammen. Es wurde gezeigt, daß sich das Neoprene durch die aktive Stelle des Chloratoms auf der Polymerkette vernetzt, und zwar sowohl während der Alterung des Latex als auch während der Vulkanisation. Es gibt Beziehungen zwischen der Anzahl der aktiven Stellen, der Anzahl der Querverbindungen, dem Alter des Latex, der Vulkanisationszeit und der Zugfestigkeit¹⁰¹. Neoprenelatex wird in der Technik angewandt zur Herstellung von Klebstoffen¹⁰², für die Herstellung von Papier¹⁰³ und für Schaumgummi. Letztere können mit Stickstoffoxyd als Blähmittel geblasen werden¹⁰⁴. Neoprenelatexschwämme, welche an und für sich schon flammfest sind, können in dieser Hinsicht noch durch Behandeln in Ammoniumsulfamat verbessert werden¹⁰⁵. Auch für die Herstellung von Kunstleder wird Neoprenelatex empfohlen, wobei man Papier oder ein Gewebe imprägniert, trocknet und mit einer kombinierten Behandlung von mechanischem Druck und Wärme vulkanisiert und narbt¹⁰⁶. Filme aus Neoprenelatex zeigen im Vergleich mit solchen aus Naturkautschuk Zug-Dehnungs-Kurven von ähnlicher Gestalt, obwohl der Neoprenfilm bei manueller Prüfung steifer erscheint. Untersuchungen an Apparaten, die bei niedrigen Deformationen genauer sind, zeigen nun, daß die Neigung der Neoprenkurven bei Dehnungen von 1 bis 2% bis fünfmal größer ist als diejenige der Kautschukkurve¹⁰⁷.

¹⁰⁰ D. E. ANDERSEN und R. G. ARNOLD, *Rubb. World* 128 (1953) 217. *Rubber Age* (N.Y.) 73 (1953) 217.

¹⁰¹ D. E. ANDERSEN und P. KOVACIC, *Rubber Age* (N.Y.) 74 (1954) 912. *Rubb. World* 130 (1954) 73.

¹⁰² R. W. WARD und F. W. DOHERTY, *Neoprene Latex Adhesives*, E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Rubber Chemicals Div., Rept. 54-3, Wilmington (Del.) 1954.

¹⁰³ E. I. Du Pont de Nemours & Co., U.S. Pat. 2657991 vom 3. November 1953.

¹⁰⁴ Commonwealth Engineering Co. of Ohio, U.S. Pat. 2659703 vom 17. November 1953.

¹⁰⁵ E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Organic Chemicals Dept., *Neoprene Overseas Newsl.* 4 (1954) No. 4, 4.

¹⁰⁶ Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Dtsch. Pat. 884489 vom 11. Juni 1953.

¹⁰⁷ E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Organic Chemicals Dept., *Export News about Neoprene* 3 (1953) No. 6, 5-6.

3. Verarbeitung und Anwendungen

Für die *Verstärkung* von Kautschuken, welche Butadienstyrolcopolymer sind, eignet sich eine Zugabe von hellen verstärkenden Füllstoffen, speziell in der Latexphase. Hierfür nimmt man gemäß einem britischen Patent eine wäßrige Dispersion von hydratisierter Kieselsäure, welche mit 0,5 Teilen Tetraäthylenpentamin stabilisiert wurde, und koaguliert mit Essigsäure bei 50°C. Butadien- und Styrolatexes sind im allgemeinen kälteempfindlich. Zur Verbesserung dieses Fehlers wird neuerdings die Zugabe von nichtionischen, oberflächenaktiven Chemikalien empfohlen¹⁰⁸.

Eine wichtige Anwendung der synthetischen Latices ist diejenige für *Anstriche* und für *Spachtelböden*. Dabei ist eine Vulkanisation nicht notwendig, und das Polymer darf nur keinen schlechten Geruch aufweisen¹⁰⁹. Bei den Malerfarben auf Latexbasis zeigte es sich, daß Protein-stabilisatoren eine so große Verdickung bewirken können, daß die Farbe unbrauchbar wird. Modifizierte Proteine, welche gegen polyvalente Kationen unempfindlich sind, können diesen Nachteil vermeiden. Dies geschieht durch enzymatischen Abbau oder durch chemische Änderung von Casein oder Alpha-Sojabohnenprotein, wodurch deren Calciumverträglichkeit zunimmt. Dadurch gelingt es nicht nur, Anstrichfarben mit stabiler Viskosität herzustellen, sondern man kann auch hartes Wasser oder sogar calciumhaltige Pigmente verwenden. Auch wird eine gute Kältestabilität erreicht¹¹⁰.

Ebenso lassen sich *Dichtungen* mit Hilfe von synthetischen Latices herstellen, indem Cellulosefasern, oft auch gemahlener Kork mit Latex gebunden wird. Man erhält so Werkstoffe der verschiedensten Dicken und Dichten, welche beträchtlich größere mechanische Festigkeit als entsprechende Fibernaterialien aufweisen und zahlreiche Anwendungen als Dichtungsmaterialien und als Filter finden¹¹¹.

Wie beim Naturkautschuk, gelingt es auch bei den synthetischen Latices, dieselben bereits *in der wäßrigen Dispersion zu vulkanisieren*, wobei in beiden Fällen ähnlich vorgegangen wird¹¹².

B. TROCKENKAUTSCHUK

I. Natürlicher Rohkautschuk

1. Technische Klassifikation

Infolge der Konkurrenz des synthetischen Kautschuks sahen sich die Gummipflanzer im Fernen Osten gezwungen, eine technische Klassifizierung des Naturkautschuks

¹⁰⁸ J. L. RAINEY und C. E. DENOON, *J. Chem. Eng. News* 31 (1953) 4521-3.

¹⁰⁹ H. J. STERN, *Rubber Age* (London) 34 (1953) 203, 245, 295-6.

¹¹⁰ K. S. RONAI und S. M. WEISBERG, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 774-7.

¹¹¹ E. C. FRAZIER, *Materials & Methods* 38 (1953) 92-3.

¹¹² Metallgesellschaft AG, Dtsch. Pat. 898674 vom 22. Oktober 1953.

ins Auge zu fassen. Obschon Methoden bekannt sind, wie man den Latex behandeln muß, um gleichmäßigen Trockenkautschuk zu erhalten, können dieselben gegenwärtig noch nicht benützt werden, weil der damit hergestellte Kautschuk ein anderes Aussehen als der Standard RSS Nr. 1 (Ribbed Smoked Sheets) aufweist. Aus diesem Grunde wird leider im Handel die technische Klassifizierung vorläufig nur als fakultatives Zusatzkriterium bei der Qualitätsbestimmung des Rohkautschuks herangezogen. Grundlage dieser Bestimmung bleibt vorläufig die alte, unzuverlässige Klassifizierung nach dem Aussehen¹¹³.

Bei der Konzentrierung von Latex nach dem Zentrifugenverfahren fällt aus dem an Kautschuk verarmten Serum der sogenannte *Skim-Gummi* an. Derselbe enthält außerordentlich viel Eiweißsubstanzen und einen abnorm hohen Kupfergehalt. Es gelingt nun mit Hilfe von pankreatischen Enzymen bei einem pH-Wert von 9 und einer Temperatur von 38 bis 45°C den Protein- und Kupfergehalt des *Skim-Latex* auf ein erträgliches Maß zu reduzieren¹¹⁴. Der Abbau des Kautschuks zu niedrigeren MOONEY-Viskositätsgraden durch Zugabe von Peptisatoren zum Latex gestattet es bekanntlich, die Mastikationskosten auf Walzwerk und Knetter beträchtlich zu senken. Demgegenüber steht der höhere Kostenaufwand, den dieser peptisierte Rohkautschuk für seine spezielle Verpackung erfordert. Eine vom *Institut Français du Caoutchouc* angestellte Untersuchung ergibt, daß der peptisierte Kautschuk auch beim Einsatz von großen Innenmischern, wie z. B. *Banbury 11*, erhebliche Energieeinsparungen gestattet¹¹⁵.

Die verschiedenen Rohkautschukqualitäten weisen auch eine ganz unterschiedliche Alterungs- und Lagerbeständigkeit auf. Mit Hilfe von Infrarotbestrahlung gelingt es nun, dieses Verhalten vorauszubestimmen, nachdem gezeigt werden konnte, daß mit Ameisensäure koagulierte *Sheets* durch diese Behandlung, welche 10 bis 20 Minuten dauert, nicht beeinflusst werden, währenddem mit Schwefelsäure koagulierter Kautschuk in derselben Zeit klebrig und dunkel wird. Mangan und Kupfer enthaltendes Material wird noch stärker abgebaut¹¹⁶.

2. Eigenschaften, Analyse und Prüfung

Kautschukpolymere zeigen gegenüber andern festen Körpern charakteristische Eigenschaften, die durch die freie Drehbarkeit um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung innerhalb des Kettenmoleküls hervorgerufen werden. Mit Hilfe der *kernmagnetischen Resonanzabsorption* sowie durch *Kerninduktion* kann die freie Drehbarkeit nachgewiesen und meßtechnisch erfaßt werden.

¹¹³ J. LE BRAS, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 100-1.

¹¹⁴ J. E. MORRIS, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 14.

¹¹⁵ G. GIGER, J. LEMEE und M. LIPONSKI, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 85.

¹¹⁶ Anon., *Chem.-Ztg.* 77 (1953) 219. *Kautschuk u. Gummi* 6 (1953) WT 262.

Durch die Vulkanisation wird die freie Drehbarkeit verringert. Im Falle des Naturkautschuks ist der Abfall durch physikalische Bindungskräfte besser zu erklären als durch die Bildung von Vernetzungsstellen. Mit synthetischem Kautschuk wird die freie Drehbarkeit bei der Vulkanisation stärker verringert als bei Naturkautschuk. Bei der Zugabe von Ruß tritt der Abfall in einem geringeren Grade ein als durch Vulkanisation. Dieses Ergebnis ist vereinbar mit der Theorie, daß die Verstärkung durch physikalische Bindungskräfte zwischen Ruß und Kautschuk zustande kommt. Der Einfluß der Vulkanisation und die Verstärkung durch Füllstoffe auf die freie Drehbarkeit ist besonders groß bei tiefen Temperaturen.

Diese Methode ist auch geeignet, um die Änderung der freien Drehbarkeit zu studieren, die sich bei der Variation der chemischen Zusammensetzung und durch Mischpolymerisation einstellt. Bei einem Vergleich von Polypropylen und Polypropylenoxyd vom gleichen mittleren Molekulargewicht ergibt sich für Polypropylenoxyd eine größere Drehbarkeit um die C-O-Bindung als für Polypropylen um die C-C-Bindung.

Diese Methode kann bei der Aufklärung des Mechanismus der Vulkanisation wertvolle Dienste leisten^{117, 118}.

Unterwirft man gewisse Polymere einer *radioaktiven Bestrahlung*, so tritt eine *Vernetzung* ein, ein Prozeß, welcher der gewöhnlichen Schwefelvulkanisation ähnlich ist, aber ohne die Beimischung von speziellen Vulkanisationschemikalien auftritt. Zur Feststellung der Vernetzung von bestrahlten Polymeren stehen zwei Methoden zur Verfügung, welche auf der Löslichkeit und der Quellung beruhen. Es zeigt sich, daß der Grad der Vernetzung der Stärke der Bestrahlung proportional ist und durch die Gegenwart von Syrol oder Acrylonitril im Polymer verringert wird¹¹⁹.

Das *rheologische Verhalten* von unmastiziertem und mastiziertem Kautschuk und von Kautschuk-Ruß-Mischungen war Gegenstand eingehender Studien. Es erwies sich, daß der mastizierte Kautschuk vorübergehend steifer wird, wenn er bei normalen oder erhöhten Temperaturen gehalten wird, indem bei 100°C die Kurve der logarithmisch aufgetragenen Deformationsgeschwindigkeit konvex zur logarithmischen Spannungsachse verläuft. Die Kurven für kalt gewalzte Proben sind dabei steiler als die für heiß oder in Knetern behandelten Prüflinge. Die Mastikationsmethode hat einen größeren Einfluß auf die Eigenschaften des gewalzten Gummis als die Eigenschaften des Ausgangsrohkautschuks. Unmastizierte *Smoked Sheets* versteifen sich während der Scherbeanspruchung, und zwar um so mehr, je größer die Deformationsgeschwindigkeit ist. Wahrscheinlich ist dies eine der Ursachen der unzuverlässigen Prüfergeb-

nisse, welche der MOONEY-Test bei unmastizierten Kautschuken ergibt. Im Gegensatz dazu gibt diese Prüfung bei normal mastiziertem Kautschuk eindeutige Resultate¹²⁰. Bei der Bestimmung der MOONEY-Viskosität von Rohkautschukmischungen spielen die Teilchengröße des Rußes, seine Oberfläche, sein Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt und seine Struktur die Hauptrolle. Das Verhalten des Rußes im unvulkanisierten Kautschuk ist ähnlich demjenigen in flüssigen Medien, wie z. B. Mineralöl. WELTMANN und GREEN haben gezeigt, daß die «plastischen Viskositäten» konzentrierter Suspensionen einer modifizierten «ARRHENIUS-Gleichung» gehorchen¹²¹.

Für die *Untersuchung des Rohkautschuks* geben sowohl die *British Standards Institution*^{122, 123} als auch die *Association Française de Normalisation* genormte Prüfmethoden heraus¹²⁴. Dabei nehmen die Plastizitätsuntersuchungen einen wichtigen Raum ein. Die verschiedenen Apparate und Methoden sind denn auch Gegenstand einiger Untersuchungen, indem z. B. das WILLIAMS-Plastometer mit dem Defo-Apparat verglichen wird¹²⁵ oder Verbesserungen für das MOONEY-Viskosimeter vorgeschlagen werden, um dasselbe zur Messung für synthetische Kautschuke geeignet zu machen¹²⁶. Die sogenannte Defo-Prüfung nach BAADER ist Gegenstand einer neuen deutschen Norm¹²⁷.

3. Behandlung und Verarbeitung des Rohkautschuks

a) Mastizieren, Mischen und Formgebung

Mit Hilfe von Trockencis und einer Trommelmühle gelingt es, den Rohgummi zu einem feinen, *frei fließenden*, schuppigen *Pulver* zu vermahlen. Dieses Pulver kann in der Gummifabrik äußerst leicht gehandhabt werden.

Die *Mastikation* und das Walzen des Kautschuks sind, was die physikalischen Eigenschaften betrifft, von entgegengesetzten Wirkungen begleitet. Einerseits wird das Molekulargewicht heruntersetzt, währenddem sich gleichzeitig eine verstärkende Ruß-Kautschuk-Struktur bilden kann. Die Richtung und die Größe der Resultierenden hängt von den Walzbedingungen ab. Diese Bedingungen umfassen Zeit und Temperatur, Rußkonzentration, Änderung in der Reihenfolge des Beimischens verschiedener Mischungsbestandteile und Reifezeit zwischen einzelnen Verarbeitungsstufen. Es zeigte sich, daß

¹²⁰ R. W. WHORLOW, *Rubb. Chem. Technol.* 27 (1954) 20–35.

¹²¹ M. L. STUDEBAKER, 3. *Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 16.

¹²² British Standards Institution, *Spec. B.S. 1673: Part 4: 1953*, London 1953.

¹²³ British Standards Institution, *Spec. B.S. 1673: Part 2: 1954*, London 1954.

¹²⁴ Association Française de Normalisation, *Norme Française NFT 43-011*, Paris 1953.

¹²⁵ T. BAADER, *Kautschuk u. Gummi* 6 (1953) WT 210–3, WT 235–6, WT 258–60, 7 (1954) WT 15–7.

¹²⁶ G. E. DECKER und F. L. ROTH, *Rubber Age* (N. Y.) 74 (1954) 574–5.

¹²⁷ Deutscher Normenausschuß, *Kautschuk u. Gummi* 7 (1954) 106–9, *DIN 53514*, Berlin 1954.

¹¹⁷ B. A. MROWCA und E. GUTH, 3. *Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 77.

¹¹⁸ B. A. MROWCA und E. GUTH, *Gummi u. Asbest* 7 (1954) 484.

¹¹⁹ A. CHARLESBY und D. GROVES, 3. *Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954*, Preprint 87.

die Höhe der Weiterreißkraft von allen diesen Faktoren abhängig ist. Während die Ermüdungsfestigkeit nur durch die Mastikationszeit allein beeinflusst wird, zeigt die beim Biegen auftretende Erwärmung eine Abhängigkeit von Mastikationszeit und -temperatur. Die elektrische Leitfähigkeit ist stark abhängig von Zeit, Temperatur und Rußkonzentration. Durch eine frühe Zugabe von Zinkoxyd steigt bei hohen Mischtemperaturen die vorzeitige Anvulkanisationstendenz der Mischung¹²⁸. Beim Mastizieren zeigte es sich, daß es für ein Walzwerk mit gegebener Geschwindigkeit der Vorderwalze möglich ist, eine Formel abzuleiten, um die für einen gegebenen Grad der Plastizierung – bei einem gegebenen Kautschukgewicht von gegebener chemischer Zusammensetzung – nötige Zeit vorauszubestimmen¹²⁹, da eine lineare Beziehung zwischen der aufgenommenen Energie der Mischmaschine und der Plastizität des Kautschuks besteht¹³⁰. Ein französisches Patent versucht den verhältnismäßig kostspieligen Mastikationsprozeß durch eine Behandlung in überhitztem Wasserdampf zu umgehen¹³¹. Bei der Herstellung der eigentlichen Mischung ist das Erhalten konstanter Eigenschaften im vulkanisierten Produkt der wichtigste Hinweis, ob die Mischtechnik richtig ist oder nicht. Nach französischen Erfahrungen ist dieses der Fall, wenn man stets denselben Kautschuk, von derselben Plastizität und derselben Anbrenntendenz, verwendet. Die Anbrenntendenz muß von Fall zu Fall durch Veränderung des Beschleuniger- und Verzögerergehaltes bei konstanter Schwefeldosierung durchgeführt werden¹³². Umgekehrt erhöht ein ostdeutsches Patent Schwefel- und Beschleunigergehalt um 50 oder mehr Prozent. Dadurch steigert man in einer gewöhnlichen Reifenmischung mit 40% fein verteiltem Siliciumdioxid die Zugfestigkeit von 200 kg/cm² auf 310 kg/cm²¹³³.

Für die Herstellung von nahtlosen, hohlen Kautschukartikeln erregte das Verfahren von OPAVSKY in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit der Fachkreise¹³⁴. Es besteht darin, daß quellbare, flache Gebilde, aus Kautschuk und ähnlichen Werkstoffen bestehend, mit Flüssigkeiten behandelt werden, welche bei Raum- oder erhöhten Temperaturen in das Innere des Artikels hindiffundieren können, so daß eine Quellung um einen stabilen innern Kern entsteht. Durch eine plötzliche Hitzeeinwirkung verdampft das Quellmittel innerhalb der Oberflächenschichten, so daß sich der Kern im Innern spaltet und sich das Ganze zu einem nahtlosen, hohlen Artikel aufbläht^{135, 136}.

¹²⁸ B. J. A. MARTIN und D. PARKINSON, *Rubber Age* (N.Y.) 75 (1954) 696. *Rubb. World* 130 (1954) 661.

¹²⁹ E. STALINSKY, *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 216.

¹³⁰ E. STALINSKY, *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 500.

¹³¹ E. STALINSKY, *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 95-7.

¹³² E. STALINSKY, *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 792-7.

¹³³ A. BOETTCHER, Ostdt. Pat. 106 vom 13. Februar 1952. *Gummi u. Asbest* 5 (1952) 414.

¹³⁴ W. OPAVSKY, Dtsch. Pat. 885310 vom 18. Juni 1953.

¹³⁵ W. OPAVSKY, Dtsch. Pat. 893122 vom 3. September 1953.

¹³⁶ W. OPAVSKY, Brit. Pat. 706632 vom 31. März 1954.

b) Vulkanisation

Im Gegensatz zu der landläufigen Auffassung, daß die Vulkanisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Feuchtigkeit abfalle, wurde neuerdings festgestellt, daß mit steigender Feuchtigkeit die Scorch-Zeit ab- und die Vulkanisationsgeschwindigkeit bedeutend zunimmt¹³⁷.

Während der Vulkanisation steigt die mechanische Festigkeit des Vulkanisates zuerst bis zu einem Maximum an und nimmt dann, infolge des mit der Vernetzung gleichzeitig auftretenden thermischen und chemischen Abbaues, ab. In Abwesenheit von Sauerstoff und bei tiefen Temperaturen findet infolgedessen keine Degradation statt, so daß kein Maximum der Festigkeit auftreten sollte. Dies wurde bestätigt durch eine Vulkanisation von Kautschuk mit H₂S und SO₂ bei Raumtemperatur. Dazu trocknete man Latex auf Glas und sättigte die so erhaltenen Filme zuerst mit SO₂ und darauf mit H₂S. Durch die Behandlung mit H₂S nahm das Gewicht des Filmes während 20 Minuten um 2,5% zu, um dann konstant zu bleiben. Gleichzeitig stiegen auch Bruchdehnung und Zugfestigkeit, um bei 1400% und 70 kg/cm² stationär zu werden. Bei mehrmaliger Behandlung war die Gewichtszunahme größer, je nach der Anzahl der Zyklen. Nach drei Behandlungen betrug sie 9,6%, wovon 8,6% Totalschwefel und 6,8% gebundener Schwefel waren. Der Modul nahm nahezu linear mit dem Gehalt an gebundenem Schwefel zu, während Dehnung und Zugfestigkeit ein Maximum bei 2 bis 3% gebundenem Schwefel aufwiesen. Der Abfall der mechanischen Festigkeit bei höheren Schwefelkonzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß die Ausrichtung der Molekülketten beeinträchtigt wird, wenn zu viele Querverbindungen vorhanden sind. Die maximale Volumenquellung der Vulkanisate nahm ab, wenn der Gehalt an gebundenem Schwefel zunahm. Aus dieser Quellungsabnahme wurde die Anzahl der Querverbindungen berechnet, welche linear mit dem Gehalt an gebundenem Schwefel anstieg und 6 bis 8% des gesamten gebundenen Schwefels beanspruchte¹³⁸.

Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Vulkanisationsreaktion zeigt sich auch darin, daß es gelang, den T-50-Test infolge seiner Übereinstimmung mit dem Gesetz von ARRHENIUS in Beziehung mit der Aktivierungsenergie zu bringen. Es wurde gezeigt, daß die letztere praktisch konstant ist¹³⁹. Außer dem T-50-Test wird neuerdings eine andere, schnelle und bequeme Methode zur Messung des Vulkanisationsgrades empfohlen. Sie besteht in einer Abart der ASTM-Vorschrift D 395, indem zylindrische Prüfkörper während zwei Stunden bei 100°C um 35% zusammengedrückt werden. Man mißt die bleibende Verformung nach Entlastung

¹³⁷ R. H. TAYLOR, F. E. CLARK und W. P. BALL, *Rubb. World* 129 (1954) 751-5.

¹³⁸ B. A. DOGADKIN und F. KHEIFETS, *Rubb. Chem. Technol.* 26 (1953) 559-66.

¹³⁹ A. CHIEFA, *Nuovi Studi Sulla Vulcanizzazione: Il Saggio T. 50*, Pirelli Società per Azioni, Boll. 1, Milano 1953.

und einstündiger Lagerung bei 100°C in Prozent. 100% entspricht einer unvulkanisierten und 0% einer völlig vulkanisierten Mischung¹⁴⁰.

Wie immer, war auch die eigentliche *Vulkanisationsreaktion* das Ziel einläßlicher Studien. Gemäß FISCHER haben wir es mit der Bildung von Schwefelwasserstoff zu tun; nach BARTON bildet ein Beschleuniger ein Mercaptan, welches mit Zink reagiert und Schwefelbrücken bildet; nach FARMER handelt es sich um die Reaktion von freien Radikalen, welche mit der Bildung von Schwefelwasserstoff aufhört¹⁴¹. Die Struktur der Schwefelbrücken von Naturkautschukvulkanisaten wurde unter Zuhilfenahme von Polyisoprenmodellen untersucht. Es bilden sich dabei in intra- und intermolekularer Reaktion mit Schwefel zyklische und vernetzte Sulfide. Gemäß der Untersuchung bei der Reaktion von 2,6-Dimethylocta-2,6-dien mit Schwefel bei 140°C bestehen die zyklischen Sulfide aus zwei gesättigten und zwei ungesättigten Verbindungen, während die vernetzten Sulfide aus einer komplexen Mischung bestehen, in der man sowohl eine ungesättigte, offene Kette als auch gesättigte und ungesättigte Sulfidstrukturen identifizierte. Die Strukturen dieser Reaktionsprodukte lassen einen polaren Reaktionsmechanismus und eine Beteiligung von Schwefelwasserstoff vermuten¹⁴².

Gemäß einer Mitteilung des *British Ministry of Supply* kann man Kautschuk mit *radioaktiven Strahlen* vulkanisieren. Dabei wird der Kautschuk selbst nicht radioaktiv. Falls es möglich sein sollte, verhältnismäßig billige radioaktive Strahlen zu erzeugen, würde diese Methode gegenüber der klassischen Methode große Vorteile bieten, da man weder Schwefel noch Beschleuniger benötigt und in der Kälte, d. h. ohne thermischen Abbau, arbeiten kann¹⁴³.

Zur Erzeugung der Vulkanisationswärme mit Hilfe von *Hochfrequenzheizung* benützt man nach einem deutschen Patent Formen, deren Kanten mit einem Material versehen sind, welches einen hohen dielektrischen Verlust aufweist¹⁴⁴. Dieses Material kann in Form eines Aufstriches aufgetragen werden¹⁴⁵. Beim Vulkanisieren von Kautschukmaterial von unregelmäßiger Gestalt benützt man mit Vorteil Wellenlängen von weniger als 100 m, wobei das zu vulkanisierende Material, ohne seinen Standort zu verändern, dem Einfluß des Hochfrequenzfeldes aus mindestens zwei Richtungen ausgesetzt wird¹⁴⁶. Eine amerikanische Erfindung benützt

neuerdings die *extrem hohe Vulkanisationstemperatur von 260 bis 500°C*, wodurch die Heizzeit auf einviertel bis fünf Minuten herabgedrückt wird. Die Vulkanisation erfolgt in einer inerten Atmosphäre, und die Abkühlung findet unter Schutz gegen die Umgebungsluft in kaltem Wasser statt. Diese Methode soll für die Herstellung von Kautschukdichtungstreifen sehr geeignet sein¹⁴⁷.

4. Anwendungen von Rohkautschuk

a) Plastische Mischungen

Die hauptsächlichsten Anwendungen des Rohkautschuks betreffen die Herstellung von *Klebstoffen*. ROUND gibt einen allgemeinen Überblick darüber und behandelt dabei Latex, Gummilösungen, vulkanisierende Klebstoffe und diejenigen, welche auf synthetischen Kautschuken basieren¹⁴⁸. Im Gegensatz zu den wasserhaltigen Leimen haben Kautschukklebstoffe eine permanente Klebrigkeit. Man stellt sie heute nicht nur aus Naturkautschuk, sondern auch aus synthetischen Elastomeren und andern Kunststoffen her. Dabei spielen die verschiedenen harzartigen Zuschläge, die Weichmacher, Pigmente und Lösungsmittel eine wichtige Rolle, besonders bei der Herstellung von Isolierbändern, wo das Problem des Abrollens und einseitigen Haftens der Klebeschicht von großer Wichtigkeit ist¹⁴⁹. Zum Schutze der Klebeschicht aus Naturkautschuk wird die Zugabe von kleinen Mengen eines aromatischen Amins oder Diamins als Antioxydant und von Benzoylresorcinol als Stabilisator gegen den Einfluß von ultravioletten Strahlen empfohlen¹⁵⁰.

Polyfunktionelle Aminoessigsäuren, wie z. B. Amino-di-essigsäure, Amino-tri-essigsäure usw., verbessern die Alterungseigenschaften von *Isolierbändern*, indem sie den katalytischen Einfluß gewisser Schwermetalle auf die Oxydation verhindern. Diese polyfunktionellen Säuren bilden nur sehr schwach ionisierte Verbindungen mit diesen metallischen Verunreinigungen¹⁵¹. Die Kautschukklebstoffe werden heute in großem Maße in der Schuhindustrie gebraucht, wobei ein amerikanisches Patent zum Vulkanisieren eine Bestrahlung mit Elektronen von hoher Geschwindigkeit beansprucht¹⁵².

Auch im *Bauwesen* spielen die kautschukbasierten Klebstoffe eine gewisse Rolle. Es handelt sich dabei um sieben Typen, nämlich Latex-Klebstoffe, Latex-Bitumen, Latex-Cementverbindungen, Gummilösungen, Gummimente, elektrisch leitende Klebstoffe und spezielle Klebstoffe für den Einsatz unter tropischen und arktischen Bedingungen¹⁵³.

¹⁴⁰ L. R. SPERBERG, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 73.

¹⁴¹ D. BEAVER, *Rubber Age* (N. Y.) 75 (1954) 101. *Rubb. World* 130 (1954) 75.

¹⁴² L. BATEMAN, R. W. GLAZEBROOK, C. G. MOORE und R. W. SAVILLE, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 51.

¹⁴³ U. K., Ministry of Supply, *Rubber Age* (London) 34 (1953) 337.

¹⁴⁴ Continental Gummi-Werke AG, Dtsch. Pat. 841 793 vom 30. April 1952.

¹⁴⁵ Continental Gummi-Werke AG, Dtsch. Pat. 858 306 vom 9. Oktober 1952.

¹⁴⁶ Siemens-Schuckert-Werke AG, Dtsch. Pat. 881 848 vom 21. Mai 1953.

¹⁴⁷ General Motors Corp., U.S. Pat. 2635 293 vom 21. April 1953.

¹⁴⁸ A. A. ROUND, *Proc. I.R.I.* 1 (1954) 72-80.

¹⁴⁹ H. SONNE, *Kunststoffe* 44 (1954) 305-7.

¹⁵⁰ General Aniline & Film Corp., U.S. Pat. 2645 674 vom 14. Juli 1953.

¹⁵¹ Industrial Tape Corp., Brit. Pat. 711 562 vom 7. Juli 1954.

¹⁵² United Shoe Machinery Corp., U.S. Pat. 2668 133 vom 2. Februar 1954.

¹⁵³ British Rubber Development Board, *Rubber-Based Adhesives*, London 1953.

Das schwierige Problem des Bindens einer weichgemachten Polyvinylchloridverbindung mit einer *Leder-sole* soll gemäß einem französischen Patent lösbar sein, indem man eine Gummilösung mit ungefähr 2% kolloidalem Schwefel benützt. Kurz vor dem Binden fügt man kleine Mengen von Ultrabeschleunigern und Aktivoren bei. Die vorgestrichenen Bindeflächen werden während einiger Stunden oder Tage in der Presse belassen¹⁵⁴.

Um das Abwandern des Weichmachers aus thermoplastischen Kunststoffen und synthetischen Kautschuken in die Klebefuge zu verhindern, kann man auch zuerst eine weichmacherundurchlässige Schicht vor dem eigentlichen Klebstoff aufbringen. Eine solche Schicht kann aus einer vulkanisierbaren Gummilösung bestehen, welche beim Trocknen vulkanisiert und deshalb weichmacherunempfindlich wird¹⁵⁵.

Mischungen mit synthetischen Harzen

Die Verwendung von polymerisierten Monomeren oder von wärmehärtenden Harzen in Kautschukmischungen ist Gegenstand zahlreicher Abhandlungen und Patente. Wie schon unter «Latex» ausgeführt, kann man Vinylmonomere im Kautschuklatex so aufpolymerisieren, daß einige der entstehenden Ketten sich mit dem Kautschukmolekül verbinden und man so ein aufgepfropftes Polymer erhält. Mit einer genügenden Menge von Monomeren wird der gesamte Kautschuk umgesetzt. Der Nachweis der gepfropften Kautschukmoleküle erfolgt durch Fraktionieren. Mit durch Polyamine aktivierten Peroxyden gelingt die Reaktion mit *Styrol* oder *Methylacrylsäureester* leicht, sowohl über die Lösung als auch über den Latex des Kautschuks. Weil Azodiisobuttersäurenitril nicht zu einer *Pfropfpolymerisation* führt, wird angenommen, daß Übertragungsreaktionen von Radikalen hierbei keine Rolle spielen. Die Reaktion setzt wahrscheinlich am Alpha-Methylen-C-Atom der Kautschukkette ein. Die Reaktionsprodukte mit *Styrol* und *Methacrylaten* können nach den üblichen Mischungsrezepten für Kautschuk verarbeitet werden. Sie führen zu hohen Festigkeiten, kleiner Dämpfung und zeigen gute Ermüdungseigenschaften. Mit *Acrylaten* führt die Polymerisation zu elastischen, unlöslichen Reaktionsprodukten. *Vinylchlorid* und *Vinylacetat* reagieren nicht. Mit *Vinylidenchlorid* entstanden Polymerisate, die am Licht sehr unbeständig sind. Mit einem durch *Dioxyaceton* initiierten System gelingt auch die Vereinigung mit *Acrylnitril*. Das entsprechende Produkt ist unlöslich, gibt im Vulkanisat gute Eigenschaften gegen Lösungsmittel und zeigt nur eine geringe Elastizität^{156, 157}.

¹⁵⁴ Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG, Franz. Pat. 1031940 vom 29. Juni 1953. *Rev. Gén. Caout.* 30 (1953) 856.

¹⁵⁵ R. STAEGER, Österr. Pat. 177931 vom 25. März 1954.

¹⁵⁶ G. F. BLOOMFIELD, F. M. MERRETT, F. J. POPIAM und P. MCL. SWIFT, 3. Kautschuk-Technologie-Konferenz London 1954, Preprint 50.

¹⁵⁷ G. F. BLOOMFIELD, F. M. MERRETT, F. J. POPIAM und P. MCL. SWIFT, *Gummi u. Asbest* 7 (1954) 428.

Einer interessanten Technik bedient sich ein Patent einer amerikanischen Firma, welche Kautschuk in monomeren *Styrol* auflöst und diese Mischung unter beständigem Rühren bei erhöhter Temperatur polymerisiert^{158, 159}.

Um lederähnliches, steifes Material von großer Festigkeit und Härte zu erhalten, mischt man gemäß einem britischen Patent ein Kopräzipitat von Latexkautschuk und Polyvinylchlorid auf einem Walzwerk mit den üblichen Vulkanisationsmitteln und verstärkenden Füllstoffen sowie einem Phenol-formaldehydharz vom Novolak-Typ. Durch Vulkanisation erhält man den gewünschten Werkstoff¹⁶⁰.

c) Rohkautschukderivate und Umwandlungsprodukte

Mit Isocyanaten gelingt es, Kautschukumwandlungsprodukte herzustellen, wobei z. B. Hexamethylen-diisocyanat oder auch Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen entweder dem Kautschuk auf der Walze oder einer Petrol- oder Benzolgummilösung zugegeben sind^{161, 162}.

Zur Erleichterung der Herstellung von *Kautschukhydrochloriden* ist es vorteilhaft, den Kautschuk zuerst *oxydativ abzubauen*, was mit Chlordioxyd, in Lösung oder gasförmiger Form, vorzunehmen ist^{163, 164}.

Der nach der Schwefelsäuremethode hergestellte *Cyclo-kautschuk* hat gewöhnlich den Fehler, daß er lichtempfindlich ist. Eine Verbesserung ist möglich, wenn man den Kautschuk, welcher sich in bezolischer Lösung befindet, nach und nach mit einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür behandelt, gefolgt von einer Zugabe von wässrigem Ätznatron¹⁶⁵.

Mit Hilfe eines kontrollierten thermochemischen Prozesses gelingt es, Naturkautschuk so weit abzubauen, daß man ein gießbares, *depolymerisiertes Produkt*, *DPR* (Depolymerised Rubber), erhält. Es gibt im Handel davon zwei Grade, einen von niedriger Viskosität und mit einem Molekulargewicht von ungefähr 7000 und einen zweiten Grad von höherer Viskosität und mit einem Molekulargewicht von ungefähr 11000. Ein dritter Grad ist mit Asphalt, Gilsonit und Polyäthylen verträglich. Unvulkanisiert gebraucht man DPR als Weichmacher für Kautschuk, Kunststoffe und andere Werkstoffe. Im vulkanisierten Zustand findet er Anwendung als Ausgußmasse, z. B. für Kabelendverschlüsse und für Dich-

¹⁵⁸ Dow Chemical Co., Brit. Pat. 702606 vom 20. Januar 1954.

¹⁵⁹ Dow Chemical Co., U.S. Pat. 2646418 vom 21. Juli 1953.

¹⁶⁰ Dunlop Rubber Co., Ltd., Brit. Pat. 715618 vom 15. September 1954.

¹⁶¹ Farbenfabriken Bayer, Dtsch. Pat. 871831 vom 12. Februar 1953.

¹⁶² Farbenfabriken Bayer, Dtsch. Pat. 879309 vom 25. April 1953.

¹⁶³ Farbwerke Hoechst AG, Dtsch. Pat. 898512 vom 22. Oktober 1953.

¹⁶⁴ Farbwerke Hoechst AG, Brit. Pat. 704119 vom 17. Februar 1954.

¹⁶⁵ Duinlhon Cellophane Kabushikigaishya, Brit. Pat. 705712 vom 17. März 1954.

tungen¹⁶⁶. Auch für Anstrichfarben kann DPR Verwendung finden¹⁶⁷.

Die Wichtigkeit der *kautschukbasischen Anstrichstoffe* wurde in einer Broschüre des *British Development Board* speziell unterstrichen. Man teilt die Gummifarben in drei Klassen ein: in oxydierte Kautschukfarben, Cyclo-kautschukfarben und chlorierte Kautschukfarben. Sie zeichnen sich aus durch Widerstand gegen Licht, Säuren, Alkalien und Wasser¹⁶⁸.

II. Regenerat

Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Kautschukregenerate betreffen hauptsächlich die Herstellung von Regenerat in *Pulverform* und diejenige von *nichtabfärbendem Regenerat*. Im ersten Falle wird der pulverförmige Zustand nach dem Mahlen aufrechterhalten, indem nicht nur Rußbeimengungen verwendet werden, sondern auch andere helle, absorbierbare Mineralien. Solches Pulverregenerat backt selbst nach verlängerter Lagerung unter Druck nicht zusammen und schwärzt die Apparaturen nicht. Der Kautschukgehalt beträgt 50 bis 60%. Hauptanwendungsgebiet sind Reifen, technische Artikel, Sohlen und Korkmischungen. Vielversprechend scheint die Verwendung als Zuschlag von Bitumen für die Oberflächenbehandlung von Straßen¹⁶⁹. Bei der Herstellung von nichtverfärbendem Regenerat bedient man sich eines nichtverfärbenden Regenerieröles, wie z. B. eines

hell gefärbten Kollophoniumöles, sowie von Aktivkohle, welche in Mengen von ungefähr 15% dem Regenerat zugemischt wird^{170, 171}.

Neuerdings verwendet man in Amerika zum Regenerieren auch *mechanische Einwirkung bei hohen Temperaturen*. Dies geschieht entweder in einem *Banbury* mit der sogenannten *Lancaster-Methode* oder in einer Spritzmaschine nach dem Verfahren der *United States Rubber Reclaiming Comp. Buffalo*¹⁷². Als Regenerieröl werden dabei Glykol, vorzugsweise ein Polyglykol, und Petroleumasphalt empfohlen. Beim *DIP-Prozeß* erzeugt man die zur Regenerierung nötige Hitze unter Druck in einer Spritzmaschine, wobei die Temperatur über 160°C steigt. Das Altgummipulver wird mit einer Geschwindigkeit von mindestens 25 kg/Stunde in Gegenwart von ungesättigtem Kohlenwasserstoff fortbewegt¹⁷³. Das aus der Spritzmaschine austretende Regenerat wird – während es immer noch in Bewegung ist – gekühlt¹⁷⁴.

Eine gute Zusammenstellung der verschiedenen Regeneriermethoden und der mannigfaltigsten Einsatzmöglichkeiten der Regenerate geben *STAFFORD* und *WRIGHT*¹⁷⁵, währenddem *SCHLITT* einen umfassenden Überblick der entsprechenden Patentliteratur gibt¹⁷⁶.

¹⁷⁰ Wingfoot Corp., U.S. Pat. 2640035 vom 26. Mai 1953.

¹⁷¹ Wingfoot Corp., Brit. Pat. 700475 vom 2. Dezember 1953.

¹⁷² United States Rubber Reclaiming Co., Inc., Brit. Pat. 700528 vom 2. Dezember 1953.

¹⁷³ United States Rubber Reclaiming Co., Inc., U.S. Pat. 2653914 vom 29. September 1953.

¹⁷⁴ United States Rubber Reclaiming Co., Inc., U.S. Pat. 2653915 vom 29. September 1953.

¹⁷⁵ W. E. STAFFORD und R. A. WRIGHT, *Proc. I. R. I. I* (1954) 40–53.

¹⁷⁶ W. SCHLITT, *Gummi u. Asbest* 6 (1953) 481–3, 516, 518, 520, 522–4.

¹⁶⁶ H. PANDE, *Rubb. World* 130 (1954) 211–3.

¹⁶⁷ India, Council of Scientific and Industrial Research, Ind. Pat. 47815 vom 21. Januar 1954.

¹⁶⁸ British Rubber Development Board, *Paints Incorporating Natural Rubber*, London 1953.

¹⁶⁹ P. ROHRER und C. PARENTE, *Rev. Gén. Caout.* 31 (1954) 357–60.