

DE THEORIE VAN HET CAOUTCHOUC- VULKANISEERPROCES.

DOOR

A. SLINGERVOET RAMONDT, Technoloog. ¹⁾

Historische inleiding.

GONZALO FERNANDEZ DE OVIEDO Y VALDEZ is de eerste, die in 1535, bij de beschrijving van een balspel (Batey) der Noord-Amerikaansche Indianen, melding maakt van eene elastische massa, die voor de ballen gebezigd werd, hetgeen later door ANTONIO DE HERRERA in 1601 werd bevestigd. Men wist ook, dat deze massa verkregen werd, door insnijding, uit sommige boomen. In 1615 geeft JUAN DE TORQUEMADA eene korte aanduiding van den boom, waaruit de bedoelde stof verkregen wordt, maar eerst in 1751 beschrijft DE LA CONDAMINE nauwkeurig den caoutchoucboom en geeft er eene afbeelding van. Het gebruik van de caoutchouc, die in Europa aanvankelijk als overzeesche curiositeit werd beschouwd, bleef zeer beperkt. Men hield zich bezig met het vinden van oplosmiddelen (HÉRISSANT, MACQUER, BERNIARD) en maakte uit oplossingen in terpentijn of aether gebrekkige voorwerpen, bezigde tevens het materiaal voor het weg-wisschen van potloodstrepen. Omstreeks 1818 beproefden THOMAS HANCOCK en CHARLES MACINTOSH het fabricceeren van waterdichte kledingstukken, maar de eerste pogingen mislukten en de compagnons scheidten. HANCOCK zette alleen zijne proefnemingen voort en konstrueerde weldra een werktuig, waarmede hij afval van caoutchouc aan een kon kneden tot volkomen homogene massa's en dat hij

1) Bewerkt naar een gedeelte van een voordracht, door den schrijver in Februari jl. te Delft gehouden.

mastikator noemde. Onderwijl vond MACINTOSH in 1823 een goed oplosmiddel voor caoutchouc in het steenkolenteerbenzine of benzol en slaagde hij er in goede waterdichte weefsels te maken.

In Frankrijk fabriceerden RATTIER en GUIBAL holle balletjes van caoutchouc, die als kinderspeelgoed dienst deden. In Amerika maakte men van 1820 af voornamelijk waterdichte schoenen van de caoutchouc en dat had zich tot eene uitgebreide industrie ontwikkeld. Groote fabrieken werden opgericht en de fabrikanten sloegen ruime voorraden in. Doch spoedig kwam de reactie; de gebreken van de caoutchouc, in de koude hard en in de warmte kleverig te worden, waren te ernstig en de verkoop minderde zoo sterk, dat menig fabrikant straatarm werd. Enkelen echter zetten hunne pogingen tot verbetering voort en onder hen bevond zich NATHANIEL HAWYARD, die in 1839 patent nam op eene vinding, die bestond in het bepoederen van de caoutchouc met zwavel ten einde het kleven te beletten. In hetzelfde jaar was eene soortgelijke ontdekking gedaan door den Duitscher LÜDERSDORFF. In den loop van 1839 verkocht HAWYARD zijn patent aan CHARLES GOODYEAR, den man, die, na ontzaglijk veel moeite, er in slagen zou het procédé uit te vinden, dat zijn naam onsterfelijk heeft gemaakt. GOODYEAR, in 1800 te New-Haven geboren, heeft een leven vol tegenspoed gehad. Omstreeks 1835 hield hij zich bezig met het zoeken naar een middel, om de onaangename kleverige eigenschap van caoutchouc te verbeteren. Hij mengde ze toen samen met magnesia en kalk in een met de hand gedreven wals, een werktuig, dat in dien tijd reeds algemeen in gebruik was in Amerikaansche fabrieken en verkreeg tamelijk goede resultaten. Hem werden medailles uitgereikt door enkele genootschappen en met kapitaal van enkele rijke lieden richtte hij een fabriek op.

Na vele wederwaardigheden, te veel om hier alle in détails op te noemen, ontmoette GOODYEAR in 1838 HAWYARD en kocht van hem in 1839 het patent van het bepoederen met zwavel. Hij richtte een nieuw fabriekje op en ontving vele bestellingen, onder meer ook eene van de administratie der postereien voor waterdichte brievenzakken; hij leverde de waren met zwavel en roode oker ingepoederd. Maar na korten tijd bleek dat de waren in de zomerwarmte bedierven, evenals alle vroegere fabrikaten en hij kreeg ze teruggestuurd, ook de brievenzakken. GOODYEAR was weldra geruïneerd en werd door al zijne vrienden en verwanten verlaten. Niemand wilde hem weêr de behulpzame hand reiken en de armoede stond voor de deur. Maar niettegenstaande het gebrek lijden, gaf hij toch zijne proefnemingen

niet op. Op zekeren winterdag in het begin van 1840, was hij bezig zijn voorraad teruggezonden artikelen voor de zooveelste maal te bezichtigen, toen zijn 8-jarige zoon CHARLES naar hem toe kwam om hem te omhelzen. GOODYEAR legde het caoutchoucartikel bij ver-gissing op de gloeiende kachel neer en bemerkte dit pas, toen het onaangenaam riekende dampen begon te ontwikkelen. Hij zette het raam open en legde het stuk buiten neer. Den volgenden dag nam hij het weer ter hand en bemerkte, dat de gedeelten, die niet ver-brand waren, niettegenstaande de nachtvorst, hunne elasticiteit hadden behouden. Hij ging nu dadelijk na, wat de oorzaak hiervan kon zijn en nam proeven met stukken ruwe en met zwavel bepoederde caoutchouc. Wanneer zij met zwavel was gemengd, smolt zij bij verwarming niet en wanneer men zorg droeg, dat de massa niet verkoolde, ontstond een produkt, dat niet meer kleefde. Deze eigen-schap was n.l. het hoofddoel waarnaar gestreefd werd; de blijvende elasticiteit in koude en warmte was voorloopig nog eene bijkomende omstandigheid. GOODYEAR begaf zich naar Lynn, waar de fabrikanten BALDWIN en HASKINS hem vergunden met hunne werktuigen zijne proeven voort te zetten. Maar het ongeluk vervolgde hem; in dezelfde stad werd hij voor schulden in de gevangenis gezet. Van hier uit schreef hij aan genoemde fabrikanten en dank zij hun hulp en den hernieuwden finantiëlen steun zijner familie, werd hij spoedig weer uit den kerker verlost. Zijne proefnemingen leidden weldra tot het vinden van de gunstigste kondities, waarbij de gewenschte verandering werd verkregen. Hij beproefde o.a. ook een lapje na-tuurlijke caoutchouc in gesmolten zwavel van $\pm 150^{\circ}$ C. te dompelen en verkreeg na drie kwartier het verlangde resultaat. Hij noemde dit proces het „metalliseeren van de caoutchouc”, omdat hij het dompelen in de zwavel vergeleek met het dompelen van gloeiend ijzer in water, eene wel wat erg ver gezochte vergelijking. Door be-middeling van zijn geneesheer, Dr. BRADSHAW, die zich zeer voor de zaak interesseerde, werd GOODYEAR opnieuw in de gelegenheid gesteld een fabriek op te richten en nu gingen de zaken beter. Op eene aanvraag van RATTIER en GUIBAL deelde hij mede, spoedig zelf naar Parijs te zullen komen, om zijn nieuw procédé te exploiteeren. Hij wilde, vóór alles, zeker zijn van het definitieve zijner resultaten en aarzelde daarom nog lang met het nemen van een patent. Eindelijk stuurde hij in 1842 zekeren MOULTON naar Europa om met ver-schillende huizen te onderhandelen omtrent den verkoop van zijn procédé. De agent stelde zich, in Engeland gekomen, in verbinding met de firma MACINTOSH en Co. te Manchester. Dezen konden van

MOULTON geen enkele informatie betreffende de fabricatie verkrijgen en stelden hem voor, een patent te nemen. MOULTON keerde hierop naar Amerika terug, na zijne monsters aan een zekeren BROCKEDON verkocht te hebben, een vriend van HANCOCK. Laatstgenoemde stelde zeer veel belang in de nieuwe monsters caoutchouc van zulke goede eigenschappen en wilde trachten achter het geheim te komen. Hij was niet de eenige; ook een zekere PARKES hield zich met het vraagstuk bezig, maar daar deze niet op de hoogte was van de fabricatie, beschouwde hij de zaak meer van den chemischen kant. HANCOCK daarentegen had slechts weinig chemische kennis, maar bezat eene scherpe opmerkingsgave; hij nam een zwakken kristallijnen aanslag waar op de monsters, krabde dien er af en vond, dat deze bij branden een duidelijken zwavelreuk verspreidde. Hij nam nu in een partikulier laboratoriumpje te Stoke-Newington, waar voor iedereen de toegang verboden was, proeven door mengen van caoutchouc met zwavel en verwarmen. Na eenigen tijd leken hem de resultaten voldoende veelbelovend, om hem te doen besluiten een patent te nemen; hij maakte daarbij gebruik van het voordeel, dat de Engelsche wet aan de uitvinders bood, n.l. eene speelruimte van 6 maanden vóór het registreeren der patenten, om de exploitatie van hunne ontdekking te beproeven. Binnen dien tijd hoopte HANCOCK zijne proeven voltooid te hebben. Op zekeren dag las hij in een scheikundeboek, dat zwavel bij 110° smelt, dus beneden de smelttemperatuur van caoutchouc; hij dacht dus, dat bij indompelen van het laatste in gesmolten zwavel, de eerste niet lijden zou en er wel een of ander resultaat zou komen. Er bleek nu ook, dat na $1\frac{1}{2}$ uur indompeling van dunne velletjes caoutchouc in gesmolten zwavel een stof verkregen werd, die geheel overeenkwam met de Amerikaansche monsters. Eenige andere stukken liet HANCOCK langer in de zwavel liggen; deze waren na eenige uren glashard geworden; maar om dit resultaat bekommerde hij zich niet, hoewel hij hier eigenlijk onwetend het eboniet had ontdekt. Den 21^{sten} November 1843 werd hem het verlangde patent uitgereikt. HANCOCK sprak met zijn vriend BROCKEDON over het procédé, dat hij de „verandering” of de „modifikatie” noemde, en de laatste stelde voor, een beteren naam te kiezen. Hij zocht in de helden der mythologie en kwam weldra op den naam van Vulkaan, den god des vuurs. Het procédé werd daarom met den naam van vulkanisatie bestempeld, in aanduiding van het feit, dat de zwavel wordt verkregen uit de kraters der vulkanen, die het rijk van Vulkaan uitmaken. Het zou eenvoudiger geweest zijn, te spreken van sulfuratie of zwaveling, maar HANCOCK vond den gekozen

naam eene uitstekende reclame en behield hem. Hij werd nu overstroomd met aanvragen om licensies en in Engeland, zoowel als in Frankrijk, begon de caoutchouc-industrie een zekere vlucht te nemen.

GOODYEAR was van dit alles geheel onkundig gebleven en hoopte, dat hij, door geen patent te nemen, de Europeesche fabrikanten zou lokken tot een aanvraag om verkoop, overtuigd als hij was, dat zijn geheim nog volmaakt ondoorgrond was. Maar hij wachtte te vergeefs en zond eindelijk een zekeren NEWTON naar Europa. Deze kwam in Parijs bij RATTIER en GUIBAL en vernam daar de onderhandelingen van die firma met HANCOCK, den nieuwen uitvinder van hetzelfde procédé. NEWTON was stom van verbazing, maar haastte zich toch, om de belangen van GOODYEAR zooveel mogelijk te redden, een Fransch patent te nemen, dat hem op zijn naam, den 8^{sten} Januari 1844 werd gegeven. Vervolgens ging hij naar Engeland, waar hem, ook op zijn naam, den 30^{sten} Januari 1844 een patent werd uitgereikt. Bij ontvangst van het nieuws was GOODYEAR diep terneergeslagen; alle hoop op de toekomst, die hij nu zoo rooskleurig had ingezien, werd vernietigd en eerst na het verkrijgen van een Amerikaansch patent op zijn naam, vatte hij wat meer moed en hield zich bezig met nadere proeven omtrent het produkt, dat hij had zien ontstaan bij langere inwerking van zwavel op caoutchouc, dat de hardheid van ivoor met eene zekere mate van elasticiteit verbond en dat den naam van eboniet verkreeg.

Den 25^{sten} Maart 1864 werd aan ALEXANDER PARKES een patent uitgereikt voor eene nieuwe methode van vulkanisatie, bestaande in het dompelen van caoutchouc in eene oplossing van chloorzwavel in zwavelkoolstof; het proces speelt zich dan bij gewone temperatuur af.

Ter gelegenheid van de werelddtentoonstelling kwam GOODYEAR met zijne vrouw in 1855 naar Parijs en organiseerde met zijn landgenoot MOREY het tentoonstellen van zijne artikelen. Hij besteedde daarbij groote sommen voor weelderige versieringen, hopende op den goeden uitslag van een proces, dat gevoerd werd tusschen eenige maatschappijen, die hij eene licensie had verleend en enkele Fransche fabrikanten, die zijn patent hadden misbruikt. Het proces werd evenwel verloren en kostte GOODYEAR een massa geld. Op de tentoonstelling werden zijne produkten algemeen bewonderd. Keizer Napoleon III had hem met zijne uitvinding geluk gewenscht, hij verkreeg zelfs het Legioen van Eer, maar dit alles belette niet, dat hij den 5^{den} December 1855 door zijne krediteuren wegens schulden

in de gevangenis te Clichy werd geworpen. Hieruit werd hij echter door hulp uit Amerika spoedig weer verlost en hij verliet Frankrijk oogenblikkelijk. In Amerika leidde hij nu een hoogst kommerfvol bestaan, waaraan de dood den 1^{sten} Juli 1860 een einde maakte. Bijna onopgemerkt is GOODYEAR, deze onvermoeide zoeker, in het armhuis heengegaan. Aan zijne volharding hebben wij een tak van industrie te danken, die nu onontbeerlijk is geworden, honderduizenden arbeiders werk geeft en nog steeds in bloei toeneemt.

Het vulkaniseerproces, door middel waarvan de zoo in diskrediet geraakte caoutchouc tot een technisch buitengewoon belangrijk produkt zou worden, was nu ontdekt en allerwegen begon men zich op de industrie van deze eigenaardige stof toe te leggen. Omtrent den aard van het proces, van een chemisch standpunt beschouwd, is men echter zeer lang in het onzekere geweest; men zag er in het eerst geheel geen chemische reaktie in, en beschouwde de z.g. „modificatie” als van zuiver physischen aard. Om nu het later beter begrepen chemisme van de vulkanisatie duidelijker te maken, lijkt het mij wenschelijk, eerst iets nader van de konstitutie te vertellen.

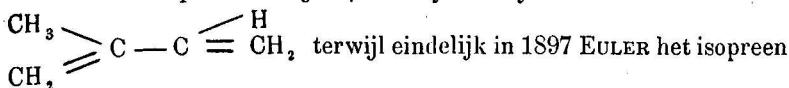
De oudste analyse van het materiaal is gedaan door FARADAY, die 12.8 pCt. waterstof en 87.2 pCt. koolstof vond. De resultaten van eenige latere onderzoekers zijn in onderstaand tabelletje vereenigd.

	Faraday.	Williams.		Miller.		Weber.	Gladstone en Hibbert.	Berekend voor C ₁₀ H ₁₆ .
Koolstof in %	87.2	86.1	87.2	85.82	85.53	87.91	87.46	88.24
Waterstof in %	12.8	12.3	12.8	11.11	12.06	11.86	12.00	11.76
Zuurstof in %				3.07	2.41			

Over den graad van zuiverheid van het materiaal, waarmee gewerkt werd, wil ik hier niet nader spreken, maar er alleen op wijzen, dat de cijfers vrijwel kloppen met de formule van een koolwaterstof van het type der terpenen C₁₀ H₁₆, welke formule echter nog met een onbekend getal vermenigvuldigd moet worden. Zooals bekend is, behoort de caoutchouc tot de kolloïden en deze onderscheiden zich van kristalloïden door hun hoog molekulairgewicht, hetgeen hier ook blijkt uit de bijna onmeetbaar kleine vriespuntsverlaging van de oplossing in benzol.

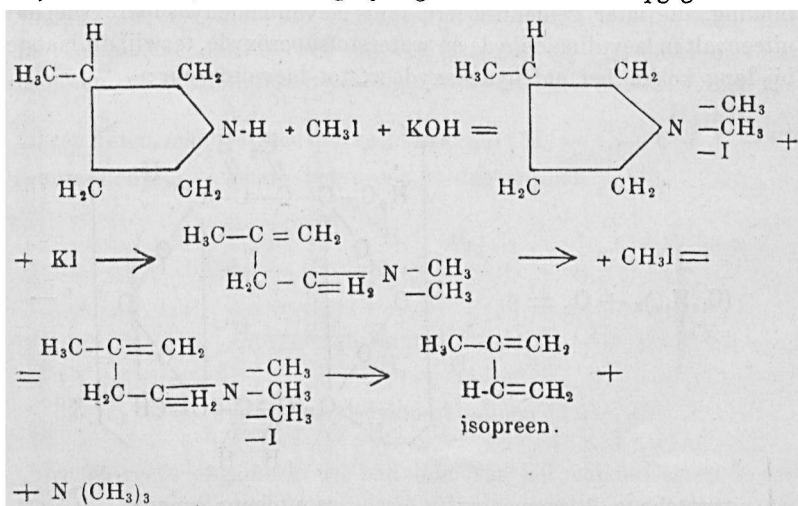
De koolwaterstof C₁₀ H₁₆ is eene onverzadigde. Vroegere onderzoekingen maakten de aanwezigheid van drie dubbele bindingen

waarschijnlijk, later heeft men gezien, dat er op één C₁₀ H₁₆ slechts twee aanwezig zijn. Van de konstitutie wist men echter niets zekers af. De droge destillatieprodukten van de caoutchouc zijn reeds van het begin der 19^{de} eeuw af het onderwerp geweest van nauwgezette studie, het eerst door HIMLY, dan BOUCHARDAT, later door WILLIAMS, HARRIES, DITMAR en anderen. Als meest vluchtig bestanddeel verkreeg men het isopreen, eene bij 37° kokende vloeistof, zoo genoemd door GREVILLE WILLIAMS, die het in 1860 ontdekte. De formule hiervan was C₅ H₈; men zag nu algemeen deze stof als grondstof van de caoutchouc aan en beschouwde de laatste als een alifatisch terpeen (C₁₀ H₁₆)_n, met open keten. Onderzoekingen van TILDEN leerden, dat isopreen zich met zoutzuur onder bepaalde omstandigheden polymeriseerde tot eene met caoutchouc zeer veel overeenstemming vertoonende stof; om deze reden heeft WEBER in 1894 voorgeslagen aan de caoutchouc de chemische benaming polypreen te geven, eene uitdrukking, die later gebleken is onjuist te zijn. De konstitutie van isopreen is ook lang een strijdvraag geweest. TILDEN vermoedde, GADZIATZKY, later IPATIEW en WITTORF bewezen de formule van isopreen te zijn: β methyl-divinyl:

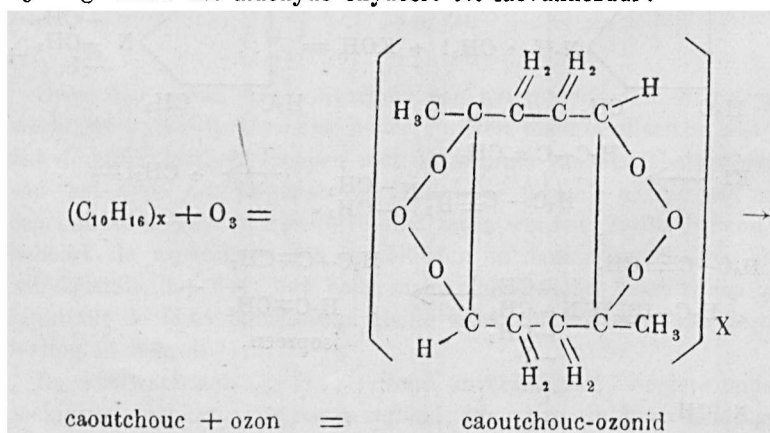


synthetisch bereide uit β methyl-pyrrolidine ¹⁾ en aldus de juistheid der formule β methyl-divinyl nogmaals aantoonde.

¹⁾ In 't kort zij hier de vergelijking van deze reactie opgegeven:



Tot de konklusie, dat het polypreen, het condensatieproduct van isopreen, nu een alifatisch terpeen met open keten was, meenden WEBER in 1900 en HARRIES in 1902 te moeten komen naar aanleiding van hunne studiën over de verschillende derivaten van caoutchouc. WEBER maakte additieproducten met halogenen en halogeenwaterstofzuren, die hem tot de overtuiging brachten, dat de caoutchouc een alifatisch, olefinisch terpeen was. HARRIES vond in het salpeterigzuur een goed afbouwmiddel voor de caoutchouc, hij verkreeg hiermee nitrosieten, waarvan hij bewees, dat ze geen cyclische koolstofgroepeering hadden. Hij toonde de verwantschap aan tusschen caoutchouc, isopreen en een terpeen met open keten, het myrceen $C_{10} H_{16}$, en kwam dus ook tot de overtuiging, dat de caoutchouc van een alifatisch terpeen moest worden afgeleid gedacht. In deze zienswijze, die overigens door TSCHIRSCH reeds lang werd bestreden, is nu verandering gekomen, sedert HARRIES in 1904 den afbouw van het caoutchouc-molekuul door middel van ozon heeft uitgevoerd en daarmede eene enorme schrede vooruit gedaan heeft op den weg der caoutchoucsynthese. Hij ging uit van eene oplossing van caoutchouc in benzol, leidde hierin een stroom ozonhoudende zuurstof en verkreeg bij indampen in vacuo een ozonid van de formule $C_{10} H_{16} O_6$. Dit vertoonde alle reakties, die specifiek waren voor de ozoniden, verbindingen waarvan HARRIES reeds nadere studie had gemaakt. Bij behandelen van het caoutchoucozonide met waterdamp destilleert er eene vloeistof over, die bij onderzoek laevulinaldehyde blijkt te bevatten, te isoleeren als het phenylhydrazon. Het residu is eene verbinding, die later geïdentificeerd is als laevulinaldehydsuperoxyde, dat uiteenvalt in laevulinaldehyde en waterstofsuperoxyde, terwijl dit laatste bij lang koken het aldehyde oxydeert tot laevulinezuur:



„absorptie” van zwavel. BURGHARDT zegt in „Thorpe's dictionary of applied chemistry”, waarschijnlijk steunende op eene meening van PAVEN, dat de vulkanisatie bestaat „in the alteration of caoutchouc „resin through the production in it of a sulpho-compound, a certain „amount of hydrogen being replaced by sulphur”. Wanneer er echter substitutie plaats had, zouden dus voor elke 32 deelen zwavel, die zich met de caoutchouc verbonden, 34 deelen zwavelwaterstof vrij moeten komen en zou dus, wanneer men $+ 2\frac{1}{2}$ pCt. in reaktie tredende zwavel aanneemt, per ton caoutchouc dagelijksch verbruik ongeveer 18000 liter zwavelwaterstofgas vrij moeten komen, eene hoeveelheid, die de omgeving van elke caoutchoucfabriek totaal onbewoonbaar zou maken. In werkelijkheid worden bij het vulkaniseeren hoogstens sporen $H_2 S$ gevormd. — HEINZERLING merkt op, dat de werking tusschen $H_2 S$ en caoutchouc toch wel eene chemische moet zijn, want beide zijn na de vulkanisatie onoplosbaar in zwavelkoolstof geworden; maar hij zegt, dat het nog onbekend is, of additie of substitutie plaats heeft. DONATH beschouwt het proces als de vorming van eene soort alliage tusschen zwavel en caoutchouc.

In 1846 werd aan PARKES een patent verleend tot het vulkaniseeren met zwavelmonochloride $S_2 Cl_2$, een proces, dat nu algemeen bekend is onder den inkonsekwenten naam van koude vulkanisatie. Hierbij worden dunne huidjes, gesneden van een blok geperste caoutchouc, gedompeld in eene oplossing van $S_2 Cl_2$ in zwavelkoolstof of in den laatsten tijd ook tetrachloorkoolstof, als wanneer de vulkanisatie bij gewone temperatuur plaats vindt.

Ook omtrent den aard van dit proces was men langen tijd volmaakt in het duister. FAWCITT meende, dat de inwerking bestaat in de substitutie van zwavel voor waterstof, terwijl deze laatste ontwijkt als gas, of gebonden aan chloor als zoutzuur. BURGHARDT drukt zich ook zoo uit. THOMSON meent, dat de vulkaniseerende werking van $S_2 Cl_2$ veroorzaakt wordt door het chloor en niet door de zwavel. TERRY gaat zelfs zoo ver te beweren, dat, daar zwavel in de koude geen inwerking op caoutchouc heeft, $S_2 Cl_2$ eenvoudig te beschouwen is als chloor in verdunnen vorm.

Aan dezen warboel van opinies is wel voor goed een eind gemaakt door de onderzoekingen van CARL OTTO WEBER, den helaas te vroeg gestorven ijverigen geleerde, die aan de wetenschap en de industrie van de caoutchouc onschatbare diensten heeft bewezen. Aan hem hebben wij de oplossing te danken van tal van problemen, die jaren achtereen of een strijdvrage waren tusschen de verschillende deskundigen, of stilzwijgend als uitgemaakt en vaststaand golden. WEBER

heeft eene rationeele, zuiver wetenschappelijke beschouwing van alle zich in de caoutchoucindustrie voordoende vraagstukken niet alleen mogelijk gemaakt, maar ook weten door te voeren; hij heeft tal van technische bijzonderheden en handigheden gevonden en ingevoerd en hij heeft met inspanning van alle krachten het waas van geheimdoenerij, waarmee de fabrikanten deze industrie zoo gaarne omhulden en waarachter zij toch eigenlijk niets dan hunne empirische onwetendheid verborgen, af willen werpen en dat is hem dan ook voor een groot deel gelukt. Tegenwoordig heerscht er in de caoutchoucindustrie een betere geest, een, die het nut der wetenschappelijke vorschingen op praktisch terrein niet langer ontkent; thans gaan de fabrikanten langzamerhand inzien, dat zij van den wetenschappelijk gevormden fabrieksleider, die de voorkomende problemen met een oordeelkundig oog kan beschouwen, meer kunnen verwachten voor de onmiddellijke en toekomstige praktijk, dan hetgeen, waartoe een geminacht chemikusje vroeger ooit in staat werd gerekend en WEBER is zeker een der eersten geweest, die aan de hedendaagsche chemie en physika op dit terrein de haar toekomende plaats heeft weten te verzekeren. Al kan men zich bij het bestudeeren van WEBER's geschriften helaas niet ontveinzen, dat hij zich vaak schuldig maakt aan overijlde konklusies en dat zijn strijd lustige natuur hem dikwerf verlokte tot scherpe persoonlijke kritieken, toch ademen zij een helderen, klaren geest, die niets liever wil, dan logische duidelijkheid en die het wetenschappelijk vorschen ten allernauwste met de praktische toepassingen wil verbinden.

Ik zal nu trachten, WEBER's vulkanisatietheorie uiteen te zetten. Wat is vulkanisatie eigenlijk? Dit is niet zoo spoedig te zeggen. Men kan zich met de verklaring, dat het is een gedeeltelijk of geheel verzadigen van het caoutchouckoolwaterstofmolekuul met zwavel of zwavelverbindingen, niet bevredigen. Wat men bij de bestudeering van het vulkaniseerproces nooit uit het oog moet verliezen, is, dat men hier te doen heeft met een kolloïde. Deze van GRAHAM afkomstige benaming dient om die stoffen aan te duiden, die in tegenstelling met de kristalloïden, niet kristalliseerbaar zijn, een zéér hoog molekulairgewicht bezitten en daardoor, dus door de enorme grootte hunner molekulen, ook slechts zeer langzaam dialyseerbaar zijn, d. w. z. niet of zeer langzaam door de poriën van sommige membranen heen kunnen dringen. Er is echter slechts een gradueel verschil tusschen kolloïden en kristalloïden; met toenemend molekulairgewicht gaan de eigenschappen van de laatste niet sprongswijs, maar geleidelijk in elkaar over. Kolloïden hebben zéér geringe, maar toch

nog vaak meetbare osmotische drukken en eveneens uiterst kleine, maar toch dikwijls nog wel waar te nemen vriespuntsverlagingen en kookpuntsverhoogingen. „De kolloïdale toestand is dus of een functie „van het molekulairgewicht, en dus van den kristalloïden toestand „principiëel niet verschillend, of een gevolg van het samenwerken „van een aantal physische en misschien ook chemische omstandigheden” ¹⁾. Voor het laatste pleit het verschijnsel, dat men in oplossingen van een kolloïde neerslagen, die anders altijd in den kristallijnen vorm neerslaan, in kolloïdalen toestand in oplossing kan houden. ²⁾ Een kolloïde kan dus een kolloïdalen toestand inducereen, te voorschijn roepen; dit is een zeer belangrijk feit, waarvan o. a. bij de caoutchoucoverwerking altijd, hoewel onwetend, gebruik wordt gemaakt.

Eene andere zeer belangrijke eigenschap der kolloïden is, onder bepaalde omstandigheden, in een onoplosbaren, z.g. gepektiniseerden toestand over te kunnen gaan. De kolloïdale toestand is de metastabiele, de gepektiniseerde de stabiele; het terugbrengen van den gepektiniseerden in den kolloïdalen toestand is onmogelijk; pogingen daartoe voeren in den regel tot ontleding. Kolloïdale toestanden zijn algemeen bekend; ik denk hier aan kiezelzuur, dat door herhaald droogdampen met zoutzuur in een gepektiniseerden, niet meer oplosbaren vorm gebracht kan worden, aan kolloïdale sulfiden, die door toevoeging van een weinig elektrolyt praecipiteeren, hoewel dan vaak weer oplosbaar zijn in zuiver water, dus zeker niet gepektiniseerd zijn; aan kolloïdale metaaloplossingen, die vaak spontaan pektiniseeren; aan eiwitten, die door koken, of door zoutoplossingen, b.v. $Mg SO_4$ worden, wat men noemt, gekoaguleerd en dan niet meer oplosbaar zijn. Men moet dit pektiniseeren niet verwarren met eene afscheiding in vasten vorm, die soms door temperatuursverlaging of concentratieverhooging kan plaats vinden, een z.g. gelatineeren van lijm- en gelatineoplossingen. Want deze toestand is weer terug te brengen in den kolloïdalen; dat is de gepektiniseerde niet. Zoo is de caoutchouc een bij uitstek kolloïdaal lichaam, maar zij is dat zoowel in vasten toestand als in oplossing.

Onder meerdere oorzaken van pektiniasie noem ik de voor ons voornaamste: de omzetting in eene chemische verbinding. Zoo gaat de caoutchouc bij het vulkaniseeren, dus het zich verbinden met

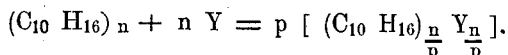
¹⁾ WEBER: Grundzüge einer Theorie der Kautschuk-Vulkanisation, p. 6.

²⁾ Zie hiervoor de fraaie proeven van LOBRY DE BRUYN. (Rec. d. tr. chim. d. P.-B., 1900, p. 236.)

zwavel, over in een gepektiniseerden toestand en wel waarschijnlijk volgens het schema:

$m (C_{10} H_{16})_n + m X = (C_{10} H_{16})_n m X_m$, waarbij dus een samengesteld kolloïde van nog grooter molekulairgewicht kan ontstaan.

Soms ook kunnen samengestelde kolloïden van veel grooter oplosbaarheid dan het uitgangsmateriaal ontstaan:



Ik zal een paar voorbeelden noemen. Wanneer men op eene oplossing van caoutchouc chloorzwavel laat inwerken, zal spoedig pektinisaatie van de oplossing intreden. Bij overmaat $S_2 Cl_2$ ontstaat eene verbinding $C_{10} H_{16} S_2 Cl_2$ en schijnt dus de reactie aan molekulen $C_{10} H_{16}$ te verlopen, hoewel, dit zij er nadrukkelijk bijgevoegd, de verbinding nog kolloïdaal is. Gebruikt men echter minder $S_2 Cl_2$, dan ontstaat er niet een mengsel van de verbinding $C_{10} H_{16} S_2 Cl_2$ en vrije caoutchouc, maar een additieprodukt van de algemeene formule $(C_{10} H_{16})_n S_2 Cl_2$; m. a. w. het reageerende molekuul is hier veel grooter dan $C_{10} H_{16}$.

Anders gaat het bij de vorming van verbindingen, die niet in gepektiniseerden toestand verkregen worden, b.v. van het tetrabromiede $C_{10} H_{16} Br_4$. Dit vormt zich dadelijk, wanneer men broom druppelt in overmaat eener oplossing van caoutchouc in chloroform. Gebruikt men minder broom, dan noodig is om de aanwezige caoutchouc in $C_{10} H_{16} Br_4$ om te zetten, dan verdeelt het broom zich niet, zooals zoo even, over een caoutchouc-molekuul van enorme grootte, maar de reactie vindt plaats, alsof zij aan $C_{10} H_{16}$ -molekulen verliep. Bij minder broom zal er dus vrije caoutchouc in oplossing naast het bromiede blijven en die twee laten zich tamelijk gemakkelijk scheiden.

WEBER ziet nu het verschil tusschen de vorming van een gewoon derivaat en een eigenlijk „vulkanisatieprodukt” in het al of niet uitblijven van eene pektinisaatie of m. a. w.: *het wezen der caoutchouc-vulkanisatie ligt in eene door chemische inwerking op deze stof teweeggebrachte pektinisaatie*, dus een toestand, van waar uit geen terugkeer in den kolloïdalen meer mogelijk is.

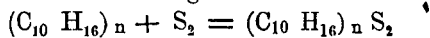
Ik zal nu de proeven nagaan, die door WEBER genomen zijn; het eerst die, welke betrekking hebben op de vulkanisatie met zwavel. Hij nam eerst 100 dln. fijnste Pará-caoutchouc en mengde die met 10 dln. gepraecipiteerde, zuurvrije zwavel. Het mengsel werd gewalst in platen van 3 m.M. dikte, deze in strooken van 3 c.M. breedte en 6 c.M. lengte gesneden, en in een met water gevulden porceleinen beker gebracht, die geplaatst was in een gedeeltelijk met water gevulden

laboratoriumsautoklaaf, met veiligheidsklep, thermometer en manometer. Het water in den autoklaaf werd aan den kook gebracht, de beker met kokend water gevuld, de strooken er in gelegd en de autoklaaf gesloten. Wanneer de verlangde temperatuur was bereikt, werd de tijd opgenomen en de temperatuur een zekeren tijd konstant gehouden, na afloop waarvan zoo spoedig mogelijk de stoom werd afgeblazen, de autoklaaf geopend, een strook er uit genomen, zoo noodig kokend water bijgevoerd, de autoklaaf weer gesloten en de proef op dezelfde wijze voortgezet. De monsters werden in zeer fijne draden gesneden en zonder drogen, dadelijk met aceton geëxtraheerd, om alle vrije zwavel er uit te halen. Deze extractie werd drie dagen achtereen [uitgevoerd, om zoo zeker mogelijk te zijn; daarna werd het gehalte aan gebonden zwavel volgens CARIUS bepaald. Er bleek nu, dat dit gehalte aan gebonden zwavel toenam met langeren vulkanisatieduur, eveneens bij hooger temperatuur. De cijfers, die WEBER vond, heeft hij in eene grafische voorstelling vereenigd.¹⁾

Treffend is het optreden van de knikken in de lijnen; bij driemaalige herhaling der proeven vond WEBER die telkens weer. Verschillende caoutchoucsoorten gedroegen zich verschillend, wat betreft hunne zwavelopname, iets, dat in de praktijk reeds lang bekend was.

Er is dus wel geen twijfel aan, dat het vulkaniseeren bestaat in het vormen van eene chemische verbinding van caoutchouc met zwavel, een polypreensulfid, zooals WEBER het noemt, juister: dimethyloktadieënsulfide. Dit chemisch proces is in de eerste plaats gekenmerkt door zijn langzaam verloop.

Nu ligt de vraag voor de hand, is het proces een additie- of een substitutieproces? In het eerste geval heeft men:



in het tweede: $(C_{10} H_{16})_n + 2 S_2 = (C_{10} H_{16} - \frac{1}{n})_n S_2 + 2 H_2 S$. Hier zou dus, zooals ik reeds opmerkte, ontwikkeling van groote kwantiteiten zwavelwaterstof moeten plaats hebben, hetgeen echter niet of hoogstens in sporen optreedt. *Het vulkaniseeren is dus een additieproces.*

Bij een overmaat zwavel en bij hooger temperaturen of langer vulkanisatieduur gaat het produkt meer en meer in een harde massa over, die meer algemeen bekend is onder den naam van eboniet, en ook hierbij vindt geen noemenswaardige zwavelwaterstofontwikkeling

1) Voor deze teekeningen, waarvan schr. gedurende zijn voordracht lantaarnplaatjes vertoonde en die in dit tijdschrift niet afgedrukt konden worden, wordt verwezen naar Weber: The chemistry of India-rubber.

plaats. Het ligt dus voor de hand te veronderstellen, dat dit produkt een bovenste grens zal zijn in het additieproces. Om dit uit te maken, nam WEBER een mengsel van:

I. 100 gram Pará en 50 gram zuivere zwavel; verhit gedurende 12 uur op 138° .

II. 100 gram Pará en 75 gram zwavel; verhit: 9 uur op 140° C.

III. 100 gram Pará en 100 gram zwavel; verhit: 8 uur op 140° C. Verkregen werden drie monsters uitstekend eboniet, vrij van porositeit en van groote sterkte. Zij gaven onder het mikroskoop eene structuurlooze massa; ook was er niets te zien aan het zeer fijn gevijlde en door zijdegaas gezeefde poeder. Bij extractie van het uiterst fijne poeder met aceton in een Soxhlet-extraktor werd een extract verkregen, dat hoofdzakelijk bestond uit vrije zwavel, met een klein weinig organische stof. Het totaal extraheeren van de vrije zwavel duurde echter opmerkelijk lang; met zwavelkoolstof ging het volstrekt niet sneller. De vrije zwavel is waarschijnlijk in amorfen (kolloïdalen) toestand aanwezig, dus onoplosbaar in de gewone oplosmiddelen. Het mikroskopisch beeld doet in het geheel geen zwavel zien, daarom moet, volgens WEBER, het eboniet beschouwd worden als eene vaste oplossing van zwavel in caoutchoucsulfide en gaat eerst onder den invloed van kokende oplosmiddelen de amorfe zwavel in de oplosbare kristallijne modifikatie over en kan zij geëxtraheerd worden. Na afloop der extractie werd de gebonden zwavel volgens CARIUS bepaald. Monster I had 33.08 pCt., n^o. II 33,11 pCt., n^o. III 32.64 pCt. gebonden zwavel. Nu vereischt de formule van het dime-thyloktadieëndisulfid $C_{10} H_{16} S_2$ 32.00 pCt. zwavel. Het gevonden te veel zal veroorzaakt zijn door eene tegen het eind der additie ingetreden gedeeltelijke substitutie. Het $C_{10} H_{16} S_2$ is dus als verzadigde, als bovenste grens van de vulkanisatiereeks te beschouwen.

De bepaling van de laagste vulkanisatiegrens, dus de verbinding met de kleinst mogelijke hoeveelheid zwavel, waarin nog een molekuul caoutchouc reageert, is uiterst moeilijk, omdat wij geen middel bezitten, om de verschillende vulkanisatietrappen van elkaar te scheiden. We kunnen hoogstens zeggen, dat vulkanisatiewerkingen eerst bij een gehalte van $2-2\frac{1}{2}$ pCt. gebonden zwavel duidelijk merkbaar zijn, dat men dus beneden die hoeveelheid, blijkens de ervaring, niet van goed gevulkaniseerde produkten kan spreken en bij berekening blijkt nu, dat eene verbinding $(C_{10} H_{16})_{10} S_2$ of $C_{100} H_{160} S_2 = 3.25$ pCt. gebonden zwavel bevat. Dit getal valt dus goed binnen de grenzen, die men kan waarnemen bij goed gevulkaniseerde waren, die den

hoogsten graad van rekbaarheid en elasticiteit samen met den hoogsten graad van trekvastheid bezitten.

Men kan dus zeggen: *Het vulkaniseerproces bestaat in de vorming van eene continue reeks van additieproducten van caoutchouc met zwavel, waarvan waarschijnlijk eene verbinding $C_{100} H_{160} S_2$ de laagste en $C_{10} H_{16} S_2$ of wel $C_{100} H_{160} S_{20}$ de hoogste grens is. De leden dezer reeks onderscheiden zich door afname in rekbaarheid en toename in vastheid, van het laagste tot het hoogste.*

Nu moet er hier nog op een gewichtig ding gewezen worden. Iedere fabrikant weet, dat twee monsters gevulkaniseerde caoutchouc, die afkomstig zijn van dezelfde partij ruw materiaal, gemengd met dezelfde hoeveelheid zwavel en gevulkaniseerd, zoodat zij denzelfden vulkanisatiegraad, d. w. z. percentage gebonden zwavel bevatten, toch zeer verschillend in fysisch karakter kunnen zijn. Dit maakt het vulkaniseerproces als chemische reactie zeer moeilijk verstaanbaar en is wel de oorzaak, dat nog heden zooveel fabrikanten en technici er eenvoudig geen chemisme in willen zien en het willen verklaren als eene werking van de warmte op de caoutchouc of het doordringen van de zwavel er in. Dit komt, doordat bij kolloïden in buitengewone mate het fysisch resultaat van eene chemische reactie afhangt van den fysischen toestand van het kolloïdale uitgangsmateriaal. Ieder fabrikant weet, dat de vulkanisatie voor hem slechts een middel is om een bepaald fysisch effect te voorschijn te roepen, om het chemisme bekomert hij zich niet. Wanneer dus aan de eene zijde de tegenkanters van de chemische vulkaniseerreactie door onbekendheid met de eigenaardige eigenschappen der kolloïden, niets dan een fysisch verschijnsel er in zien, zoo mogen ook aan den anderen kant de aanhangers der chemische theorie de fysische omstandigheden niet over het hoofd zien. Een feit blijft het b.v. aan iederen caoutchoucfabrikant bekend, dat caoutchouc, die lang gewalst, dus gekneet is, in een massa van groote plasticiteit overgaat, waarschijnlijk door eene depolymerisatie, terwijl rekbaarheid en vastheid verminderen en dat dergelijke caoutchouc meer zwavel behoeft, om een bevredigend resultaat te geven. Eveneens kan men eenzelfde vulkanisatiegraad (dus percent gebonden zwavel) bereiken door korte vulkanisatie bij hooge temperatuur en groote hoeveelheid zwavel, door lange vulkanisatie bij lage temperatuur en geringe zwaveltoevoeging, of ook door eene langzaam tot een maximum stijgende temperatuur, maar in al deze gevallen zullen de fysische eigenschappen der vulkaniseerproducten verschillend zijn. Geen fysische omstandigheid echter heeft invloed op het chemische resultaat, n.l.

het percentage geaddeerde zwavel, dit hangt eenvoudig af van temperatuur, tijd en massa. Men kan dus zeggen: *De vulkanisatie als chemische reactie beschouwd, verloopt onafhankelijk van den physischen toestand van de caoutchouc, maar deze bepaalt, gedurende de vulkanisatie, de physische konstanten van het vulkaniseerprodukt.*

Zooals wij hierboven reeds gezien hebben, verloopt de reactie van het addeeren van zwavel langzaam. Om haar nu in een praktisch niet te lang tijdsverloop zich te doen afspelen, moet men haar versnellen en dit zal men doen door een der grondstoffen in overmaat toe te voegen en wel hier de zwavel. Men zal dus werken met mengsels, die veel meer zwavel bevatten dan voor het bereiken van een bepaalden vulkanisatiegraad noodig is. Wat gebeurt er nu met die overmaat niet in reactie getreden zwavel? Deze zal bij afkoelen niet uitkristalliseeren, maar door de massa verdeeld blijven in zeer kleine amorfe bolletjes. Na verloop van tijd verschijnt er op de oppervlakte van ge vulkaniseerde artikelen een fijne grijze aanslag, bestaande uit kleine zwavelkristalletjes, die als zoodanig bij zwakke vergrooting, en weldra voor het bloote oog, zichtbaar worden. Dit verschijnsel is bij alle caoutchoucfabrikanten bekend en gevreesd als het „ausblühen”, „blooming” of „sulphuring up”, enz. Het geeft den artikelen een onsmakelijk uitzien en er worden de meest verschillende middelen tegen voorgeslagen, die alle hun ontstaan danken aan de onbekendheid met hetgeen er eigenlijk gebeurt. Men kan de verschijnselen bestudeeren, wanneer men op een mikroskopisch objektglas een paar kristalletjes zwavel sublimeert tegen een dekglasje aan. De fijne iriseerende aanslag bestaat dan uit amorfe bolletjes, die het gepolariseerde licht niet beïnvloeden. Op een schoon glasje kunnen die druppeltjes lang blijven bestaan; maar na korter of langer tijd worden zij troebel en geel en er worden axiale kruisen zichtbaar onder het polarisatiemikroskoop, dus zij worden kristallijn. Nu is bekend, dat de amorfe zwavel de metastabiele, de gekristalliseerde de stabiele toestand is en dat de eerste eene grootere dampspanning heeft dan de laatste. Wanneer er dus op één plekje kristallisatie is ingetreden, dan fungeert dit kristalletje als centrum van lagere drukking en er destilleeren zwaveldampen van de druppeltjes over naar de kristallen, die daardoor aangroeien. Het gevolg is, dat de kristallen weldra door een leeg veld omringd zijn. Soms schieten er zulke lange naaldvormige kristallen uit een bolletje, dat zij een onveranderd bolletje raken. Op dit oogenblik wordt het druppeltje troebel en aan de tegenovergestelde zijde schiet er ook een bun-

deltje naalden uit, hetgeen zich zoo over het heele gezichtsveld verspreidt.

Nu wordt ook het verschijnsel van „Ausblühen” duidelijk. Wanneer op de een of andere wijze kristallisatie van de zwavel aan de oppervlakte begint, dan destilleert de zwavel van binnen naar buiten en komt er soms een buitengewoon rijke aanslag. Het is dus niet een verschijnsel van kapillariteit, zooals soms gemeend wordt. Men kan nu dien aanslag wel door koken in loog weggrijpen, maar daarin lost de nog niet gekristalliseerde zwavel niet op en zal dus na afloop van het koken toch nog de mogelijkheid bestaan, dat er uitkristallisatie plaats heeft. Bij eboniet kent men het „Ausblühen” niet, niettegenstaande er soms tot 60 pCt. vrije zwavel in voorkomt. Men moet dus eboniet beschouwen als eene vaste oplossing van kolloïdaal caoutchoucsulfide in kolloïdale zwavel of omgekeerd.

Zooals ik zoo straks reeds zeide, bestaat de koude vulkanisatie in het dompelen van de caoutchouc in eene oplossing van chloorzwavel in zwavelkoolstof. WEBER heeft ook dit proces nader bestudeerd en gevonden, dat het, evenals het zwavelproces, bestaat uit eene additie van het $S_2 Cl_2$ molekuul en ook weer in de vorming van eene continue serie additieprodukten met $C_{10} H_{16} S_2 Cl_2$ als bovenste en $C_{100} H_{160} S_2 Cl_2$ als benedenste grens, geheel analoog aan de bij de warme vulkanisatie genoemde. In deze verbindingen is het chloor tamelijk los gebonden; door koken met alcoholische kali wordt H Cl afgesplitst en blijft er eene verbinding $C_{10} H_{14} S_2$ over.

Ook met zwavelbromide en zwaveljodide nam WEBER proeven en verkreeg daarbij onbestendige verbindingen, die echter naar alle waarschijnlijkheid ook additieprodukten waren.

Waarom is er nu verschil tusschen warme en koude vulkanisatie? WEBER zegt hieromtrent het volgende. Bij warme vulkanisatie worden de S_8 molekulen in S_2 molekulen omgezet en dit, kost arbeid, dus warmte; de vormingswarmte van het sulfide is te gering om de reactie vanzelf te doen verlopen, daarom moet men voortdurend warmte toevoeren. Bij de vulkanisatie met chloorzwavel wordt tegelijk gevormd eene verbinding van caoutchouc met zwavel en met chloor; nu gaat de verbinding met chloor gepaard met groote warmte-ontwikkeling, terwijl die met zwavel warmte kost; de ontwikkeling is grooter dan de absorptie, dus het resultaat is, dat de reactie met chloorzwavel warmte geeft en bij gewone temperatuur verloopt. Zij is zelfs zoo heftig, dat men in verdunde oplossing moet werken.

Delft, Maart 1907.