

DIETRICH BRAUN



Kleine
GESCHICHTE
der
KUNSTSTOFFE

HANSER

Pergamentpapier und Vulkanfiber

Am Ende der Frühzeit der Kunststoffe steht die Vulkanfiber, ein bis heute erzeugter lederähnlicher Schichtstoff aus Cellulose, der durch Pergamentieren ungeleimter Papiere hergestellt wird. Der aus dem Englischen stammende Name (vulcanized fiber) dürfte in Anlehnung an die Vulkanisation von Gummierzeugnissen gebildet worden sein, hat aber chemisch nichts damit zu tun [54] [55] [56].

Im Jahre 1844 beobachtete J. Mercer, dass sich Baumwolle beim Behandeln mit konzentrierter Natronlauge zusammenzieht und lederartig verdichtet wird. Bald danach fand er, dass auch ca. 70-proz. Schwefelsäure eine ähnliche Wirkung besitzt. Die später als Mercerisierung bezeichnete Behandlung von Baumwolle mit Natronlauge führt außerdem zu einer verstärkten Farbstoffaufnahme, was heute noch in der Textilindustrie Anwendung findet.

Unmittelbarer Vorläufer der Vulkanfiber ist das Pergamentpapier: Die französischen Forscher J. A. Poumarède und L. Figuler beschrieben 1847 Versuche, bei denen sie durch Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure auf Papier das Entstehen eines der tierischen Haut ähnlichen Materials beobachteten. Es kam in

trockenem Zustand dem aus enthaarter Haut gewonnenen und vor allem als Beschreibstoff dienenden Pergament nahe, ehe dieses im 15./16. Jahrhundert durch die Erfindung des Papiers abgelöst wurde.

Im Jahr 1853 meldete der Engländer W. E. Gaine ein Patent an, mit dem er sich die Verbesserung von Papier mit Schwefelsäure als Pergamentierungsmittel schützen ließ. Th. Taylor verwendete nach einem 1859 erteilten englischen Patent statt Schwefelsäure erstmals 76-proz. Chlorzinklösung, wobei er mehrere Lagen Hadernpapiere aufeinander legte und unter Druck miteinander verband.

Th. Taylor begann um 1873 in Amerika mit der Herstellung von Vulkanfiber, wovon aber bis 1914 nur in Amerika nennenswerte Mengen erzeugt wurden. Auch wenn eine deutsche Fabrik schon Ende der 1880er Jahre – allerdings nur für kurze Zeit – von der Deutschen Vulkanfibergesellschaft von E. Ziegler & Co. in Bettenhausen bei Kassel betrieben wurde, wird die erste nachgewiesene Produktion in Deutschland bei der Köln-Rottweil AG auf 1920 datiert.

Über die Vorgeschichte der Vulkanfiber ist in der amerikanischen Literatur nur wenig bekannt. Die frühesten amerikanischen Patente wurden um 1870 erteilt. Die Einzelheiten des Prozesses konnten in Amerika aber lange geheim gehalten werden, da alle damit beschäftigten Firmen einem Trust angehörten, der – wie es in einem zeitgenössischen Bericht heißt – „als unumstößlichen Grundsatz aufgestellt hat, keinen Fremden einzulassen“.

Nach Deutschland kamen nähere Informationen über die amerikanischen Arbeiten 1907 durch einen Reisebericht von Hans Hofmann in der Papier-Zeitung vom 23. Juni 1907 (S. 2218). In Europa wurde Vulkanfiber daher erst nach dem ersten Weltkrieg in größeren Mengen erzeugt [55].

Zum Herstellen von Vulkanfiber wurden Papierlagen zunächst mit wässriger Zinkchloridlösung als Pergamentierungsmittel zur sogenannten Hydratcellulose gequollen. Ausgangsprodukt für das verwendete Papier waren anfangs Baumwollhadern, Lumpen aus alten Kleidungsstücken mit durch häufiges Waschen und Bleichen mürbe gewordenen Fasern, die zuerst in Alkali gekocht und dann auf sogenannten Halbzeugholländern zu einem Faserbrei zerrissen und gegebenenfalls gefärbt wurden. Auf dem Sieb einer Papiermaschine erzeugte man daraus ein sehr reaktionsfähiges, ungeleimtes löschpapierähnliches Blatt, dessen einzelne Fasern in Zinkchloridlösung stark gequollen wurden. Später wurden noch viele andere Pergamentierungsmittel geprüft, u.a. Schwefelsäure, was aber von wenigen Ausnahmen abgesehen bis heute auf Dauer ohne Erfolg blieb. Die getränkten Bahnen wurde auf große Walzen gewickelt und mit Hilfe von Druck und Hitze miteinander verbunden, so dass ein Trennen in einzelne Lagen unmöglich wurde. Nach dem Pergamentieren und Trocknen konnten Platten bis etwa 50 mm Dicke erhalten werden, die durch Wässern vom Zinkchlorid befreit wurden, was anfangs sehr lange dauerte, bei 50 mm-Platten über ein Jahr. Die Platten besaßen durch den hohen Wassergehalt zunächst eine gummiartige Weichheit. Beim Trocknen entstand dann die harte und zähe Beschaffenheit, mit der Vulkanfiber in den Handel kam. Da die Platten sich beim Trocknen stark verkrümmten, wurden sie unter großen hydraulischen Pressen gerichtet oder z.B. für die Kofferindustrie für besonders glatte Oberflächen kalandriert.

4.5 Celluloseabkömmlinge 139



Bild 4.26 Koffer aus Vulkanfiber, um 1920 (Bildquelle: Kunststoff-Museum Troisdorf/Rainer Hardtke)

Nach heutiger Definition ist Vulkanfiber damit ein aus Papier durch Pergamentieren und Verschweißen mehrere Lagen zu Brett- und röhrenartigen Gebilden hergestellter Kunststoff, der sich durch große Festigkeit, Elastizität, Zähigkeit und Härte bei geringem Volumengewicht auszeichnet. In den Handel kamen zunächst Rollen von 0,1 bis 0,5 mm Stärke und Platten von 0,5 bis 50 mm Dicke im Format von ca. 130 mal 180 cm in grauer, brauner, roter und schwarzer Farbe, aber auch Röhren und Stäbe. Aus den Platten wurden auch Flach- und Rundstäbe gearbeitet, da sich die nicht splittende Vulkanfiber gut hobeln, drehen, bohren, fräsen und stanzen, aber nur beschränkt plastisch verarbeiten lässt. Gefertigt wurden so verschiedene Artikel wie Mützenschirme und Helme, aber auch Zahnräder und andere technische Artikel. Bis heute Bedeutung haben Schleifscheiben, auf die Schleifkörner aus Korund oder Siliciumcarbid in wässrigen Phenolharzlösungen aufgebracht werden [57] [58] [59].

Erste Versuche, Vulkanfiber-Platten z.B. zum Herstellen von Koffern einzusetzen, scheiterten zunächst daran, dass es nicht gelang, die Platten in der dafür nötigen Weise zu verformen. Dies

wurde aber möglich, als man die zu biegenden Stellen heißem Wasserdampf aussetzte und die gebogenen Stellen danach durch Abschrecken mit kaltem Wasser so fixieren konnte, dass die Krümmung erhalten blieb.

Das wirtschaftliche Problem der Vulkanfasererzeugung sind nicht die relativ billigen Ausgangsprodukte, deren Kosten nur ca. 20 bis 30% des allerdings große Anlagen erfordernden Prozesses ausmachen, sondern die hohen Investitionskosten, die aufwendige Wässerung und das korrosive Zinkchlorid. Deswegen ist die Zahl der Hersteller inzwischen weltweit bis auf einige wenige Firmen gesunken. So betrug die in den USA erzeugte Menge 1968 noch 21000 t, während es dort inzwischen keinen Produzenten mehr gibt. Die Weltproduktion liegt heute bei rund 20000 jato (Jahrestonnen); von denen etwa 8000 jato vom Weltmarktführer Dynos GmbH in Troisdorf stammen, die hauptsächlich in den Schleifscheibenmarkt gehen.

Wegen einer gewissen Ähnlichkeit zur Vulkanfaser seien in diesem Zusammenhang auch die allerdings erst später auf den Markt gekommenen Produkte Ferrozell und Pertinax erwähnt.

Ferozell entsteht aus heiß gepressten, mit gehärteten Phenolharzen getränkten Spezialgeweben, die in wechselnder Faserichtung aufeinander geschichtet sind. Es eignet sich als nichtmetallischer Werkstoff für Kolben, Klappen, Dichtungen an Pumpen, Apparaten und Armaturen in der chemischen Industrie und im Getriebebau sowie für Zahnräder, da es sich mit Schneidwerkzeugen, aber auch durch Sägen, Drehen, Bohren und Fräsen bearbeiten lässt [60].

Die dem Ferrozell ähnlichen Pertinaxpapiere [61], sogenannte Hartpapiere, werden durch lagenweises Aufeinanderschichten von mit Bakelit-Harzen getränkten Papieren unter Anwendung von Druck und Wärme erhalten. Sie dienen zunächst zum Herstellen von Isolatoren, aber auch für Knöpfe, und wurden schon

1921 als „ein ernster Wettbewerber in der Reihe der Kunststoffprodukte“ zum Ersatz für Horn, Porzellan, Glas usw. empfohlen. Heute finden sie noch Anwendung als isolierende Trägerplatten (Leiterplatten, Platinen) für elektronische Bauteile.