

Synthesekautschuke

Das elastische Jahrhundert

HEIKE KLOPPENBURG | THOMAS GROB |
MARTIN MEZGER | CLAUS WRANA

Abb. 1 Zahnriemen
aus Kautschuk

Am 12. September 1909 wurde das erste brauchbare Verfahren zur Herstellung synthetischer Kautschuke patentiert. Über die Jahrzehnte haben sich künstliche Elastomere zu ausgesprochenen Hochleistungswerkstoffen gemausert. Heute ist die Entwicklung neuer Gummitypen eine Aufgabe für ausgesprochene Spezialisten, die den Werkstoff bis auf die Molekülebene beherrschen müssen.

Gäbe es eine Hitparade verkannter Hochleistungswerkstoffe – Synthesekautschuke würden darin einen der Spitzenplätze einnehmen. Bei kaum einem modernen Werkstoff laufen öffentliche Wahrnehmung und Leistungsfähigkeit derart auseinander. Kein Wunder: Bauteile aus Gummi sind oft in einem unscheinbaren Schwarz gehalten und verrichten ihre Arbeit – abgesehen vielleicht von Vorzeige-Anwendungen wie Reifen und Sportschuhen – als Dichtungen, Schläuche und Dämpfungselemente eher im Verborgenen (Abbildung 2).

Dabei müssen ihre Elastizität und ihre Belastbarkeit über die gesamte Lebensdauer möglichst auf konstant hohem Niveau erhalten bleiben; auch an Abrieb-, Einreiß- und Weiterreißfestigkeit werden immer höhere Ansprüche gestellt. Selbst unscheinbare Allerwelts-Gummiartikel wie O-Ringe rücken mit steigenden Maschinenleistungen mehr und mehr in den Mittelpunkt des Interesses. Denn produktivere Anlagen sind nicht selten auch heißer als weniger leistungsfähige – darum überfordern sie einfache Gummitypen unter Umständen schneller. Zugleich fallen die Kosten für Stillstände aus Wartungsgründen umso stärker ins Gewicht, je produktiver eine Maschine ist.

Naturkautschuk reicht oft nicht

Mit dem Ur-Kautschuk von der Plantage – dem Naturkautschuk – stößt man schon lange an technische Grenzen. Dieser Werkstoff versprödet unter dem Einfluss von Sonnenlicht und Hitze. Ursache dafür sind die ungesättigten Naturkautschuk-Moleküle, deren Doppelbindungen durch UV-Licht und Wärme quervernetzt und durch Ozon gespalten werden können. Die unpolare Natur der NR-Moleküle macht Gummi aus Naturkautschuk zudem anfällig gegen Quellung in chemisch verwandten Kohlenwasserstoffen wie etwa Ölen.

GUMMI-KNOW-HOW IN DER PRAXIS: SCHLÄUCHE FÜR ENTSTICKUNGSKATALYSATOREN

Stickoxide in den Abgasen von Dieselmotoren lassen sich neutralisieren, indem man sie mit Ammoniak selektiv zu Stickstoff und Wasser abreagieren lässt. Sogenannte SCR-Katalysatoren nutzen hierzu wässrige Harnstofflösungen (AdBlue®) als NH_3 -Quelle. Um diese vom Tank zum Katalysator zu transportieren, ist die Technik auf Schläuche aus chemikalienbeständigen Spezialkautschuken angewiesen. Denn Harnstoff ist als sekundäres Amin eine in wässriger Lösung schwach alkalisch wirkende Verbindung, die mit bestimmten Substraten wie etwa Polychloropren (CR), chloriertem Polyethylen (CM) oder chlórsulfoniertem Polyethylen (CSM) unerwünschte chemische Reaktionen eingehen kann. Ammoniak selbst, das Harnstoff-Lösungen schon bei moderat erhöhten Temperaturen um 90 °C einen stechenden Geruch verleiht, ist ein noch aggressiveres Agens.

Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus der Empfindlichkeit schwefelvernetzter Gummis gegenüber basischen Stickstoff-Verbindungen. Amine können eine ruhende Vulkanisation aktivieren, also die Sulfidbrücken, die die Kautschukmoleküle untereinander verbinden, aufbrechen: Dabei werden längere Brücken zu Gunsten mehrerer kürzerer abgebaut, was im Ergebnis bedeutet, dass die Vernetzungsdichte im Elastomer zunimmt. Durch diese Nachvernetzung wird der Gummi mit der Zeit härter, im Extremfall spröde. Auch die elastischen Eigenschaften derart beeinträchtigter Teile lassen

nach, was sich negativ auf die Dichtungseigenschaften auswirken kann; daher muss auf die verbreitete Schwefelvernetzung verzichtet werden.

Weitere Einschränkungen ergeben sich aus der Empfindlichkeit des Katalysators, der den Harnstoff letztlich in den eigentlich wirksamen Ammoniak zersetzt bzw. die Stickoxide im Abgasstrom zu Stickstoff und Wasser komproportioniert. Der Gehalt an Verarbeitungshilfsmitteln, die aus dem Gummi herausgelöst und in Kontakt mit dem Katalysator kommen könnten, ist bei der Herstellung von Harnstoff-führenden Schläuchen also auf das unbedingt nötige Maß zu vermindern. Insbesondere Weichmacher sind hier kritisch zu betrachten. Die eingesetzten Basiselastomere sollten die nötigen Verarbeitungs- und Endigenschaften – also gute Mischbarkeit, damit niedrige Viskosität und die gewünschte Endhärte – auch ohne Zusatz dieser Additive mitbringen. Und zwar über ein sehr weites Temperaturspektrum, denn die weichmacherfreien Schläuche dürfen selbstverständlich auch bei tiefen Temperaturen nicht verspröden.

Eine Lösung stellen peroxidvernetzte Vulkanisate aus EPDM-Kautschuk dar. Die mechanischen Eigenschaften peroxidisch vernetzter Vulkanisate aus diesem Elastomer werden durch Kontakt mit Harnstoff-Lösungen kaum beeinträchtigt. Erste Schläuche aus diesem Material haben den Sprung in den Markt bereits geschafft.



Unscheinbare HighTech-Anwendung: Spezialschläuche aus EPDM für Harnstofflösungen.

Zwar kann einigen Nachteilen des Naturkautschuks zumindest zeitweilig durch Additive begegnet werden. Ein Beispiel hierfür sind Ozonschutzwachse, also Chemikalien, die aggressive Sauerstoffverbindungen abfangen, bevor sie die Gummimoleküle angreifen, das Material aber schutzlos lassen, sobald sie verbraucht sind. Mit Synthesekautschuken lassen sich einige der Nachteile des Gummirohstoffs von der Plantage jedoch schon auf Molekülebene korrigieren.

Abb. 2 High End-Gummi ist im Alltag überall vorhanden. In Espressomaschinen zum Beispiel würde Naturkautschuk nicht nur durch die Hitze, sondern auch durch Kaffeesäuren und Fette schnell in Mitleidenschaft gezogen werden. (Alle Bilder: LANXESS)

Elastomere im Auto

Wer Beispiele für die Performance moderner Hochleistungskautschuke finden möchte, muss nicht lange suchen: Es reicht ein kurzer Blick ins Auto. Scheibenwischer etwa müssen über 500.000 Wischzyklen unter einem erheblichen Anpressdruck standhalten und verbringen den größten Teil ihres Lebens dennoch im Wartezustand. Hier sind also dauerhafte Elastizität und ein geringer Druckverformungsrest gefragt (ein Maß für das Setzverhalten, den Gummi nach Druckbelastung erleidet); zudem eine hohe Beständigkeit gegenüber Rissen, denn diese würden sich sofort durch Schlieren bemerkbar machen. Heute kommen hier vor allem Polychloroprenkautschuke (CR) zum Einsatz: Diese einreißbeständigen Elastomere zeigen gute Dynamikeigenschaften, sind abriebfest und kälteflexibel; die Gleiteigenschaften des Materials auf Glas werden übrigens durch Chlorierung verbessert.

Auch Gelenke von Antriebswellen werden oft mit fettgefüllten Gummimanschetten umgeben, die in der Regel aus Polychloropren hergestellt werden. Da diese Bauteile jedoch häufig in unmittelbarer Nähe des Abgaskatalysators arbeiten, der im Betrieb mehrere hundert Grad heiß wird, reicht auch dieses Material nicht mehr überall aus. Seit kurzem kommen hier daher auch hydrierte Nitrilkautschuke zum Einsatz (HNBR), deren Dauereinsatztemperaturen um bis zu 40 °C höher als die von Polychloropren-Kautschuk (CR) liegen.

In Fensterdichtungen kommt dagegen meist EPDM-Kautschuk zum Einsatz, der sich dank seines gesättigten Molekülrückgrats durch eine Polyolefin-ähnliche Beständigkeit gegen UV-Licht und Ozon auszeichnet.

Unter der Motorhaube wird Nitrilkautschuk in verschiedenen Dichtungen wie Radialwellendichtringen sowie Flachdichtungen im Gummi-Metallverbund oder auch O-Ringen eingesetzt, die neben verschiedenen Ölen und Kraftstoffen auch aggressive Verbrennungsabgase und Dauereinsatztemperaturen von bis zu 120 °C überstehen. Und

auch bei der Übertragung von Kräften sind Gummiwerkstoffe gefragt: Das Paradebeispiel hierfür sind Zahnriemen aus gewebeverstärktem, beschichteten Hochleistungseltomeren, die nicht nur Lärmemissionen senken, sondern langfristig auch die Ventilsteuerzeiten exakter einhalten als Metallketten, die durch Verschleiß einer allmählichen Längenänderung unterworfen sind. Der Vorteil zeigt sich hier

u.a. in einem geringeren Kraftstoffverbrauch und damit geringerem CO₂-Ausstoß der Motoren. Aktuelle Zahnriemen aus HNBR-Kautschuk erreichen mittlerweile nahezu Motorlebensdauer (Abbildung 1).

Schläuche von Servolenksystemen wiederum müssen Drücken von rund 300 bar standhalten – bei Temperaturen um 130 °C und in Kontakt mit aggressiven Öl-Additiven, die die Hydraulikflüssigkeiten unter diesen Bedingungen vor Zersetzung bewahren. Auch diesen verschärften Bedingungen werden hydrierte Nitrilkautschuke gerecht, die nicht nur mit hoher Hitzebeständigkeit und guter Haftung zum Festigkeitsträger Polyamid aufwarten, sondern auch dynamisch belastbar genug sind, um auf die ständigen Dehnungen des Servolenkschlauchs nicht mit vorzeitiger Materialermüdung zu reagieren. In Bremschläuchen greift man dagegen oft zu EPDM, das mit der polaren Bremsflüssigkeit besser klar kommt als Nitrilkautschuk.

Dieser erste Überblick zeigt, dass „Gummi“ nur ein Oberbegriff für eine ganze Reihe von elastomeren Werkstoffen ist, die sich äußerlich zwar gleichen, dabei jedoch mit stark abweichenden Materialeigenschaften aufwarten, um den steigenden Anforderungen der Technik gerecht zu werden.

Die Geschichte des Synthesekautschuks

Die Geschichte des Werkstoffs Gummi lässt sich in zwei Phasen teilen: In die Zeit vor und nach der Entdeckung des Synthesekautschuks durch Fritz Hofmann bei den *Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* im Jahre 1909.

Die mangelnde Haltbarkeit von NR-Gummi ist ein altes Problem: Schon Anfang des 20. Jahrhunderts war Abhilfe gefragt. Zunächst war es jedoch eher der hohe Preis des Naturprodukts, der das Direktorium der *Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* im Jahr 1906 einen Preis von 20.000 Mark ausrufen ließ für denjenigen, der bis zum 1. November 1909 „ein Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder eines vollwertigen Ersatzes findet“. Das Preis-



Abb. 3 Fritz Hofmann, leitender Chemiker in der Farbenabteilung der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gilt heute als Erfinder des ersten technisch brauchbaren Synthesekautschuks.

geld war durchaus beträchtlich: Schon für 50 Mark bekam man um 1900 einen Herrenanzug. Fritz Hofmann, leitender Chemiker in der Pharmaabteilung des Unternehmens, nahm die Herausforderung an. Dabei konnte er höchstens nebulöse Vorstellungen von der Aufgabe gehabt haben, die auf ihn wartete (Abbildung 3).

Hofmanns größtes Problem: Naturkautschuk wurde seinerzeit zwar in vielen Laboratorien untersucht. Auch wusste man, dass die Kettenmoleküle dieses elastischen Materials aus zahllosen aneinandergereihten Isopren-Bausteinen bestanden. Isopren selbst, also 2-Methylbuta-1,3-dien, kannte man sogar schon seit dem zweiten Drittel des 19. Jahrhunderts. Aber wie man dieses Monomer in Anlehnung an das natürliche Vorbild im Labor aneinanderreihen, also „polymerisieren“ könnte, das war noch niemandem so recht klar. Mehr noch: Der geheimnisvolle „Naturgummi-Baustein“ Isopren war in Reinform nur schwer zu bekommen. Mit einer Kleinmengen-Laborsynthese wäre Hofmann zudem nicht geholfen gewesen, denn die Bayer-Direktoren hatten bei der Formulierung ihrer Herausforderung eine wichtige Nebenbedingung aufgestellt: Der Einstandspreis des Materials solle sich bei „höchstens zehn Mark für prima Ware pro Kilo“ einpendeln.

Dennoch hatte Hofmann Erfolg: Ihm gelang es nicht nur, Isopren aus p-Kresol, einem Bestandteil des Kohlenteers, in reiner Form zu erhalten und durch allmähliches Erhitzen in geschlossenen Behältern in eine klebrige Masse zu überführen, die Kautschuk nicht unähnlich war. Das Patent Nr. 250 690 für dieses Verfahren wurde am 12. September 1909 erteilt – also vor hundert Jahren (Abbildung 4). Hofmanns Pionierarbeit gilt in der westlichen Welt als die Geburtsstunde des Synthesekautschuks.

Vom Polyisopren zum Methylkautschuk

Bis Hofmanns Idee zu einem wirklich brauchbaren – und vor allem wirtschaftlich verwertbaren – Kautschuk führte, dauerte es allerdings noch ein wenig: Die Herstellung von Isopren war letztlich nicht profitabel, denn p-Kresol war nur

in geringen Mengen verfügbar. Außerdem musste Hofmann sich eingestehen, dass sich sein Polyisopren mit dem natürlichen Vorbild nicht messen konnte. Es ist zu vermuten, dass dies an einer zu breiten Molekulargewichtsverteilung lag – und an der mangelnden Stereoselektivität der sehr wahrscheinlich thermisch/radikalisch induzierten Polymerisation: Während die Doppelbindungen im natürlichen Vorbild einem strengen *cis*-Verknüpfungsmuster gehorchen, dürfte in Hofmanns Polyisopren eine statistische Verteilung aus *cis*-, *trans*- und *vinyl*-Verknüpfungen vorgeherrscht haben – mit erheblichen Konsequenzen für die makroskopischen Eigenschaften des Polymers (s.u.).

Den Schlüssel zum Erfolg des Synthesekautschuks fand Hofmann daher erst kurz nach seinen Versuchen mit der patentierten Polyisoprensynthese, indem er Isopren als Monomer durch Methylisopren (2,3-Dimethyl-1,3-butadien) ersetzte. Diese Verbindung konnte zum Beispiel über die „Dimerisierung“ von Aceton hergestellt werden und war damit für die Chemiker zu dieser Zeit auch im großtechnischen Maßstab etwas leichter erhältlich. Das benötigte Aceton sollte übrigens zunächst durch die katalytische Zersetzung von Essigsäure hergestellt werden, die letztlich auf mikrobiologischem Wege aus Gärungsalkohol gewonnen werden sollte. Carl Duisberg, Leiter der wissenschaftlichen Versuche bei Bayer und Mentor Hofmanns, rechnete noch 1910 aus, dass zur Deckung des damaligen Weltbedarfs an Kautschuk etwa 1.200 Millionen Liter Spiritus erforderlich seien – eine Produktion, die er deutschen Landwirten durchaus zutraute. Später fand man jedoch einen anderen Weg, der über Acetylen (Ethin) aus Calciumcarbid und damit doch noch von der Kohle zum Aceton führte.

Methylisopren ließ sich in erwärmten Blechdosen über Wochen und Monate bei Temperaturen zwischen 30 und 70 °C zu einer klebrigen

Substanz polymerisieren, die je nach Reaktionstemperatur mal weicher und mal härter war, aber immer elastisch: Methylkautschuk. Damit hatten die Ingenieure zum ersten Mal in der Gummigeschichte die Möglichkeit, mit größeren Mengen eines gummielastischen Materials zu experimen-



Abb. 4 Mit diesem Patent auf ein Verfahren zur Herstellung synthetischen Kautschuks begann die Geschichte der modernen Gummiwerkstoffe.

Abb. 5 Methylkautschuk war der erste technisch genutzte Synthesekautschuk.

Die im Text genannten Abkürzungen für Synthesekautschuke entsprechen der weit verbreiteten Kautschuk-Nomenklatur nach ISO 1629: 1995 (E). Ausnahme: EVM/EVA (s.u.).

ACM Acrylat-Kautschuk. Einsetzbar im Temperaturbereich von -25 bis 170°C ; wird auf Grund seiner guten Beständigkeit gegen Schweröle zum Beispiel in Ölschläuchen eingesetzt.

AEM Ethylen-Acrylat-Kautschuk, zeichnet sich durch eine gute Witterungsbeständigkeit aus; Einsatzbereiche: Schuhe, Dichtungen, Kabelmäntel, Ölschläuche.

BR Polybutadienkautschuk – einer der ältesten Synthesekautschuke überhaupt: BR wurde bereits Ende der 20er Jahre zum ersten Mal synthetisiert. Heute gilt dieser Kautschuk als einer derjenigen, die dem Naturkautschuk in Sachen Elastizität am nächsten kommen – dank moderner Katalysatoren, die das wichtige cis-Verknüpfungsmuster nahezu so streng durchhalten wie die Natur.

CR Polychloroprenkautschuk – ein Synthesekautschuk aus Chloropren, 2-Chlor-1,3-Butadien. CR zeichnet sich durch gute chemische Beständigkeit sowie Robustheit gegenüber Witterungseinflüssen, Alterung und Ozon aus. Der Kautschuk ist Basis vieler Klebstoffe, kommt aber auch in Taucherautoren, Riemen und Luftfedern zum Einsatz.

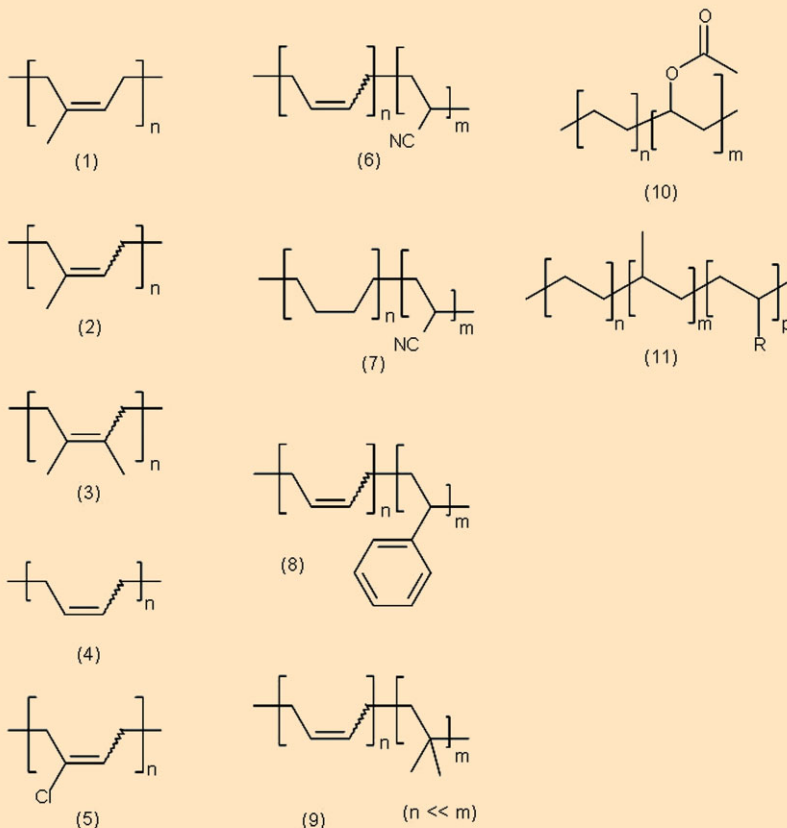
CSM Chlorsulfoniertes Polyethylen; widerstandsfähig, temperaturbeständig und reißfest. CSM wird vor allem in Dichtungen, Membranen, Folien, Walzenbezügen und Kabelmänteln verwendet.

ECO Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Kautschuk findet sich hauptsächlich in der Zwischen- und Außenschicht von Kraftstoffschläuchen.

EPDM Abkürzung für „Ethylen-Propylen-Dien Rubber“, ein Terpolymer aus zwei Alkenen und wenigen Prozent eines Diens, das im Elastomer die für die Vulkanisation nötigen Doppelbindungen bereitstellt. Auf Grund der nahezu gesättigten Molekülkette hohe Witterungs-, Hitze- und Ozonbeständigkeit. Das „M“ in der Kurzbezeichnung steht für „Methylen-Hauptkette“ und deutet die weitgehend gesättigte Natur des Polymers an.

EVM/EVA Kurzbezeichnung für Kautschuke aus den Monomeren Ethylen und Vinylacetat (VA). Besonderheit: Lässt sich bei Temperaturen von bis zu 170°C einsetzen und zeigt eine vergleichsweise hohe Polarität, die durch variable VA-Gehalte in weiten Bereichen eingestellt werden kann. Korrekt ist eigentlich die Bezeichnung EVM – auch hier zeigt das „M“ das Vorhandensein eines gesättigten Molekülrückgrats an; aus historischen Gründen hat sich jedoch EVA eingebürgert. Die Bezeichnung EVM wird heute in erster Linie für Kautschuke mit besonders hohen Vinylacetat-Anteilen verwendet.

ESBR Emulsions-Styrolbutadien-Kautschuk – die „Urform“ des Reifenkautschuks SBR.



Auswahl (synthetischer) Kautschuke im Überblick. Anteile vinyllisch eingebauter Diene (siehe Text) sind nicht berücksichtigt. (1) Naturkautschuk (NR), (2) Polyisopren, (3) Methylkautschuk, (4) Polybutadien (BR), (5) Polychloropren (CR), (6) Nitrilkautschuk (NBR), (7) Hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR), (8) Styrolkautschuk (SBR), (9) Butylkautschuk (IIR), (10) Polyethylen-vinylacetat (EVA/EVM), (11) Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM; R = ungesättigter Rest) (Grafik: LANXESS)

FKM Sammelbegriff für Fluorkautschuke; diese Synthesekautschuke überstehen Dauergebrauchstemperaturen von bis zu 200°C und sind ausgesprochen robust gegenüber Ozon und Sauerstoff, aber auch gegenüber vielen unpolaren Agenzien wie Ölen, Lösemitteln und Hydraulikflüssigkeiten.

IIR Kurzbezeichnung für Butylkautschuk, also ein Copolymer aus Isobuten und wenigen Prozent Isopren. IIR ist gasundurchlässig (durch die vielen seitenständigen Methylgruppen, die den Raum zwischen den Molekülen blockieren) und sehr flexibel bei tiefen Temperaturen, da seine Kristallisation gehindert ist. Als weitgehend gesättigter Kautschuk ist IIR auch witterungs- und chemikalienbeständig.

HNBR Abkürzung für hydrierten Nitrilkautschuk. Durch die Hydrierung werden dem Nitrilkautschuk die Doppelbindungen und damit die Ansatzpunkte für Alterungsreaktionen entzogen; die Ölbeständigkeit bleibt erhalten. Sehr robuster Kautschuk mit guten dynamischen Eigenschaften.

NBR Abkürzung für Nitrilkautschuk aus den Monomeren Acrylnitril (Vinylcyanid) und Butadien. Auf Grund der vergleichsweise hohen Polarität des Acrylnitrils ist dieser Kautschuk beständig gegen Quellung in unpolaren Ölen.

NR Naturkautschuk – der „Ur-Kautschuk“, der aus dem Saft (Latex) des Kautschukbaums Hevea brasiliensis gewonnen wird: Gummi aus diesem Material ist elastisch und kälteflexibel, aber anfällig gegen UV-Licht, Ozon, Öl und Hitze.

SBR Abkürzung für Styrolkautschuk aus Styrol und Butadien, einem der ersten Synthesekautschuke, die technische Bedeutung erlangten. SBR ist auch heute noch einer der wichtigsten Synthesekautschuke und findet vor allem in der Reifenproduktion Anwendung.

SSBR Lösungs-Styrolbutadien-Kautschuk. Modernere Syntheseverfahren in Lösung erlauben eine diffizilere Kontrolle über die Molekülstruktur und Molekulargewichtsverteilung als das schon länger etablierte Emulsionsverfahren.

tieren, das nicht mehr von Plantagen angeliefert werden musste. Methylkautschuk gilt daher als der erste technisch auf breiterer Basis eingesetzte Synthesekautschuk überhaupt (Abbildung 5).

Reifen ebnen den Synthesekautschuken den Weg

Schon 1910 presste die Firma Continental Caoutchouc & Guttapercha Compagnie in Hannover die ersten Autoreifen aus dem neuen Werkstoff. Es ist erstaunlich, wie schnell Hofmanns Kautschuk in der Reifenbranche Fuß fasste. Von der Entdeckung der Vulkanisation durch Charles Goodyear 1839 [6] dauerte es schließlich noch einige Jahre, bis man aus Gummi Reifen herstellte: Die ersten Vollgummireifen für Pferdedroschken kamen 1845 auf den Markt, Exemplare für Hochräder folgten gar erst 1867. Die ersten Hohlraum-Fahrradreifen waren zwar schon 1884 auf den Straßen zu sehen, mussten damals allerdings noch auf die Felge aufvulkanisiert werden. Allzu weit verbreitet dürften sie zunächst jedoch nicht gewesen sein, denn 1888 erfand der irische Tierarzt John Boyd Dunlop den Luftreifen unabhängig von den ersten Entdeckern noch einmal und meldete diesen als Patent an.

Beim Synthesekautschuk dagegen ist die Zeit vom ersten Kautschukklumpen im Labor bis zum ersten Reifeneinsatz nicht in Jahren, sondern in Monaten zu zählen: Schon 1912 berichtete Carl Duisberg, dass sowohl der Marschall des Deutschen Kaisers als auch der Großherzog von Baden ihre Automobile mit Reifen aus Hofmanns Methylkautschuk bestückt hatten. Duisberg selbst hatte damit bereits 4.000 Kilometer zurückgelegt – und zwar „ohne Panné“, wie er auf einem internationalen Kongress für Angewandte Chemie durchblicken ließ. Dort betonte er im Scherz übrigens noch, dass der Reifen letztlich „aus Alkohol“ hergestellt wurde. Selbst Kaiser Wilhelm II äußerte sich in einem Telegramm vom 4. Juni 1912 „höchst befriedigt“ über das neue Hightech-Produkt (Abbildung 6). In der New York Tribune war damals zu lesen, dass der Deutsche Kaiser ein Auto fährt, „dessen Reifen aus einem Stoff hergestellt sind, der aus Schnaps gewonnen wird.“

Trotzdem war auch dem Methylkautschuk kein langes Leben beschieden. Hofmanns Syntheseverfahren war immer noch zu aufwändig; außerdem fand man schnell heraus, dass auch Methylkautschuk an der Luft recht schnell abbaute und kaum lagerfähig war. Hinzu kam, dass der Preis für Naturkautschuk durch viele neue Plantagen wieder fiel; so standen die Synthesekautschuk-Reaktoren schon 1913 wieder still. Im ersten Weltkrieg wurden sie – unter anderem zur Herstellung von hartem Methylkautschuk für den U-Bootbau – zwar noch einmal angefahren. Um 1918/1919 wurde jedoch endgültig die letzte von insgesamt rund 2.500 Tonnen dieses Materials produziert. Auch die Entwicklungsarbeiten ruhten bis 1925.

Die Arbeit geht weiter

Bald ging die Arbeit in den Laboratorien wieder voran. Dreh- und Angelpunkt der Bemühungen um neue Synthesekaut-

schuke war die Suche nach Verfahren, die geeignete Monomere effizienter zu Kettenmolekülen polymerisieren konnten.

Der Stoff, der dies letztlich möglich machte, war Natrium. Dass dieses Metall die Polymerisation beschleunigen kann, haben deutsche und englische Chemiker schon ein Jahr nach Hofmanns Pioniertat entdeckt. Hofmanns Nachfolger Eduard Tschunkur und Walter Bock gelang in den 1920er Jahren tatsächlich, aus Butadien einen weiteren Synthesekautschuk herzustellen, der unter der Bezeichnung „Buna“ in die Technikgeschichte eingehen sollte (Abbildung 7). Hinter diesem Namen verbergen sich die Anfangsbuchstaben von Butadien und Natrium (Abbildung 8).

Aber auch das neue Polybutadien konnte die Gummifachleute zunächst noch nicht recht überzeugen. Das Verdienst, die Synthesekautschuke endgültig salonfähig gemacht zu haben, kommt daher letztlich Walter Bock zu: Ihm gelang es, Buna unter Hinzuziehung des Comonomers Styrol zu einem neuen Material von bemerkenswerter Elastizität zu verknüpfen. Der neue „Styrolkautschuk“ wurde auf den Namen „Buna S“ getauft, das dazugehörige Patent am 21. Juni 1929 erteilt.

Styrolkautschuk unterschied sich in einem ganz wesentlichen Punkt von Hofmanns ersten Synthesekautschuken: Reifen aus Buna S – ab 1935/1936 in Produktion – hielten in ersten Versuchen 7.000 Kilometer länger durch als solche aus Naturkautschuk, deren Rohmaterial zwar erheblich billiger zu bekommen war, die dafür aber lediglich Laufleistungen von etwa 28.000 Kilometern aufwiesen. Noch während des zweiten Weltkriegs entstanden in den USA große Fabriken, die schon 1945 über 820.000 Tonnen



Abb. 6 Kaiser Wilhelm II. war einer der ersten, dessen Autos mit Reifen aus Methylkautschuk ausgestattet wurden. Er zeigte sich mit dem Werkstoff „höchst befriedigt“ – andere nicht: Der neue Werkstoff baute an Luft ähnlich schnell ab wie Naturkautschuk, dessen Preis zudem nach der Entdeckung des Synthesekautschuks zunehmend verfiel. So wurde die Methylkautschukproduktion bald wieder eingestellt.

eines sehr ähnlichen Synthesekautschuks produzierten und dem neuen Reifen-Rohstoff aus dem Reaktor endgültig zum Durchbruch verhalfen. Auch heute noch ist Styrolkautschuk – natürlich in erheblich weiterentwickelter Form – einer der Hauptbestandteile von Reifen.

Synthesekautschuke mit neuen Eigenschaften

In die Zeit der Arbeiten am Styrolkautschuk fiel auch die Erfindung eines weiteren Gummirohstoffs, der vor allem durch seine Ölbeständigkeit auf sich aufmerksam machte: Buna N – Nitrilkautschuk. Seine Erfinder waren neben Tschunkur auch Helmut Kleiner und Erich Konrad, zwei weitere Chemiker der I.G. Farben: Sie setzten Acrylnitril an die Stelle des Styrols. Acrylnitril ist durch seine CN-Gruppe deutlich polarer als das hydrophobe Styrol – und diese Eigenschaft vererbt es auch dem mit Butadien gebildeten Copolymerisat. Das Patent auf die Herstellung wurde am 26. April 1930 erteilt. Ab 1938, also drei Jahre nach Beginn der großtechnischen Produktion, wurde der neue Gummirohstoff unter dem Namen Perbunan vermarktet, um ihn besser von Buna S abzugrenzen.

Das besondere an Nitrilkautschuk (NBR) ist seine Ölbeständigkeit. Denn durch die vergleichsweise hohe Polarität des Polymers quellen seine Vulkanisate in unpolaren Flüssigkeiten nicht mehr auf – ein Problem, das auch unpolaren Elastomeren wie Styrolkautschuk den Weg in ölgeschmierte Aggregate verschloss. Nitrilkautschuk kam dagegen gerade rechtzeitig, um einem weiteren Erfinder genau das Material an die Hand zu geben, das er für die Realisierung seiner Idee brauchte: Walther Simmer – der für die Fertigung des 1929 entwickelten und nach ihm benannten Wellendichtrings dank Nitrilkautschuk endlich auf Leder verzichten konnte. NBR war also der erste Synthesekautschuk mit ganz neuen Eigenschaften, die man vom Naturkautschuk nicht kannte. Daher konnte sich dieses Elastomer trotz eines gegenüber Naturkautschuk deutlich höheren Preises am Markt durchsetzen. Zum ersten Mal in der Technikgeschichte waren Elastomere zugänglich geworden, die nicht nur Naturkautschuk ersetzen konnten, sondern neue, gefragte Eigenschaften mitbrachten.

In den Jahrzehnten nach 1930 begeisterten sich die Chemiker für immer neue Elastomere. Das vielseitige Polychloropren zum Beispiel (CR, erstmals polymerisiert 1930 von Arnold Collins, einem Chemiker im Team um Polyamid-Entdecker Wallace Hume Carothers) besteht zwar noch aus Chloropren (2-Chlor-Butadien), lässt sich aber schon nicht mehr mit Schwefel vulkanisieren. Für die Vernetzung die-

ses Synthesekautschuks greift man in Gegenwart von Vulkanisationsbeschleunigern wie Ethylthioharnstoff in der Regel zu Metalloxiden wie ZnO oder MgO, die letztlich die Reaktivität geringer Anteile vinyllisch gebundenen Chlors im Elastomer ausnutzen. Buna EP (EPDM) enthält neben Ethylen und Propylen gerade so viele Monomere mit Dien-Struktur, wie für die Vernetzung benötigt werden: wenige Prozent. Ähnliches gilt für Butylkautschuk (IIR), der aus Isobuten und geringen Mengen Isopren hergestellt wird. EVA-Kautschuk – aus den Bausteinen Ethylen und Vinylacetat –

weist gar keine Doppelbindungen mehr auf, zeichnet sich dadurch aber durch eine besonders herausragende Witterungs-, Hitze-, UV- und Ozonbeständigkeit aus und wird mit Hilfe von Peroxiden radikalisch oder mit Hilfe energiereicher Strahlung vernetzt.

Hydrierung entschärft Alterungsproblematik

Der Griff zu neuen Monomeren ist nicht der einzige Weg, um Kautschuke mit neuen Eigenschaften zu erhalten: Die Polymerchemie hat Ansätze entwickelt, mit deren Hilfe auch bekannten Elastomeren Spezial Eigenschaften mitgegeben werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Weiterentwicklung des robusten Nitrilkautschuks in den 1970er Jahren. Das öl- und abriebbeständige und zugleich dynamisch hochbelastbare NBR hatte sich längst einen festen Platz im Maschinenbau erobert, litt aber zunehmend an einer Schwachstelle: Auf Grund der vielen Doppelbindungen im Kettenmolekül ist es wie Naturkautschuk empfindlich gegenüber UV-Licht, Hitze und Ozon.

Der Maschinenbau fragte jedoch verstärkt gummielastische Werkstoffe nach, die gegen Alterung gefeit sind. Tatsächlich

lässt sich NBR jedoch in ein solches Material verwandeln, indem man die empfindlichen CC-Doppelbindungen im Polymer durch Hydrierung beseitigt. Dabei muss lediglich darauf geachtet werden, einen geringen Restdoppelbindungsanteil übrig zu lassen, damit die Vulkanisation mit Schwefel weiterhin möglich ist. Auf dem Markt sind auch durchhydrierte Typen erhältlich, die sich durch eine noch einmal gesteigerte Alterungsbeständigkeit auszeichnen, allerdings – wie Polychloropren und EVA – mit alternativen Vulkanisationsreagenzien (in diesem Fall meist Peroxiden) vernetzt werden müssen. Gummiartikel aus dem HNBR-Kautschuk („Hydrierter Nitrilkautschuk“) ähneln in ihren mechanischen Eigenschaften sehr stark solchen aus klassischem NBR; sie verkraften jedoch bis zu 50° höhere Dauereinsatztemperaturen (NBR: maximal 110 °C, HNBR: 160 °C) und Temperaturspitzen bis zu 170 °C.

Abb. 7 Walter Bock und Eduard Tschunkur, zwei weitere Synthesekautschuk-Pioniere. Beide hatten maßgeblichen Anteil an der Entwicklung eines gangbaren Weges zum Polybutadien-Kautschuk.



Diese zusätzliche Sicherheitsreserve macht technisch einen ganz erheblichen Unterschied: Blow-Out-Preventer zum Beispiel, Vollgummistopfen, die Arbeiter an heißen Ölquellen vor den Folgen eines plötzlichen Druckanstiegs in heißen Bohrlöchern schützen, verschlissen in NBR-Ausführung früher innerhalb eines Tages. HNBR-Bauteile müssen lediglich alle vier bis fünf Tage ausgetauscht werden. Über 60 % der heutigen HNBR-Produktion gehen jedoch in die Automobilindustrie, wo das Material unter anderem in Zylinderkopfdeckeldichtungen, Spurstangenlagern, Zahnriemen, Radialwellendichtringen (z.B. Simmerringen) und Schwingungstilgern zum Einsatz kommt. Die wachsende Leistungsfähigkeit und zunehmende Kapselung der Motoren sowie der immer enger werdende Bauraum durch mehr Aggregate und aerodynamischere Karosserien haben in den vergangenen Jahren auch die durchschnittliche Temperatur unter der Haube stetig steigen lassen.

Der Markt

Im Jahr 2008 lag der Kautschuk-Weltbedarf bei rund 22,3 Mio. Tonnen. Ca. 56 % davon wurden durch synthetische Kautschuke gedeckt. Der Spezialchemie-Konzern LANXESS, der als Spin-off der Bayer AG das Erbe des Synthesekautschuk-Erfinders heute weiterführt, ist einer der größten Synthesekautschukhersteller der Welt. Mit einer breiten Produktpalette ist er zugleich weltweit einer der größten Produzenten synthetischer Reifenkautschuke.

Wirtschaftliche Bedeutung haben heute vor allem Styrol-, Butyl- und Polybutadienkautschuk als wesentliche Bestandteile moderner Reifen. Unter den Elastomeren, die sich vor allem in technischen Gummiartikeln bewähren, erfreuen sich vor allem EPDM, Polychloropren (CR), Nitrilkautschuk (NBR), EVA/EVM und Fluorkautschuke (in der Regel Co- und Terpolymere aus 1,1-Difluorethylen sowie Perfluorpropen und -Ethylen mit variierendem Fluorgehalt, erstmals entwickelt bei DuPont Ende der 40er Jahre) einer weiteren Verbreitung. Andere Kautschuke bzw. kautschukelastische Werkstoffe wie Acrylat- und Ethylen-Acrylat-Kautschuk (ACM, Goodrich, 1949), Chlorsulfoniertes Polyethylen (CSM, 1953, DuPont) und Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Kautschuk (ECO, Goodrich, 1965) gelten dagegen – noch – als Exoten, die wie HNBR aus ihren vielen Einsatzgebieten jedoch nicht mehr wegzudenken sind.

Synthesekautschuke heute

Herausforderung komplexer Werkstoffe

Wer verstehen möchte, wieso moderne Synthesekautschuke ihrem natürlichen „Vorbild“ überlegen sind, muss sich mit dem Werkstoff auf submikroskopischer, unter Umständen

den sogar auf Molekülebene auseinandersetzen. Beim vulkanisierten, additvierten und mit Füllstoffen ausgestatteten Gummi hat man es nicht nur mit einem Vielstoffsystem, sondern obendrein mit einem *nicht-kontinuierlich aufgebauten Werkstoff* zu tun, der einer eingehenden Untersuchung seiner Feinstruktur etwa durch Kristallstrukturanalysen oder in anderen Disziplinen etablierte, auf der Untersuchung gelöster Substanzen basierender spektroskopische Techniken erhebliche Grenzen setzt.

Die Bestandteile des Gummis sind auf komplexeste Weise miteinander vernetzt – sowohl mechanisch, also zum Beispiel durch Einschluss von Füllstoffen oder „verknäueln“ der Kettenmoleküle, als auch chemisch durch die Vulkanisation und durch feste Bindungen der Kautschukmoleküle zur Oberfläche der Füllstoffteilchen. Selbst auf den ersten Blick einfache Vorgänge wie die Rissausbreitung in einem Gummiteil lassen sich daher nur schwer theoretisch erfassen.

Weiter erschwert wird die modellhafte Beschreibung eines Gummikörpers dadurch, dass sich seine Eigenschaften unter dynamischer und sogar statischer Beanspruchung und auch durch Umwelteinflüsse erheblich verändern können. So können hochfrequente Belastungen zu einem Wärmearaufbau im Werkstück führen, die das Material mit der Zeit verändern – etwa durch Umorganisation der Vernetzungsstellen wie auch durch Ab- bzw. Umbau der (ungesättigten) Polymere. Hinzu kommt, dass die Geschwindigkeit mancher Zersetzungsreaktionen, etwa des oxidativen Abbaus, auch durch geometrieabhängige Diffusionsprozesse im Werkstoff beeinflusst wird.

Dennoch ist die Wissenschaft inzwischen in der Lage, wesentliche Beiträge zum tieferen Verständnis und zur Eigenschaftsverbesserung von Kautschuken zu leisten.

Elastisch ist nicht gleich elastisch

Eine einfache Frage mag das illustrieren: Wieso bleibt ein Ball aus vulkanisiertem Butylkautschuk auf dem Untergrund liegen, wenn man ihn aus größerer Höhe fallen lässt, während einer aus Polybutadien etliche Male auf und ab hüpf? Die Antwort liegt in den Mechanismen, die verschiedenen Elastomeren zur Aufnahme, Speicherung und Verteilung bzw. Abgabe mechanischer Energie zur Verfügung stehen. Das Polybutadien-Molekül kann die Aufprallenergie durch Drehungen um die Segmente seiner Polymerkette sehr effektiv aufnehmen – und sie anschließend wieder abgeben: Der Polybutadien-Ball hüpf. Beim Butylkautschuk ist die Situation anders: Hier schränken von der Hauptkette abstehende Methylgruppen die Beweglichkeit des Moleküls ein, so dass die Aufprallenergie nicht gespeichert werden kann;



Abb. 8 Im Namen *Buna* ist das Geheimnis hinter diesem Synthesekautschuk verborgen: Das Monomer Butadien und der Katalysator Natrium.

sie wird letztlich durch Reibung der Moleküle untereinander in Wärme umgewandelt, also dissipiert.

Allerdings nehmen Moleküle Verformungsenergie nicht nur durch Drehungen um einzelne Bindungen auf: Dies kann auch durch das Verschieben ganzer Molekülsegmente gegeneinander geschehen. Solche Prozesse benötigen jedoch mehr Zeit – unter anderem, da größere, trägere Massen zu bewegen sind. Dies ist der Grund dafür, dass die dynamischen Eigenschaften eines Elastomers immer frequenzabhängig sind. Ab einer gewissen Beanspruchungsfrequenz kann daher auch das elastischste Material der Auslenkung nicht mehr folgen – auch der vordergründig „weichste“ Gummi verhärtet also unter bestimmten Beanspruchungsfrequenzen. Entsprechend können Gummiartikel, die niederfrequente Belastungen weich auffangen, auf impulsförmige, hochfrequente Belastungen ausgesprochen hart und starr reagieren – und dabei sogar splintern. In Analogie zur bekannten Glasübergangstemperatur, die das Erstarren eines Werkstoffs bei niedrigen Temperaturen beschreibt, spricht man bei der Frequenz, ab der ein Gummi einer Beanspruchung nicht mehr folgen kann, von der Glasfrequenz.

Elastisch und trotzdem hart

Dieses auf den ersten Blick paradoxe Verhalten hat erhebliche Konsequenzen für die Gummi-Anwendungstechnik, denn es impliziert, dass streng genommen für jede Anwendung zunächst der Frequenzbereich zu ermitteln ist, in

dem der Gummiartikel später gefordert wird. Kautschukmischungen, die für Reifenaufläufen geeignet sein sollen, sollten etwa im Bereich zwischen 0,1 und etwa 4 kHz möglichst wenig Energie dissipieren; Gummiteile, die Schall dämpfen sollen, müssen mechanische Energie dagegen im hohen Kilohertzbereich möglichst effektiv aufnehmen können.

Messungen des dynamischen Verhaltens eines Gummi-Probekörpers, die einen großen Einsatzfrequenzbereich überstreichen, sind allerdings schwierig. Hier ist hilfreich, dass Glasfrequenz und Glasübergangstemperatur bei idealen Polymeren in einem engen Zusammenhang stehen: Bei hohen Beanspruchungsfrequenzen verschiebt sich die Glasübergangstemperatur; zugleich ist die Glasfrequenz von der Messtemperatur abhängig. Dies erlaubt es unter gewissen Bedingungen, Werte für das dynamische Verhalten eines Gummiartikels bei Frequenzen zu erhalten, die der Messung eigentlich *nicht* zugänglich sind: Im Idealfall genügt es, das dynamische Verhalten eines Probekörpers bei niedrigeren Temperaturen auszuwerten und daraus auf die Modulwerte bei hohen Frequenzen zu schließen. Bindet man dann noch Messungen des Fließverhaltens eines Kautschuks ein – das langsame Fließen des Werkstoffs entspricht im Prinzip einer mechanischen Belastung mit einer ausgesprochen geringen Beanspruchungsfrequenz – lassen sich sogenannte Masterkurven für eine bestimmte Gummimischung erstellen, also Auftragungen des Moduls gegen die Frequenz, die die Dynamik eines Elastomers in allen

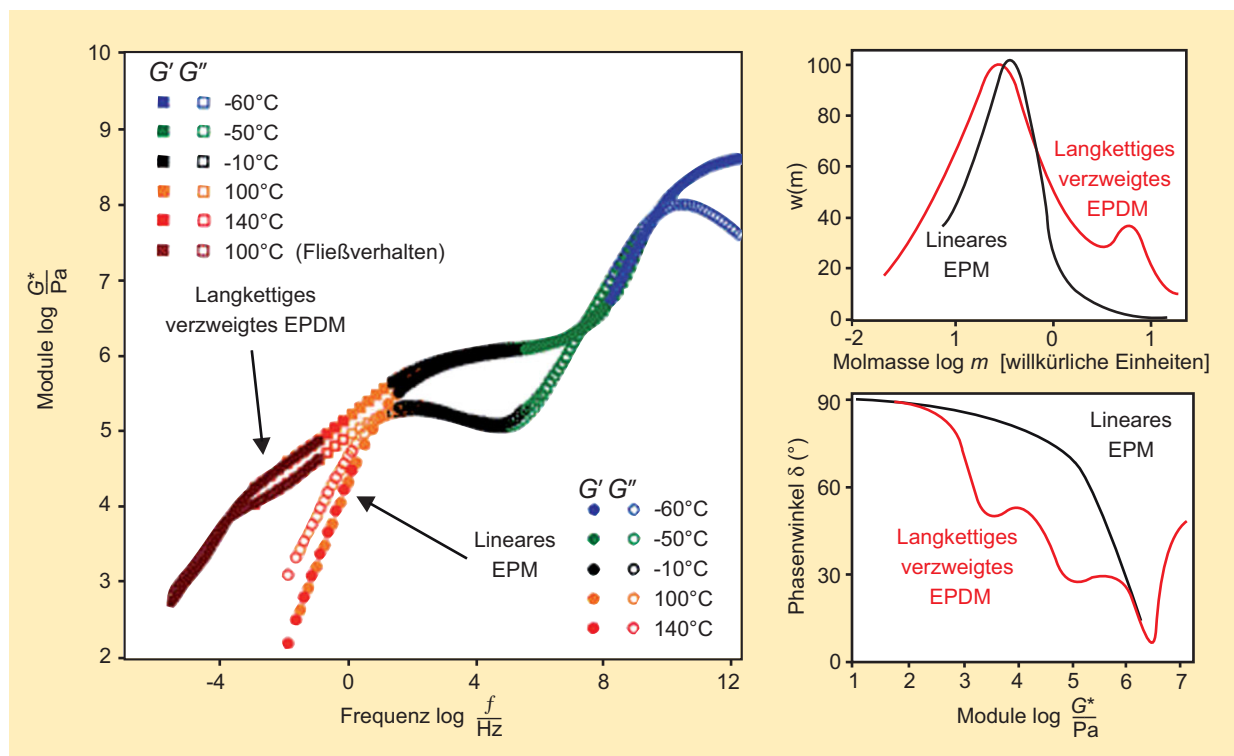


Abb. 9 Masterkurven (links) erfassen die Dynamik eines Elastomers in allen technisch relevanten Frequenzbereichen; sie überstreichen heute nicht weniger als 16 Dekaden – von 10^{-5} bis 10^{12} Hz. Daraus lassen sich unter anderem Informationen zur Molekulargewichtsverteilung und zur Langkettenverzweigung des Kautschuks gewinnen (rechts).

technisch relevanten Frequenzbereichen erfassen. Stand der Technik sind Masterkurven, die nicht weniger als 16 Dekaden überstreichen – von 10^{-5} bis 10^{12} Hz (Abbildung 9).

Mit weiter verfeinerten Methoden der Polymerphysik kann man aus diesen Datensätzen Rückschlüsse auf die Polymerstruktur ziehen, die mit anderen Methoden nicht zu erhalten wären. Ein Beispiel ist die Ermittlung des Langkettenverzweigungsgrads des Werkstoffs: Bei der Auswertung der dynamischen Eigenschaften eines Polymers macht sich der Verzweigungsgrad durch eine gehinderte Beweglichkeit der Polymermoleküle und damit in der Frequenz-Modul-Kurve bemerkbar. Masterkurven zeigen also, wie eng die Molekülstruktur und das dynamische Eigenschaftsprofil von Synthesekautschuken miteinander verbunden sind.

Das „magische Dreieck der Reifentechnologie“

Bei der Herstellung von Hochleistungsreifen gibt es einen erheblichen Zielkonflikt zwischen den drei wichtigen Eigenschaften Abrieb, Nassrutschfestigkeit und Rollwiderstand (ein Maß für den Anteil der Antriebsenergie, der vom Reifen durch Walkarbeit in Wärme umgewandelt, also letztlich nicht nutzbar ist) einer Gummimischung. Wer eine der drei Eigenschaften verbessern wollte, musste bei den beiden anderen bislang Abstriche machen. So ist die Haftung eines Reifens auf nassen Straßen umso besser, je weicher der Gummi ist, weil er sich dem rauen Asphalt dann besser anpassen kann. Allzu weiche Gummimischungen werden jedoch zu schnell abgerieben. Ein ähnlicher Zusammenhang besteht auch zwischen Grip und Rollwiderstand: Dieser ist schließlich um so geringer, je weniger Energie ein Kautschuk dissipiert. Den besten Grip würde jedoch eine hypothetische, flüssige Gummimischung aufweisen; Flüssigkeiten sind aber ein Musterbeispiel für Materialien, die Energie maximal dissipieren. Hinzu kommt, dass die Elastizität von Gummimischungen mit tieferen Temperaturen abnimmt. Reifen, die auf sommerlichen Straßen gut „packen“, können sich der Straße bei winterlichen Temperaturen nicht mehr in adäquater Weise anpassen.

Darum sind Reifen für Gummifachleute ein extrem spannendes Thema. In High Performance-Produkten haben Synthesekautschuke inzwischen einen Gewichtsanteil von 20 bis 25 % erreicht. Betrachtet man nur die Gummikomponenten – lässt bei der Betrachtung also zum Beispiel Stahlcords oder andere Festigkeitsträger außer Acht – ist dieser Anteil noch höher: rund 40 %. Experten halten in absehbarer Zeit bis zu 50 % für möglich (Abbildung 10). Aus diesem Grund ist die Reifenindustrie einer der größten Kautschuk-Kunden überhaupt: Reifen haben sich zu äußerst komplexen Produkten entwickelt, die nicht nur über den Fahrkomfort mitentscheiden, sondern auch eine erhebliche Bedeutung für die Fahrzeugsicherheit haben. Denn jede Reifenkomponente – etwa Seitenwand, Lauffläche oder Innerliner – muss andere Aufgaben erfüllen und tut dies unter Einsatz spezieller Kautschuke.

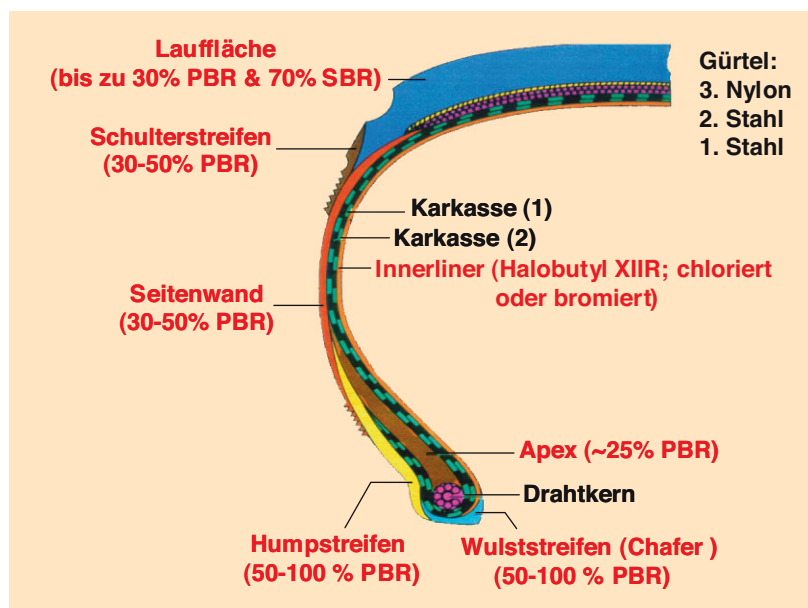


Abb. 10 Synthesekautschuke vereinen in hochwertigen Pkw-Reifen bereits einen Gewichtsanteil von rund 25 bis 40 % auf sich. Sie helfen, Kraftstoff zu sparen, sorgen dafür, dass man seltener Luft nachfüllen muss und machen das Produkt robuster – etwa, wenn die Seitenwand am Bordstein entlang schrammt.

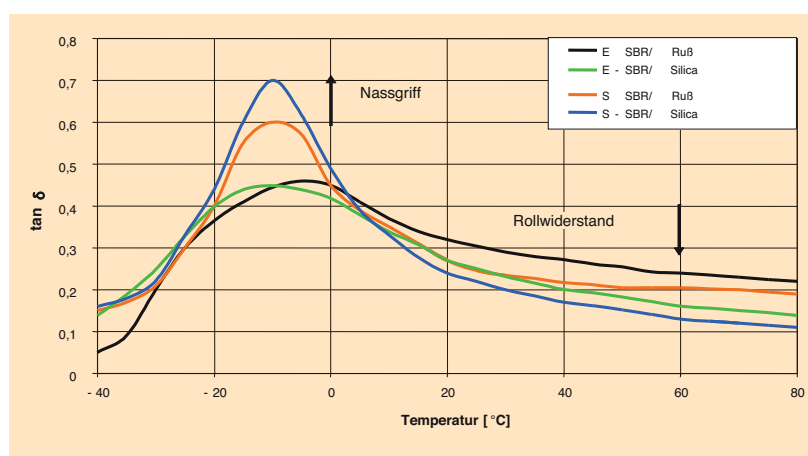


Abb. 11 $\tan \delta$ -Kurven beschreiben das Dämpfungsverhalten von Gummiprobekörpern in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein hohes Maximum bei 0 °C korreliert bei Reifengummi-Werkstoffen mit einer guten Nassrutschfestigkeit, möglichst niedrige Werte im Bereich um 60 °C dagegen mit einem niedrigen Rollwiderstand. Beide Werte lassen sich nur schwer unabhängig voneinander optimieren.

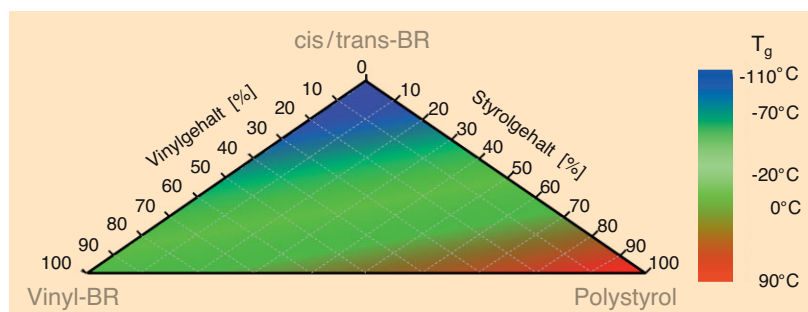


Abb. 12 Die Lösungspolymerisation von Styrolkautschuken (SSBR) erhöht die Freiheitsgrade des Herstellers drastisch.

Die $\tan \delta$ -Kurve

In der Praxis beschreibt man die Herausforderung, die das „Magische Dreieck“ aufwirft, durch die $\tan \delta$ -Kurve einer Gummimischung, die die Dämpfungseigenschaften des Materials in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt. Hierzu wird ein Gummistreifen entlang seiner Achse verdreht bzw. ausgelenkt. Anschließend misst man, wie schnell er – bei verschiedenen Temperaturen – in seinen Ruhezustand zurückschwingt. Die $\tan \delta$ -Kurve eines optimalen Reifengummis zeichnet sich durch zwei Details aus: Ein möglichst hohes Maximum in der Gegend um 0 °C – dieses steht für eine hohe Dämpfung und damit einen guten Grip auf nassen Straßen. Geringe $\tan \delta$ -Werte im Bereich um 60 °C korrespondieren dagegen mit einer niedrigen Dämpfung – und damit einem geringen Rollwiderstand. Das Problem: Ohne profunde Änderung am Kautschuk lassen sich diese Kurven lediglich parallel verschieben. Ein besserer Nassgriff – hohe Dämpfung bei 0 °C – führt dann automatisch zu einem schlechteren Rollwiderstand, denn der Kurvenverlauf bei 60 °C wird ebenfalls angehoben (Abbildung 11).

Eine erste Besserung der Situation brachte die Einführung von Lösungs-Styrolkautschuk oder SSBR. Reifen aus diesem Kautschuk wiesen eine höhere Nassrutschfestigkeit

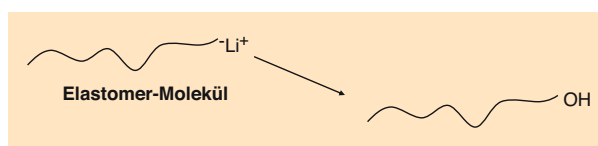


Abb. 13 Die Endgruppenfunktionalisierung von Synthesekautschuk kann die Bindung an den verbreiteten Füllstoff Silica erheblich verbessern. Bei der neuesten SSBR-Generation sind solche polaren Gruppen über das ganze Molekül verteilt.

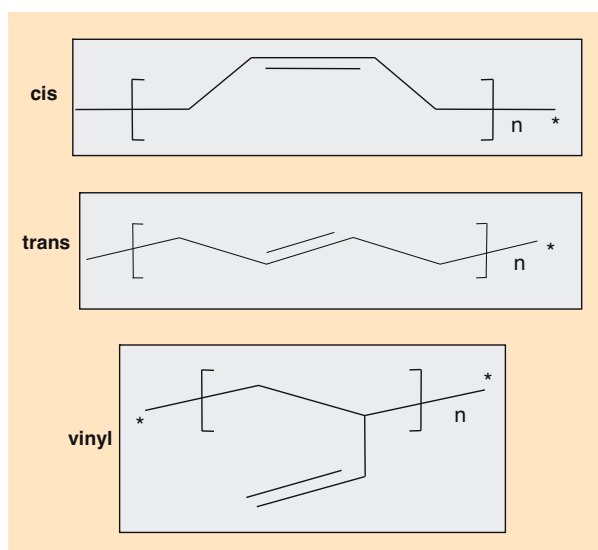


Abb. 14 Diene können auf mehrere Weisen zum Polymer verknüpft werden. In Naturkautschuk herrscht die cis-Verknüpfung vor. Sie erleichtert die so genannte Dehnungskristallisation und verleiht dem Material unter Zugbelastung eine hohe Festigkeit.

auf, ohne gleichzeitig einen schlechteren Rollwiderstand mitzubringen. SSBR ist auch bei tiefen Temperaturen elastischer. Wohlgemerkt: Die Verbesserung brachte kein gänzlich neuer Kautschuk, sondern eine neue Herstellungsmethode, denn über die Polymerisation in Lösung kann man – anders als beim etablierten Emulsionsverfahren – die Feinstruktur des Kautschuks deutlich besser kontrollieren (Abbildung 12). So lässt sich der Anteil der cis- bzw. vinyl-Verknüpfungen sowie der Styrolgehalt und damit die Glasübergangstemperatur des Polymers in weiten Bereichen steuern. Auch die Molekulargewichtsverteilung und der Verzweigungsgrad können so besser eingestellt werden. Es liegt auf der Hand, dass die bessere „Feinsteuerung“ auf submikroskopischer Ebene auch die Eigenschaften des Werkstoffs im Endprodukt beeinflussen. So verändert etwa die Anzahl „sperriger“ vinylicher Verknüpfungen der Butadien-Monomere die „Gleiteigenschaften“ der Molekülketten und damit ihre dynamische Response erheblich.

Vermählung von Kautschuk und Silica

Der nächste technische Durchbruch war der Vermählung der neuen Lösungs-Styrolkautschuke mit dem hydrophilen Füllstoff Silica und dem Einsatz von Silanen zu verdanken. Dies erlaubte, den hydrophoben Ruß zum Teil abzulösen und einen profunden Einfluss auf die Nassrutschfestigkeit der Reifen zu erlangen. In Europa rollen Neuwagen heute fast ausschließlich mit Silica-Reifen aus dem Werk. Mit Emulsionskautschuken lassen sich die Vorteile der Silica/Silan-Kombination auf Grund ihres Herstellprozesses nicht erschließen.

Der nächste Fortschritt war einer im Vergleich dazu eher diffizilen Modifikation des SSBRs zu verdanken – einer Funktionalisierung der Enden des SSBR-Moleküls mit polaren Funktionalitäten wie zum Beispiel OH-Gruppen, die den Kautschuk besser an den Füllstoff Silica binden lassen (Abbildung 13). Der gesteigerte Zusammenhalt verringert den Abrieb und lässt die Reifen auf rauen Straßen länger leben. Zugleich bedeutet weniger Abrieb auch weniger Feinstaub.

Hinzu kommt: Wenn die Kautschukmoleküle besser an den Füllstoffen haften, können sie nicht mehr so leicht über dessen Teilchen hinweg gleiten. Auch die Reibung zwischen ihnen selbst wird herabgesetzt. Beides verhindert, dass in den entsprechenden Frequenzdomänen Energie dissipiert wird – so wird letztlich auch der Rollwiderstand verringert. Gleichzeitig verhält sich der Gummi „gummiartiger“, da die harten Füllstoffteilchen besser vom Kautschuk eingehüllt sind. Das wiederum verbessert den Grip: Der Gummi passt sich der Straße optimal an.

Aktueller Stand der Technik sind SSBR-Kautschuke, die nicht nur an den Enden funktionalisiert sind, sondern die geeignete funktionelle Gruppen über das ganze Molekül verteilt tragen. Dadurch wird die Anzahl der „Ankerstellen“, über die das Polymer mit dem Füllstoff in Wechselwirkung tritt, massiv erhöht. In Laborversuchen weisen die neuen SSBR-Typen dramatisch verbesserte Dämpfungsei-

genschaften auf. Es ist davon auszugehen, dass diese Verbesserungen auch die Nassrutschfestigkeit von Reifen steigern werden, ohne den Rollwiderstand zu beeinträchtigen. Experten schätzen auch die Abriebeigenschaften derartiger Reifen als sehr gut ein. Der Transfer aus dem Labor in den industriellen Produktionsmaßstab ist erst vor kurzem gelungen.

Die Rolle der Dehnungskristallisation

Ein ähnlich instruktives Beispiel für die Rolle der modernen Polymerchemie für die Gummientwicklung ist die Entwicklung moderner Polybutadien-Elastomere (BR). Diese Familie macht etwa ein Viertel des weltweit produzierten Synthesekautschuks aus; über zwei Drittel davon finden sich in Reifen wieder. Auch hier liegt der Schlüssel zum Erfolg in der Entwicklung von Syntheseverfahren, die eine maximale Kontrolle über die Polymerstruktur erlauben. In den ersten Polybutadien-Kautschuken waren die Monomere durch das noch unvollkommene Buna-Verfahren sowohl in *cis*- und *trans*-Konfiguration als auch vinyllisch verknüpft – in jeweils recht hohen Anteilen enthalten (Abbildung 14).

Polybutadien ist jedoch um so leistungsfähiger, je höher der *cis*-Anteil ist: Je regelmäßiger, linearer die Moleküle gebaut sind, desto besser können sie sich aneinander lagern – also kristallisieren –, wenn der Kautschuk in die Länge gezogen wird. Durch die zunehmende Ordnung wird der Kautschuk härter. Dieser Effekt wird Dehnungskristallisation genannt und hat sein Vorbild einmal mehr im Naturkautschuk, der durch seine fast reine *cis*-Struktur eine erhebliche Dehnungskristallisation zeigt. Das bedeutet: Kautschuke mit einem hohen *cis*-Anteil sind elastisch, setzen Zugkräften jedoch einen wachsenden Widerstand entgegen. Je höher der *cis*-Anteil, desto schwerer lässt sich das Material also zerreißen und desto geringer ist der Abrieb. Vinyllische Verknüpfungen oder in *trans*-Konfiguration eingebaute Butadien-Bausteine führen jedoch zu „Knicken“ oder Verzweigungen im Molekül, die die innere Ordnung des Polymers herabsetzen und die Kristallisation erschweren.

Von Natrium zu Neodym

Mit dem Wechsel vom namensgebenden Natrium zu Lithium-Initiatoren gelang es zwar bald, die Polymerisation technisch praktikabler zu gestalten – der *cis*-Gehalt der Produkte war aber immer noch sehr niedrig. Erst mit dem Wechsel zu völlig neuen Katalysatorsystemen – den Ziegler-Katalysatoren, die 1963 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet wurden – konnte dieser wichtige Parameter auf brauchbare Werte getrieben werden. Wie auch in der Entwicklung immer neuer Katalysatoren für die Polypropylen-Synthese wurden in den 50er und 60er Jahren innerhalb kurzer Zeit immer neue Übergangsmetallverbindungen auf ihre Eignung für die Polymerisation von Butadien untersucht. So erblickten unter anderem Titan-, Kobalt- und Nickel-Polybutadien das Licht der Welt. Ti-BR weist *cis*-Anteile zwischen

92 und 95 % auf, mit Co- und Ni-Katalysatoren kann man sogar bis zu 97 % erreichen.

Technisch liegt zwischen 92 und 97 % ein ganz erheblicher Unterschied: 92 % *cis*-Anteil bedeuten immer noch acht Prozent „Verunreinigungen“, die die regelmäßigen Strukturen des Elastomers unterbrechen. Je länger die regelmäßigen Abschnitte des Moleküls aber sind, desto besser läuft die Dehnungskristallisation ab – desto besser sind die End Eigenschaften des Gummis. Erst mit Titan-, Kobalt- und Nickelkatalysatoren wurde Polybutadien-Kautschuk also zu dem Hochleistungswerkstoff, den wir heute kennen. Autoreifen wären ohne dieses Elastomer in der Lauffläche heute nicht mehr vorstellbar. Auch die dünnen Seitenwände, die Gefahr laufen, am Bordstein aufgerieben zu werden, bestehen heute zu einem großen Teil aus diesem Kautschuk. Die höchsten *cis*-Anteile erreicht man heute mit Neodym-Katalysatoren. Das Neodym-Polybutadien (Nd-BR), das erstmals Ende der 70er Jahre auf dem Markt erschien, wartet heute mit *cis*-Anteilen von 98 % und mehr auf.

Ein weiterer Vorteil der neuen Neodym-Katalysatoren ist die ausgesprochen enge Molekulargewichtsverteilung der damit hergestellten Produkte. Sie verhindert, dass die Eigenschaften des Kautschuks durch allzu große Anteile kurzer Moleküle beeinträchtigt werden – diese wirken im Prinzip wie Weichmacher. Zum anderen erhöhen zu viele kurze Kettenmoleküle den Rollwiderstand. Denn die „Kraftübertragung“ im Gummi ist genau dann am besten, wenn alle Kettenmoleküle darin in etwa gleich lang sind. „Lose“ Kettenenden zu kurzer Moleküle tragen dagegen wenig zur Kraftübertragung bei. Im Gegenteil: Sie nehmen Energie auf, geben sie aber nur zum Teil zurück, geraten ins Schwingen und wandeln mechanische Energie damit in nutzlose



Abb. 15 Der weitgehend gasundurchlässige Butylkautschuk wird nicht nur für die Herstellung schlauchloser Reifen verwendet, sondern auch zur Herstellung von Pharmastopfen. Hier zählt sich zudem aus, dass dieser Kautschuk auch ohne Weichmacher nicht versprödet. Durch sein weitgehend gesättigtes Molekülrückgrat ist das Elastomer obendrein weniger empfindlich gegenüber Chemikalien und die Sterilisation bei hohen Temperaturen.

Wärme um. Zu lange Kettenmoleküle erhöhen dagegen die Viskosität der Reaktionslösung bei der Polymerisation drastisch – das Molekulargewicht geht exponentiell in die Berechnung der Lösungsviskosität ein. Enge Molekulargewichtsverteilungen, wie sie durch besonders moderne Katalysatoren gewährleistet werden, sorgen also dafür, dass bei der Synthese viele Molekülketten mit optimaler Länge entstehen, ohne dass die Viskosität der Lösung durch geringe Anteile zu schwerer Moleküle zu hoch und am Ende technisch unbeherrschbar wird. Aus demselben Grund zeichnet sich Nd-BR mit hohen mittleren Molekulargewichten und einer engen Molekulargewichtsverteilung heute durch die beste Rückprallelastizität aller Synthesekautschuke aus.

Butylkautschuk für Kaugummis und luftdichte Reifen

Butylkautschuk (IIR) spielt im Reifensektor ebenfalls eine Rolle, denn er ist undurchlässig für eine ganze Reihe von Gasen. Diese Eigenschaft lässt sich auf die Struktur seiner Moleküle zurückführen: Durch den hohen Isobuten-Überschuss bei der Synthese ist die Molekülkette von Methylgruppen übersät, die den Raum zwischen den Polymerketten ausfüllen und den Durchtritt kleinerer Moleküle blockieren. So genügen bereits dünne Schichten dieses elastischen Werkstoffs auf der Innenwand des Reifens, um immer mehr der früher üblichen und anfälligen Schläuche zu ersetzen. Auch Kaugummis und vor allem gasdichte Pharmastopfen werden nicht ohne Grund häufig aus Butylkautschuk hergestellt – Vulkanisate aus diesem Elastomer sind auch ohne Weichmacher, die bei anderen Gummitypen unter Umständen ausgewaschen werden könnten, sehr elastisch (Abbildung 15).

Auch Butylkautschuk gehört im Prinzip zu den „Großvätern“ in der Familie der synthetischen Elastomere. Er wurde Anfang der 1940er Jahre entwickelt und hat längst modernere Ableger bekommen: Da sich immer mehr Menschen schlauchlose Radialreifen für ihre Autos wünschen, wächst derzeit die Bedeutung der Halobutyl-Kautschuke: Diese halogenierten Gummirohstoffe, in den 50er und 60er Jahren entwickelt, lassen sich besser vulkanisieren als gewöhnlicher Butylkautschuk.

Ein Beispiel für aktuelle Entwicklungen sind die High-Isoprene-Butylkautschuke. Sie verbessern die Performance von Butyl-Gummis, da sie sich durch einen höheren Anteil ungesättigter Doppelbindungen im Molekül auch ohne Halogene effektiver quervernetzen lassen. Bei klassischen Butylkautschuken ließ sich der Isoprenanteil verfahrensbedingt kaum über zwei Prozent steigern; High-Isoprene-IIR enthält dagegen bis zu acht Prozent.

Detailarbeiten am Kautschukmolekül: Beispiel HNBR

Als letztes Beispiel für die Weiterentwicklung von Hochleistungselastomeren sollen neue Typen aus der Familie der HNBR-Kautschuke genannt werden. Dieses alterungsbeständige und dynamisch hoch belastbare Elastomer, das durch Hydrierung des Nitrilkautschuks NBR entsteht, hatte den Nachteil einer vergleichsweise hohen Viskosität. Dies brachte erhebliche Herausforderungen sowohl bei der Herstellung filigraner wie auch großvolumiger Formteile mit sich: In der Herstellung besonders feiner Produkte wurden unter Umständen nicht alle Verästelungen erreicht. Die Füllung besonders großer Werkzeuge brauchte viel Zeit.

Mittels neuer, besonders niedrigviskoser HNBR-Typen sind diese Probleme inzwischen gelöst. Chemisch basiert

GUMMI-KNOW-HOW IN DER PRAXIS: TAUCHERANZÜGE

Auch Elastomere, die in Taucheranzügen zum Einsatz kommen, müssen ungewöhnliche Eigenschaften mitbringen. Damit sie gut isolieren, werden sie aus „Stoffbahnen“ hergestellt, die man aus einem aufgeschäumten Kautschuk schneidet. Damit hier möglichst wenig Abfall anfällt, müssen die Poren über den ganzen Schaumgummiblock möglichst gleichmäßig verteilt sein; außerdem ist die Wärmedämmung besser, wenn die Bläschen möglichst klein sind. Beides lässt sich optimal realisieren, wenn der Kautschuk beim Aufschäumen eine genau eingestellte Viskosität hat – die Gasbläschen also vor der Vulkanisation gut durch das noch flüssige Gemisch perlen können. Die richtige Viskosität stellen Mastizierer sicher, die den Kautschuk maschinell „durchkauen“ und seine Moleküle dabei in kleinere, beweglichere Abschnitte zerbrechen.

Dieser Vorgang wird durch spezielle Polychloropren-Schwefeltypen erleichtert, deren Moleküle mit Sollbruchstellen aus Schwefelbrücken versehen sind. Diese Modifikationen verleihen dem Anzug letztlich auch eine längere Lebensdauer, denn die Schwefelbrücken sind auf molekularer Ebene „klebrig“ – und wiegen auf diese Weise den Nachteil der fehlenden Schwefelvernetzbarkeit des Polychloroprens wieder auf. Brechen die Kautschukmoleküle im Alltag, etwa weil man beim Anziehen zu stark am Bein zieht, setzen sie sich dank der flexiblen Schwefelbrücken einfach neu wieder zusammen, ohne dass makroskopisch ein Riss sichtbar wird. Dass Polychloropren-Gummi auf Grund seiner robusten Natur auch Salzwasser, hohen Ozonwerten, UV-Strahlung und Abrieb durch Sand und scharfe Felsen gut widersteht, dürfte Wassersportlern nur Recht sein.



Blick in die Polychloropren-Herstellung.

diese Entwicklung der leichter fließenden Varianten auf einer Anwendung der Alken-Metathese [7], für welche die Chemiker Chauvin, Schrock und Grubbs erst 2005 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden. Das Potenzial dieser Technik, das inzwischen sogar silikonartig „flüssige“ HNBR-Kautschuke liefern kann, ist noch lange nicht ausgeschöpft. Mögliche Anwendungen finden sich dort, wo filigrade Strukturen von Dichtungen von Nöten sind, wie z.B. in der Elektronik, Brennstoffzellen oder Batterietechnologie.

Ein weiteres Beispiel für die Weiterentwicklung der klassischen HNBR-Kautschuke ist mit der Einführung alternativer Treibstoffe verbunden. Denn Biodiesel und Diesel mit immer höheren Beimengungen von Soja-, Palmöl- oder Rapsmethylester (SME, PME und RME, in „B20-Diesel“ mit einem Mengenanteil von etwa 20 % enthalten) stellen besondere Herausforderungen an Gummiartikel. Gleiches gilt für die Flex-Fuels, also Ottokraftstoffe mit Ethanolbeimengungen bis zu 85 % (sog. E85-Kraftstoff bzw. „Superethanol“).

Elastomere Alternativen waren jedoch dünn gesät. Fluorkautschuke zum Beispiel zeichnen sich zwar durch eine hervorragende Beständigkeit gegenüber vielen problematischen Medien aus, sind jedoch hohen dynamischen Anforderungen nicht unbedingt in gleichem Maße gewachsen wie HNBR und auch wirtschaftlich nicht immer eine Alternative. Zudem sind sie durch eine höhere Dichte charakterisiert, was dem erklärten Ziel der Automobilhersteller, Fahrzeuggewichte zu senken, zuwiderläuft. Reine Alkohole wie Ethanol oder gar Methanol können darüber hinaus sogar Fluorkautschuke an ihre technischen Grenzen bringen.

Diese Herausforderung konnte kürzlich mit neuen HNBR-Typen gemeistert werden, die mit besonders hohen Acrylnitrilgehalten bis hinauf zu 50,5 % (Spezifikationsobergrenze) und entsprechend hoher Polarität aufwarten. Die Permeationsraten von Treibstoffen mit hohem Ethanolgehalt werden durch die Modifikation mehr als halbiert. Bei verschiedenen Biodiesel-Typen liegen die Werte nunmehr sogar unterhalb der Messgrenze. Auch bei der Volumenquellung schneiden die neuen Varianten deutlich besser ab als die bisher zugänglichen Typen. Die dynamische Belastbarkeit und der Vorteil der hohen Alterungsbeständigkeit dagegen bleiben – insbesondere bei vollhydrierten Typen – in vollem Umfang erhalten. Neben Schläuchen kommen also auch dynamisch beanspruchte Dichtungen und Riemen, die mit aggressiven Medien mittlerer Polarität in Berührung kommen, als mögliche Einsatzgebiete in Frage.

Was auf dem Papier nach einer einfachen Änderung der Zusammensetzung aussieht, entpuppt sich aus technischer Sicht als erhebliche Herausforderung: NBR-Kautschuke mit hohem Acrylnitrilgehalt sind auf Grund ihrer hohen Klebrigkeit im industriellen Maßstab nur schwer zu handhaben.

Fazit

Auch nach 100-jähriger Entwicklungsarbeit gibt es Bereiche, in denen Naturkautschuk seinen modernen Nachfol-

gern erfolgreich die Stirn bietet: Nicht ohne Grund wurden im Jahr 2008 weltweit immer noch rund 9,8 Millionen Tonnen dieses nachwachsenden Gummirohstoffs verkauft. So zeichnet sich NR zum Beispiel durch eine bislang ungeschlagene Elastizität und Zugfestigkeit aus – was letztlich auf das streng eingehaltene *cis*-Verknüpfungsmuster der Isopren-Einheiten dieses Moleküls zurückzuführen ist.

Der Naturkautschuk leistet zum Beispiel in Lkw-Reifen immer noch gute Dienste. In der weiteren Verfeinerung der Polymerisationskatalysatoren liegt daher formal sicher noch eine erhebliche Herausforderung für die Zukunft. Aber Neodym-Polybutadien-Kautschuke (Nd-BR) mit *cis*-Anteilen bis zu 99 % haben bereits heute ein Leistungsniveau erreicht, das technisch kaum noch zu verbessern sein dürfte.

Gleichwohl liegt in synthetischen Kautschuken die Zukunft, da sie sich anders als Naturkautschuk nach wie vor weiter an die steigenden Anforderungen der Technik anpassen lassen – auch wenn der Aufwand dafür stetig wächst. Dennoch können sich immer weiter verfeinerte Hochleistungselastomere ständig neue Nischen erobern. Beispiele hierfür sind carboxylierte Nitrilkautschuke, die auf Grund ihrer hydrophilen Oberfläche den Papiertransport in Briefsortieranlagen übernehmen, Polybutadien-Kautschuke, die sich derzeit als Polymermodifikatoren einen wachsenden Markt erobern – oder EVM-Elastomere mit variablem Vinylacetat-Gehalt, die sich auf Grund ihrer einstellbaren Polarität für die Herstellung von wieder ablösbaren Klebeetiketten mit einstellbarer Haftkraft auf verschiedenen polaren Oberflächen eignen. Derzeit machen auch vernetzte, schersfeste Gummipartikel mit Teilchengrößen im Nanomaßstab ihre ersten Schritte in die Polymer-Anwendungstechnik. Auch sie könnten in der Entwicklung von Thermoplast-Blends eine interessante Rolle spielen: Anders als gewöhnliche Kautschuke neigen sie kaum zur Ausbildung unerwünschter Phasen, in die sich unverträgliche Kautschuke und Thermoplasten gewöhnlich trennen.

Mit zunehmender Bedeutung des Nassrutschverhaltens sowie des Rollwiderstands von Fahrzeugreifen – hier sind in naher Zukunft neue Europäische Regelungen zu erwarten – dürften Synthesekautschuke und deren Weiterentwicklung auch in der Reifentechnologie noch wichtiger werden als bisher. In der Reifen-Runderneuerung, die auf Grund absehbar steigender Kosten für Ressourcen und Entsorgung global an Bedeutung gewinnen wird, weisen synthetische Kautschuke auf Basis von Polybutadien und Styrolkautschuken auch heute nach wie vor ein bemerkenswertes Verbesserungspotenzial auf. Im Mittelpunkt stehen dabei vor allem die Optimierung der Lebensdauer und die Verringerung des Kraftstoffverbrauchs.

Aber die Entwicklung neuer, leistungsfähiger Gummiprodukte ist eben auch auf Molekülebene Teamarbeit. Die Geschichte des Synthesekautschuks ist auch 100 Jahre nach den Pionierarbeiten Fritz Hofmanns noch lange nicht zu Ende. Im Gegenteil – sie fängt erst an!

Zusammenfassung

Synthetische Kautschuke lösen immer mehr Aufgaben, in denen Elastizität gefragt, Naturkautschuk auf Grund seiner Empfindlichkeit gegenüber UV-Licht, Ozon und Hitze aber überfordert ist: Über die Hälfte der heute verbrauchten Kautschuke stammen aus den Reaktoren der Chemischen Industrie. Synthesekautschuke sind ihrem natürlichen „Vorbild“ nicht nur in Sachen Alterungs- und Chemikalienbeständigkeit überlegen: Sie können äußerst effektiv an immer neue Anforderungen angepasst werden – etwa durch Variation ihrer Zusammensetzung und Molekulararchitektur, durch Einsatz neuer Katalysatoren und Produktionsverfahren und nachträgliche Modifikation des Polymers. Diese Entwicklungsarbeiten erfordern ein vertieftes Verständnis der Gummichemie und -Physik.

Summary

Synthetic rubbers help to solve severe problems in rubber technology arising from the sensitivity natural rubber shows towards UV-radiation (e.g. sunlight), heat, and ozone: For this reason more than half of the rubber demand nowadays is satisfied by the chemical industry. However, synthetic rubbers are superior to its natural counterpart not only in regard to their ageing resistance and robustness towards several chemicals: They can easily be adapted to new challenges born by a more and more demanding technology – e.g. using improved concepts in the design of rubber molecule architectures, new catalysts or post-polymerization altering of the elastomers. These challenges demand for a deep and clear understanding of rubber's chemistry and physics.

Schlagnworte

Synthesekautschuk, Fritz Hofmann, Gummi, Polymeranalytik, Polymerphysik, Reifen, Rollwiderstand, Dehnungskristallisation, Tan-Delta-Kurve, Masterkurve

Literatur

- [1] E. Verg, G. Plumpe, H. Schultheis: *Meilensteine. 125 Jahre Bayer 1863 – 1988*. Unternehmensschrift der Bayer AG (Hrsg.), Konzernverwaltung Öffentlichkeitsarbeit, Leverkusen **1988**.
- [2] LANXESS AG (Hrsg.): *Formel für Erfolg – 100 Years Synthetic Rubber*. Unternehmensschrift, Leverkusen **2009**.
- [3] D. Jensen, S. Albus, R. H. Schuster: *Der ADK – Starker Verbund für eine starke Branche*. Arbeitgeberverband der Deutschen Kautschukindustrie (ADK) e.V. (Hrsg.), Hannover **2008**.
- [4] L. Marschall: *Im Schatten der chemischen Synthese – Industrielle Biotechnologie in Deutschland (1900 – 1970)*, Campus, Frankfurt am Main **2000**.
- [5] U. Giersch, U. Kubisch: *Gummi – Die elastische Faszination*. Dr. Gupta Verlag, Ratingen **1995**.
- [6] K. Roth: *Die Chemie des Luftballons*, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 282–289.
- [7] V. Böhrsch, S. Blechert: *Die Metathese – Partnertausch in Molekülen*, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 379–380.

Die Autoren



Claus Wrana, Jahrgang 1963, studierte an der Universität Ulm Physik und promovierte 1996 am Institut für dynamische Materialprüfung (IDM) in Ulm. In weiteren Studien an der Universität Hannover vertiefte er seine Kenntnisse in der Kautschuk-Technologie. Erste Erfahrungen in der Industrie sammelte er als Laborleiter in der Zentralen Forschung der Bayer AG. Mit der LANXESS-Abspaltung von der Bayer AG übernahm er den Bereich Physik der Elastomere und dann die Abteilung Polymer Testing bei der LANXESS Deutschland GmbH. Seit April 2008 ist er Leiter der Abteilung Polymer Testing. Mit einer Reihe von Publikationen und Vorträgen über Elastomer-Physik zählt Wrana international zu den Experten auf diesem Gebiet.



Thomas Groß, Jahrgang 1968, studierte Chemie an der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf, wo er Ende 1993 den Abschluss zum Diplom-Chemiker erlangte. Es folgte eine Promotion am Lehrstuhl von Prof. Dr. Wulff, Düsseldorf. Seine berufliche Karriere begann Groß 1997 als Laborleiter in der Zentralen Forschung der Bayer AG im Bereich Materialforschung. 2002 übernahm er die Laborleiterfunktion für Polybutadien-Kautschuke im Geschäftsbereich Kautschuk. 2004 erfolgte ein Wechsel in das Technische Marketing für Polybutadien-Kautschuke und der Übertritt in die LANXESS Deutschland GmbH. Seit 2007 ist er Leiter des globalen Technischen Marketings und der Produktentwicklung der Business Unit Performance Butadiene Rubbers.



Heike Kloppenburg, Jahrgang 1968, studierte Chemie an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg und promovierte an der Martin-Luther-Universität in Halle. Diese Arbeit wurde in einem Projekt von der Bayer AG und dem Bundesforschungsministerium gefördert. 1996 trat sie in die Bayer AG ein und arbeitete als Laborleiterin in der Zentralen Forschung. 2001 wechselte sie in den damaligen Bayer-Geschäftsbereich Kautschuk, der heute zum Spezialchemie-Konzern LANXESS gehört. Seit 2004 ist sie im Technischen Marketing der Business Unit Performance Butadiene Rubbers tätig und leitet das Labor für die Produkt- und Prozessentwicklung als Spezialistin für Ziegler-Natta-Polymerisation.



Martin Mezger, Jahrgang 1951, studierte von 1971 bis 1979 Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen und promovierte 1983. Von 1984 bis 1987 war er bei der E.I. Du Pont Deutschland GmbH tätig. 1987 trat er in die Bayer AG ein und arbeitete bis 1993 in der Leverkusener Kautschuk-Anwendungstechnik als Gruppenleiter. Dann wechselte er zur Bayer Singapore Ltd. und leitete in Singapur das Anwendungstechnische Zentrum für Asien im Geschäftsbereich Kautschuk. Nach seiner Rückkehr nach Leverkusen übernahm er 1997 als Gruppenleiter die Verantwortung für die Vermarktung der Spezialelastomere EPDM und HNBR. Diese Produkte des damaligen Bayer-Geschäftsbereiches Kautschuk gehören heute zum Spezialchemie-Konzern LANXESS. Mezger ist seit 2009 in der Business Unit Technical Rubber Products der LANXESS Deutschland GmbH als Technical Manager für die Vermarktung von FKM-Kautschuk in Amerika und Asien zuständig.