

Georg Abts

Einführung in die Kautschuk- technologie



2., neu bearbeitete Auflage

HANSER



Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Die Internet-Plattform für Entscheider!

Exklusiv: Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

Richtungsweisend: Fach- und Brancheninformationen
stets top-aktuell!

Informativ: News, wichtige Termine, Bookshop, neue
Produkte und der Stellenmarkt der Kunststoffindustrie

Kunststoffe.de

Georg Abts

Einführung in die Kautschuktechnologie

2., neu bearbeitete Auflage

HANSER

Der Autor:

Dipl.-Ing. Georg Abts

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle in diesem Buch enthaltenen Verfahren bzw. Daten wurden nach bestem Wissen dargestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die in diesem Buch enthaltenen Darstellungen und Daten mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autoren und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Darstellungen oder Daten oder Teilen davon entsteht.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG genannten Sonderfälle –, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2019 Carl Hanser Verlag München

www.hanser-fachbuch.de

Herstellung: Jörg Strohbach

Coverconcept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Coverrealisierung: Stephan Rönigk

Coverbild: Mit freundlicher Genehmigung von Weber & Schaer GmbH & Co. KG, Hamburg

Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell

Druck und Bindung: Druckerei Hubert & Co GmbH und Co KG BuchPartner, Göttingen

Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-45461-3

E-Book-ISBN: 978-3-446-45855-0

Der Autor

Dipl.-Ing. Georg Abts arbeitete nach seinem Studium 20 Jahre in der damaligen Abteilung Anwendungstechnik des Geschäftsbereichs Kautschuk der Bayer AG, Leverkusen. Danach wechselte er in den Geschäftsbereich Polycarbonates der Covestro AG (ehemals Bayer MaterialScience AG). Er ist Mitglied des CAMPUS-Arbeitskreises und blickt heute auf eine über 30-jährige Erfahrung mit polymeren Werkstoffen zurück. Der Faszination des Werkstoffs Kautschuk kann er sich bis heute nicht entziehen.

Vorwort

Die Entdeckung der Vulkanisation von Kautschuken zu Gummi und damit die Entwicklung leistungsfähiger Elastomere haben den technischen Fortschritt vielleicht ebenso nachhaltig beeinflusst wie die Erfindung des Rades, der Dampfmaschine und die Nutzung der Elektrizität.

Häufig werden Elastomere jedoch nur mit Autoreifen in Verbindung gebracht. Dort übertragen sie enorme Beschleunigungs- und Verzögerungskräfte und erlauben durch das eingeschlossene Luftpolster komfortables Fahren. Dabei ist eine große Zahl heute selbstverständlich erscheinender Anwendungen ohne das breite Spektrum moderner Elastomere überhaupt nicht denkbar. Sie erfüllen vielfältige Funktionen, jedoch meist im Verborgenen, und werden daher oft unterschätzt oder gar vernachlässigt. So verhindern etwa Dichtungen das Austreten fester, flüssiger oder gasförmiger Stoffe. Schläuche und Förderbänder sind unverzichtbare flexible Bestandteile von Transportsystemen. Antriebsriemen übertragen Kräfte, Zahnriemen steuern Ventile, Bau- und Motorlager dämpfen Vibrationen und Stöße und Kabelmäntel isolieren gegen elektrische Spannungen. Um ihre Aufgaben zuverlässig zu erfüllen, müssen Elastomere nicht nur gute mechanische Eigenschaften, oft verbunden mit hoher dynamischer Belastbarkeit, sondern oft auch Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse wie Hitze und/oder Kälte, UV-Licht oder Ozon sowie gegen verschiedenste Chemikalien aufweisen.

Die Herstellung eines Elastomerwerkstoffs erfordert nicht nur Kenntnisse über die einzelnen Komponenten, sondern auch eine große Erfahrung hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen untereinander. Das Wissen über die korrekte Verarbeitung eines solchen komplexen Stoffgemisches ist eine weitere Grundvoraussetzung für das Erreichen des gewünschten Eigenschaftsprofils eines Elastomerwerkstoffs.

Im Gegensatz zu thermoplastischen Werkstoffen sind Mischungsaufbau und Verarbeitung von Kautschuken wesentlich komplexer. Thermoplastgranulate sind mehr oder weniger für die gewählte Anwendung maßgeschneidert, sie enthalten in der Regel bereits alle notwendigen Additive und müssen beim Verarbeiter im Prinzip nur noch durch Aufschmelzen unter genügend hohem Druck in die gewünschte Geometrie überführt werden, die sie nach dem Abkühlen beibehalten. (Für eine

detaillierte Beschreibung der Thermoplasten und ihrer Verarbeitung sei auf mein Buch *Kunststoff-Wissen für Einsteiger* verwiesen.)

Demgegenüber beginnt der Weg vom Kautschuk zum fertigen Elastomererzeugnis zunächst mit der Auswahl des geeigneten Kautschuks und der Komposition einer spezifischen Rezeptur für die gewünschte Anwendung und das hierfür prädestinierte Verarbeitungsverfahren. Die jeweiligen Rezepturbestandteile müssen sorgfältig aufeinander abgestimmt sein, da sie sich teilweise gegenseitig in ihrer Wirkung beeinflussen. Weiterhin müssen Fließfähigkeit und Vernetzungsgeschwindigkeit an das jeweilige Verarbeitungsverfahren angepasst sein, welches durch die Funktion und damit durch die Form des Elastomerwerkstoffs festgelegt ist. Zusammen mit den korrekt gewählten Verarbeitungs- und Vulkanisationsbedingungen sind dies die entscheidenden Parameter für den optimalen Einsatz der schließlich hergestellten Elastomere.

Mit dieser nun in zweiter Auflage vorliegenden *Einführung in die Kautschuktechnologie* sollen die oben genannten Zusammenhänge erläutert und damit das grundlegende Verständnis für diese doch sehr spezielle Technologie vermittelt werden. Gegenüber der recht knapp gehaltenen ersten Auflage wurde dieses Buch gründlich überarbeitet und erheblich erweitert. Nach einem historischen Rückblick und der Darstellung der wirtschaftlichen Bedeutung folgt eine Einführung in das Gebiet der Polymere sowie in die Spezifika elastomerer Werkstoffe. Anschließend werden die Eigenschaften der einzelnen Elastomere erläutert. Danach werden der Aufbau von Kautschukmischungen sowie die hierbei verwendeten Zuschlagstoffe vorgestellt. Schließlich werden die üblichen Verarbeitungsverfahren sowie die wichtigsten Prüfmethode erläutert. Abgerundet wird das Buch mit einer Darstellung typischer Produkte.

Hinsichtlich der geschichtlichen Entwicklung ist zu berücksichtigen, dass die genannten Jahreszahlen in einigen Fällen mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet sind. Die Zeitpunkte der Entdeckung, Veröffentlichung oder Patentierung oder der industriellen Umsetzung stimmen in den verwendeten Quellen nicht immer überein. Diesbezügliche Hinweise sowie Anregungen und Kommentare zum Inhalt werden gerne entgegengenommen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Firmen für die Überlassung von Bildmaterial bedanken:

- Gerlach Maschinenbau GmbH, Nettetal
- GÖTTFERT Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH, Buchen
- Harburg-Freudenberger Maschinenbau GmbH, Freudenberg
- Klöckner DESMA Elastomertechnik GmbH, Fridingen
- KraussMaffei Berstorff GmbH, Hannover
- TROESTER GmbH & Co. KG, Hannover
- WEBER & SCHAER GmbH & Co. KG, Hamburg
- Zwick Roell AG, Ulm

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Hanser-Verlags, insbesondere Frau Ulrike Wittmann für ihre Unterstützung als Lektorin sowie Herrn Strohbach für die Umsetzung und Produktion dieses Buches.

Dieses Buch ist meinem Vater Gerhard Abts gewidmet (1932 - 2018).

Inhalt

Der Autor	V
Vorwort	VII
Inhalt	XI
1 Einleitung	1
1.1 Historische Entwicklung	2
1.2 Wirtschaftliche Bedeutung	14
2 Grundlagen	21
2.1 Vom Monomer zum Polymer	22
2.2 Weitere Verknüpfungsarten	28
2.3 Arten polymerer Werkstoffe	30
2.3.1 Übersicht	30
2.3.2 Rheologisches Verhalten	32
2.3.3 Temperaturabhängige Charakteristik	33
2.3.4 Elastomere	38
2.3.5 Thermoplaste	39
2.3.6 Thermoplastische Elastomere	41
2.3.7 Duroplaste	42
3 Die Vernetzung von Kautschuken zu Elastomeren	45
3.1 Grundlagen	45
3.2 Die Vernetzung mit Schwefel	51
3.3 Die Vernetzung mit Peroxiden	53
3.4 Weitere Vernetzungsarten	54
4 Auswahlkriterien für die wichtigsten Kautschuke	55
4.1 Übersicht und Nomenklatur	55
4.2 Mechanische und dynamische Eigenschaften	58

4.3	Alterungs- und Witterungsbeständigkeit	62
4.4	Wärmebeständigkeit	64
4.5	Chemische Beständigkeit	66
4.6	Kälteflexibilität	69
4.7	Abrieb und Verschleiß	70
4.8	Der Kostenfaktor	70
5	Spezifische Eigenschaften der verschiedenen Elastomere	73
5.1	Einleitung	73
5.2	Naturkautschuk, NR	76
5.3	Isoprenkautschuk, IR	87
5.4	Styrol-Butadien-Kautschuk, SBR	87
5.5	Butadienkautschuk, BR	89
5.6	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (Nitrilkautschuk), NBR	91
5.7	Hydrierter Nitrilkautschuk, HNBR/NBM	94
5.8	Chloroprenkautschuk, CR	96
5.9	Butylkautschuk/Brombutylkautschuk/ Chlorbutylkautschuk, IIR/BIIR/CIIR	99
5.10	Chloriertes/Chlorsulfoniertes Polyethylen, CM/CSM	101
5.11	Ethylen-Propylen-(Dien)-Kautschuk, EPM/EPDM	103
5.12	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk, EVM	105
5.13	Acrylatkautschuk, ACM	107
5.14	Ethylen-Acrylat-Kautschuk, AEM	108
5.15	Chlorhydrinkautschuk/Epichlorhydrinkautschuk, CO/ECO/GECO	109
5.16	Silikonkautschuk, VMQ/PVMQ/FVMQ	110
5.17	Fluorkautschuk, FKM/FFKM/FEPM/AFMU	113
5.18	Norbonenkautschuk, NOR	116
5.19	Polysulfidkautschuk, T/OT	117
5.20	Polyurethankautschuk AU/EU	118
5.21	Sonstige	119
5.22	Zusammenfassender Vergleich	120
6	Thermoplastische Elastomere, TPE	125
6.1	Übersicht und Nomenklatur	125
6.2	Spezifisches Eigenschaftsprofil	129
6.2.1	Thermoplastische Elastomere auf Basis von Polyetheramiden (TPA)	129
6.2.2	Thermoplastische Elastomere auf Basis Polyetherester (TPC) ...	130

6.2.3	Unvernetzte (TPO) und vernetzte (TPV) thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis	130
6.2.4	Thermoplastische Elastomere auf Styrolbasis (TPS)	131
6.2.5	Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU)	132
7	Kautschukchemikalien	135
7.1	Aufbau von Kautschukmischungen (Compounding)	135
7.2	Vernetzungssysteme	138
7.2.1	Vernetzung mit Schwefel	139
7.2.1.1	Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefelspender ...	141
7.2.1.2	Vernetzungsaktivatoren	147
7.2.1.3	Vulkanisationsverzögerer (Retarder)	148
7.2.2	Peroxidvernetzung	149
7.2.3	Vernetzung mit Metalloxiden	151
7.2.4	Weitere Vernetzungsarten	152
7.3	Füllstoffe	152
7.3.1	Ruße	156
7.3.2	Kieselsäuren	158
7.3.3	Weitere Füllstoffe	159
7.4	Weichmacher und Verarbeitungshilfsmittel	160
7.4.1	Mineralölweichmacher	162
7.4.2	Synthetische Weichmacher	163
7.4.3	Verarbeitungshilfsmittel	165
7.5	Alterungs- und Ozonschutzmittel	167
7.6	Haftmittel	172
7.7	Mastizierhilfsmittel	174
7.8	Treibmittel	175
7.9	Sonstige Produkte	175
8	Die Verarbeitung von Kautschuk und Kautschukmischungen	177
8.1	Übersicht	177
8.2	Mastikation von Naturkautschuk	179
8.3	Mischen	180
8.3.1	Mischen im Innenmischer	180
8.3.2	Mischen auf dem Walzwerk	185
8.4	Formgebung und Vulkanisation	187
8.4.1	Pressverfahren	187
8.4.1.1	Kompressionsverfahren (Compression-Moulding)	189
8.4.1.2	Transferpressverfahren (Transfer-Moulding)	190
8.4.1.3	Spritzgießverfahren (Injection-Moulding)	191
8.4.1.4	Spritzprägeverfahren (Injection-Transfer-Moulding) ...	193

8.4.2	Extrusion und kontinuierliche Vulkanisation	194
8.4.2.1	Extrusion	194
8.4.2.2	Kontinuierliche Heißluftvulkanisation	201
8.4.2.3	Kontinuierliche Dampfverulkanisation	203
8.4.2.4	Kontinuierliche Heißgasvulkanisation	204
8.4.2.5	Salzbadvulkanisation (LCM – Liquid-Curing-Medium) .	204
8.4.2.6	Vulkanisation im Fließbett (Fluid-Bed)	205
8.4.2.7	Vernetzung durch energiereiche Strahlen	206
8.4.2.8	Extrusion und Vulkanisation von verstärkten Schläuchen	206
8.4.2.9	Beflocken von Profilen	207
8.4.3	Kalandrierte Artikel	207
8.4.4	Vulkanisation im Autoklaven (Freiheizung)	213
8.4.5	Vulkanisation mit heißem Wasser	214
8.4.6	Tempern	214
8.5	Artikelbezogene Spezialverfahren	215
8.5.1	Walzenbeläge	215
8.5.2	Antriebs- und Zahnriemen	215
8.5.3	Reifen	216
8.5.4	Moos-, Zell- und Schwammgummi	220
8.6	Die Verarbeitung und Anwendung von Latex	220
9	Prüfung von Kautschukmischungen und Elastomeren	225
9.1	Rheologische Prüfungen	226
9.1.1	Mooney-Viskosität und Mooney-Relaxation (DIN 53523, ISO 289)	226
9.1.2	Anvulkanisation (DIN 53523, ISO 289)	229
9.1.3	Bestimmung der Vernetzungsisotherme (DIN 53529)	230
9.2	Mechanische Prüfungen	233
9.2.1	Bestimmung der Härte (ISO 7619, ISO 48)	233
9.2.2	Zugversuch (ISO 37)	236
9.2.3	Rückprallelastizität (ISO 4662)	240
9.2.4	Weiterreißwiderstand (ISO 34)	241
9.2.5	Druckverformungsrest (ISO 815)	243
9.2.6	Abriebwiderstand (ISO 4649, ISO 5470, ASTM D394)	245
9.3	Dynamische Prüfungen	246
9.3.1	Zermübnungsprüfungen	247
9.3.2	Ermüdungsprüfungen	248
9.4	Alterung und chemische Beständigkeit	249
9.5	Kälteflexibilität	252

10	Typische Produkte	255
10.1	Formteile	255
10.1.1	O-Ringe	255
10.1.2	Faltenbälge und Schutzkappen (Manschetten)	257
10.1.3	Wellendichtringe und Gleitringdichtungen	258
10.1.4	Federelemente: Puffer und Schwingungsdämpfer	258
10.2	Schläuche	260
10.3	Profile	262
10.4	Antriebs- und Steuerriemen	263
10.5	Transportbänder (Fördergurte)	265
10.6	Walzenbeläge	266
10.7	Kabel	267
10.8	Beschichtete Gewebe	268
10.9	Reifen	269
11	Anhang	273
11.1	Chemische Beständigkeit von Elastomeren	273
11.2	Weiterführende Fachliteratur	274
11.3	Fachzeitschriften	274
11.4	Verbände	274
11.5	Studiengänge	275
Index		277

1

Einleitung

Die Nutzung des Kautschuks hat mindestens eine Jahrhunderte alte, wenn nicht sogar eine Jahrtausende alte Tradition. Allerdings liegt der Beginn der großtechnischen industriellen Nutzung sowie die Entwicklung von Synthetikautschuken gerade einmal ein Jahrhundert zurück.

Bevor auf die näheren Einzelheiten eingegangen wird, erscheint es sinnvoll, zunächst einige häufig genannte Begriffe zu erklären.

Naturkautschuk ist ein elastischer Feststoff, der aus dem Saft eines tropischen Baumes, der *Hevea brasiliensis*, gewonnen wird. Durch eine spezielle Ritztechnik, dem so genannten Zapfen, wird zunächst eine weiße, milchähnliche Flüssigkeit erhalten, die sich an Luft langsam verfestigt und dabei verdunkelt. Der Ähnlichkeit zur Milch verdankt diese Flüssigkeit den Namen *Latex*. Der Name Kautschuk geht auf die indianische Bezeichnung „weinender Baum“ zurück. Vor allem die in Südamerika wild wachsenden Kautschukbäume bildeten insbesondere in den ersten Jahrzehnten des zwanzigsten Jahrhunderts die Basis aller Elastomererzeugnisse, bis der ostasiatische Plantagenkautschuk den überwiegend aus Brasilien stammenden Wildkautschuk verdrängte. Dazu gesellten sich im Laufe des zwanzigsten Jahrhunderts viele Spielarten neu entwickelter Synthetikautschuke.

Kautschuk ist elastisch, das heißt, er ist in der Lage, nach einer Verformung in gewissen Grenzen seine ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Solche Stoffe bezeichnet man generell als *Elastomere*. Allerdings weist reiner Kautschuk, gleich ob Natur- oder Synthetikautschuk, nur eine begrenzte Elastizität auf. Er lässt sich mit vergleichsweise geringer Kraft überdehnen und demnach plastisch verformen. Außerdem wird Kautschuk bei Wärmeeinwirkung klebrig, bei Kälte jedoch so steif, dass er nur mit großen Kräften zu verformen ist. Aufgrund seines molekularen Aufbaus kann Kautschuk nicht wie ein Thermoplast durch Erwärmen aufgeschmolzen werden, vielmehr wird er bei zu großer Hitzeeinwirkung zersetzt.

Seine herausragenden Eigenschaften, insbesondere die hohe Gummielastizität, erhält Kautschuk erst durch die *Vernetzung*, bei der die Kautschukmoleküle in bestimmter Weise chemisch miteinander verbunden werden (vgl. Kapitel 3). Da dieser Vorgang in der Regel bei Temperaturen oberhalb von 100 °C abläuft, wird er

auch als *Vulkanisation* bezeichnet, die hierdurch erhaltenen Produkte heißen demnach *Vulkanisate*. Die Begriffe Elastomer, Vulkanisat und *Gummi* werden definitionsgemäß nur für vernetzten Kautschuk verwendet und sind somit ebenbürtig. (Im internationalen Sprachgebrauch bezeichnet man jedoch sowohl Kautschuk als auch Vulkanisate als „rubber“ oder „elastomers“.) Die deutsche Bezeichnung „Gummi“ beruht dabei auf der ursprünglichen und falschen Annahme, dass Latex identisch mit dem Pflanzensaft bestimmter Akazienarten sei, der als *Gummi arabicum* bezeichnet wird. Beim populären „Gummibaum“ (*Ficus elastica*) handelt es sich übrigens um eine Feigenart, die Pflanze ist nicht mit der *Hevea brasiliensis* verwandt.

Gummierzeugnisse sind in der weit überwiegenden Mehrheit schwarz eingefärbt, da spezielle Ruße zur Erzielung guter mechanischer und dynamischer Eigenschaften eingesetzt werden. Bei weißen oder farbigen Gummierzeugnissen werden Kieselsäuren, Talkum, Kaolin, Kreide und dergleichen als Füllstoff verwendet. Man bezeichnet diese als *helle Füllstoffe*. Zudem werden bei der Verarbeitung Weichmacher verwendet, die nicht nur die Viskosität reduzieren, sondern im Verbund mit den Füllstoffen die Härte des Vulkanisats bestimmen oder die Kälteflexibilität verbessern. Neben Füllstoffen und Weichmachern sind noch Alterungsschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel und insbesondere die Chemikalien des Vulkanisationssystems in einer Kautschukmischung enthalten. Die Dosierung aller Komponenten wird additiv zu 100 Teilen Kautschuk berechnet und als *phr* (per hundred rubber) ausgedrückt.

■ 1.1 Historische Entwicklung

Das genaue Datum des ersten Kontakts mit Kautschuk bleibt im Dunkel der Vergangenheit verborgen. Die Einwohner Südamerikas verwendeten den Saft des Kautschukbaums, der *Hevea brasiliensis*, wahrscheinlich schon seit Urzeiten.

Während ihrer Reisen nach Südamerika (1495/1519) stießen der Entdecker Christoph Kolumbus und der Konquistador Hernán Cortez erstmals auf elastische Bälle, die bei den dortigen Einwohnern in Verwendung waren, maßen aber ihrer Entdeckung keine weitere Bedeutung bei. In Europa wurde das Interesse an Kautschuk aufgrund von Berichten des Astronomen und Geographen Charles-Marie de La Condamine und des Ingenieurs François Fresneau geweckt, die sich seit 1736 zur Vermessung von Meridianen in Südamerika aufhielten und dabei das Zapfen von Kautschukbäumen beobachteten. Aus der Rinde des später von Botanikern „*Hevea brasiliensis*“ genannten Baumes gewannen die Einwohner eine weiße, klebrige Flüssigkeit, die ihnen ermöglichte, verschiedene wasserdichte Gebrauchsgegenstände herzustellen. Aufgrund der äußerlichen Ähnlichkeit zu Milch (lateinisch

„lac“, spanisch „lacteo“: milchig sein) prägte de La Condamine die Bezeichnung *Latex* für den Pflanzensaft, der bis zu 40% Kautschuk enthält. Die einheimische Bezeichnung „caa ochu“ für weinender Baum wurde über das französische Wort caoutchouc zum heutigen Begriff *Kautschuk*. (In der Literatur finden sich auch weitere hiervon abweichende Schreibweisen.)

Der Verwendung dieses neuen Rohstoffs für die Herstellung wasserdichter Artikel wie Regenplanen oder Stiefel stand jedoch seine geringe Haltbarkeit entgegen. Problematisch war insbesondere der durch Zersetzungsprozesse in Naturlatex enthaltene Eiweiße entstehende Geruch. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Latex schließlich unmittelbar nach seiner Gewinnung über offenem Feuer getrocknet. Der Rauch diente dabei auch als Konservierungsmittel. Dieses Verfahren wird auch heute noch in abgewandelter Form bei der Gewinnung von Naturkautschuk angewendet; die erhaltenen Felle nennt man „*smoked sheets*“ (vgl. Abschnitt 5.2).

Der auf diese Weise erhaltene Kautschuk ließ sich zwar verschiffen, war aber für eine weitere Verarbeitung zu zäh. Somit waren Verarbeitung und Anwendung von Latex auf regionale Erzeugnisse beschränkt, oder man musste die zu beschichtenden Gegenstände auf die kostspielige und zeitaufwendige Reise nach Brasilien senden. Getreu der Devise „Wenn der Prophet nicht zum Berg kommt, dann muss der Berg zum Propheten kommen“ ließ beispielsweise der damalige König von Portugal im Jahr 1755 seine Reitstiefel nach Brasilien verschicken, um sie dort wasserfest beschichten zu lassen. Fresneau gelang es 1761, Kautschuk in Terpentin zu lösen. Die beiden Wissenschaftler Pierre-Joseph Macquer und L. A. M. Hérisant stellten ab 1763 Formartikel aus in Terpentin gelöstem Kautschuk her, 1768 ersetzten sie Terpentin durch Ether. Sie bestrichen Wachsformen mit solchen Kautschuklösungen und konnten (nach Verdunsten des Lösungsmittels) durch Abschmelzen des Wachses die ersten Formartikel wie Schläuche oder Schuhe herstellen. Allerdings waren die Eigenschaften dieser Kautschukerzeugnisse völlig unzureichend, da das Verfahren der Vulkanisation noch nicht bekannt war. Die Produkte waren in der Wärme klebrig und verbreiteten hauptsächlich durch die bei der Verarbeitung verwendeten Lösungsmittel besonders im Sommer immer noch einen starken Geruch. Im Winter verhärteten die Produkte durch die einsetzende Kristallisation des Kautschuks. Es war jedoch immerhin möglich, die Gasdurchlässigkeit von Textilien durch Beschichtungen mit Kautschuk zu reduzieren. So konstruierte der Physikprofessor Jacques Alexandre César Charles aus mit Kautschuk beschichteter Seide 1783 den ersten Wasserstoffballon. Schließlich fand Antoine François De Fourcroy 1791 heraus, dass sich Latex durch Zugabe vom Alkalien stabilisieren ließ und somit für den Transport von Brasilien nach Europa haltbar gemacht werden konnte. Allerdings gelangte erst 1824 eine erste Lieferung derart stabilisierten Latex nach Europa.

Der Mechaniker Edward Nairne entdeckte 1770 die Möglichkeit, fehlerhafte Bleistiftzeichnungen durch Reiben mit Kautschuk anstelle des bisher benutzten Brotes

zu korrigieren. Dieser Effekt wurde vom Chemiker Joseph Priestley veröffentlicht, der daher für lange Zeit auch als der Erfinder des Radiergummis galt. Nairne vermarktete seine Radierer unter dem Namen *Indian Rubber*, das Wort „rubber“ („Reiber“) wird im englischen Sprachgebrauch heute sowohl für unvulkanisierten Kautschuk als auch für Gummi verwendet. J. Ingenhousz nutzte 1779 die hohe Klebrigkeit frisch angeschnittenen Kautschuks zur Fertigung erster Schläuche. S.D. de la Vega verwendete 1798 Latex zum Verkleben von Ledersäcken.

Weitere frühe Einsatzgebiete für Naturkautschuk waren elastische Bänder für Hosenträger und Strumpfbänder (1803), mit Kautschuk beschichteter Textilriemen (John Bright, 1810), Bezüge für Laufräder (Karl Friedrich Christian Ludwig Freiherr Drais von Sauerbronn, 1818) sowie Regenmäntel. Der Arzt James Syme fand 1821 heraus, dass sich Kautschuklösungen auf Basis des preiswerten Naphta aus der Erdöldestillation herstellen ließen. Der Chemiker Charles Macintosh umging das Problem der hohen Klebrigkeit durch das erste Sandwichverfahren: ein mit in Naphta gelöstem Kautschuk bestrichenes Baumwollgewebe wurde mit einer zweiten Gewebelage abgedeckt (1823). Allerdings waren auch diese Regenmäntel im Winter immer noch sehr steif und unhandlich und das Problem der Geruchsentwicklung in der Wärme war ebenfalls noch nicht gelöst. Der Name Macintosh prägte aber immerhin den noch heute in der englischen Umgangssprache gebräuchlichen Begriff *Mackintosh* oder kurz „Mac“ für Regenmäntel. Er hat sogar in der Popmusik Einzug gehalten (im Lied „Penny Lane“ der Beatles). Es lässt sich aber nicht mehr nachvollziehen, wann und warum der Buchstabe „K“ hinzugefügt wurde.

1826 erhielt H.C. Lacy ein Patent auf eine Kutschenfederung durch Kautschukblöcke. Thomas Hancock, der ursprünglich das Handwerk des Möbelschreiners erlernt hatte, beschäftigte sich mittlerweile intensiv mit Kautschuk und arbeitete schließlich mit Charles Macintosh zusammen. 1824 hatte er bereits vorgeschlagen, Kunstleder aus mit Latex beschichtetem Gewebe herzustellen, 1830 vertrieb er mit Latex beschichtete Kleidung. Schon im Jahr 1828 erhielt auch J.N. Reithofer ein Patent auf gummierte Fäden zur Herstellung von elastischen Textilien.

Der Siegeszug des Gummis wurde schließlich durch die Entdeckung der Vulkanisation eingeläutet. Die Vulkanisation stellt gleichzeitig die erste chemische Umwandlung eines Naturstoffs durch Zusatz von Chemikalien dar. Der Ursprung dieser zentralen Entdeckung für die gesamte Kautschuktechnologie beruhte interessanterweise auf Überlegungen zur Verbesserung der Verfahrenstechnik. Nach wie vor bestand das Problem, dass getrockneter Kautschuk äußerst schwierig zu verarbeiten war. Artikel aus Kautschuklösungen wiesen dagegen eine hohe Klebrigkeit und einen unangenehmen Geruch auf. Thomas Hancock hatte 1821 beobachtet, dass man frisch angeschnittene Kautschukstücke durch Verpressen miteinander verbinden konnte. Mit einer von ihm konstruierten Maschine, dem sogenannten *Masticator*, sollte der zähe Kautschuk daher zerkleinert werden, um

leichter zu verarbeitende Stücke zu erhalten. Es stellte sich jedoch heraus, dass durch die mechanische Bearbeitung die Klebrigkeit noch weiter zunahm, und der Kautschuk schließlich sogar eine teigige Konsistenz annahm (vgl. Mastikation, Abschnitt 8.2).

Verschiedene Forscher versuchten, die Klebrigkeit durch Puderung zu kompensieren, ein damals übliches Pudermittel war Schwefel. 1832 beobachtete Friedrich Wilhelm Lüdersdorff, dass ein Gemisch aus Kautschuk und wenig Schwefel nach Erwärmen eine deutlich reduzierte Klebrigkeit aufwies. Nathaniel Hayward bemerkte 1838, dass die Oberfläche von mit Schwefel gepudertem Naturkautschuk durch Solarisation, also unter Einwirkung von Sonnenlicht, verhärtete, allerdings auf Kosten der Haltbarkeit. Der amerikanische Erfinder Charles Nelson Goodyear erwarb von Hayward das entsprechende Patent und stellte mit diesem Verfahren 150 Postsäcke her, die allerdings nach einiger Zeit nur noch eine klebrige Masse bildeten. Versuche, Schwefel mit Terpentin in den Kautschuk einzuarbeiten, scheiterten. Goodyear, der in dieser Zeit oft in bitterer Armut lebte, arbeitete wie besessen daran, die hohe Klebrigkeit des Kautschuks zu eliminieren und haltbare Produkte herzustellen. Er hatte inzwischen erkannt, dass Bleiweiß (basisches Bleioxid, heute üblicherweise durch Zinkoxid ersetzt) die Reaktion des Kautschuks mit Schwefel aktivierte, und dass diese Reaktion durch Wärme begünstigt wurde. Schließlich stellte er 1839 fest, dass eine versehentlich auf eine Herdplatte gefallene Mischung aus Kautschuk, Schwefel und Bleiweiß nicht mehr klebrig war, sondern teilweise verkohlt. Somit war Kautschuk von seinen Nachteilen befreit (oder geheilt: „cured“ – im englischen Sprachgebrauch synonym mit „vernetzt“ oder „vulkanisiert“). In den folgenden Jahren versuchte Goodyear, die optimalen Bedingungen zu finden, die zu einem nicht mehr klebrigen, aber elastischen Produkt führten. Schließlich beschrieb er eine Erhitzung mit Dampf von 130 °C unter Druck und über einen Zeitraum von vier bis sechs Stunden als geeignet. Es bedurfte jedoch noch einer Reihe weiterer Experimente, bis Goodyear endlich die für eine vollständige Vernetzung erforderlichen Parameter kannte, um aus dem klebrigen Kautschuk elastischen Gummi herzustellen, sodass Goodyear das entsprechende Patent erst im Januar 1844 einreichen konnte. Jedoch erhielt Thomas Hancock bereits im November 1843 nach systematischen Versuchen ein Patent zur Vulkanisation von Kautschuk, nur durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel. Aufgrund der dazu erforderlichen hohen Temperaturen prägte Hancocks Geschäftspartner William Brockedon den Begriff *Vulkanisation*.

Nun war die Herstellung wesentlich leistungsfähigerer Produkte möglich, die nicht mehr die Nachteile unvulkanisierten Kautschuks aufwiesen. Die ursprüngliche Klebrigkeit in der Wärme war praktisch nicht mehr vorhanden, die Kristallisation in der Kälte deutlich verzögert, dafür waren die Produkte nun jedoch hochelastisch.

Im Jahr 1845 wurde von Robert William Thomson bereits der erste Luftreifen zum Patent angemeldet. Diese Erfindung war jedoch – mangels Fahrzeugen – noch

ihrer Zeit weit voraus. Der irische Tierarzt John Boyd Dunlop erfand 1888, zwei Jahre nachdem Benz und Daimler unabhängig voneinander die ersten Motorfahrzeuge konstruiert hatten, einen Luftreifen für das Fahrrad seines Sohnes. Dunlop konnte sich den Reifen nochmals patentieren lassen, da Thomson sich seine Erfindung als elastischen Riemen hatte eintragen lassen. Im Jahr 1891 entwickelten die Gebrüder Édouard und André Michelin, die sich bisher mit der Fabrikation von landwirtschaftlichen Maschinen beschäftigt hatten, den ersten mit vertretbarem Aufwand demontierbaren Autoreifen. Den Anstoß für diese Entwicklung gab ein Radfahrer, der bei den Gebrüdern Michelin, die bereits mit den Vorteilen von vulkanisiertem Kautschuk vertraut waren, nach Hilfsmitteln für eine Reifenreparatur fragte. Bislang waren alle Reifen direkt auf die Felge aufvulkanisiert und konnten nur in einer Werkstatt gewechselt werden.

Der einsetzende Siegeszug des Gummis führte zu einem erheblichen Preisanstieg seitens des Haupterzeugerlandes Brasilien; der Kilopreis überstieg zeitweilig (1860) sogar den von Silber. Thomas Hancock hatte mittlerweile bereits vorgeschlagen, Samen der *Hevea brasiliensis* in die britischen Kolonien in Asien zu bringen, um dort die Bäume in Plantagen zu züchten. Schließlich gelang es dem Abenteurer Henry Alexander Wickham, im Jahr 1876 etwa 70 000 der immerhin bis zu 3,5 Zentimeter durchmessenden Samen aus Brasilien nach England zu bringen, wovon jedoch aufgrund der unzureichenden klimatischen Bedingungen nur 2397 aufgingen. (Entgegen mancher anderer Berichte gab es im Jahr 1876 noch keine Ausfuhrbeschränkungen.) Von den verbliebenen Setzlingen wurden zunächst 1919 und später noch einmal 100 nach Ceylon (dem heutigen Sri Lanka) verschifft. Gleichzeitig gingen 50 Setzlinge nach Singapur, wo sie aber nach einem Monat unbeachteter Lagerung eingegangen waren. Dem Botaniker Robert MacKenzie Cross, der für den Fall des Scheiterns von Wickham nach Brasilien gesandt wurde, gelang es, im gleichen Jahr etwa 1000 Setzlinge nach England zu bringen. Im Jahr 1877 gelangten 100 Stecklinge nach Sri Lanka und 50 nach Indien. Von Sri Lanka aus gelangten wiederum 22 Stecklinge nach Singapur. Neun davon bildeten den Grundstock für etwa 75% der *Hevea*-Bäume in den heutigen Kautschukplantagen Malaysias. In Sri Lanka zählte man im Jahr 1880 noch etwa 300 lebende Pflanzen.

Da zwei Baumgenerationen erforderlich waren, bis genügend Samen für eine systematische Plantagenwirtschaft zur Verfügung standen, und man die Bäume erst nach sieben Jahren anzapfen konnte, dauerte es noch etwa 20 Jahre, bis die Plantagen in Südostasien zu einer ernsthaften Konkurrenz für Brasiliens Wildkautschuk herangewachsen waren.

Mit der einsetzenden Motorisierung Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts stieg der Bedarf an Naturkautschuk insbesondere für die Herstellung von Luftreifen, aber auch für Schläuche und Riemen enorm an. Lag der Weltkautschukverbrauch 1890 noch bei 2300 Tonnen, hatte er zehn Jahre später bereits ca. 50 000 Tonnen erreicht. Der brasilianische Wildkautschuk konnte diesen Bedarf langfristig nicht

decken, gleichzeitig suchte man nach einem Weg, sich aus der Abhängigkeit des nun in den britischen Kolonien gezüchteten Plantagenkautschuks zu befreien. Dessen Preis hatte mittlerweile ebenfalls eine Schwindel erregende Höhe erreicht. Eine Möglichkeit, den Preis für aus Kautschuk hergestellte Artikel zu reduzieren, bestand im Strecken mit billigen anorganischen Füllstoffen wie etwa Kreide oder Ruß. Damit konnte man den steigenden Kautschukpreis zumindest teilweise kompensieren, ohne die elastischen Eigenschaften allzu sehr zu verringern. (Im Zuge der Einführung von Synthesekautschuken Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts wurde schließlich der verstärkende Effekt von speziellen Rußen, aber auch von Kieselsäuren gefunden. Durch dosierte Zugabe solcher verstärkenden Füllstoffe ließen sich nun mechanische Eigenschaften wie etwa Zugfestigkeit oder Härte insbesondere von Vulkanisaten auf Basis von Synthesekautschuken deutlich erhöhen.)

Die chemische Industrie strebte nun danach, durch synthetische Ersatzprodukte eine möglichst vollständige Unabhängigkeit von Naturkautschuk zu erreichen. Allerdings waren auch Ende des 19. Jahrhunderts nähere Einzelheiten zur Polymerstruktur von Naturkautschuk nicht bekannt. Michael Faraday erkannte schon 1826, dass Naturkautschuk ein Kohlenwasserstoff ist, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im Verhältnis 5:8 vorliegen. Greville Williams isolierte im Jahr 1860 diesen Kohlenwasserstoff durch trockene Destillation (Pyrolyse) aus Naturkautschuk und nannte ihn Isopren. Auf diese Weise gewonnenes Isopren wurde 1876 durch Gustave Bouchardat in einem mehrmonatigen Prozess in eine kautschukähnliche Masse umgewandelt. Bouchardat legte also erste Grundlagen für die Polymerisation. W. A. Tilden wiederholte 1882 diesen Versuch mit aus Terpentin gewonnenem Isopren. Damit wurde erstmals Kautschuk synthetisiert, wenn auch die Eigenschaften bei weitem noch nicht an die von Naturkautschuk heranreichten.

Carl Dietrich Harries erkannte im Jahr 1905 nach Spaltversuchen mit Ozon, das Naturkautschuk offenbar aus einer langen Kette von Isopreneinheiten besteht. Schließlich setzte die Firma Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co, Vorläufer der heutigen Bayer AG, im Jahr 1906 einen Preis von 20 000 Goldmark (heute etwa 250 000 €) für ein synthetisches Ersatzprodukt aus. Dem dort angestellten Chemiker Fritz Hofmann gelang es schließlich, innerhalb der für das Preisgeld gesetzten Frist (bis November 1909) ein Verfahren zur Herstellung synthetischen Isoprenkautschuks zu entwickeln. Das Verfahren erwies sich aber als zu kostspielig, daher wurden weitere Versuche mit dem im Vergleich zu Isopren wesentlich leichter verfügbaren Dimethylbutadien als Ausgangsstoff durchgeführt. Der russische Chemiker Iwan Lawrentjewitsch Kondakow hatte auf dieser Basis bereits im Jahr 1900 erste, jedoch noch mit unbefriedigenden Eigenschaften ausgestattete Polymere hergestellt. Der nun erzeugte *Methylkautschuk* (abgeleitet vom Trivialnamen Methylisopren für Dimethylbutadien) sollte Naturkautschuk in möglichst vielen Anwendungen ersetzen, insbesondere aber bei der Produktion von

Luftreifen. Allerdings lagen Elastizität und Zugfestigkeit noch deutlich unter der von Naturkautschuk. Daher wurden synthetischem Kautschuk von vorneherein kaum Zukunftsaussichten zugesprochen. Zudem gestaltete sich gerade die Reifenproduktion aufgrund der großen Qualitätsschwankungen des Methylkautschuks als sehr problematisch und konnte nur durch Verschnitt mit gleichen Anteilen Naturkautschuk ermöglicht werden. Andererseits lag die Laufleistung von Reifen auf Basis dieser Verschnitte bei für damalige Verhältnisse unglaublichen 6735 Kilometern. Daraufhin ließ auch der deutsche Kaiser Wilhelm II. seine Fahrzeuge mit solchen Reifen ausrüsten.

Aufgrund der durch den Ersten Weltkrieg bedingten mangelnden Verfügbarkeit von Naturkautschuk wurde Methylkautschuk ab 1915 großtechnisch mit einer Kapazität von 600 bis 700 Tonnen pro Jahr hergestellt, insbesondere zur Herstellung von Hartgummi für Batteriekästen in Unterseebooten, wofür jeweils 10 bis 15 Tonnen Methylkautschuk verarbeitet wurden.

Ab 1918 sanken aber die Preise für den wieder verfügbaren Naturkautschuk so weit, dass sich die Herstellung von synthetischem Kautschuk zunächst nicht mehr lohnte. Hinzu kamen technische Schwierigkeiten. Unvernetzter Methylkautschuk oxidierte relativ schnell, sodass geeignete Stabilisatoren gefunden werden mussten.

Walter und Wolfgang Oswald legten bereits ab 1908 mit aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen den Grundstein für die Entwicklung der heutigen Alterungsschutzmittel für Kautschuke. Gleichzeitig suchte man nach Produkten, die die im Vergleich zu Naturkautschuk relativ langsame Vernetzungsgeschwindigkeit von Methylkautschuk erhöhten. Mit der Stoffklasse der Dithiocarbamate wurden 1912 erstmals sogenannte Vulkanisationsbeschleuniger gefunden (F. Hofmann, K. Delbrück, K. Gottlob), die zwar für Methylkautschuk entwickelt wurden, aber relativ rasch auch in Naturkautschuk Anwendung fanden. Daraufhin wurden systematisch weitere Verbindungen gesucht, auf denen das weite Feld der heute verwendeten Kautschukchemikalien basiert.

Parallel zu den Synthesversuchen in Europa suchte der Industrielle und Automobilhersteller Henry Ford nach Möglichkeiten, sich aus der Abhängigkeit der überwiegend britischen Reifenhersteller zu lösen. Diese verfügten mittlerweile über beträchtliche Mengen Naturkautschuk aus den neuen Plantagen in Asien. Ford erwarb ein Stück Urwald am Rio Tapajós im brasilianischen Bundesstaat Pará. Dort ließ er im Jahr 1928 eine Kautschukplantage und eine Kleinstadt nach amerikanischem Muster anlegen, die Fordlandia genannt wurde und in der bis zu 5000 Kautschukzapfer wohnten. Allerdings scheiterte dieses Projekt aus vielfältigen Gründen, hauptsächlich aufgrund einer verheerenden Pilzerkrankung der zu dicht gepflanzten Kautschukbäume (vgl. Abschnitt 5.2), und wurde im Jahr 1948 aufgegeben. (Eduardo Sguiglia verfasste zu diesem Thema einen auf Tatsachen basierenden Roman.) Die Stadt Fordlandia existiert heute noch, allerdings sind die meisten technischen Einrichtungen wie das Elektrizitätswerk nahezu verfallen.

Im Jahr 1925 begannen bei der mittlerweile aus fünf großen deutschen Chemiefirmen gebildeten IG Farben Arbeiten zur großtechnischen Herstellung von Butadienkautschuk. Bereits im Jahr 1910 hatten Harries und unabhängig davon F.E. Matthews und E.H. Strange entdeckt, dass sich Alkalien, insbesondere Natrium, günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation auswirken. Der auf diese Weise erzeugte Butadienkautschuk wurde ab 1927 unter dem Namen Buna® (Butadien/Natrium) vermarktet, konnte sich aufgrund ungünstiger Eigenschaften aber noch nicht durchsetzen. Daher fokussierten sich die weiteren Arbeiten zunächst auf Styrol-Butadien-Kautschuk (Walter Bock, 1929). Ein ölbeständiger Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (Erich Konrad, Eduard Tschunkur, Helmut Kleiner) wurde im Jahr 1930 entwickelt. 1931 entwickelten Wallace Hume Carothers und Julius Arthur Nieuwland bei DuPont in den USA den gegenüber den bisher bekannten Produkten deutlich ozon- und witterungsbeständigeren Chloroprenkautschuk. Mittlerweile lagen auch gesicherte Erkenntnisse über den tatsächlichen Aufbau der *Makromoleküle* (griechisch: makros = groß) vor. Daher konzentrierte sich die Forschung nicht mehr auf Ersatzstoffe für Naturkautschuk, sondern auf die Entwicklung neuer Polymere, einschließlich neuer Thermoplaste und Duroplaste, mit bisher nicht vorhandenen Eigenschaften.

Samuel Pickles veröffentlichte bereits im Jahr 1910 eine erste, relativ exakte Darstellung der Polyisopren-Makromoleküle in Naturkautschuk, ging aber von der falschen Annahme aus, dass sich diese an ihren Enden zu großen Ringen verbinden müssten. Der Grundstein für die heutige makromolekulare Chemie wurde erst im Jahr 1920 durch Hermann Staudinger gelegt, der sich seit 1910 mit der Synthese von Kautschuken beschäftigte. Etliche Wissenschaftler der damaligen Zeit waren davon überzeugt, dass Molmassen über 5000 g/mol nicht möglich seien. Riesenmoleküle aus Tausenden von identischen Bausteinen wurden somit nicht akzeptiert. Stattdessen sollten sich Kautschuke aus Zusammenballungen sehr vieler kleiner Moleküle zusammensetzen, den sogenannten *Micellen*. Welche Art Bindungskräfte aber diese Micellen zusammenhalten sollten, konnte niemand erklären. Staudinger formulierte dagegen die Existenz langkettiger Polymerstrukturen, die er Makromoleküle nannte, und stieß auf heftigen Widerstand. Es dauerte daher noch fast bis zum Ende des Jahrzehnts, bis Staudingers Theorie durch Röntgenstrukturuntersuchungen, erstmals durch Hermann Mark (1926), belegt wurden. Staudinger erhielt 1953 für seine Arbeiten den Nobelpreis. Allerdings akzeptierte Staudinger nie die heute allgemein gültige Theorie von Kurt Hans Meyer, dass die hohe Elastizität von gedehntem Kautschuk auf einer Streckung von im Ruhezustand aufgerollten Makromolekülen beruht. Staudinger war der Ansicht, alle Makromoleküle beständen aus steifen Kettensegmenten.

Auch wenn bereits 1960 insgesamt mehr Synthetikautschuk als Naturkautschuk produziert wurde, stellt Naturkautschuk heute nach wie vor mit etwa 46 % den bei weitem größten Anteil am Gesamtkautschukverbrauch. Dabei hat der ursprüng-

liche Wildkautschuk gegenüber dem Plantagenkautschuk bereits völlig an Bedeutung verloren, wie Bild 1.1 zeigt.

Die Tabelle 1.1 sowie die Bilder 1.2, 1.3 und 1.4 zeigen die historische Entwicklung der Kautschukindustrie.

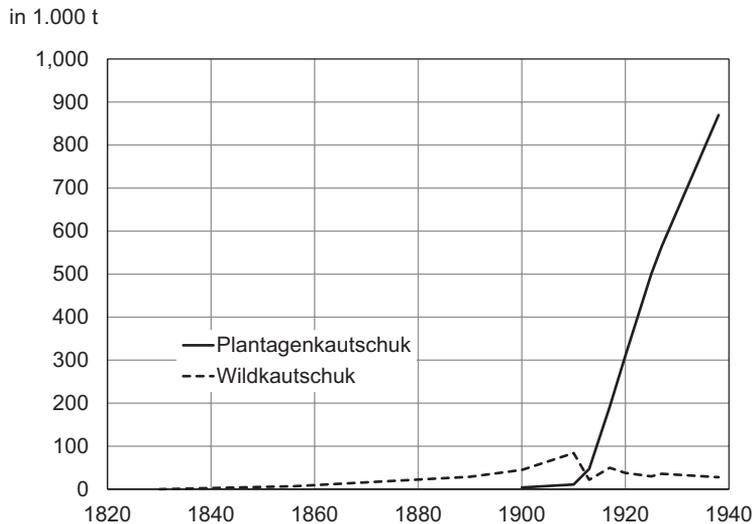


Bild 1.1 Produktionsmengen an Wildkautschuk und Plantagenkautschuk in 1000 t bis 1940

Tabelle 1.1 Historische Entwicklung der Kautschukindustrie

1493	Elastische Bälle bei den Einwohnern Haitis (C. Kolumbus) und Mexicos (H. Cortez)
1519	
1736	Zapfen des Latex (C. M. de La Condamine und C. F. Fresneau)
1761	Kautschuklösungen in Terpentin (C. F. Fresneau)
1763	Erste Formartikel über ein Lösungsverfahren (P. J. Macquer und L. A. M. Herrisant)
1769	Wasserdichte Reitschuh durch mehrfaches Beschichten mit in Ether gelöstem Kautschuk (P. J. Macquer)
1770	Radiergummi („indian rubber“, E. Nairne; veröffentlicht durch J. Priestley)
1779	Schläuche aus unvulkanisiertem Naturkautschuk (J. Ingenhousz)
1783	Abdichtung eines Wasserstoffballons aus mit Kautschuk beschichteter Seide (J. A. C. Charles)
1791	Patent über gummierte Gewebe durch Bestreichen mit gelöstem Kautschuk (S. Peal) Stabilisierung von Latex durch Alkalien (A. F. De Fourcroy)
1803	Hosenträger und Strumpfbänder
1810	Antriebsriemen (J. Bright)
1818	Bezüge für Laufräder (K. F. C. L. Freiherr Drais von Sauerbronn)
1821	Masticator (T. Hancock) Naphta als günstiges und effektives Lösemittel für Kautschuk (J. Syme)

1823	Regenmäntel (Sandwichverfahren, C. Macintosh)
1826	Dämpfung von Pferdekutschen durch Kautschukblöcke (H. C. Lacy)
1828	Elastische Textilien auf Basis gummierter Fäden (J. N. Reithofer)
1832	Reduzierte Klebrigkeit durch Erwärmen eines Gemischs von Kautschuk und einer geringen Menge Schwefel (F. W. Lüdersdorff)
1834	Walzwerk mit zwei unabhängigen Walzen sowie Kalander (Edwin M. Chaffee)
1838	Verhärtung von Naturkautschuk im Sonnenlicht („Solarisation“, E. Hayward)
1839	Vernetzung von Naturkautschuk mit Schwefel – erste chemische Umsetzung eines Naturproduktes (C. Goodyear), patentiert 1844
1843	Patent zur Vulkanisation von Kautschuk durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel (T. Hancock) Hartgummi (Ebonit) durch gezieltes „Übervernetzen“ von Naturkautschuk (T. Hancock)
1845	Luftreifen (R. W. Thomson)
1846	Kaltvulkanisation mit Schwefelmonochlorid (A. Parkes) Vulkanisierter Zellgummi für Kissen (T. Hancock) Vollgummireifen für dampfbetriebene Fahrzeuge (T. Hancock)
1847	Unterseekabel aus Guttapercha (J. J. Craven), erfolgreich verlegt 1850 (J. Brett, J. W. Bett) Schuhe und Überschuhe (W. Brockedon) Ammoniumcarbonat als Treibmittel (W. Brockedon) Ballons aus vulkanisiertem Gummi (J. G. Ingram)
1853	Stabilisierung von Latex mit Ammoniak (W. Johnson)
1854	Vulkanisationspresse (W. Johnson)
1855	Überlegungen zu Rußen und anderen Füllstoffen (C. Goodyear)
1859	Erste Kabel mit Isolation aus vulkanisiertem Kautschuk (W. Hooper)
1861	Schneckenextruder (F. Shaw)
1862	Stempelgummi (J. Leighton) Fußball mit Gummiblase (Sanderson)
1867	Vollgummireifen für dampfbetriebene Fahrzeuge und Hochräder (R. W. Thomson)
1870	Phenol und Cresol als Antioxidantien (Murphy)
1876	Rund 70 000 Kautschuksamen und 1000 Setzlinge werden aus Brasilien nach London verschifft (H. A. Wickham, R. M. Cross)
1877	Etwa 2000 Setzlinge der <i>Hevea brasiliensis</i> gelangen über London nach Sri Lanka, Malaysia und Singapur
1878	Grundlagen zur Polymerisation von Isopren (G. Bouchardat)
1882	Synthese von Isopren aus Terpentin (W. A. Tilden)
1884	Hohlraum-Fahrradreifen (C. Macintosh)
1888	Luftreifen (J. B. Dunlop)
1891	Leicht demontierbarer Fahrradreifen (E. und A. Michelin)
1892	Förderband (T. Robins)
1895	Erster Luftreifen für Kraftfahrzeuge (E. und A. Michelin)
1900	Synthesekautschuk auf Basis von Dimethylbutadien (J. Kondakov)
1903	Erster schlauchloser Reifen (P. W. Litchfield)
1904	Entdeckung der verstärkenden Wirkung von Rußen, eingesetzt ab 1906 (S. C. Moke)

Tabelle 1.1 Historische Entwicklung der Kautschukindustrie (*Fortsetzung*)

1906	Beschleunigende Wirkung von Anilin auf die Vulkanisation, später ersetzt durch Diphenylthioharnstoff (G. Oenslager)
1908	Entdeckung der Schutzwirkung von aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen (W. und W. Oswald)
1909	Synthese von Polyisopren (F. Hofmann)
1910	„Methylkautschuk“ aus Dimethylbutadien (F. Hofmann) Polybutadien (S. V. Lebedev) Katalyse der Polymerisation von Dienen durch Alkalien, insbesondere Natrium (C. D. Harries sowie F. E. Matthews und E. H. Strange)
1911	Entdeckung der Schutzwirkung phenolischer Verbindungen (E. Fickendly)
1912	Dithiocarbamate als Vulkanisationsbeschleuniger (F. Hofmann, K. Delbrück, K. Gottlob)
1913	Emulsionspolymerisation (K. Gottlob)
1915	Vernetzung mit Peroxid und Nitrobenzol (I. Ostromislenski)
1916	Innenmischer (F. H. Banbury)
1917	Keilriemen (J. Gates)
1920	Diphenylguanidin als Vulkanisationsbeschleuniger (G. D. Kratz) Thiurame als Vulkanisationsbeschleuniger (B. E. Lorentz) Aldehyd-Amine als Alterungsschutzmittel (S. M. Cadwell)
1921	Merkaptobenzthiazol als Vulkanisationsbeschleuniger (G. Bruni, E. Romani sowie C. W. Bedford, L. B. Sebrell)
1923	Zinkdithiocarbamate als Vulkanisationsbeschleuniger (E. Hopkinson, G. Bruni)
1924	Polysulfidkautschuk (J. C. Patrick)
1926	Erste Synthese von Polybutadien (I. G. Farben AG)
1929	Styrol-Butadien-Kautschuk (W. Bock)
1930	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (E. Konrad, E. Tschunkur, H. Kleiner) Acrylatkautschuk (E. Konrad, W. Bock)
1931	Chloroprenkautschuk (W. H. Carothers, J. A. Nieuwland)
1932	Sulfenamide als Vulkanisationsbeschleuniger (E. Zaucker, L. Orthner, M. Bögemann)
1933	„O-Ring“-Dichtung (N. Christensen)
1937	Butylkautschuk (Standard Oil Company)
1938	Paraphenylendiamine als Alterungs- und Ozonschutzmittel (Bayer AG)
1944	Silikonkautschuk (General Electric Company)
1951	Chlorsulfoniertes Polyethylen (E. I. du Pont de Nemours and Company)
1955	Ethylen-Propylen-Kautschuk (G. Natta, G. Crespie) Fluorkautschuke (M. W. Kellogg Ltd, E. I. du Pont de Nemours and Company, 3M Company)
1957	Linearschubvulkameter (J. Peter)
1961	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (H. Bartl, J. Peter)
1962	Styrol-Butadien-Block-Copolymere - erste thermoplastische Elastomere (G. Holden, R. Milkovich)
1965	Chlor- und Epichlorhydrinkautschuk (B. F. Goodrich Company)
1969	Thermoplastisches Polyurethan (Bayer AG, basierend auf Arbeiten von O. Bayer, 1937)