

Andreas Limper
Armin Holzner
Fritz Röthemeyer
Franz Sommer

Kautschuk- technologie

Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte



4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage

HANSER

Disclaimer zur Barrierefreiheit

Der Carl Hanser Verlag unternimmt große Anstrengungen, um seine Produkte barrierefrei zu machen. Aufgrund der komplexen Strukturen der vorliegenden Inhalte, war es dem Verlag mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nicht möglich, den Inhalt in barrierefreier Form zur Verfügung zu stellen.

Sollten Sie Bedarf an den Inhalten in barrierefreier Form haben, wenden Sie sich bitte an den Verlag.

Limper / Holzner / Röthemeyer / Sommer
Kautschuktechnologie



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

Andreas Limper
Armin Holzner
Fritz Röthemeyer
Franz Sommer

Kautschuktechnologie

Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte

Band 1

4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage

HANSER



Print-ISBN: 978-3-446-46045-4
E-Book-ISBN: 978-3-446-48219-7

Die allgemein verwendeten Personenbezeichnungen gelten gleichermaßen für alle Geschlechter.

Alle in diesem Werk enthaltenen Informationen, Verfahren und Darstellungen wurden zum Zeitpunkt der Veröffentlichung nach bestem Wissen zusammengestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die im vorliegenden Werk enthaltenen Informationen für Autor:innen, Herausgeber:innen und Verlag mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autor:innen, Herausgeber:innen und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Weise aus der Benutzung dieser Informationen – oder Teilen davon – entsteht. Ebenso wenig übernehmen Autor:innen, Herausgeber:innen und Verlag die Gewähr dafür, dass die beschriebenen Verfahren usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt also auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedem benutzt werden dürfen.

Die endgültige Entscheidung über die Eignung der Informationen für die vorgesehene Verwendung in einer bestimmten Anwendung liegt in der alleinigen Verantwortung des Nutzers.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

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

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

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

Wir behalten uns auch eine Nutzung des Werks für Zwecke des Text- und Data Mining nach § 44b UrhG ausdrücklich vor.

© 2025 Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München

Kolbergerstraße 22 | 81679 München | info@hanser.de

www.hanser-fachbuch.de

Lektorat: Dr. Mark Smith

Herstellung: Der Buchmacher – Arthur Lerner, Windach

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

Covergestaltung: Max Kostopoulos

Titelmotiv: Harburg Freudenberger Maschinenbau GmbH // LWB Steinl GmbH & Co. Kg

Satz: Eberl & Koesel Studio, Kempten

Druck: CPI Books GmbH, Leck

Printed in Germany

Vorwort zur 4. Auflage

Die vierte Auflage des Kompendiums „Kautschuktechnologie“ ist konzeptionell genauso aufgebaut wie ihre Vorgänger. Der ausgesprochen multifakultative Charakter der Kautschukbranche kann nur durch ein umfassendes Werk dargestellt werden, welches unter anderem die Wissensgebiete Chemie, Physik und Verfahrenstechnik umfasst.

Der technische Fortschritt seit Erscheinen der dritten Auflage ist in allen Gebieten vielfältig: Neue Entwicklungen, Erkenntnisse im Bereich der Rohstoffe für die kautschukverarbeitende Industrie (Polymere, Füllstoffe, Weichmacher und Chemikalien) haben (z. B. durch die europäische REACH Verordnung) zu neuen Entwicklungen von Rezepturkomponenten geführt und in den Kapiteln Recycling von Elastomerprodukten und der gesetzlichen Vorgaben (REACH, Arbeitssicherheit, Umweltschutz) Berücksichtigung gefunden. Auch durch Weiterentwicklungen von Hard- und Software sind physikalische und chemische Prozesse besser beschreibbar geworden und können daher auch besser gesteuert und geregelt werden. Neuentwicklungen bei Maschinen und Anlagen verschaffen neue Möglichkeiten Prozesse effizienter zu gestalten.

All das hat zu einem erheblichen Zuwachs des Volumens des Werkes geführt. Die Herausgeber haben daher im Einvernehmen mit dem Hanser Verlag beschlossen, das Buch in zwei Bände zu teilen.

Der erste Band setzt den Schwerpunkt auf Rohstoffe der Kautschukindustrie, Herstellung von Kautschukmischungen und Prüfung deren Eigenschaften. Außerdem wird der generellen physikalisch/chemischen Prüfung von Elastomeren ein Kapitel gewidmet.

Der zweite Band widmet sich den Herstellprozessen von Gummiproducten. Dabei wurden die Aspekte der Prozessautomatisierung, die zum Teil sehr verfahrensspezifisch sind, in die jeweiligen Fachkapitel integriert. Ebenso wurden die Aspekte der Verfahrenssimulation der Beschreibung der jeweiligen Prozesse zugeordnet.

Das bekannteste Produkt der Kautschukindustrie -der Reifen- wird nun in einem separaten Kapitel beschrieben. Der zunehmenden Möglichkeit, das Bauteilverhalten von Elastomeren zu beschreiben, wurde durch ein eigenes Kapitel Rechnung getragen.

Die Herausgeber haben eine Vielzahl Autoren als Unterstützer gewinnen können, die die jeweiligen Kapitel intensiv durchgesehen, wo nötig aktualisiert oder auch komplett neu formuliert haben. Allen Autoren sei hierfür herzlich gedankt.

Für Ihre ständige Unterstützung sei auch Frau Monika Stüve gedankt, ohne die diese Neuauflage nicht realisierbar gewesen wäre. Auch dem Hanser Verlag ist zu danken. Ohne dessen Engagement und unternehmerische Entscheidungen hätte dieses umfassende – für die Kautschukindustrie wichtige – Nachschlagwerk nicht verwirklicht werden können.

Die Herausgeber

Armin Holzner, Ternitz

Andreas Limper, Freudenberg

Die Autor:innen

1 Die Herausgeber

Prof. Dr.-Ing. Andreas Limper

Prof. Dr. Andreas Limper war von 2001 bis 2019 Geschäftsführer der HF Maschinenbau GmbH. Von 2018 bis 2024 war er Geschäftsführer und erster stellvertretender Vorsitzender der Deutschen Kautschuk Gesellschaft (DKG). Darüber hinaus hat er einen Lehrauftrag am IKV (Institut für Kunststoffverarbeitung) der RWTH Aachen zum Thema „Kautschuktechnologie“ inne und berät das Institut in Sachen der Forschung betreffs der Kautschukverarbeitung. Auch ist er seit 2020 als Berater tätig.

Dr. Armin Holzner

Dr. Armin Holzner studierte Technische Chemie an der TU Wien und promovierte im Fachgebiet Organische Chemie (1983 – 1991). Darüber hinaus war er als Postdoc an der ETH Zürich am Institut für Organische Chemie (1992 – 1993) beschäftigt.

Bei der Semperit Technische Produkte GmbH ist er seit 1994 in verschiedenen Funktionen tätig und seit 2000 verantwortlich für die Forschung und Entwicklung. Seit 2007 bekleidet er zusätzlich eine Position als Lektor für Elastomertechnologie an der Montanuniversität Leoben.

Er ist Autor bzw. Co-Autor von mehr als 175 Patenten und Publikationen.

Prof. Dr.-Ing. Fritz Röthemeyer †

Prof. Fritz Röthemeyer (verstorbener 2019) war von 1971 bis 2000 in leitenden Funktionen bei der Continental AG in Hannover tätig – zuletzt als Leiter der Zentralen Verfahrenstechnik. Außerdem war er von 1986 bis 2003 als Dozent im Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie am DIK (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie) beschäftigt.

Prof. Dr. rer. nat. Franz Sommer

Prof. Franz Sommer war von 1970 bis 2000 bei der Semperit AG in Traiskirchen und Wimpassing in verschiedenen Funktionen tätig, zuletzt als Leiter der Forschung und Entwicklung der Semperit Technische Produkte GmbH. Er war von 1986 bis 1995 als Dozent im Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie an der Universität Hannover und von 1995 bis 2007 Lehrbeauftragter für Kautschuktechnologie an der Montanuniversität in Leoben (Österreich) beschäftigt, seit 2000 als Honorarprofessor. Seit 2000 ist Prof. Sommer als gerichtlich zertifizierter Sachverständiger für Kautschuk und Gummi tätig.

2 Die Mitverfasser:innen

Kapitel/Abschnitt	4. Auflage überarbeitet
2.3	Lena Hesping
2.5.6	Benjamin Gutschank
2.6	Björn Loges
2.6.6	Björn Nelson
2.7	Eric Arnoldi
2.12	Stephan King
2.13	H.-Martin Issel
2.13	Björn Nelson
2.16	Fabian Verheyen
2.17	Peter Hannen Alexander Paasche
2.18	Hartmut Nefzger Stephan Reiter
2.19	Peter Ryzko
3.14	Michael Warskulat
3.15	Jens Kiesewetter
3.17, 3.2, 3.4	Ulrich Giese
5	Nils Spier
6 (Part Rheologie)	Thomas Rauschmann

Kapitel/Abschnitt	4. Auflage überarbeitet
6 (Part Vernetzung)	Simone Viola Radl
7	Verena Katzenmaier Rainer Kreiselmeier Theresa Miller
8	Gerard Nijman
9	Michael Gießmann
10 (Part Extrusionswerkzeuge)	Sebastian Kammer Gerard Nijman
10 (Part Steuerung/Regelung)	Timo Kröger Wieland Hofmann Hans-Joachim Pohl
11	Wolfgang Fidi Sebastian Kammer
12	Michael Drach Clemens Behmenburg
12 (Prozesssteuerung)	Georg Chaloupka
12 (Simulation)	Timo Gebauer
13	Michael Ballhorn
14	Gerard Nijman
15	Christoph Zimmermann
16	Mischa Lucyshyn
17.1, 17.2	Michael Gießmann
17.4	Hubertus Gawinski
17.5	Dominik Schramm Wolfgang Fidi
17.7	Markus Keller
18, 19	Günter Wahl
20	Christoph Zimmermann

Inhalt

Vorwort zur 4. Auflage	V
Die Autor:innen	VII
1 Die Herausgeber	VII
2 Die Mitverfasser:innen	VIII
Band 1	
1 Einleitung	1
1.1 Kautschuktechnologie	1
1.2 Historische Entwicklung	4
1.2.1 Naturkautschuk	4
1.2.2 Synthesekautschuk	9
2 Aufbau, Herstellung und Eigenschaften von Kautschuk und Elastomeren	15
2.1 Struktur und Eigenschaften	15
2.1.1 Einleitung	15
2.1.2 Verformungsverhalten von Elastomeren	16
2.1.2.1 Thermodynamische Theorie der Gummielastizität	16
2.1.2.2 Statistische Theorie der Gummielastizität	17
2.1.2.3 Verformung hyperelastischer Werkstoffe	20
2.1.2.4 Druckverformung	21
2.1.3 Temperatur- und Zeitabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften	22

2.1.3.1	Temperaturabhängigkeit	22
2.1.3.2	Zeitabhängigkeit	25
2.1.3.3	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	28
2.1.4	Struktur und Eigenschaften	29
2.1.4.1	Chemischer Aufbau	29
2.1.4.2	Mikrostruktur	30
2.1.4.3	Kristallisation	32
2.1.5	Synthese von Kautschuk	33
2.1.5.1	Polymerisation	33
2.1.5.2	Polyaddition und Polykondensation	39
2.1.5.3	Herstellverfahren	40
2.1.6	Klassifizierung von Kautschuk und Elastomeren	42
2.1.6.1	Klassifizierung der Kautschuke	42
2.1.6.2	Klassifizierung der Elastomere	43
2.1.7	Aufbau von Kautschukmischungen und Elastomereigenschaften	46
2.1.7.1	Aufbau von Kautschukmischungen	46
2.1.7.2	Basisanforderungen an Elastomere	47
2.2	Naturkautschuk (NR)	49
2.2.1	Einleitung	49
2.2.2	Vorkommen und Gewinnung	51
2.2.2.1	Vorkommen von Naturkautschuk	51
2.2.2.2	Gewinnung von Naturkautschuk	51
2.2.2.3	Trans-Polyisopren (Guttapercha, Balata)	53
2.2.2.4	Biosynthese von Naturkautschuk	54
2.2.3	Aufbau und Zusammensetzung von Naturkautschuklatex	56
2.2.4	Herstellung und Verarbeitung von Naturkautschuklatex	58
2.2.4.1	Herstellung von Naturkautschuk-Latexkonzentrat	58
2.2.4.2	Modifizierter Latex	60
2.2.4.3	Verarbeitung von Latexkonzentrat	61
2.2.5	Herstellung von Naturkautschuk (Festkautschuk)	64
2.2.5.1	Konventionelle Naturkautschuksorten	64
2.2.5.2	Technisch spezifizierter Kautschuk (TSR)	69
2.2.5.3	Spezialtypen	72
2.2.6	Eigenschaften von Naturkautschuk	72
2.2.6.1	Einfluss der Herstellmethode	72

2.2.6.2	Einfluss der Struktur	73
2.2.6.3	Abbauverhalten von Naturkautschuk (Mastikation)	76
2.2.7	Verarbeitung von Naturkautschuk	78
2.2.7.1	Mischen	79
2.2.7.2	Formgeben.	79
2.2.7.3	Vulkanisation	79
2.2.8	Compounding von Naturkautschuk.	79
2.2.8.1	Blends mit anderen Kautschuken	79
2.2.8.2	Füllstoffe	80
2.2.8.3	Weichmacher	80
2.2.8.4	Stabilisatoren, Alterungsschutzmittel.	80
2.2.8.5	Ozonschutzmittel.	81
2.2.8.6	Vernetzung	81
2.2.9	Eigenschaften der Naturkautschuk-Vulkanisate	83
2.2.9.1	Mechanische Eigenschaften	84
2.2.9.2	Verformungsverhalten	85
2.2.9.3	Wärme-, Alterungs- und Witterungsbeständigkeit	85
2.2.9.4	Kälteverhalten	86
2.2.9.5	Elektrische Eigenschaften	86
2.2.9.6	Beständigkeit gegen Chemikalien	86
2.2.10	Anwendung von Naturkautschuk-Vulkanisaten	86
2.2.11	Modifizierter Naturkautschuk	87
2.2.11.1	Vorvernetzter Kautschuk.	88
2.2.11.2	Deproteinisierter Kautschuk.	89
2.2.11.3	Pfropf-Kautschuk.	89
2.2.11.4	Thermoplastischer Naturkautschuk	89
2.3	Polybutadien (BR)	89
2.3.1	Einleitung	89
2.3.2	Struktur und Eigenschaften.	90
2.3.2.1	Mikrostruktur	90
2.3.2.2	Makrostruktur	94
2.3.3	Herstellverfahren.	95
2.3.3.1	Anionische Polymerisation	95
2.3.3.2	Koordinative Polymerisation	97
2.3.3.3	Radikalische Polymerisation von Butadien.	100

2.3.4	Verarbeitungsverhalten von Polybutadien	100
2.3.5	Compounding und Eigenschaften	101
2.3.5.1	Verschnitte mit anderen Kautschuken.....	101
2.3.5.2	Füllstoffe, Weichmacher	102
2.3.5.3	Vernetzung	102
2.3.5.4	Alterungs- und Ozonschutz.....	102
2.3.5.5	Mischungsherstellung und Weiterverarbeitung	102
2.3.6	Eigenschaften und Anwendung der Vulkanisate	103
2.3.6.1	Eigenschaften	103
2.3.6.2	Anwendung.....	103
2.4	Polyisopren (IR).....	103
2.4.1	Einleitung.....	103
2.4.2	Herstellung.....	105
2.4.2.1	Monomer	105
2.4.2.2	Polymerisationsverfahren.....	105
2.4.2.3	Mikrostruktur.....	105
2.4.3	Eigenschaften	106
2.4.3.1	Li-Polyisopren.....	107
2.4.3.2	Ti-Polyisopren.....	107
2.4.3.3	Nd-Polyisopren.....	107
2.4.4	Rezeptaufbau, Verarbeitung und Anwendung	108
2.4.4.1	Rezeptaufbau	108
2.4.4.2	Verarbeitung.....	108
2.4.4.3	Anwendung.....	108
2.5	Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	108
2.5.1	Einleitung.....	108
2.5.2	Herstellung und Struktur.....	109
2.5.2.1	Herstellung der Monomere	109
2.5.2.2	Radikalische Emulsionspolymerisation	110
2.5.2.3	Anionische Polymerisation (Lösungs-SBR)	114
2.5.3	Zusammensetzung und Eigenschaften von E-SBR	114
2.5.4	Compounding	117
2.5.4.1	Verarbeitungsverhalten.....	117
2.5.4.2	Blends	118
2.5.4.3	Füllstoffe	118

2.5.4.4	Weichmacher, Additive	118
2.5.4.5	Alterungs- und Witterungsschutz	119
2.5.4.6	Vernetzungssysteme	119
2.5.5	Eigenschaften und Anwendung der Vulkanisate	120
2.5.6	Lösungs-SBR (S-SBR)	121
2.5.6.1	Einleitung	121
2.5.6.2	Anionische Polymerisation	121
2.5.6.3	Herstellung von S-SBR	123
2.5.6.4	Eigenschaften und Anwendung von S-SBR	124
2.5.6.5	Eigenschaften der Vulkanisate	125
2.6	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)	125
2.6.1	Einleitung	125
2.6.2	Herstellung	125
2.6.2.1	Herstellung der Monomere	125
2.6.2.2	Polymerisation	126
2.6.3	Struktur und Eigenschaften von NBR	127
2.6.3.1	Mikrostruktur	127
2.6.3.2	Makrostruktur	128
2.6.3.3	Handelsübliche Typen	128
2.6.3.4	Spezialtypen	129
2.6.4	Compounding	130
2.6.4.1	Blends	131
2.6.4.2	Füllstoffe	132
2.6.4.3	Weichmacher	132
2.6.4.4	Alterungsschutz	134
2.6.4.5	Vernetzung	134
2.6.5	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendungen	135
2.6.5.1	Chemikalienbeständigkeit	136
2.6.5.2	Produkte für den Kontakt mit Lebensmitteln	137
2.6.5.3	Anwendungen	138
2.6.6	Hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR)	138
2.6.6.1	Herstellung	138
2.6.6.2	Eigenschaften	139
2.6.6.3	Compounding	139
2.6.6.4	Eigenschaften der Vulkanisate	140

2.7	Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM, EPDM)	141
2.7.1	Einleitung.....	141
2.7.2	Herstellung.....	141
2.7.2.1	Monomere.....	141
2.7.2.2	Polymerisation.....	141
2.7.2.3	Polymerisationsverfahren	143
2.7.3	Struktur und Eigenschaften	144
2.7.3.1	Microstruktur	144
2.7.3.2	Termonomere.....	146
2.7.3.3	Makrostruktur	147
2.7.3.4	Handelsübliche EP(D)M-Kautschuktypen.....	148
2.7.4	Compounding	150
2.7.4.1	Blends.....	150
2.7.4.2	Füllstoffe	150
2.7.4.3	Weichmacher	151
2.7.4.4	Alterungsschutzmittel.....	152
2.7.4.5	Vernetzung	152
2.7.5	Mischungsherstellung und Verarbeitung.....	156
2.7.5.1	Mischungsherstellung.....	156
2.7.5.2	Verarbeitung.....	157
2.7.5.3	Vulkanisation	157
2.7.6	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung.....	157
2.7.6.1	Eigenschaften der Vulkanisate.....	157
2.7.6.2	Anwendung.....	158
2.8	Butylkautschuk und Halo-Butylkautschuk.....	159
2.8.1	Butylkautschuk (IIR)	159
2.8.1.1	Einleitung.....	159
2.8.1.2	Herstellung	160
2.8.1.3	Struktur und Eigenschaften	162
2.8.1.4	Compounding	163
2.8.1.5	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung.....	166
2.8.2	Halo-Butylkautschuk (BIIR, CIIR)	168
2.8.2.1	Einleitung.....	168
2.8.2.2	Herstellung und Struktur.....	169
2.8.2.3	Eigenschaften	170

2.8.2.4	Compounding	171
2.8.2.5	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung	174
2.9	Chloroprenkautschuk (CR)	174
2.9.1	Einleitung	174
2.9.2	Herstellung	175
2.9.2.1	Herstellung des Monomers	175
2.9.2.2	Polymerisation	176
2.9.2.3	Schwefelmodifiziertes Polychloropren (Copolymer)	177
2.9.2.4	Mercaptanmodifiziertes Polychloropren (Homopolymer)	177
2.9.2.5	Vorvernetztes Polychloropren	178
2.9.2.6	Handelsübliche Polychloropren-Typen	178
2.9.3	Struktur und Eigenschaften	179
2.9.3.1	Mikrostruktur	179
2.9.3.2	Glasübergangstemperatur und Kristallisation	181
2.9.3.3	Makrostruktur	182
2.9.3.4	Einfluss des Chloratoms	182
2.9.4	Compounding	183
2.9.4.1	Blends	183
2.9.4.2	Füllstoffe	183
2.9.4.3	Weichmacher	183
2.9.4.4	Alterungsschutzmittel	184
2.9.4.5	Vernetzung	185
2.9.5	Verarbeitung	186
2.9.5.1	Lagerung	186
2.9.5.2	Mischungsherstellung	187
2.9.5.3	Verarbeitung	187
2.9.6	Eigenschaften der Vulkanisate	187
2.9.7	Anwendung der Vulkanisate	188
2.9.7.1	Klebstoffe	189
2.10	Chloriertes und chlorsulfonierte Polyethylen	189
2.10.1	Chloriertes Polyethylen (CM)	189
2.10.1.1	Einleitung	189
2.10.1.2	Herstellung	189
2.10.1.3	Struktur und Eigenschaften	190

2.10.1.4 Compounding	191
2.10.1.5 Eigenschaften der Vulkanisate	191
2.10.2 Chlorsulfoniertes Polyethylen (CSM)	192
2.10.2.1 Einleitung	192
2.10.2.2 Herstellung	192
2.10.2.3 Struktur und Eigenschaften	192
2.10.2.4 Compounding	193
2.10.2.5 Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendungen	195
2.10.3 Vernetztes Polyethylen	195
2.11 Epichlorhydrin-Kautschuk (ECO/CO/ETER)	196
2.11.1 Einleitung	196
2.11.2 Herstellung	197
2.11.3 Struktur und Eigenschaften	197
2.11.4 Compounding	198
2.11.4.1 Stabilisierung	198
2.11.4.2 Füllstoffe, Weichmacher	198
2.11.4.3 Vernetzung	199
2.11.5 Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung	199
2.12 Fluorkautschuke (FKM, FFKM, TFE/P)	200
2.12.1 Fluorkautschuk (FKM)	200
2.12.1.1 Einleitung	200
2.12.1.2 Herstellung	201
2.12.1.3 Struktur und Eigenschaften	202
2.12.1.4 Compounding	203
2.12.1.5 Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung	207
2.12.2 Perfluorkautschuk (FFKM)	208
2.12.2.1 Einleitung	208
2.12.2.2 Herstellung	209
2.12.2.3 Eigenschaften der Vulkanisate	209
2.12.3 Tetrafluorethylen-Propylen-Kautschuk (TFE/P)	209
2.12.3.1 Herstellung und Struktur	209
2.12.3.2 Compounding	210
2.12.3.3 Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung	210
2.13 Acrylatkautschuk (ACM)	211

2.13.1	Einleitung	211
2.13.2	Herstellung	212
2.13.2.1	Monomere	212
2.13.2.2	Polymerisation	213
2.13.3	Struktur und Eigenschaften	213
2.13.4	Compounding und Vernetzung	214
2.13.4.1	Diaminische Vernetzung von ACM mit Carboxygruppen im Curesite-Monomer	217
2.13.4.2	Schwefel-Seife-Vernetzung von ACM mit Chlor im Curesite-Monomer	218
2.13.4.3	Triazin-Vernetzung von ACM mit Chlor im Curesite-Monomer	218
2.13.4.4	Vernetzung von ACM mit Dual-Curesite-Monomer	220
2.13.4.5	Verarbeitung	221
2.13.5	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung	222
2.14	Ethylen-Acrylat- und Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk	223
2.14.1	Ethylen-Acrylat-Kautschuk (AEM)	223
2.14.1.1	Einleitung	223
2.14.1.2	Struktur und Eigenschaften	223
2.14.1.3	Compounding	224
2.14.1.4	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung	226
2.14.2	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVM)	226
2.14.2.1	Einleitung	226
2.14.2.2	Herstellung	226
2.14.2.3	Struktur und Eigenschaften	227
2.14.2.4	Compounding	227
2.14.2.5	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendungen	228
2.15	Polysulfidkautschuk (T)	228
2.15.1	Einleitung	228
2.15.2	Herstellung und Struktur	229
2.15.3	Compounding	230
2.15.4	Eigenschaften der Vulkanisate und Anwendung	230
2.16	Silikonkautschuk	231
2.16.1	Einleitung	231
2.16.2	Herstellung	232

2.16.3 Struktur und Eigenschaften	234
2.16.3.1 VMQ	235
2.16.3.2 PMQ, PVMQ	235
2.16.3.3 FVMQ	235
2.16.3.4 Eigenschaften	235
2.16.3.5 Einteilung der Silikonkautschuke	236
2.16.4 Compounding	236
2.16.4.1 Füllstoffe und Weichmacher	236
2.16.4.2 Stabilisatoren, Flammeschutzmittel	237
2.16.4.3 Vernetzung	237
2.16.5 Heißvernetzende Silikonkautschuke	240
2.16.5.1 Festsilikonkautschuk (HCR)	240
2.16.5.2 Flüssigsilikonkautschuk (LSR)	249
2.16.6 Raumtemperaturvernetzender Silikonkautschuk (RTV)	253
2.16.6.1 Einkomponentensysteme	253
2.16.6.2 Zweikomponentensysteme	254
2.16.7 Eigenschaften von Silikonelastomeren	255
2.16.7.1 Permeabilität	256
2.16.7.2 Oberflächenenergie	257
2.16.7.3 Elektrische Eigenschaften, Brennbarkeit	257
2.16.7.4 Mechanische Eigenschaften	257
2.16.8 Anwendungen	259
2.17 Polyalkenylen	260
2.17.1 Polyoctenamer (TOR)	260
2.17.1.1 Herstellung	261
2.17.1.2 Struktur und Eigenschaften	262
2.17.1.3 Compounding	263
2.17.1.4 Verarbeitung	264
2.17.1.5 Vernetzung	267
2.17.1.6 Anwendung	267
2.17.2 Norbornenkautschuk (PNR)	268
2.17.2.1 Herstellung und Struktur	268
2.17.2.2 Compounding und Eigenschaften der Vulkanisate	269
2.17.2.3 Anwendung	270

2.18	Polyurethanskautschuk.	271
2.18.1	Polyaddition und Struktur.	271
2.18.1.1	Diisocyanate.	273
2.18.1.2	Polydiole.	274
2.18.1.3	Kettenverlängerer, Vernetzer.	274
2.18.2	Herstellverfahren.	274
2.18.2.1	Präpolymerprozess.	274
2.18.2.2	Einstufenprozess.	275
2.18.3	Vernetzung.	275
2.18.4	Verarbeitung.	276
2.18.5	Elastomereigenschaften.	276
2.19	Thermoplastische Elastomere (TPE).	277
2.19.1	Aufbau und Eigenschaften der thermoplastischen Elastomere.	278
2.19.1.1	Blockcopolymere.	280
2.19.1.2	Polymerblends.	285
2.19.1.3	Elastomer-Thermoplast-Legierungen (TPE-V).	286
2.19.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen.	289
3	Füllstoffe, Vernetzungsmittel, Additive.	301
3.1	Füllstoffe.	301
3.1.1	Einleitung.	301
3.1.2	Einteilung der Füllstoffe.	303
3.1.3	Verstärkung durch Füllstoffe.	304
3.1.3.1	Verstärkung.	304
3.1.3.2	Einfluss verstärkender Füllstoffe auf die Viskosität von Kautschuk.	306
3.1.3.3	Einfluss verstärkender Füllstoffe auf die Eigenschaften von Elastomeren.	308
3.1.4	Ruß.	315
3.1.4.1	Herstellung von Russ.	315
3.1.4.2	Theorie der Russbildung.	321
3.1.4.3	Aufbau von Russ.	323
3.1.4.4	Methoden zur Charakterisierung von Russ.	330
3.1.4.5	Chemische Zusammensetzung von Russ.	334
3.1.4.6	Klassifizierung der Russ.	335

3.1.4.7	Elektrische Leitfähigkeit	337
3.1.4.8	Toxikologie	338
3.1.5	Kieselsäuren und Silikate.....	338
3.1.5.1	Fällungsverfahren	340
3.1.5.2	Thermische Verfahren	341
3.1.5.3	Eigenschaften und Klassifizierung	343
3.1.5.4	Aufbau und Struktur von Kieselsäuren	352
3.1.5.5	Einfluss der Kieselsäuren auf die Eigenschaften von Kautschuk und Elastomeren.....	355
3.1.5.6	Oberflächenmodifizierung von Kieselsäuren.....	359
3.1.5.7	Produktüberblick und Trends aktueller Entwicklungen ..	365
3.1.5.8	Reifenkennzeichnung und Silan-Bindungseffizienz	366
3.1.6	Anorganische Füllstoffe	368
3.1.7	Nanomaterialien.....	371
3.2	Vernetzungssysteme.....	376
3.2.1	Einleitung.....	376
3.2.2	Vernetzungsreaktionen.....	377
3.2.2.1	Reaktionsverlauf	381
3.2.2.2	Schwefelvernetzungssysteme.....	382
3.2.2.3	Reaktionsmöglichkeiten der Doppelbindung	383
3.2.2.4	Mechanismus der Schwefelvernetzung	385
3.2.2.5	Schwefel-Beschleuniger-Systeme	394
3.2.2.6	Wirkungsweise der Beschleuniger	399
3.2.2.7	Effizienz der Schwefelvernetzung	409
3.2.2.8	Schwefel.....	413
3.2.2.9	Aktivatoren	416
3.2.3	Peroxide	419
3.2.3.1	Einleitung.....	419
3.2.3.2	Reaktionsmechanismus	419
3.2.3.3	Coagenzien	422
3.2.3.4	Organische Peroxide	425
3.2.3.5	Eigenschaften von peroxidvernetzten Vulkanisaten	427
3.2.4	Vernetzung mit reaktiven Harzen	429
3.2.5	Vernetzung mit Chinondioxim-Verbindungen	430
3.2.6	Vernetzung mit Isocyanaten	431

3.2.7	Vernetzungssysteme für Kautschuke mit aktiven Halogenatomen	431
3.2.8	Strahlenvernetzung	433
3.2.8.1	Einleitung	433
3.2.8.2	Photochemische Reaktionen	434
3.2.8.3	Elektronenstrahlen	434
3.2.8.4	Gammastrahlen	435
3.2.8.5	Mechanismus der Strahlenvernetzung	436
3.2.8.6	Anwendung	437
3.3	Weichmacher und Verarbeitungswirkstoffe	437
3.3.1	Weichmacher	438
3.3.1.1	Mineralölweichmacher	441
3.3.1.2	Synthetische Weichmacher	444
3.3.2	Verarbeitungswirkstoffe	446
3.3.2.1	Fettsäuren und Fettsäure-Derivate	447
3.3.2.2	Fettsäureester und Fettalkohole	447
3.3.2.3	Faktis	447
3.4	Alterungs-, UV- und Ozonschutzmittel	447
3.4.1	Mechanismus der Oxidation	448
3.4.2	Oxidationsstabilisatoren (Antioxidantien)	450
3.4.2.1	Präventive Stabilisatoren	450
3.4.2.2	Antioxidantien	450
3.4.3	Ozonschutzmittel	453
3.4.3.1	Schutzmaßnahmen	454
3.4.3.2	Ozonschutzwachse	454
3.4.3.3	Paraphenylendiamine	455
3.5	Sonstige Additive	455
3.5.1	Klebrigmacherharze	455
3.5.2	Pigmente, Farbstoffe	456
3.5.3	Treibmittel	457
3.5.4	Flammschutzmittel	457
3.5.5	Haftmittel	458
3.5.5.1	Haftung zu Stahldrähten	459
3.5.5.2	Haftvermittler für Metalle	459

4	Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen	469
4.1	Einführung	470
4.2	Wesentliche Mischungsbestandteile	473
4.3	Mischstufen	478
4.4	Mischaggregate	479
4.4.1	Kneter (Innenmischer)	479
4.4.2	Walzwerke	488
4.4.2.1	Betriebsparameter	489
4.4.2.2	Mastizieren	493
4.4.2.3	Grund- und Fertigmischen auf Walzwerken	494
4.4.2.4	Einsatzzwecke von Walzwerken	495
4.4.3	Kontinuierliche Mischer	495
4.5	Materialbeschickungsanlage (Upstream-Equipment)	498
4.6	Nachfolge-Einrichtungen (Downstream Equipment)	504
4.7	Verfahrenstechnische Vorgänge im Mischer	511
4.7.1	Mastizieren	511
4.7.2	Grundmischen	513
4.7.2.1	Füllstofffinkorporation	513
4.7.2.2	Füllstoffdispersion	516
4.7.2.3	Füllstoffe und Verarbeitungsverhalten	520
4.7.2.4	Öleinarbeitung	523
4.7.2.5	Kautschukverschnitte	525
4.7.3	Fertigmischen	525
4.7.4	Strömungsverhältnisse im Kneter – optimale Füllgrade	527
4.7.5	Einfluss der Betriebsparameter auf den Mischprozess	533
4.7.6	Rohstoffeinflüsse auf den Mischprozess	538
4.7.7	Ansätze zur Prozessregelung	540
4.7.8	Energiebilanz	541
4.7.9	Zieltemperaturen beim Mischen	544
4.8	Einstufenmischen	547
4.9	Mischungsprüfung	557
4.10	Betriebspraxis Mischen	560

5	Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Kautschukmischungen	569
5.1	Lösungsmittel und Löslichkeit	569
5.1.1	Lösungspolymere	569
5.1.2	Lösungsmittel und Löslichkeit	570
5.2	Herstellung von Kautschuklösungen	572
5.2.1	Lösvorgang	572
5.2.2	Lösverfahren	574
5.2.3	Lösungsprüfung	579
5.2.4	Betriebspraxis Lösen	582
5.3	Prozesssteuerung beim Lösen	583
6	Rheologisches und thermodynamisches Verhalten von Kautschukmischungen	587
6.1	Rheologisches Verhalten von Kautschukmischungen und Vulkanisaten ..	587
6.1.1	Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften bei statischer Beanspruchung	588
6.1.2	Viskoelastische Körper bei periodischer Beanspruchung	596
6.1.3	Transientes (zeitabhängiges) rheologisches Verhalten/Schwingungsrheometrie	601
6.2	Stationäres rheologisches Verhalten von Kautschukmischungen	609
6.2.1	Beschreibung der Strukturviskosität	609
6.2.1.1	Einpunktmeßung nach Röthemeyer	611
6.2.2	Rheologische Anomalien von Kautschukmischungen	613
6.2.2.1	Dehnviskosität	613
6.2.2.2	Füllstoffeinfluss	615
6.2.2.3	Wandgleiten	618
6.2.3	Rheometrie von Kautschukmischungen	621
6.2.4	Strömungsvorgänge	627
6.3	Wärmedissipation, -übertragung und -leitung	632
6.4	Vernetzungsverhalten von Kautschukmischungen	638
6.4.1	Grundlagen	638
6.4.2	Bestimmung der Vernetzungsdichte	639
6.4.3	Zeitlicher Verlauf der Vernetzungsreaktion	641
6.4.3.1	Vulkametrie	641

6.4.4	Reaktionskinetik	643
6.4.5	Bestimmung von Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstante und Reaktionszeit	646
6.4.6	Temperaturabhängigkeit der Vernetzungsreaktion	647
6.5	Anisotherme Vulkanisation	648
6.6	Mischungsprüfung	652
6.6.1	Scherrheologische Verfahren	653
6.6.1.1	Scherscheibenviskosimeter nach Mooney	653
6.6.1.2	Oszillationsrheometer	655
6.6.1.3	Rubber-Process-Analyzer (RPA)	656
6.6.1.4	Prozessfähigkeitscharakterisierung im Laborkneter	658
6.6.2	Kapillarrheologische Verfahren	658
6.6.2.1	Viskoelastometer-Prüfung	658
6.6.2.2	Extrusionsrheometer	658
6.6.3	Defoprüfung	659
6.6.3.1	Messprinzip	660
6.6.4	Korrelationen der Prüfverfahren	661
7	Prüfung von Elastomeren	667
7.1	Einleitung	667
7.1.1	Prüfmethoden	669
7.1.2	Herstellung der Prüfkörper	671
7.1.3	Streuung der Messwerte	672
7.2	Prüfung der quasistatischen mechanischen Eigenschaften	673
7.2.1	Härteprüfung	673
7.2.1.1	Grundlagen	673
7.2.1.2	Prüfmethoden	675
7.2.1.3	Normen	675
7.2.1.4	Präzision	678
7.2.2	Zugversuch	678
7.2.2.1	Grundlagen	678
7.2.2.2	Prüfmethode	679
7.2.2.3	Normen	680
7.2.2.4	Präzision	681
7.2.3	Druckversuch	681

7.2.3.1	Grundlagen	681
7.2.3.2	Normen	683
7.2.3.3	Präzision	684
7.2.4	Prüfung unter Schubbeanspruchung	684
7.2.4.1	Grundlagen	684
7.2.4.2	Normen	685
7.2.5	Prüfung des Weiterreißwiderstandes	686
7.2.5.1	Grundlagen	686
7.2.5.2	Prüfmethoden	686
7.2.5.3	Normen	686
7.2.5.4	Präzision	688
7.3	Prüfung der viskoelastischen Eigenschaften	688
7.3.1	Dynamische Prüfverfahren	688
7.3.1.1	Grundlagen	688
7.3.1.2	Prüfmethoden	690
7.3.1.3	Normen	690
7.3.2	Rückprallelastizität	691
7.3.2.1	Grundlagen	691
7.3.2.2	Normen	692
7.3.2.3	Präzision	693
7.4	Dauerschwingversuch (Ermüdung)	693
7.4.1	Grundlagen	693
7.4.2	Dauerknickversuch und Risswachstum	694
7.4.2.1	Normen	695
7.4.3	Prüfung der Wärmebildung und des Zermürbungswiderstandes im Dauerschwingversuch (Flexometerprüfung)	695
7.4.3.1	Normen	696
7.5	Prüfung der Relaxation und Retardation	697
7.5.1	Grundlagen	697
7.5.1.1	Viskoelastische Vorgänge	697
7.5.1.2	Chemische Vorgänge	698
7.5.2	Spannungsrelaxation	699
7.5.2.1	Grundlagen	699
7.5.2.2	Prüfmethode	699
7.5.2.3	Normen	699

7.5.3	Verformungsrest – bleibende Verformung	700
7.5.3.1	Zugverformungsrest	701
7.5.3.2	Druckverformungsrest	701
7.5.4	Retardation – Kriechen	703
7.5.4.1	Grundlagen	703
7.5.4.2	Normen	704
7.5.5	TSSR	705
7.6	Prüfung des Kälteverhaltens	707
7.6.1	Grundlagen	707
7.6.1.1	Einfrierverhalten	707
7.6.1.2	Kristallisationsverhalten	709
7.6.2	Prüfmethoden	709
7.6.2.1	Prüfung des Einfrierverhaltens	709
7.6.2.2	Ermittlung des Kristallisationsverhaltens/Kältelagerung	710
7.7	Abrieb und Verschleiß	710
7.7.1	Grundlagen	710
7.7.2	Prüfmethoden	711
7.7.2.1	Normen	712
7.8	Künstliche Alterung	714
7.8.1	Einfluss von Wärme und Sauerstoff	715
7.8.1.1	Prüfmethoden	715
7.8.1.2	Normen	715
7.8.2	Einfluss von Ozon	716
7.8.2.1	Grundlagen	716
7.8.2.2	Prüfverfahren	716
7.8.2.3	Normen	717
7.8.3	Künstliche und natürliche Bewitterung	717
7.8.3.1	Künstliche Bewitterung – ISO 4892/DIN 53 387	717
7.8.3.2	Bewitterung im Freien – DIN 53 386	718
7.9	Elektrische Eigenschaften	718
7.9.1	Grundlagen	718
7.9.1.1	Definition	718
7.9.2	Prüfmethoden	719
7.10	Permeation	719

7.10.1	Grundlagen	719
7.10.2	Normen.....	720
7.10.2.1	ISO 1399 – Messung der Gasdurchlässigkeit bei konstantem Volumen	720
7.10.2.2	ISO 2782 – Messung der Gasdurchlässigkeit bei konstantem Druck.....	720
7.10.3	Flüssigkeitsdurchlässigkeit	721
7.10.3.1	ISO 6179	721
7.11	Quellungsprüfung.....	721
7.11.1	Grundlagen	721
7.11.2	Normen.....	722
7.11.2.1	ISO 1817 – Bestimmung des Verhaltens gegenüber Flüssigkeiten.....	722
7.12	Chemisch analytische Verfahren.....	723

Band 2

8	Herstellung von Bahnen und gummierten Geweben durch Kalandrieren	729
8.1	Strömungsvorgänge im Walzenspalt	731
8.2	Walzendurchbiegung und Kompensation.....	746
8.3	Kalanderlinie	751
8.4	Produktionsverfahren und -anlagen	772
8.5	Basisprobleme des Kalandrierens	776
8.6	Betriebspraxis Kalandrieren	780
9	Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen durch Streichen ..	787
9.1	Beschichtungsanlagen	787
9.2	Imprägnieren	789
9.3	Streichen	790
9.4	Trocknen	801
9.5	Sicherheitsmaßnahmen	805
9.6	Wickeln	806
9.7	Vulkanisieren	806
9.8	Betriebspraxis	807

10 Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen durch Extrudieren	811
10.1 Extruder	812
10.2 Extrusionswerkzeuge	859
10.3 Nachfolgeeinrichtungen	900
10.4 Prozessteuerung beim Extrudieren	901
10.5 Betriebspraxis Extrudieren	912
11 Verfahren der kontinuierlichen Vulkanisation	921
11.1 Allgemeines	924
11.2 Thermische Grundlagen der kontinuierlichen Vulkanisation	927
11.3 Bestimmung der Vernetzungszeit	934
11.4 Energieeffizienz von Vulkanisationsverfahren	937
11.5 Kontinuierliche Vulkanisationsverfahren unter Druck	940
11.6 Drucklose kontinuierliche Vulkanisationsverfahren	953
11.7 Weitere Vulkanisationsverfahren	985
11.8 Vor- und nachgeschaltete Anlagen	989
11.9 Abluftreinigung	991
11.10 Aufbau von Mischungen für die drucklose kontinuierliche Vulkanisation	993
12 Verfahren zur Herstellung von Elastomerformteilen	1005
12.1 Pressverfahren	1007
12.2 Spritzprägeverfahren	1015
12.3 Transferpressverfahren	1016
12.4 Transferpressverfahren mit Kaltkanal	1028
12.5 Transferspritzpressverfahren	1031
12.6 Spritzgießverfahren	1033
12.7 Prozessteuerung beim Spritzgießen	1107
12.8 Prozesssimulation bei der Herstellung von Formteilen	1119
13 Gummiverbundkörper	1137
13.1 Gummi/Metall-Verbunde	1138
13.2 Gummi/Kunststoff-Verbunde	1162
13.3 Gummi/Faden- und Gummi/Gewebe-Verbunde	1164

14 Reifen	1181
14.1 Reifengruppen	1181
14.2 Charakterisierung von Reifen	1182
14.3 Aufbau eines Radialreifens.....	1183
14.4 Reifenbauverfahren.....	1190
14.5 Vulkanisation von Reifen	1202
14.6 Entladen des Reifens	1206
14.7 Innovationen in der Reifenfertigung.....	1207
14.8 Endinspektion von Reifen.....	1208
14.9 Sortierung.....	1212
14.10 Reifenkennzeichnung	1213
15 Verarbeitung von Thermoplastischen Elastomeren	1217
15.1 Überblick über die Werkstoffe.....	1218
15.2 Verarbeitung.....	1224
15.3 Anwendungen	1234
16 SPC – Prozessüberwachung und Produktbeurteilung	1239
16.1 Das Prozessmodell	1239
16.2 Arten von Prüfungen	1241
16.3 Messsystemfähigkeit	1243
16.4 Statistische Charakterisierung von Prozessen.....	1244
16.5 Prozessstabilität.....	1247
16.6 Prozessfähigkeit.....	1259
16.7 Praktische Überlegungen zum Einsatz von SPC	1263
17 Elastomerprodukte	1271
17.1 Elastomerbeschichtete Gewebe – moderne Verbundwerkstoffe mit Tradition	1271
17.2 Antriebsriemen	1288
17.3 Formteile.....	1297
17.4 Die Luftfederung, eine regelbare Federung für Fahrzeuge	1304
17.5 Extrudierte Elastomerprofile	1320
17.6 Technische Schläuche – Hochleistungsverbundkörper	1337
17.7 Fördergurte.....	1348
17.8 Hydraulikschläuche	1365

18 Umweltaspekte und Recycling von Altgummi	1377
18.1 Aufkommen und Mengen	1377
18.2 Vermeidung von Abfall	1379
18.3 Recycling nach Ende des Lebenszyklus	1381
18.4 Umweltaspekte der Altgummiverwertung	1398
18.5 Ökobilanzierung von Elastomerprodukten	1398
19 Gefahrstoffe, Umwelt- und Arbeitsschutz	1405
19.1 Einleitung	1405
19.2 Handhabung von Rohstoffen und Chemikalien	1410
19.3 Gesetze, Verordnungen und Richtlinien	1410
19.4 Einflussnahme auf Rohstoffauswahl	1430
19.5 Gefahrenpotenzial bei der Verarbeitung	1438
19.6 Gefahrenpotenzial in der Gebrauchsphase	1440
20 Konstruktion und Auslegung von Elastomerbauteilen	1449
20.1 Mechanisches Werkstoffverhalten von Elastomeren	1450
20.2 Werkstoffauswahl	1456
20.3 Mechanische Auslegung mit der FEM	1457
20.4 Konstruktion von Elastomerbauteilen	1465
Gesamtindex Band 1 und Band 2	1469

1

Einleitung

Fritz Röthemeyer, Franz Sommer

1.1 Kautschuktechnologie

Unter Kautschuktechnologie soll sowohl die Herstellung von Kautschukmischungen und Elastomerprodukten als auch das Wissen über Elastomere und Elastomer-Verbundkörper verstanden werden [1.1]. Sie ist so alt wie die Erfindung der Vulkanisation 1839 durch *Charles Goodyear* bzw. deren praktische Anwendung 1843 durch *Thomas Hancock*. Von Anbeginn bis in das 20. Jahrhundert wurde sie eher von handwerklichem Geschick und Erfahrung als von Natur- und Ingenieurwissenschaften getragen. Das änderte sich erst mit dem Aufkommen der ersten thermoplastischen Kunststoffe wie Polystyrol und Polyvinylchlorid in den 1930er-Jahren, als die von der Gummiindustrie adaptierten Technologien unter modernen industriellen Gesichtspunkten weiterentwickelt wurden. Einen nicht unerheblichen Anteil hatten hieran in den letzten Jahrzehnten speziell ausgerichtete Hochschulinstitute wie z. B. das 1950 gegründete *Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen* oder das 1964 gegründete *Institut für Kunststofftechnologie an der Universität Stuttgart*, an denen qualifizierter Ingenieurnachwuchs für die Branche ausgebildet wurde.

Bis in die jüngere Vergangenheit fehlte der *Kautschuktechnologie* jedoch eine entsprechende ingenieurwissenschaftliche Basis. Der Grund hierfür liegt einmal in der geringeren wirtschaftlichen Bedeutung der Branche gegenüber der Kunststoffindustrie in Deutschland, sicherlich aber auch in ihrem „*multifakultativen*“ Charakter: die Gummiindustrie stellt ihren Werkstoff selbst her, verarbeitet ihn zu „*Produktrohlingen*“, die durch einen weiteren chemischen Prozess – die *Vulkanisation* – ihre Gebrauchseigenschaften erhalten. Die Gebrauchseigenschaften sind dabei ein sensibel reagierendes Ergebnis von Werkstoff- und Verfahrensentwicklung. Die Beherrschung dieser „*Kautschuktechnologie*“ erfordert das „*multifakultative*“ Wissen von Chemikern, Physikern und Ingenieuren. Vielleicht wird die Situation durch ein Zitat von *Julius Peter* [1.1] klarer:

„Die Problematik der Gummiindustrie besteht nicht darin, dass ein Maschinenbauer die Werkstoffbildung des Gummis oder ein Chemiker die Vorgänge in der Produktion nicht zu begreifen imstande wären. Sie besteht darin, dass im Allgemeinen dem Chemiker einerseits und dem Maschinenbauer andererseits bestimmte Tätigkeiten zugewiesen werden, aus denen sie ein Leben lang nicht herauskommen und daher einseitig bleiben müssen.“

Das Schicksal nimmt seinen Lauf.

Der Chemiker kommt in die ‚Chemie‘, der Maschinenbauer in die Produktion oder die Artikelkonstruktion. Dort findet er andere Chemiker bzw. andere Maschinenbauer vor, die dort eine ‚heile‘ Chemie- bzw. Maschinenbau-Welt errichtet haben ...

Oft liegen Welten zwischen den Fakultäten, und der Satz ‚Ich bin kein Chemiker‘ – will heißen ‚ich verstehe zu wenig von der Werkstoffbildung Gummi‘ – ist ein trauriges Kapitel.“

Hieraus folgt, dass Kautschuktechnologen das zitierte multifakultative Wissen haben müssen: der Ingenieur kann sein Talent ohne branchenspezifische Kenntnisse aus Chemie und Physik nicht ausspielen, und der Chemiker „schwimmt“, wenn er die Verarbeitungsmaschinen vom Innenmischer bis zur kontinuierlichen Vulkanisationsanlage nur als „black box“ wahrnimmt. Dieses ganzheitliche kautschuktechnologische Wissen wurde jedoch an keiner Fach- oder Hochschule gelehrt. Die Gummiindustrie musste sich ihren Nachwuchs zeit- und kostenaufwendig selbst ausbilden.

Aus diesem Handlungsbedarf entfalteten sich Aktivitäten zur Verbesserung der Situation, die 1985 in der Gründung des *Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie Hannover* und das *Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie* an der Universität Hannover mündeten [1.1, 1.2].

Das vorliegende Buch macht nun den Versuch, dem geschilderten multifakultativen Charakter der Kautschuktechnologie wenigstens ansatzweise gerecht zu werden. Von den drei übergeordneten Kernkompetenzen der Kautschukindustrie *Werkstoffentwicklung*, *Verfahrensentwicklung* und *Produktentwicklung* sind die beiden ersten Gegenstand des Buches. Die dritte Kernkompetenz gehört nicht dazu, ist jedoch durch eine kurze Darstellung der wesentlichen Technischen Elastomerprodukte vertreten. Auch Reifen als anisotrope Verbundkörper werden trotz ihrer Komplexität in einem kurzen Überblick berücksichtigt. In den dargestellten Technologien werden auch Sonderheiten der Reifenfertigung hervorgehoben. Nach einer umfassenden Darstellung aller in der *Werkstoffentwicklung* verwendeten Materialien werden die *Fertigungstechnologien* behandelt. Die Kautschukindustrie unterscheidet sich von anderen Branchen dadurch, dass sie ihren Werkstoff „nach Maß“ selbst herstellt. Die Technologien zur Erzeugung von *Kautschukmischungen und -lösungen* stehen deshalb am Anfang der Reihe. Hierbei wird wie in allen Folgekapiteln besonderer Wert darauf gelegt, zunächst die grundsätzlichen physikalisch-chemischen Zusammenhänge zu erläutern – sofern erforscht – und dann auf die verfahrenstechnischen und maschinenbaulichen Notwendigkeiten einzugehen. Gemäß dem Attribut der Branche, eine

„Diagnose“- und „Seh“-Industrie zu sein [1.2], geschieht dies stets unter dem Blickwinkel praktischer Erfahrung.

Nach Kenntnis der Werkstoffe können deren rheologische, thermische und reaktions-kinetische Eigenschaften beschrieben werden, wobei deren Prüfung als unvernetzte Kautschukmischung und als Vulkanisat eingeschlossen ist. Dabei liegt der Fokus auf dem branchenspezifisch unbedingt Notwendigen, alles Überflüssige wird weggelassen.

Mit den spezifizierten Werkstoffen haben die *Basistechnologien/Verfahrenstechniken* zur Halbzeugherstellung das notwendige Fundament. In Tabelle 1.1 sind die Grundlagen noch einmal herausgestellt.

Tabelle 1.1 Grundlagen Verfahrenstechnik der Kautschukverarbeitung

Chemie hochpolymerer Werkstoffe	Physik hochpolymerer Werkstoffe	Maschinenbau Automatisierungstechnik Mess- und Regelungstechnik
<p>Beschreibung von</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ molekularem Aufbau ■ chemischen Reaktionen ■ Eigenschaften von Vielstoffgemischen 	<p>Berechnung von</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Geschwindigkeitsfeldern ■ Spannungsfeldern ■ Temperaturfeldern 	<p>Bau von Maschinen zur</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Umwandlung ■ Formgebung ■ Vernetzung <p>von Kautschukmischungen</p>

↓

Verfahrenstechnik der Kautschukverarbeitung

Mischen
<ul style="list-style-type: none"> ■ Compoundieren ■ Zerteilen ■ Verteilen
Formgeben
<ul style="list-style-type: none"> ■ Umformen von Halbzeugen ■ Urformen von Fertigprodukten
Konfektionieren
<ul style="list-style-type: none"> ■ Aufbauen ■ Verbinden ■ Verformen
Vernetzen
<ul style="list-style-type: none"> ■ Umformen und Vernetzen mit und ohne Druck ■ Umformen und Vernetzen von Produktrohlingen unter Druck

Auf Basis der dargestellten Grundlagen werden die Technologien des *Kalandrierens*, *Streichen*s und *Extrudieren*s behandelt. Bei einigen Technologien findet die für Elastomerwerkstoffe notwendige Vernetzung während der Ur- und Umformprozesse statt. Sie werden deshalb in den Kapiteln zur *kontinuierlichen Profilvulkanisation* und Herstellung von *Elastomerformteilen* eingehend behandelt.

Die in den Basistechnologien produzierten Halbzeuge werden in produktsspezifischen *Konfektionierverfahren* zu Gummiverbundkörpern, den Produktrohlingen, zusammengeführt. Die Prinzipien dieser vielfältigen und speziellen Technologien werden in einem Überblick dargestellt.

Thermoplastische Elastomere gewinnen auch in der Kautschukindustrie immer mehr an Bedeutung. Aus diesem Grunde wird ein Überblick über die für die Verarbeitung dieser Werkstoffe relevanten Technologien der Thermoplastverarbeitung gegeben. Besonderer Wert wird dabei auf *die* Techniken gelegt, die in der Elastomerverarbeitung nicht anwendbar sind.

Alle behandelten Produktionsstufen werden hinsichtlich des Einhaltens vom Kunden geforderter *Qualitätsstandards* und deren Toleranzen überwacht. Ein gesondertes Kapitel beschreibt die hierfür notwendigen Werkzeuge und in der Praxis eingeführten Technologien.

In einem Fachbuch über Kautschuktechnologie darf ein kurzer Überblick über die *Elastomerprodukte* nicht fehlen: Elastomerbeschichtete Gewebe, Antriebsriemen, Formteile Luftfedern, Profile, Schläuche, Transportbänder und auch Reifen werden mit ihren wichtigsten Eigenschaften vorgestellt.

Kapitel 18 und 19 Kapitel beschäftigen sich mit dem Recycling von Elastomeren, dem Gefahrstoffmanagement und dem Umweltschutz, Themenbereiche, die in den letzten Jahren erfolgsbedeutend geworden sind. Das letzte Kapitel widmet sich der Konstruktion und Auslegung von Elastomerbauteilen.

1.2 Historische Entwicklung

1.2.1 Naturkautschuk

Die Geschichte des Kautschuks reicht weit in die Vergangenheit zurück (Tabelle 1.2). Lange Zeit war sie auf exotische Länder beschränkt und kannte grausame, selbst blutige Phasen. In einer sehr vereinfachten Gliederung kann man sie in präkolumbianisch, neuzeitlich und industriell einteilen.

In Europa wurde die Existenz von Kautschuk durch Christoph Columbus bekannt – da hatte dieser ungewöhnliche elastische Werkstoff aber bereits eine vielhundertjährige Geschichte hinter sich. Gesichert ist, dass Kautschuk im sechsten Jahrhundert von den Azteken als Zahlungsmittel für Abgaben, aber auch für kultische Zwecke ver-

wendet wurde. Auch Gegenstände des täglichen Gebrauches stellte man aus diesem Material her, z. B. Schuhe, indem der Fuß im „Tauchverfahren“ eine perfekt sitzende Hülle erhielt, oder Gefäße, die über einem ‚verlorenen‘ Kern aus Ton geformt wurden. Das technische Wissen über die Behandlung der Kautschukerzeugnisse war bereits beachtlich, z. B. erzielte man durch Räuchern mit Urucuri-Nüssen eine Trocknung und gleichzeitige Stabilisierung. Große Verbreitung fand Kautschuk durch die Ballspiele der präkolumbianischen Zeit, die sich in weiten Gebieten Äquatorialamerikas und bis in die Gegend des heutigen Arizona nachweisen lassen, wobei der älteste aufgefundene Ballspielplatz der Mayas in die Zeit zwischen 1000 bis 700 vor Christus datiert wird. Der Fund eines ca. 2000 Jahre alten Stückchens Kautschuk in Deutschland, Funde in China, ebenso wie die Tatsache, dass die großen Zivilisationen Amerikas Tausende von Jahren alt sind, darf aber als Hinweis darauf gewertet werden, dass die Geschichte des Kautschuks noch keineswegs umfassend erforscht ist.

Seit Entdeckung der Neuen Welt durch Christoph Columbus kamen immer wieder schriftliche Berichte über den fremdartigen Rohstoff und seine vielfältige Verwendung bei der einheimischen Bevölkerung nach Europa. Kautschuk zählte zu den vielen Merkwürdigkeiten in den Berichten der großen Reisenden, aber dabei blieb es vorerst, ohne dass man sich der ungeheuren Möglichkeiten dieses Materials bewusst geworden wäre. Die europäische Geschichte des Kautschuks und damit seine rasante Entwicklung zu einem der wichtigsten industriellen Rohstoffe begann im Jahr 1736, als die Pariser Akademie der Wissenschaften ein Päckchen Kautschuk aus Ecuador erhielt. Absender war Charles de la Condamine, Leiter einer von der Akademie entsandten naturwissenschaftlichen Expedition. Begleitet war die Sendung von einem ausführlichen Bericht Condamines über die Gewinnung und Verwendung des seltsamen elastischen Materials, in dem er Termini verwendete, die auch heute noch gebräuchlich sind: die einheimische Bezeichnung *ca-hu-chu*, die zu unserem Kautschuk wurde, *hévé* für den Baum, aus dem die Kautschukmilch gezapft wurde – heute noch in der *Hevea brasiliensis*, dem derzeit wichtigsten Kautschuklieferanten erhalten – und *Latex* für die Kautschukmilch selbst.

Im Zuge seiner Expedition hatte Charles de la Condamine einen anderen französischen Forscher, François Fresneau, kennengelernt, der ebenso wie er von dem exotischen Material fasziniert war. François Fresneau war der weit gründlichere Theoretiker, bis 1749 widmete er sich der Erforschung des Kautschuks vor Ort und sandte zahlreiche, wissenschaftlichen Kriterien entsprechende Berichte nach Europa. Seine wichtigste Entdeckung war die Löslichkeit der instabilen Latexmilch in Terpentin, in welcher Form sie über große Entfernungen transportiert werden kann. Damit war der Weg für die Nutzung des exotischen Rohstoffes im Europa des sich anbahnenden Maschinenzeitalters frei.

Trotz vieler Erfindungen zur Verbesserung der Kautschuk-Eigenschaften blieben die wesentlichen Probleme zunächst bestehen: Klebrigkeit, Erweichen in Wärme, Steifwerden bei Kälte, rasches Altern in Form von Brüchigwerden. Dagegen stand die un-

bestreitbar hervorragende Eigenschaft der Dichtheit gegen Wasser und Luft, wofür man bis dahin nur Leder oder das sogenannte Ölzeug zur Verfügung hatte, die den Anforderungen jedoch nicht ganz genügten. Vielleicht kein Zufall, dass es just im rengenreichen England zum ersten Mal gelang, eine einigermaßen zufriedenstellende Lösung für das Problem der Wasserdichtheit zu finden. Im Jahr 1823 meldete nämlich Charles Macintosh ein Patent auf wasserdichte Regenpelerinen, die sogenannten „*water proof double textures*“ an, wobei er Benzol als Lösungsmittel für Kautschuk verwendete und jeweils zwei Stoffbahnen mit der beschichteten Seite nach innen zusammenpresste. Die neue wasserdichte Regenbekleidung wurde als *Macintosh* oder *Mac* weltberühmt und fand als unentbehrliches Kleidungsstück Sherlock Holmes' sogar Eingang in die Literatur. Zur gleichen Zeit wie Charles Macintosh beschäftigte sich auch der Engländer Thomas Hancock mit Kautschuk und erwarb zahlreiche Patente. 1821 entdeckte er ein Verfahren zum Abbau (Mastizieren) der langen Kautschukmoleküle.

Der entscheidende Schritt zum modernen Rohstoff kam vom Amerikaner Charles Goodyear. 1839 gelang ihm durch Vermengen von Kautschuk mit Schwefel und anschließendem Erhitzen die Umwandlung von Kautschuk in Gummi (rubber). Der neue Werkstoff unterschied sich grundlegend von anderen festen Werkstoffen (siehe Abschnitt 2.1.1 „Einleitung“). Das Verfahren der Umwandlung von Kautschuk in Gummi wird als Vulkanisation bezeichnet. Verwertet konnte das Verfahren allerdings erst durch Weiterentwicklungen durch den bereits genannten Thomas Hancock im Jahr 1843 werden. Von nun an war Kautschuk bzw. Gummi Gegenstand laufender Forschung und Experimente, alle paar Jahre wurde die Welt mit aufsehenerregenden wissenschaftlichen Ergebnissen und neuen Produkten aus Gummi konfrontiert. Schon 1845 erfand Thomas Hancock den ersten Vollgummireifen für Pferdedroschken und Robert William Thomson aus Edinburgh den ersten Lufstreifen. 1846 erfand der Engländer Alexander Parkes die Kaltvulkanisation mittels Schwefelmonochlorid.

An diesem Punkt erscheint es angebracht, einen Blick auf die Beschaffung (Gewinnung) des Kautschuks zu werfen. Anfangs stand ausschließlich Naturkautschuk aus Südamerika zur Verfügung, der mühsam von den vereinzelt im Urwald vorkommenden Gummibäumen gezapft und gesammelt wurde. Bei der abenteuerlichen Erforschung des Kongos durch Henry Morton Stanley wurde die Kautschuk enthaltende Liane *Landolphia owariensis* entdeckt, sodass nun auch aus Afrika eine, wenn auch nicht allzu bedeutende Menge Rohkautschuk bezogen wurde. Was für die großen Händler und Industriepioniere ungeahnten Reichtum brachte, sollte für die Wohlstandserwartungen der kleinen Zapfer und Sammler nicht nur bittere Enttäuschung werden, sondern zur Katastrophe führen, denn sowohl in Südamerika als auch im Kongo wurde die einheimische Bevölkerung brutalst zur Beschaffung des begehrten Rohstoffes eingesetzt, sodass es zu einer regelrechten Dezimierung der Bevölkerung kam. Die Produzenten von Wildkautschuk versuchten, der wachsenden Nachfrage durch Erschließung immer neuer Erntegebiete (Deutsch-Neuguinea, Liberia, Nieder-

ländisch-Indien) nachzukommen, auf Dauer konnten die natürlichen Kautschukbestände dem stetig wachsenden Bedarf, der vorwiegend für die Herstellung von Autoreifen benötigt wurde, aber nicht genügen. Es kam rasch zu einer Verknappung von Naturkautschuk und damit zu exorbitanten Preissteigerungen. Die Gegenstrategien waren Recycling (Regenerat), Entwicklung von Methoden zur Herstellung von synthetischem Kautschuk sowie die Plantagenbewirtschaftung von Naturkautschuk, wie sie seit Beginn des 20. Jahrhunderts in großem Umfang betrieben wird.

Seit dem Ersten Weltkrieg sind die großen Kautschukplantagen Ostasiens die wichtigsten Lieferanten für die stetig wachsende Kautschukverarbeitende Industrie, deren Verbrauch an Naturkautschuk seither kontinuierlich angestiegen ist. Wildkautschuk und Plantagenkautschuk aus Brasilien sind heute ohne jede Bedeutung. Die Einrichtung von Kautschukplantagen wird in Südamerika durch einen Pilz (*microcyclus ulei*) verhindert, der junge Kautschukbäume der Art *Hevea Brasiliensis* komplett entlaufen kann. Die Bäume können daher nur vereinzelt (zwei Bäume pro Hektar) im Urwald überleben. In den südostasiatischen Anbaugebieten ist dieser Pilz nicht vorhanden.

Der Aufbau der Kautschukplantagen in Fern-Ost wurde von England vornehmlich aus politischen Gründen betrieben, um Lieferanten aus politisch günstigen Gebieten (Britisch-Indien) zu haben. Dem Engländer Sir Henry Wickham gelang es 1876, Samen der *Hevea* aus Brasilien heraus zu schmuggeln. Die in England gezogenen Setzlinge wurden in Ceylon, Burma, Java und Singapur mit Erfolg ausgepflanzt. Der marktbeherrschende Durchbruch des Plantagenkautschuks kam aber erst mit der Entwicklung einer effizienten Zapftechnik durch Henry Ridley, Direktor des botanischen Gartens in Singapur, sowie durch die Säurekoagulation, die eine einfache Herstellung von Naturkautschuk in Form von Platten (sheets) ermöglichte. Die Entwicklung der Plantagentechnik dauerte etwa 30 Jahre und wird nunmehr seit mehr als 100 Jahren erfolgreich angewandt.

2022 wurden circa 14,5 Millionen Tonnen Naturkautschuk pro Jahr erzeugt, das sind etwa 45 % des gesamten Kautschukverbrauchs (Tabelle 1.3). Die wichtigsten Produzenten von Naturkautschuk sind heute Thailand und Indonesien, gefolgt von Vietnam, China, Indien und dem einst bedeutendsten Erzeugerland Malaysia. An Bedeutung gewinnt zunehmend Afrika (Elfenbeinküste, Nigeria, Kamerun, Liberia). Malaysia hat sich ab dem Zweiten Weltkrieg zunehmend auf die Latexherstellung und ab 1965 auf die Produktion von standardisierten Festkautschuk-Sorten (SMR) konzentriert, wegen dem im Vergleich zu den Kautschukpreisen relativ hohen malaysischen Lohnniveau ist die Produktion von Naturkautschuk jedoch rückläufig. Der weltgrößte Kautschukproduzent Thailand hat sich auf *smoked sheets* spezialisiert und hat zunehmend die Latexproduktion entwickelt. Indonesien liegt an zweiter Stelle und hat sich ebenfalls auf standardisierten Kautschuk (TSR) und auf die Sorte *crepe hell* spezialisiert.

Tabelle 1.2 Zeittafel Naturkautschuk

1516	<i>Pietro Martyr d'Angheria</i> erwähnt in seinem Werk <i>De Orbe Novo</i> Kautschukbäume im Süden Amerikas und beschreibt die Gewinnung von Kautschuk
1540	<i>Kapitän Gonzalo Fernandez De Oviedo y Valdes</i> berichtet in <i>La historia natural y general de las Indias</i> über Ballspiele der Eingeborenen und die Verwendung von Kautschuk, um Stoffe wasserdicht zu machen
1736	<i>Charles de la Condamine</i> sendet eine Kautschukprobe nach Paris. 1745 beschreibt er die Gewinnung von Kautschuk. Diese Bäume wurden von den Eingeborenen <i>hévé</i> genannt, der Milchsaft (<i>Latex</i>) wurde mit „ <i>ca-hu-chu</i> “ = <i>Tränen des Holzes</i> bezeichnet. Er beschrieb auch die daraus hergestellten Gegenstände und das Räuchererverfahren
1759	<i>Paraguay</i> sendet eine Schiffsladung Naturkautschuk an den König von Portugal
1770	<i>Priestley</i> berichtet, dass Kautschuk Bleistift ausradiert, „ <i>rub off</i> “ <i>rubber</i>
1821	<i>Hancock</i> entdeckt die Mastikation von Naturkautschuk
1823	<i>Macintosh</i> erhält ein Patent über das Wasserdichtmachen von Stoffen für Regenbekleidung (double textures)
1824	<i>Reithoffer</i> (Österreich) erhält das kaiserliche Privileg zum Wasserdichtmachen von Stoffen
1826	<i>Faraday</i> stellt fest, dass Naturkautschuk aus einem Kohlenwasserstoff mit der Summenformel C_5H_8 besteht
1839	<i>Charles Goodyear</i> (USA) findet, dass Kautschuk durch Einmischen von Schwefel und anschließendem Erhitzen eine nicht klebrige, elastische Masse ergibt (<i>Metallization</i>)
1841	<i>Goodyear</i> patentiert das Verfahren der Schwefelvulkanisation Der Name Vulkanisation wird vom Engländer Brockedon geprägt
1843	<i>Hancock</i> stellt das Verfahren nach und erhält ein Patent über die Vulkanisation von Naturkautschuk im Autoklaven
1845	<i>R. W. Thomson</i> erfindet den Luftreifen
1845	<i>Hancock</i> stellt den ersten Vollgummireifen her
1846	<i>A. Parkes</i> entdeckt die Reaktion von Kautschuk mit Schwefelmonochlorid (Kaltvulkanisation)
1860	<i>G. Williams</i> findet, dass Naturkautschuk aus Isopren aufgebaut ist
1876	<i>H. Wickham</i> bringt Hevea-Samen aus Brasilien nach England
1877	Beginn der Plantagenproduktion in Ceylon
1888	Neuerliche Erfindung des Luftreifens durch den irischen Tierarzt <i>J. B. Dunlop</i> . Dadurch wird die Entwicklung des Automobiles beschleunigt

1909	<i>F. Hofmann</i> (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) erhält das erste Patent über Synthesekautschuk
1911	<i>Fa. Bayer</i> produziert den ersten Synthesekautschuk (Methylkautschuk – BUNA W) in technischem Maßstab
1936	Weltverbrauch an Naturkautschuk: eine Million Tonnen
1942	Infolge der Besetzung Malaysias durch Japan sind die Alliierten von der Naturkautschuk-Versorgung abgeschnitten; die USA und Canada forcieren die Produktion von SBR
Mitte 1950	Herstellung von <i>cis</i> -1,4-Polyisopren mittels Alkyl-Lithium- und Ziegler-Katalysatoren

Tabelle 1.3 Entwicklung der Naturkautschukproduktion in 1000 t/a

Jahr	1900	1910	1920	1938	1995	2022
Südostasien (Plantagen- und Kleinpflanzer)	1	11	310	870	5514 ¹⁾	11 000 ¹⁾
Brasilien (Wildkautschuk)	28	64	31	16	90 ²⁾	225 ²⁾
Afrika ³⁾	16	20	7	12	206 ²⁾	1200 ²⁾
Welt gesamt	45	95	348	908	6040	14 500

¹⁾ inklusive China, Indien, Vietnam, Sri Lanka

²⁾ Plantagen- und Kleinpflanzerkautschuk

³⁾ Elfenbeinküste, Liberia, Nigeria, Cameroon

1.2.2 Synthesekautschuk

Die chemische Zusammensetzung von Naturkautschuk weckte schon frühzeitig das Interesse der Forschung. Bereits 1826 erkannte M. Faraday, dass Naturkautschuk aus einem Kohlenwasserstoff der empirischen Formel C_5H_8 besteht (Tabelle 1.4). 1860 gelang es G. Williams, den Grundbaustein des Naturkautschuks durch trockene Destillation zu isolieren. Den erhaltenen Stoff bezeichnete er als Isopren. Die ersten Versuche zur Polymerisation wurden 1879 von G. Bouchardat und 1884 von W. A. Tilden durchgeführt.

Ab 1900 konnte der durch die Entwicklung des Automobils stetig zunehmende Kautschukbedarf nicht mehr gedeckt werden, die Preise für Naturkautschuk stiegen rasant an. Dies führte einerseits zur Entwicklung des Plantagenkautschuks, andererseits zur Intensivierung der Synthesekautschukforschung. Aufgrund der Arbeiten Tildens über die spontane Polymerisation von Isopren kamen als Ausgangsprodukte

für die Kautschuksynthese Isopren, Butadien und Dimethylbutadien in Frage. 1909 gelang es dem deutschen Chemiker F. Hofmann, Synthesekautschuk aus Isopren herzustellen, was zum ersten Patent für Synthesekautschuk führte. Polybutadien wurde erstmals von dem russischen Chemiker S. V. Lebedev mittels Alkalimetall polymerisiert. 1910 gelang dem Deutschen C. D. Harries sowie den Engländern F. E. Matthews und E. Strange unabhängig voneinander die Polymerisation von Isopren mit Alkalimetallen.

Während des Ersten Weltkrieges war Deutschland durch die Seeblockade von der Versorgung mit Naturkautschuk abgeschnitten. Damals begannen die Farbenfabriken Bayer mit der großtechnischen Produktion von Synthesekautschuk. Als preiswertes Ausgangsprodukt wurde 2,3-Dimethylbutadien (Dimerisationsprodukt von Aceton) gewählt. Bis zum Ende des Ersten Weltkrieges wurden in Deutschland auf dieser Basis ca. 2500 Tonnen Methylkautschuk hergestellt. Der Kautschuk hatte jedoch wesentlich schlechtere Eigenschaften als Naturkautschuk, und da nach dem Krieg ein Überangebot an Plantagenkautschuk zum Verfall des Preises führte, wurde die Produktion eingestellt. Der Stevenson-Plan (Ausfuhrbeschränkung) bewirkte dann einen neuerlichen Preisanstieg, sodass 1926 die Forschungsaktivitäten wieder aufgenommen wurden. Es gab mittlerweile ein preiswertes Verfahren zur Herstellung von Butadien, nämlich aus Acetylen (über Calciumcarbid), das die Polymerisation von Butadien mit Natrium wirtschaftlich machte. Polybutadien kam Ende der 1920er-Jahre unter dem Markennamen *BUNA* (Butadien + Natrium) in den Handel.

In der zweiten Hälfte der 1920er-Jahre wurden auch Versuche zur Emulsionspolymerisation von Butadien durchgeführt. Grundlage war das bereits 1912 durch K. Gottlob beschriebene Verfahren der Polymerisation in wässrigem Medium (Emulsionspolymerisation). Wesentlich bessere Produkteigenschaften als Emulsionspolybutadien ergab das 1929 von Bock und Tschunkur entwickelte Copolymer von Butadien mit Styrol. Die Entwicklung der Emulsionspolymerisation war ein Meilenstein in der Geschichte der Synthesekautschukproduktion, da dieses Verfahren wesentlich einfacher zu beherrschen ist, als die bisher angewandte Lösungspolymerisation. Die großtechnische Produktion von Emulsions-SBR lief 1937 im Werk Schkopau der I. G. Farbenindustrie an. Das Produkt wurde unter dem Markennamen *Buna S* vertrieben.

In den USA bestand zu dieser Zeit weder aus wirtschaftlichen noch aus strategischen Gründen die Notwendigkeit, ein Ersatzprodukt für Naturkautschuk zu entwickeln. Die Kautschuksynthese suchte nach ergänzenden Alternativen zu Naturkautschuk (wie z. B. ölbeständige Kautschuke). Der erste öl- und benzinbeständige Synthesekautschuk war Polysulfidkautschuk. Er ist ein Polykondensationsprodukt aus aliphatischen Dichloriden und Alkalipolysulfid und wurde 1924 durch Zufall von J. C. Patrick entdeckt. 1930 wurde er von der Thiokol Chemical Comp. auf den Markt gebracht. Die Forschungsarbeiten der Fa. DuPont konzentrierten sich auf die Herstellung von Butadien über die Dimerisierung von Acetylen (Nieuwlandverfahren). Im Rahmen dieser Arbeiten entdeckte 1930 A. M. Collins die Bildung von 2-Chlorbutadien und dessen

spontane Polymerisation. 1932 brachte DuPont Polychloropren unter dem Markennamen DuPrene auf den Markt. Seit 1939 wird Polychloropren durch Emulsionspolymerisation hergestellt und unter dem Markennamen Neoprene vermarktet.

1940 wurde von der US-Regierung aus strategischen Überlegungen ein Programm zur Entwicklung eines Ersatzproduktes für Naturkautschuk gestartet. Der Kriegseintritt der USA beschleunigte die Arbeiten. Als beste Alternative wurde das aus den deutschen Patenten bekannte Copolymer aus 25 % Styrol und 75 % Butadien gewählt. Die Produktion des mit GR-S (Government Rubber Styrene) bezeichneten Kautschuks wurde Mitte 1942 aufgenommen. Aufbauend auf deutschen Vorarbeiten wurde in den USA das sogenannte Kaltpolymerisationsverfahren zur technischen Reife entwickelt. Zu Kriegsende betrug die SBR-Produktion in den USA über 800 000 Tonnen pro Jahr, fiel danach jedoch stark zurück. Trotzdem wurde SBR weiter produziert, da der Wunsch nach einem strategischen Äquivalent zu Naturkautschuk bestand. In Deutschland konnte die Erzeugung von Synthesekautschuk erst im Jahr 1951, nach Aufhebung des von den Alliierten verhängten Produktionsverbotes, wieder aufgenommen werden. Ab 1960 war SBR der mengenmäßig wichtigste Kautschuk. Er wurde 1980 von Naturkautschuk überholt, der seither mit großem Abstand an der Spitze liegt.

Seit Beginn des industriellen Einsatzes von Naturkautschuk waren die Aufklärung seiner Mikrostruktur und die Synthese von Naturkautschuk Gegenstand der Forschung. Aber erst durch die Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren Anfang der 1950er-Jahre ist die stereoreguläre Polymerisation von Isopren gelungen. Die Entwicklung von synthetischem Naturkautschuk wurde aus strategischen Überlegungen in den USA vom Rubber Reserve Programm unterstützt. Auch in Russland wurde intensiv an der Forschung gearbeitet. 1954 brachte B. F. Goodrich ein mittels Ziegler-Katalysatoren hergestelltes hoch-cis-1,4-Polyisopren mit ca. 96 % cis-Gehalt auf den Markt (Ameripol SN). 1955 folgte die Firestone Tire Rubber Comp. mit cis-1,4-Polyisopren, das mit Li-Alkyl-Katalysatoren polymerisiert wurde. In der Folge wurden sowohl in den USA als auch in Russland große Kapazitäten zur Herstellung von synthetischem Naturkautschuk aufgebaut (mehr als eine Million Tonnen).

Die in den 1950er-Jahren entwickelten Ziegler-Natta-Katalysatoren waren der entscheidende Schritt für die Herstellung neuer Synthesekautschuke. Sie ermöglichen die stereoreguläre Polymerisation von Olefinen bzw. Dienen. 1956 brachte die Phillips Petroleum Company ein mittels Ziegler-Natta-Katalysator hergestelltes hoch-cis-Polybutadien auf den Markt. 1958 folgte Firestone mit einem medium-cis-Polybutadien, das mittels Alkyllithium-Katalysator polymerisiert wurde. Das erste Patent über die Copolymerisation von Ethylen und Propylen erhielt Montecatini im Jahr 1955. Die technische Produktion von Ethylen-Propylenkautschuk (EPM) wurde 1961 aufgenommen. In den Jahren zwischen 1955 und 1970 wurden die wichtigsten Spezialkautschuke entwickelt.

Tabelle 1.4 Zeittafel Synthesekautschuk

1826	<i>M. Faraday</i> weist nach, dass Naturkautschuk aus einem Kohlenwasserstoff der empirischen Formel C_5H_8 besteht.
1860	<i>G. Williams</i> gewinnt den Grundbaustein des Naturkautschuks durch trockene Destillation und bezeichnet ihn mit Isopren
1879	<i>G. Bouchardat</i> erzeugt eine kautschukähnliche Masse aus Isopren
1884	<i>W. A. Tilden</i> beschreibt die spontane Polymerisation von Isopren bei Lagerung
1892	<i>C. Couturier</i> erhält einen polymeren Stoff aus 2,3-Dimethylbutadien
1909	<i>F. Hofmann</i> u. <i>C. Coutelle</i> erhalten das erste Patent über die Wärmepolymerisation von Isopren
1910	<i>C. D. Harries</i> beschreibt die Alkalimetall-Katalyse der Dienpolymerisation.
1910	<i>E. Matthews</i> u. <i>E. H. Strange</i> : Patent über die Polymerisation von Isopren mit Natrium
1911	Die Farbenfabriken Bayer stellen großtechnisch Poly-2,3-dimethylbutadien (Methylkautschuk) her
1912	<i>K. Gottlob</i> erfindet die Emulsionspolymerisation
1927	<i>C. J. Patrick</i> : Patent über die Herstellung von Sulfidkautschuk (Thiokol)
1928	<i>K. Ziegler</i> und <i>K. Bahr</i> beschreiben die anionische Polymerisation mittels Butyl-Lithium (living polymers)
1929	<i>E. Tschunkur</i> und <i>W. Bock</i> : Patent über die Emulsions-Copolymerisation von Butadien und Styrol
1930	<i>E. Konrad</i> und <i>E. Tschunkur</i> : Patent über die Emulsions-Copolymerisation von Butadien und Acrylnitril
1930	<i>W. H. Carothers</i> und <i>A. M. Collins</i> entdecken die spontane Polymerisation von Chloropren (2-Chlor-1,3-Butadien) zu Polychloropren (Duprene)
1930	ICI entwickelt ein Elastomer durch Chlorieren von Polyethylen
1930	<i>E. Konrad</i> , <i>W. Bock</i> : Emulsionspolymerisation von Acrylatkautschuk
1931	<i>M. Otto</i> und <i>M. Mueller-Conradi</i> erhalten ein Patent über die Polymerisation von Isobutylen mit BF_3 (Oppanol)
1937	<i>Otto Bayer</i> entdeckt die Additonspolymerisation von Diisocyanaten und Diolen zu Polyurethan
1937	Copolymerisation von Isobutylen und Isopren zur Butylkautschuk (Standard Oil)
1948	Silikonkautschuk (General Electric)
1951	DuPont entwickelt die Sulfochlorierung von Polyethylen (Hypalon)

1954	Herstellung von cis-1,4-Polyisopren mittels Ziegler-Katalysatoren
1955	Patent zur Herstellung von cis-1,4-Polyisopren mittels Lithium-alkyl-Katalysatoren (Firestone Tire and Rubber Company)
1955	Patent über Copolymerisation von Ethylen und Propylen mittels Ziegler-Natta-Katalysator (Montecatini)
1955	Fluorkautschuke (M. W. Kellogg Comp., DuPont, 3 M Comp.)
1958	Blockcopolymere aus Styrol und Butadien
1961	Copolymerisation von Vinylacetat mit Ethylen
1962	Triblockcopolymer (Styrol-Butadien-Styrol); erstes thermoplastisches Elastomer
1965	Epoxidkautschuke auf Basis Propylenoxid oder Epichlorhydrin

Literatur zu Kapitel 1

[1.1] Peter, J.: Die kautschuktechnologische Ausbildung als Beitrag zur Identitätsfindung der Gummi-industrie, Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 39 (1986) 10, S. 901 – 906

[1.2] Peter, J.: 100000 Stunden Gummiindustrie – Dehbare Erinnerungen, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 1993

Weiterführende Literatur

White, J. L.: Rubber Processing, Hanser Publishers, München (1995)

Marwede, G., et al. in Winnacker-Küchler: Chemische Technologie, Bd. 6 – Organische Technologie II: Elastomere, Hanser Verlag (1982)

Giersch, U., Kubisch, U.: Gummi – die elastische Faszination; Nicolai Verlagsbuchhdlg., Berlin (1995)

Morton, M.: Rubber Technology, 3. Bd., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (1999)

2

Aufbau, Herstellung und Eigenschaften von Kautschuk und Elastomeren

Franz Sommer, überarbeitet von Armin Holzner

2.1 Struktur und Eigenschaften

2.1.1 Einleitung

Elastomere, auch Gummi oder Vulkanisate genannt, entstehen durch hauptvalenzmäßige (chemische) Vernetzung von Kautschuk. Als *Kautschuk* bezeichnet man vernetzbare, meist amorphe Polymere, deren *Glasübergangstemperatur* unter 0 °C liegt. Kristallisierende Polymere sind nur dann als Kautschuk verwendbar, wenn die Kristallisation stark inhibiert ist. *Elastomere sind weitmaschig vernetzte polymere Werkstoffe*, deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur, also deutlich unter 0 °C, liegt und die auch bei hohen Temperaturen bis zur Zersetzung keinen Fließbereich haben. Bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangsbereichs erstarren sie glasartig, im Gebrauchstemperaturbereich verhalten sie sich *entropieelastisch* (gummielastisch).

Elastomere unterscheiden sich grundlegend von anderen festen Werkstoffen, wie Metallen oder Thermoplasten. Metalle haben einen hohen E-Modul ($> 10^5$ MPa) und eine geringe elastische Dehnung ($< 1\%$). Der E-Modul von Thermoplasten liegt im Bereich von 10^3 bis 10^4 MPa, elastische Dehnungen bis 10 % sind möglich. Elastomere sind weich und inkompressibel, die E-Modulwerte liegen zwischen 10^{-1} und 10^2 MPa. Sie zeichnen sich durch hohe Dehnungen (100 bis 1000 %) aus; bei Verformung verhalten sie sich nichtlinear (hyperelastisch). Der E-Modul von Elastomeren ist von der Verformung und von der Belastungszeit abhängig; er hat einen positiven Temperaturkoeffizienten.

Das unterschiedliche Verhalten zwischen idealen Festkörpern und Elastomeren beruht auf dem unterschiedlichen Mechanismus der Energiespeicherung bei der Verformung. In *energieelastischen* Werkstoffen liegen die Atome (Molekülgruppen) im

Raum definiert vor. Bei einer Deformation ändern sich die Atomabstände bzw. Valenzwinkel, wozu hohe Kräfte erforderlich sind. Die Elastizität beruht auf der Änderung der *inneren Energie*. Das Spannungs-Verformungsverhalten idealer elastischer Festkörper wird durch das *Hooke'sche Gesetz* beschrieben. Die weitmaschig (chemisch) vernetzten Polymerketten der *Elastomere* liegen bei Gebrauchstemperaturen in Form eines flexiblen, statistisch angeordneten Molekülknäuels vor. Die Molekülgruppen bzw. Kettensegmente können rotatorische und translatorische Bewegungen durchführen. Die statistisch wahrscheinlichste Knäuelform entspricht dem Zustand maximaler Entropie. Bei der Verformung nehmen die Molekülgruppen bzw. Kettensegmente eine andere Konformation im Raum ein, die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten nimmt ab. Bei Entlastung kehren sie wieder in den ursprünglichen Zustand der statistisch wahrscheinlichsten Konformation zurück. Das Verformungsverhalten der Elastomere beruht auf der Änderung der Entropie.

2.1.2 Verformungsverhalten von Elastomeren

Die Verformung der Elastomere geht mit der Abnahme der statistischen Anordnungsmöglichkeiten der Polymerketten, also mit dem Übergang in einen höheren Ordnungszustand, einher. Bei der Verformung nimmt die *Entropie* ab. Das Verformungsverhalten von Elastomeren lässt sich sowohl thermodynamisch als auch mittels der statistischen Theorie der Gummielastizität beschreiben.

2.1.2.1 Thermodynamische Theorie der Gummielastizität

Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht gilt unter *isothermen* und *isochoren* Bedingungen, dass die am System geleistete Arbeit A der Änderung der inneren Energie U und der Entropie S entspricht:

$$dA = dU - TdS \quad (2.1)$$

T = thermodynamische Temperatur

Verformt man ein ideales Netzwerk durch eine Kraft f um eine infinitesimale Länge dl , ergibt sich für eine uniaxiale Dehnung die Verformungsarbeit dA zu

$$dA = fdl + PdV \quad (2.2)$$

Unter isobaren Bedingungen ($P = \text{konst.}$) gilt:

$$dH = dU + PdV \quad (2.3)$$

$$fdl = dH - TdS \quad (2.4)$$

Die vom Netzwerk bei der Verformung um dl ausgeübte Rückstellkraft f ergibt sich zu

$$f = \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,P} \quad (2.5)$$

Unter der Annahme, dass sich die Enthalpie H bei Dehnung nicht ändert, folgt, dass die Rückstellkraft (unter Dehnung) mit steigender Temperatur zunimmt.

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,P} = cT \quad (2.6)$$

Dieses Verhalten ist als Joule-Effekt (auch Gough-Joule-Effekt) bekannt und ist bei der Konstruktion mit Elastomeren zu beachten.

2.1.2.2 Statistische Theorie der Gummielastizität

Ähnlich einem idealen Gas lassen sich die Bewegungen der Kettensegmente eines idealen Netzwerks statistisch behandeln. Dabei werden folgende Vereinfachungen angenommen:

- Die innere Energie ist von der Konformation unabhängig.
- Die Ketten sind frei beweglich und besitzen kein Eigenvolumen.
- Die Subketten sind Gaußketten.
- Das Netzwerk ist isotrop und verhält sich bei Deformation affin.

Betrachtet man eine Polymerkette, die aus n Monomereinheiten der Länge a besteht, ergibt sich die gesamte Kettenlänge zu $R = n a$. Das mittlere Quadrat des End-zu-End-Abstands (Formel 2.7) statistischer Knäuelmoleküle lässt sich mit der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$W(r) dr = \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 r^2} r^2 dr \quad (2.7)$$

berechnen. Das Maximum der radialen Verteilungsfunktion entspricht der wahrscheinlichsten Länge (r_w) zwischen den Kettenenden

$$r_w = \frac{1}{b} = \sqrt{\frac{2na^2}{3}} \quad (2.8)$$

Das mittlere Quadrat des End-zu-End-Abstands erhält man aus der radialen Verteilungsfunktion

$$\overline{r^2} = \int_0^{\infty} r^2 w(r) dr = \frac{3}{2b^2} = na^2 \quad (2.9)$$

Die Entropie (S) der Gaußschen Ketten lässt sich mittels der statistischen Thermodynamik aus der Boltzmann-Gleichung (k = Boltzmann-Konstante) berechnen

$$S = k \ln \Omega \quad (2.10)$$

Für eine individuelle Kette ergibt sich die Anzahl der möglichen Konformationen (Ω) aus der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsfunktion. Nach Einsetzen von Formel 2.7 in Formel 2.10 erhält man für die Entropie

$$S = k \ln \Omega = c - kb^2 r^2 \quad (2.11)$$

Verformt man eine Netzwerkette, deren Beginn im Ursprung des Koordinatensystems und deren Ende in den Koordinaten (x, y, z) liegt, um das Verstreckungsverhältnis $\lambda = l/l_0$, ändert sich der End-zu-End-Abstand von r zu r_d

$$r_d^2 = \lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2 \quad (2.12)$$

Unter der Annahme, dass sich die Enthalpie bei der Verformung nicht ändert, erhält man für die Deformationsarbeit ΔA an einer Kette die Beziehung

$$\Delta A = -T \Delta S = kT \left[(\lambda_1^2 - 1) b^2 x^2 + (\lambda_2^2 - 1) b^2 y^2 + (\lambda_3^2 - 1) b^2 z^2 \right] \quad (2.13)$$

Die Deformationsarbeit an einem idealen elastischen Netzwerk mit N statistischen Netzwerkketten erhält man durch Summation über alle Ketten. Berücksichtigt man, dass in einem isotropen Netzwerk alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind

$$\sum_{i=1}^N b^2 x_i^2 = \sum_{i=1}^N b^2 y_i^2 = \sum_{i=1}^N b^2 z_i^2 = \sum b^2 r_i^2 = \frac{1}{3} \bar{r^2} \quad (2.14)$$

vereinfacht sich die Beziehung zu

$$\Delta A = kNT b^2 \bar{r^2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (2.15)$$

Nach Einsetzen der Beziehung für $\bar{r^2} = \frac{3}{2b^2}$ aus Formel 2.9 erhält man für die Verformungsarbeit (ΔA)

$$\Delta A = \frac{1}{2} kNT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (2.16)$$

Für eine uniaxiale Verformung eines inkompressiblen Körpers ($\mu = 0,5$; $E = 3G$) gilt

$$\begin{aligned} \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 &= 1 \\ \lambda_1 &= \lambda \\ \lambda_2 &= \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

damit folgt für die Verformungsarbeit

$$\Delta A = T \Delta S = \frac{1}{2} kNT \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (2.18)$$

und für die Kraft-Dehnungs-Beziehung

$$f = \frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda} = kNT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.19)$$

Setzt man für $\lambda = (1 + \varepsilon)$ und für $\lambda^{-2} = (1 + \varepsilon)^{-2} \cong 1 - 2\varepsilon$ ein, ergibt sich die Spannungs-Dehnungs-Funktion von N_0 Gaußketten pro cm^3 – bezogen auf den Querschnitt der unverformten Probe – zu

$$\sigma = kN_0T(1 + \varepsilon) - (1 - 2\varepsilon) = 3kN_0T\varepsilon \quad (2.20)$$

Für kleine Deformationen folgt daraus der zeitunabhängige Elastizitätsmodul E_0 zu

$$\lim_{(\lambda \rightarrow 0)} E_{(\lambda \rightarrow 0)} = E_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3kN_0T \quad (2.21)$$

und für den Sonderfall der Inkompressibilität der Schubmodul zu

$$G_0 = \frac{E_0}{3} = N_0kT \quad (2.22)$$

Unter der Annahme, dass die Netzwerkketten eine mittlere Molmasse M_c haben, erhält man die Anzahl der Netzwerkketten pro Volumseinheit N_0 aus $\rho N_L / M_c$. Für den Schubmodul gilt

$$G_0 = \frac{\rho}{M_c} kN_L T = \frac{\rho}{M_c} RT \quad (2.23)$$

Für ein reales Netzwerk, das aus Polymerketten der mittleren Molmasse M_n aufgebaut ist, ist dieser Term noch um die freien Kettenenden ($2M_c/M_n$) zu korrigieren

$$G_0 = \frac{\rho}{M_c} RT \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \quad (2.24)$$

Liegen Verschlaufungen vor, ist ein weiterer Korrekturfaktor für die Anzahl der Verschlaufungen einzuführen.

2.1.2.3 Verformung hyperelastischer Werkstoffe

Für die Beschreibung der Verformungszustände hyperelastischer Werkstoffe bei großen Verformungen geht man von der Verzerrungsenergiedichte aus. Die Verzerrungsenergiedichte (Ψ) von homogenen isotropen hyperelastischen Werkstoffen kann auf Basis von Invarianten beschrieben werden

$$\Psi = \Psi (I_1, I_2, I_3) = W (I_1, I_2) + U (I_3) \quad (2.25)$$

Sie setzt sich zusammen aus der Funktion der Verformungsenergiedichte (W) und der Volumenänderungsenergiedichte (U). Für den Zusammenhang zwischen den Invarianten des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors und den Dehnungen gelten folgenden Beziehungen

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2; \\ I_2 &= (\lambda_1 \cdot \lambda_2)^2 + (\lambda_2 \cdot \lambda_3)^2 + (\lambda_1 \cdot \lambda_3)^2; \\ I_3 &= (\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3)^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Für einen inkompressiblen Werkstoff ist die 3. Invariante $I_3 = 1$ und U gleich Null. Für die Energiedichte-Funktion elastomerer Werkstoffe erhält man die bekannte Mooney-Rivlin-Gleichung:

$$W = C_{10} (I_1 - 3) + C_{01} (I_2 - 3) \quad (2.27)$$

Der 1. Term der Gleichung entspricht der aus der statistischen Theorie der Gummielastizität abgeleiteten Beziehung Formel 2.18

$$C_{10} (I_1 - 3) = \frac{NkT}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (2.28)$$

Aus der Mooney-Rivlin-Gleichung ergibt sich für das Spannungs-Verformungsverhalten bei uniaxialen Verformungen folgende Funktion

$$\sigma = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = 2C_1 \left(\lambda - \lambda^{-2} \right) + 2C_2 \left(1 - \lambda^{-3} \right) \quad (2.29)$$

nach Umformen erhält man

$$\sigma = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda - \lambda^{-2} \right) \quad (2.30)$$

Die Konstanten C_1 und C_2 ermittelt man aus der Beziehung Formel 2.30 durch Darstellung von $\sigma/2 (\lambda - \lambda^{-2})$ gegen $1/\lambda$, dem sogenannten *Mooney-Plot*. Die Konstante C_1 korrespondiert mit dem Modul an der statistischen Theorie der Gummielastizität. Setzt man $C_2 = 0$ erhält man das Neo-Hooke-Gesetz

$$\sigma = G \left(\lambda - \lambda^{-2} \right) \quad (2.31)$$

Das Neo-Hooke-Gesetz eignet sich zur Beschreibung der Zugverformung bis zu 50 %, die Mooney-Rivlin-Gleichung bis zu 200 %.

2.1.2.4 Druckverformung

Elastomere sind definitionsgemäß inkompressibel ($\mu = 0,5$) und haben aufgrund der Elastizitätstheorie einen unendlich großen Kompressionsmodul (K).

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} \quad (2.32)$$

Für reale Elastomere liegt der Kompressionsmodul im Bereich von $K = 10^4 G$. Elastomere haben auch bei Druckverformung ein vom Hookeschen Gesetz abweichendes nicht lineares Verformungsverhalten. Verformt man Elastomere unter Druck, sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

- Unbehinderte Querdehnung (Gleiten)
- Behinderte Querdehnung (Haften)

2.1.2.4.1 Unbehinderte Querdehnung

Bei unbehinderter Querdehnung, wie sie bei Verwendung von Schmiermitteln gegeben ist, kann das Spannungs-Verformungsverhalten im Bereich kleinerer Verformungen ($\varepsilon < 30\%$) durch das um die Querschnittsveränderung korrigierte Hookesche Gesetz beschrieben werden. Größere Verformungen beschreibt das Neo-Hooke-Gesetz mit ausreichender Genauigkeit. Für den Sonderfall des korrigierten Hookeschen Gesetzes bestehen zwischen der Federkonstante (C_0) bei $\varepsilon \rightarrow 1$ und der Tangenten-Federkonstante (C_T) bzw. der Sekanten-Federkonstante (C_S) folgende Beziehungen

$$C_T = \frac{C_0}{\lambda^2} = \frac{C_0}{(1 + \varepsilon)^2} \text{ und } C_S = \frac{C_0}{\lambda} = \frac{C_0}{(1 + \varepsilon)} \quad (2.33)$$

2.1.2.4.2 Behinderte Querdehnung

Das Spannungs-Verformungsverhalten von Elastomeren, die an starre Platten gebunden sind (Gummi-Metall-Produkte), ist von der *Geometrie* abhängig. Da die Querverformung an den Kontaktflächen unterbunden ist, kommt es wegen der Inkompressibilität der Elastomere bei einer Druckverformung zu einer Volumenverdrängung in die freie Oberfläche, der Körper wölbt sich aus. Die Spannungsverteilung in komprimierten Elastomer-Verbundkörpern ist inhomogen. Der Verbundkörper wird umso steifer, je größer das Verhältnis der gebundenen (belasteten) Fläche (A_0) zur freien Oberfläche (A_f) ist. Das Verhältnis A_0 zu A_f wird als *geometrischer Formfaktor* ($S = A_0/A_f$) bezeichnet. Die Spannungs-Verformungs-Beziehung erhält man nach Integration der Spannungen über die Kontaktfläche zu

$$f_C = E_C \varepsilon = E_0 \left(1 + S^2\right) \varepsilon \quad (2.34)$$

Bei der Anwendung dieser Beziehung ist die Abhängigkeit der Spannung-Verformungs-Funktion vom Formfaktor noch zu berücksichtigen. Für die Abhängigkeit des Druckmoduls vom Formfaktor sind in der Literatur verschiedene empirische Beziehungen angegeben, die den geometrischen Formfaktor und elastomerspezifische Faktoren enthalten. In der allgemeinsten Form kann der Druckmodul durch folgende Funktion beschrieben werden

$$E_C = E_0 (1 + BS^n) \quad (2.35)$$

B und n sind elastomerspezifische Konstanten, die empirisch ermittelt werden (siehe Kapitel 7 „Prüfung von Elastomeren“).

2.1.3 Temperatur- und Zeitabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften

Wie alle Polymerwerkstoffe gehören *reale Elastomere* zu der Gruppe der viskoelastischen Stoffe. Bei der Verformung viskoelastischer Stoffe laufen sowohl elastische als auch viskose Mechanismen ab. Bei rein *elastischer Verformung* wird die Energie gespeichert und nach Entlastung wieder abgegeben, der Zyklus verläuft reversibel. Bei *viskosen Prozessen* wird dagegen die geleistete Arbeit in Wärme verwandelt. Die viskosen Mechanismen bewirken eine starke Zeit- und Temperaturabhängigkeit der ermittelten Stoffdaten. Sie manifestieren sich je nach Beanspruchung bzw. Prüfkriterien in verschiedenen Phänomenen, wie Dämpfung, Erwärmung, Spannungsrelaxation, Verformungsretardation usw. Die elastischen und viskosen Beiträge zur Verformung können je nach *Verformungsgeschwindigkeit* und *Temperatur* unterschiedlich sein. Vorangegangene Deformationen können das Verhalten ebenfalls beeinflussen (Spannungserweichung – Mullins-Effekt).

2.1.3.1 Temperaturabhängigkeit

Die Einteilung der Polymerwerkstoffe kann aufgrund des Temperaturverlaufes des Schubmoduls vorgenommen werden (Tabelle 2.1). Diese Klassifizierung beruht auf dem mechanischen Verhalten im Gebrauchstemperaturbereich und unterscheidet zwischen energielastischem und entropielastischem Verhalten sowie der Existenz eines Schmelzbereichs (Fließbereichs). Elastomere sind weitmaschig chemisch vernetzt, schmelzen nicht und sind unlöslich. Thermoplastische Elastomere sind Mehrphasensysteme und haben einen Glasübergangsbereich (Weichphase) und einen Schmelzbereich (Hartphase). Die Vernetzung beruht auf physikalischen Netzketten aus thermoreversiblen harten Strukturen, denen glasige Erstarrung, Kristallisation, Ionenassoziation oder Wasserstoffbrückenbindungen zugrunde liegen. Duroplaste sind energie-elastisch und haben keinen Fließbereich.

Tabelle 2.1 Einteilung der Polymerwerkstoffe

Elastomere	Duroplaste	Thermoplastische Elastomere	Thermoplaste
Entropieelastisch	Energieelastisch	Vorwiegend entropieelastisch	Vorwiegend energieelastisch
Chemisch vernetzt	Chemisch vernetzt	Physikalisch vernetzt	Nicht vernetzt
Kein Fließbereich bis zur Zersetzung	Kein Fließbereich bis zur Zersetzung	Schmelzbereich	Schmelzbereich
Glasübergangstemperatur $T_g, T_g < 0^\circ\text{C}$	Kein T_g bzw. T_g	2 Übergangsbereiche $T_g < 0^\circ\text{C}, T_m > 0^\circ\text{C}$	Kälterichtwert (T_R) bzw. Kristall-schmelzpunkt (T_m) $T_R, T_m > 0^\circ\text{C}$
Zugverformungsrest (ZVR) $< 2\%$ (in Anlehnung an ISO 2285, Dehnung 100 % bei RT, Lagerungsdauer eine Minute).	Nicht bestimmbar	ZVR $< 50\%$	ZVR $> 50\%$

T_g Glasübergangstemperatur

T_R Kälterichtwert

T_m Schmelztemperatur

In Bild 2.1 ist der Schubmodul (G) eines amorphen unvernetzten Polymers in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Der Temperaturverlauf kann in vier Bereiche unterteilt werden, in denen die Polymere charakteristische Eigenschaften haben.

Im *energieelastischen Bereich (I)* liegen die Polymermoleküle glasartig eingefroren vor. Es ist dies der *Anwendungsbereich der Thermoplaste* (Gebrauchstemperatur $< T_R$). Steigende Temperaturen führen zum Erweichen und zur Zunahme der Beweglichkeit der Polymerkettensegmente.

Der *Übergangsbereich (II)* zum entropieelastischen Bereich wird als *Glasumwandlungsbereich* bezeichnet. In diesem Bereich ist die Temperaturabhängigkeit besonders ausgeprägt. Der Wendepunkt wird als Glasübergangstemperatur (T_g) bezeichnet. Die Lage der Glasübergangstemperatur ist bei DSC-Messungen von der Aufheiz- und Abkühlrate, bzw. bei dynamischer Beanspruchung von der Frequenz abhängig. Der Verlustmodul durchläuft im Glasumwandlungsbereich ein Maximum. Das Einfrierverhalten wird auch mit der Kältesprödigkeitstemperatur (T_s) oder dem Kälterichtwert (T_R) beschrieben (Definition und Bestimmungsmethoden siehe DIN EN ISO 6721 und Abschnitt 7.6 „Prüfung des Kälteverhaltens“).

Der *entropieelastische Bereich (III)* ist durch einen niedrigen Speichermodul und einen niedrigen Verlustmodul charakterisiert. Die Kettensegmente besitzen in diesem

Zustand hohe Beweglichkeit. Werden die Fließvorgänge durch weitmaschige chemische Vernetzung oder durch Verhakungen der Polymerketten unterbunden, gehen Verformungen mit einer Abnahme der Entropie einher. Bei *unvernetzten Polymeren* hängt die Ausdehnung dieses Bereiches von der Molmasse ab (Bild 2.1). Erst nach Überschreiten einer kritischen Kettenlänge kann sich ein physikalisches Netzwerk durch Kettenverschlaufungen ausbilden. Bei *vernetzten Polymeren* reicht der entropie-elasticische Bereich bis zur Zersetzungstemperatur (Bild 2.2). Bereich III ist der *Anwendungsbereich der Elastomere und der thermoplastischen Elastomere*.

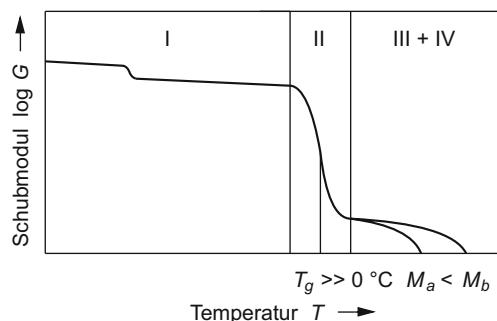


Bild 2.1

Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G amorpher Thermoplaste

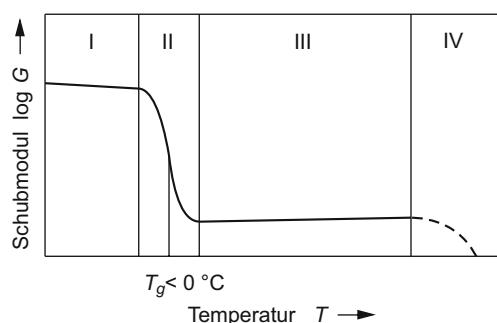


Bild 2.2

Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G von Elastomeren

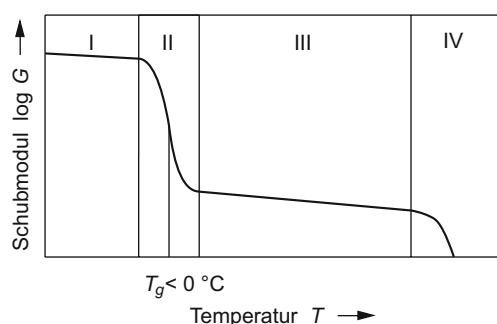


Bild 2.3

Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G thermoplastischer Elastomere

Wie in Abschnitt 2.1.2 „Verformungsverhalten von Elastomeren“ ausgeführt, hat der E-Modul der Elastomere einen positiven Temperaturkoeffizienten

$$E_0 = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (2.36)$$

Thermoplastische Elastomere sind Zweiphasensysteme. Sie haben zwei Übergangsbereiche und verhalten sich im Gebrauchstemperaturbereich vorwiegend entropieelastisch (Bild 2.3). Oberhalb der Gebrauchstemperatur haben sie einen Schmelzbereich (Fließbereich). Der Kälterichtwert (T_R) liegt unter 0 °C.

Bereich (IV) ist bei Thermoplasten und bei thermoplastischen Elastomeren der Bereich des *viskosen Fließens*, bei Elastomeren der Bereich der Zersetzung (Bild 2.1 bis Bild 2.3).

2.1.3.2 Zeitabhängigkeit

2.1.3.2.1 Statische Beanspruchung

In energieelastischem Zustand ($T < T_g$) sind amorphe Polymere glasartig eingefroren. Bei kleinen Verformungen besteht ein lineares Spannungs-Verformungsverhalten. Die Deformation ist reversibel, die Bewegungsvorgänge folgen momentan den Beanspruchungen ($t < 10^{-13}$ s). Die Verformung ideal energieelastischer Körper beschreibt das Hookesche-Gesetz. Auch die Verformung idealer entropieelastischer Körper erfolgt praktisch verzögerungsfrei. Die Relaxationszeiten sind bei den Gebrauchstemperaturen so kurz, dass der Elastizitätsmodul von der Frequenz unabhängig ist.

Reale Elastomere sind viskoelastische Stoffe. Eine Verformung bewirkt sowohl elastische als auch viskose Prozesse. Viskose Vorgänge benötigen wegen der Platzwechselvorgänge endliche Zeiten zum Erreichen eines stationären Zustands. Die Deformation ist zum Teil irreversibel. Die Verformung idealer Flüssigkeiten beschreibt das Newtonsche-Gesetz.

Viskoelastische Stoffe lassen sich durch Kombination zeitunabhängiger elastischer und zeitabhängiger viskoser Gleichungen beschreiben. Viskoelastische Bewegungsvorgänge benötigen daher endliche Zeiten zum Erreichen eines stationären Zustands. Bestimmte Materialkennwerte, wie der Schubmodul (G) oder die Nachgiebigkeit (J), hängen von der Dauer der Lasteinwirkung ab:

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (2.37)$$

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau(t)}$$

Jedem Bewegungsvorgang ist eine charakteristische Zeit (Θ) zugeordnet. Die Zeitkonstanten bezeichnet man als *Relaxations- bzw. Retardationszeiten*, sie entsprechen dem Verhältnis von Viskosität (η) zur Federkonstante (E).

$$\Theta = \frac{\eta}{E} \quad (2.38)$$

Phänomenologisch lassen sich viskoelastische Vorgänge durch eine Kombination von Feder- und Dämpferelementen darstellen. Die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer ergibt das *Maxwell-Modell*; die Parallelschaltung das *Voigt-Kelvin-Modell*. Weitere Modelle entstehen durch Variation der Feder- und Dämpferelemente (Maxwell-Wiechert, Voigt-Maxwell). Das Maxwell-Modell beschreibt den einfachsten Fall einer viskoelastischen Flüssigkeit, es eignet sich gut zur Beschreibung der *Spannungsrelaxation*. Das Voigt-Modell beschreibt den einfachsten Fall eines viskoelastischen Festkörpers, man verwendet es zur Beschreibung des *Kriechens*. Die Verformungsbeziehungen dieser einfachen Modellkörper sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Für detaillierte Ausführungen siehe Abschnitt 6.1 „Rheologisches Verhalten von Kautschukmischungen und Vulkanisaten“.

Maxwell-Modell:

Bei der Reihenschaltung von Feder und Dämpfer sind die Schubspannungen von Feder (τ_1) und Dämpfer (τ_2) gleich $\tau = \tau_1 = \tau_2$, die Deformationen addieren sich $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$. Für die Zeitabhängigkeit der Schubspannung (Spannungsrelaxation) bei konstanter Deformation folgt

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{\Theta}} \quad (2.39)$$

Voigt-Kelvin-Modell:

Bei der Parallelschaltung von Feder und Dämpfer sind die Deformationen gleich $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$, die Spannungen addieren sich $\tau = \tau_1 + \tau_2$. Für die Zeitabhängigkeit der Verformung bei konstanter Last (Kriechen) gilt

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{t}{\Theta}} \right) \quad (2.40)$$

Physikalisch bedingte Relaxations- bzw. Kriechprozesse sind, wie oben gezeigt, dem Logarithmus der Zeit proportional. Die Auftragung der im Kurzzeitversuch ermittelten Spannungs- bzw. Verformungsänderungen gegen den Logarithmus der Zeit ermöglicht die Extrapolation auf das Verhalten des Werkstoffs bei längeren Beanspruchungszeiten.

Zur Beschreibung des Relaxations- bzw. Retardationsverhaltens der Polymerwerkstoffe verwendet man die Kombination von N Maxwell- oder Voigt-Modellen. Für den zeitabhängigen Relaxationsmodul erhält man:

$$G(t) = \sum_N G_i e^{-\frac{t}{\Theta_2}} \quad (2.41)$$

Bei kontinuierlicher Verteilung der Relaxationszeiten, wie das bei Polymeren der Fall ist, geht die Summe in das Integral über.

Tabelle 2.2 Beziehungen der viskoelastischen Modelle

	Maxwell-Modell	Voigt-Modell
Verformungsbeziehung	$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \left(\frac{d\tau}{dt} \right) + \frac{\tau}{\eta}$	$\tau(t) = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$
$\eta/G = \Theta$	Relaxationszeit	Retardationszeit
Spannungsrelaxation $\gamma = \text{konstant}$	$\tau(t) = \tau_0 e^{-\frac{t}{\Theta}}$	$\tau = \tau_0$ für $t > 0$
Kriechen $\tau = \text{konstant}$	$\gamma(t) = \gamma_0 + \tau_0 \frac{t}{\eta}$	$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{t}{\Theta}} \right)$

2.1.3.2.2 Dynamische Beanspruchung

Belastet man einen viskoelastischen Körper mit einer periodisch veränderlichen Last

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (2.42)$$

folgt aus dem Feder-Dämpfer-Modell, dass die Deformation nicht phasengleich erfolgt, sondern eine zeitliche Verschiebung um den Betrag δ auftritt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2.43)$$

Die Größen σ_0 und ε_0 sind die Amplituden von Spannung und Dehnung, ω ist die Kreisfrequenz, den Phasenwinkel δ bezeichnet man mit Verlustwinkel. Die Phasenverschiebung lässt sich formal mit der Einführung eines komplexen Moduls M^* beschreiben, der aus einem realen (in Phase) und einem imaginären (außer Phase) Teil besteht:

$$M^* = M' + iM'' \quad (2.44)$$

Der reale Modul M' ist ein Maß für die elastische Energie, der Verlustmodul M'' ist ein Maß für die dissipierte Energie. Als Verlustfaktor bezeichnet man das Verhältnis

$$\frac{M''}{M'} = \tan \delta \quad (2.45)$$

Eine ausführliche Behandlung des dynamischen Verhaltens viskoelastischer Körper findet sich in Abschnitt 6.1.2 „Viskoelastische Körper bei periodischer Beanspruchung“ und Kapitel 7 „Prüfung von Elastomeren“.

2.1.3.2.3 Energiedissipation

Bei zyklischer Belastung realer Elastomerer wird ein Teil der Verformungsenergie in Wärme dissipiert, im Spannungs-Verformungsversuch wird dieser Anteil als *Hysteresisfläche* deutlich. Bei einer periodischen Verformung entspricht die Verlustenergie im Spannungs-Deformations-Diagramm der Fläche einer Ellipse:

$$\Delta W = \int \sigma(t) d\varepsilon(t) = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \vartheta \quad (2.46)$$

Bei konstanter Verformung $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_i$ beträgt die Verlustenergie

$$\Delta W = \pi \varepsilon_0^2 M_0 \sin \vartheta = \pi M'' \varepsilon_0^2 \quad (2.47)$$

bei konstanter Last $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_i$ beträgt sie

$$\Delta W = \pi \sigma_0^2 \frac{\sin \vartheta'}{M_0} = \pi J'' \sigma_0^2 \quad (2.48)$$

2.1.3.3 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Zeit und Temperatur haben einen gleichsinnigen Einfluss auf das viskoelastische Verhalten von Polymeren. Eine Verlängerung der Versuchszeit hat den gleichen Effekt wie eine Temperaturerhöhung.

$$E(T_1, t) = E(T_2, t/a_T) \quad (2.49)$$

Dieses Phänomen wird als Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip bezeichnet, dessen quantitative Beschreibung die *WLF-Gleichung* liefert. Das Verhältnis $E(T)$ zu $E(T_g)$ wird als Verschiebungsfaktor a_T bezeichnet. Die Ableitung der Beziehung erfolgt aus der Theorie des *freien Volumens* V_f und dessen Temperaturabhängigkeit. Unter der Annahme eines konstanten freien Volumens für amorphe Polymere bei der Glasübergangstemperatur erhält man für viskoelastische Vorgänge, wie z. B. für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, folgende Beziehung:

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} = \ln a_T \quad (2.50)$$

Die WLF-Gleichung beschreibt die Veränderung des Verschiebungsfaktors im Abstand zur Glasübergangstemperatur. Sie gilt unter bestimmten Voraussetzungen für amorphe Polymere. In dieser Beziehung sind C_1 und C_2 universelle Konstanten. Die Glasübergangstemperatur ist die einzige Stoffgröße, von der die viskoelastischen Eigenschaften abhängen. Gleiche Abstände von der Glasübergangstemperatur bewirken gleiches viskoelastisches Verhalten. Die WLF-Gleichung ermöglicht die Transformation der bei verschiedenen Temperatur- und Frequenzbereichen erfassten viskoelastischen Eigenschaften. Ein Beispiel für die Zeit-Temperaturverschiebung ist in

Bild 2.4 dargestellt. Die bei verschiedenen Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$ usw. ermittelten Eigenschaften können durch Parallelverschieben zu einer Masterkurve zusammengefügt werden.

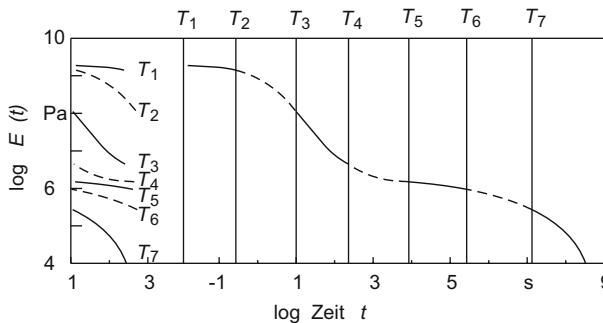


Bild 2.4
Transformation der Kurzzeitmesswerte zu einer Masterkurve

2.1.4 Struktur und Eigenschaften

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kautschuk und Elastomeren hängen vom *chemischen Aufbau* der Polymerkette, von der *Struktur der Kettensegmente* – Konstitution, Konfiguration, Seitengruppen, Kettenlänge, Kettenverzweigung – und von der *Struktur des Netzwerkes* ab.

2.1.4.1 Chemischer Aufbau

Der chemische Aufbau der Hauptkette des Kautschuks und des Netzwerks bestimmt die thermische, oxidative und chemische Stabilität sowie die Beständigkeit gegen das Einwirken von Medien. Die Kenntnis der Bindungsenergie der chemischen Bindungen der Hauptkette und der Netzstellen ermöglicht die Abschätzung des (anaeroben) thermischen Verhaltens der Elastomere. Die *höchste thermische Stabilität* haben Fluor- und Silikonelastomere, die geringste Stabilität haben Elastomere mit Poly-sulfid-Netzwerken (Tabelle 2.3). Die Beständigkeit der chemischen Bindungen der Hauptkette und des Netzwerks gegen die *oxidative Wirkung* von Sauerstoff, Ozon und UV-Strahlen ist für die Stabilität der Elastomere ebenfalls besonders wichtig. Kautschuke mit gesättigter Hauptkette sind gut witterungs- und alterungsbeständig. Dien-Kautschuke sind für Außenanwendungen weniger gut geeignet, ausgenommen die Dehnung der Elastomere ist durch Einsatz von Festigkeitsträger eingeschränkt.

Kautschuk und Elastomere können mit flüssigen und gasförmigen Medien in Wechselwirkung treten. In guten Lösungsmitteln sind Kautschuke löslich, Elastomere unlöslich aber quellbar, das Ausmaß der Quellung kann mehrere hundert Volumenprozente betragen. Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel wird durch den *Löslichkeitsparameter* δ beschrieben. Polymere sind in Lösungsmitteln löslich, wenn ihre Löslichkeitsparameter in der gleichen Größenordnung liegen,

siehe auch Kapitel 5 „Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Kautschukmischungen“.

Tabelle 2.3 Bindungsenergien wichtiger Elastomergruppen [2.1]

Chemischer Aufbau	Bindungsenergie kJ/mol
– CF ₂ — CF ₂	400
– Si — O —	370
– CH ₂ — O —	330
– CH ₂ — CH ₂ —	320
– CH ₂ — CH ₂ — C = C —	300
– C — S — S — C —	290
– C — S _a — S _b — C —	250

2.1.4.2 Mikrostruktur

Wie bereits ausgeführt, beruht die Entropielastizität, aber auch eine Reihe anderer kautschuktechnologischer Eigenschaften (Viskosität, Dämpfung, Nassgriff, Abrieb), auf der molekularen Bewegung der Polymerkette. Abgeleitet aus der Theorie des freien Volumens ergibt sich, dass bei gleichem Abstand der Gebrauchstemperatur von der Glasübergangstemperatur gleiche Rotations- und Translationsmöglichkeiten der Kettensegmente vorliegen. Ein Maß für die Beweglichkeit der Segmente der Hauptkette ist die Glasübergangstemperatur. Die Lage der Glasübergangstemperatur hängt von der sterischen Anordnung der Monomeren (Konfiguration, Konformation, Seitenketten) in der Polymerkette ab. Durch Veränderung der Mikrostruktur können die Eigenschaften eines Elastomers gezielt beeinflusst werden. Die Korrelation von Mikrostruktur und Glasübergangstemperatur gilt nur für amorphe Polymere.

Das niedrigste Rotationspotenzial haben Si–O Bindungen, gefolgt von C–C Bindungen. Polymere mit linearen (CH₂)_n Sequenzen mit (n ≤ 4), wie z. B. Polyethylen oder Polybutadien, können als Segment (Kinke, Kurbelwelle) rotieren. Sie benötigen dafür eine geringe Rotationsenergie, woraus eine niedrige Glasübergangstemperatur von Polybutadien (T_g = –107 °C) resultiert. Da lineares PE kristallin ist, tritt der Übergang nur im Nebendispersionsgebiet auf. Substituiert man ein H-Atom der CH₂–CH₂ Sequenz durch eine CH₃ Gruppe, wird die Rotation behindert, die Glasübergangstemperatur steigt: sie beträgt für lineares amorphes Polypropylen –10 °C. Ersetzt man die CH₃ Gruppe durch die sperrigere Phenylgruppe, steigt die Glasübergangstemperatur auf +100 °C an, wie dies bei Polystyrol der Fall ist. Die Glasübergangstemperatur hängt auch von der Struktur und der Länge der Seitenkette ab. Seitenketten aus n-Alkanen bewirken niedrigere Glasübergangstemperaturen als tertiäre Gruppen. Der T_g von

Poly(n-butylacrylat) beträgt $-56\text{ }^\circ\text{C}$, der T_g von Poly(*tert*-butylacrylat) beträgt dagegen $43\text{ }^\circ\text{C}$ [2.2].

Von wesentlichem Einfluss auf die Glasübergangstemperatur und die entropieelastischen Eigenschaften sind die Molekülsymmetrie (cis/trans-Isomerie, Taktizität) sowie die Anordnung der Isomere in der Kette (siehe Tabelle 2.4). Stereoreguläre Polymere haben die Tendenz zu kristallisieren und verhalten sich daher in den meisten Fällen trotz niedriger Glasübergangstemperatur bei Gebrauchstemperatur thermoplastisch.

Tabelle 2.4 Einfluss der cis/trans-Isomerie auf die Glasübergangstemperatur und die Schmelztemperatur [2.3]

Struktur	Glasübergangstemperatur $^\circ\text{C}$	Schmelztemperatur $^\circ\text{C}$
<i>cis</i> -1,4-Polyisopren	- 73	+ 23
<i>trans</i> -1,4-Polyisopren	- 60	+ 65
<i>cis</i> -1,4-Polybutadien	- 107	+ 3
<i>trans</i> -1,4-Polybutadien	- 106	+ 165
<i>cis</i> -1,4-Polychloropren	- 20	k. A.
<i>trans</i> -1,4-Polychloropren	- 45	+ 75

Entsprechend dem Modell von Gibbs-DiMarzio setzt sich die Glasübergangstemperatur statistisch aufgebauter Copolymeren additiv aus den molaren Anteilen (x_i) der einzelnen Polymere zusammen [2.4].

$$T_g = x_A T_{gA} + x_B T_{gB} + \dots \quad (2.51)$$

Diese Gleichung entspricht der empirischen Beziehung von Wood [2.5]. Für ein Copolymer aus den Monomeren Butadien und Acrylnitril mit einem Acrylnitrilgehalt von 28 Mol-% ergibt sich aus obiger Formel:

$$T_g = 0,72 T_{gBR} + 0,28 T_{gACN} \quad (2.52)$$

Setzt man für $T_{gBR} = - 78\text{ }^\circ\text{C}$ (Emulsions BR enthält circa 20 % 1,2-Vinylanteil) und $T_{gACN} = + 96\text{ }^\circ\text{C}$ ein, erhält man $T_{gNBR} = - 29,4\text{ }^\circ\text{C}$, was mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt.

Polymere, deren Monomereinheiten in verschiedenen isomeren Strukturen vorliegen, können auch als Copolymeren mit unterschiedlichen Monomerstrukturen betrachtet werden. Für *Polybutadien*, das aus *cis*-1,4-, *trans*-1,4- und ataktischen 1,2-Vinyleinheiten aufgebaut ist, errechnet sich die Glasübergangstemperatur aus der Beziehung Formel 2.51 wie folgt

$$T_{gBR} = (x_{cis\ 1,4} T_{g\ cis\ 1,4}) + (x_{trans\ 1,4} T_{g\ trans\ 1,4}) + (x_{1,2} T_{g1,2}) \quad (2.53)$$

Da die Glasübergangstemperaturen der *cis*- und *trans*-Konfigurationen von Polybutadien nahezu gleich sind, ist die Glasübergangstemperatur in erster Näherung nur vom 1,2-Anteil ($T_{g\ 1,2} = 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) abhängig, was auch experimentelle Untersuchungen bestätigen [2.6].

$$T_{gBR} = 0,5x_{1,2} - 104x_{1,4} \quad (2.54)$$

2.1.4.2.1 Einfluss der Molmasse auf die Glasübergangstemperatur

Basierend auf der Theorie des freien Volumens wurde für die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der mittleren Molmasse (M) folgende Beziehung entwickelt [2.7, 2.8]:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{C}{M} \quad (2.55)$$

$T_{g\infty}$ = Glasübergangstemperatur unendlich langer Ketten
 C = empirische Konstante

2.1.4.3 Kristallisation

Stereoregulär aufgebaute Polymere, wie Naturkautschuk, Polybutadien, Polychloropren bzw. Copolymere mit längeren stereoregulären Anteilen (Sequenz-EPM) können kristallisieren. Die Kristallisation kann durch Einbau von Störstellen in die Kette verzögert werden. Die Beweglichkeit der Kettensegmente wird durch Kristallisation eingeschränkt. Die kristallinen Stellen wirken wie zusätzliche Netzstellen, der E-Modul steigt an. Die Geschwindigkeit der Kristallisation nimmt mit der Dehnung zu und führt zur zusätzlichen Erhöhung des E-Moduls, also zu einer Selbstverfestigung (siehe Abschnitt 2.2 „Naturkautschuk“ NR). Bei Dehnung der Polymerkette kommt es aus thermodynamischen Gründen zur Erhöhung des Schmelzpunktes. Die Schmelzpunktserhöhung ist eine Funktion des Verstreckungsverhältnisses.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m,0}} = -\frac{R}{\Delta H_0} f(\lambda) \quad (2.56)$$

$T_{m,0}$ = Gleichgewichtsschmelzpunkt
 ΔH_0 = molare Schmelzenthalpie

Nukleierung und Kristallwachstum sind temperaturabhängig [2.9]. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist abhängig vom Aufbau und der Struktur der Polymere. Tabelle 2.5 enthält die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit und die Kristallisations-Halbwertszeiten verschiedener Kautschuke.

Tabelle 2.5 Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisations-Halbwertszeit bei $T(\max)$ für verschiedene Kautschuke [2.10]

Kautschuk	Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit (°C)	Halbwertszeit (s)
Naturkautschuk	- 25	$2 \cdot 10^4$
IR (93 % cis-1,4)	- 22	$2 \cdot 10^5$
CR (92 % trans-1,4)	- 3	$2 \cdot 10^4$
CR (96 % trans-1,4)	- 3	100
BR (99 % cis-1,4)	- 40	10^4

2.1.5 Synthese von Kautschuk

Die Synthese von Polymeren erfolgt durch die wiederholte Aneinanderreihung von niedermolekularen reaktiven Molekülen (Monomere), die Reaktion wird Polymerisation genannt. Die Polyreaktionen werden entsprechend dem Reaktionsmechanismus wie folgt eingeteilt:

- *Kettenreaktionen*, diese Polyreaktionen werden üblicherweise auch mit dem Begriff *Polymerisation* bezeichnet. Die Reaktion zeichnet sich durch ein sehr rasch ablaufendes Wachstum aus.
- *Stufenreaktionen*, diese Polyreaktionen laufen in diskreten Schritten ab. Man unterscheidet zwischen *Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen*.

Der größte Teil der Kautschuktypen wird durch Polymerisation hergestellt, wobei unterschiedliche Polymerisationsverfahren und Mechanismen angewandt werden. Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen verwendet man für die Herstellung von Spezialkautschuken. Bezüglich der Herstellverfahren unterscheidet man zwischen Polyreaktionen in Substanz (Massepolymerisation), in Lösung und in Dispersion (Emulsions-, Fällungs- und Suspensionspolymerisation).

2.1.5.1 Polymerisation

Ausgangsprodukte für die Herstellung der technisch bedeutsamen Kautschuke sind Olefine und Diene. Sie werden durch eine chemische Kettenreaktion zu Makromolekülen verbunden. Bei der Polymerisation unterscheidet man zum einen nach dem Mechanismus: *anionisch*, *kationisch*, *radikalisch*, *koordinativ* zum anderen nach der Art des Herstellverfahrens: *Masse-, Lösungs- und Dispersionspolymerisation*. Beides beeinflusst Aufbau und Struktur der Polymere. Für die Herstellung von Kautschuk werden alle Mechanismen und Verfahren der Polymerisation verwendet. Die wich-

tigsten Verfahren sind die *radikalische Emulsionspolymerisation* und die *koordinative Polymerisation* mit Ziegler-Natta-Katalysatoren. Die wichtigsten Monomere sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Styrol, Acrylnitril, Chloropren.

2.1.5.1.1 Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation läuft über die in Tabelle 2.6 angeführten Schritte ab.

Tabelle 2.6 Reaktionsfolge der radikalisch initiierten Polymerisation

<i>Initiierung</i>	$I \rightarrow 2 R\cdot$ $R\cdot + M \rightarrow RM\cdot$
<i>Wachstum</i>	$RM\cdot + nM \rightarrow P_{n+1}\cdot$
<i>Kettenübertragung</i>	$P_n\cdot + S \rightarrow P_n + S\cdot$
<i>Abbruch</i>	$P_n\cdot + P_m\cdot \rightarrow P_{n+m}$ (<i>Rekombination</i>) $P_n\cdot + P_m\cdot \rightarrow P_n + P_m$ (<i>Disproportionierung</i>)

I: Initiator (Peroxid, Azo-Verbindung)

$R\cdot$: Radikal

M: Monomer

P_n : Polymer aus n Monomeren

S: Regler, Radikalüberträger

Die Radikale werden meist durch thermischen Zerfall eines Initiators (Peroxide, Persulfate, Azoverbindungen) gebildet. Die Radikalbildung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die anschließende Reaktion mit dem Monomer und die darauf folgende Wachstumsreaktion sind rasch verlaufende Kettenreaktionen. Der Abbruch des Kettenwachstums erfolgt durch Übertragungs- oder Rekombinationsreaktionen. Die Uneinheitlichkeit $U = (M_w/M_n) - 1$ radikalisch hergestellter Polymere liegt theoretisch zwischen 0,5 und 1, technische Polymere haben eine Uneinheitlichkeit von 3 bis 6. Die radikalisch initiierte Substanz- bzw. Lösungspolymerisation verläuft bei niedriger Initiatorkonzentration langsam. Erhöht man die Radikalkonzentration, führt dies wegen des Ansteigens der Abbruchreaktion (Rekombination) zu Polymeren mit relativ niedriger Molmasse, die für die Elastomerherstellung ungeeignet sind.

2.1.5.1.2 Ionische Polymerisation

Die ionische Polymerisation kann entweder durch Anionen oder durch Kationen gestartet werden, anschließend erfolgt rasch die Kettenreaktion. Der Abbruch geschieht entweder spontan, wie bei der kationischen Polymerisation, oder die Reaktion wird durch Zugabe von Stoppern abgebrochen, wie dies bei der lebenden anionischen Polymerisation erforderlich ist. Ionische Polymerisationsprozesse sind sehr empfindlich gegen polare Verunreinigungen (Säuren, Basen, Wasser), da diese zum Abbruch der Reaktion führen. Ein Sonderfall der ionischen Polymerisation ist die koordinative

Polymerisation mit metallorganischen Mischkatalysatoren (Ziegler-Natta), die zu stereisch einheitlich aufgebauten Polymeren führt.

Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation geht auf den Beginn der Kautschuksynthese zurück. Zur Initiierung wurde Na-Metall verwendet. Bekanntlich konnte sich das Verfahren nicht etablieren (siehe Abschnitt 2.3 „Polybutadien (BR)“). Erst in den 1950er-Jahren ermöglichte die Entwicklung der homogenen anionischen Initiatorsysteme (Butyl-Lithium, bzw. Na-Naphthalin) neue Wege der Kautschuksynthese (Bild 2.5). Die anionische Polymerisation kann entweder durch die Addition eines Anions an die Doppelbindung oder durch eine Elektronentransferreaktion gestartet werden.

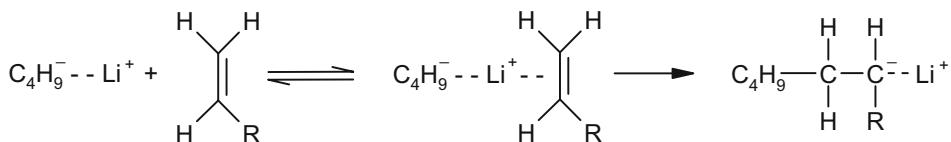


Bild 2.5 Reaktion von Butyl-Lithium mit einer Doppelbindung

Es bilden sich sogenannte *lebende* Polymeranionen, die bis zur Zugabe eines Stoppers (H_2O) reaktiv bleiben. Bei Zugabe weiterer Monomere wird die Polymerisation fortgesetzt. Durch Zusatz von Co-Monomeren nach Beendigung der Reaktion erhält man Blockcopolymere.

Die anionische Polymerisation kann homogen (Initiator und Monomer sind im Lösungsmittel löslich) oder heterogen verlaufen. Es können sowohl unpolare als auch polare Lösungsmittel verwendet werden. Löst man Butyl-Lithium in unpolaren Kohlenwasserstoffen, assoziieren die Initiator-Komplexe und Monomer zu höheren Aggregaten. Die Polymerisation von Dienen in unpolaren Medien führt zur Bildung von Polymeren mit stereoregulärem Aufbau, die sich durch eine sehr hohe 1,4-Stereoselektivität auszeichnen. Die Zugabe von Lewis-Basen bewirkt die Ausbildung von starken Komplexen der Base mit den Metallzentren wodurch sich der Aggregationsgrad des Initiatorkomplexes verringert. Es resultiert eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Initiation und Kettenwachstum, gleichzeitig nimmt die 1,4-Stereoselektivität der Polymerisation ab. Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Polarität, Temperatur) können somit gezielt Polymere mit definierter Mikrostruktur hergestellt werden. Anionisch hergestellte Polymere zeichnen sich generell durch eine enge Molmassenverteilung aus. Die Copolymerisationsparameter sind bei der anionischen Polymerisation meist stark unterschiedlich, wodurch Sequenz- oder Blockcopolymere entstehen. Durch Zusatz von polaren Lösungsmitteln (Ether, Amine) können die Copolymerisationsparameter so verändert werden, dass man statistische Polymere erhält.

Koordinative Polymerisation

Mit dem Begriff koordinative Polymerisation bezeichnet man jenen Polymerisationsmechanismus, der eine stereoreguläre Polymerisation ermöglicht. Die wichtigsten Katalysatorsysteme sind die nach den Forschern K. Ziegler und G. Natta benannten Reaktionsprodukte von Metallalkylen der Gruppen I bis III des Periodensystems mit Metallsalzen oder Metall-Komplexen der Übergangsmetalle (Gruppen IV bis VIII). Nicht alle diese Verbindungen sind aktive Katalysatoren. Für die Polymerisation von konjugierten Dienen eignen sich besonders Katalysatoren mit hoher d-Elektronen-Anzahl (Gruppe VIII). Die Katalysatoren werden durch Reaktion eines löslichen Metallalkyls (z. B. Triethyl-Aluminium) mit einem Metallsalz (z. B. $TiCl_4$) in einem inerten Lösungsmittel (aliphatische Kohlenwasserstoffe) hergestellt. Die leere Stelle des d-Orbitals ist das aktive Zentrum der stereoregulären Polymerisation. Das Übergangsmetall ist charakteristisch für das jeweilige Katalysatorsystem. Es bestimmt in spezifischer Weise Struktur und Eigenschaft der Polymere. Es wird angenommen, dass der sterische Einbau der Monomereinheiten vom Übergangsmetall gesteuert wird. Die sterische Form des Polymers wird während der Insertion des Monomers ausgebildet (Bild 2.6). Abhängig von der Katalysatorkomponente erhält man Polymere mit *cis*-1,4-, *trans*-1,4- oder 1,2-Struktur. Die Isometrie (1,4- oder 1,2-Addition) wird durch das Übergangsmetall beeinflusst. Im Gegensatz zur anionischen Polymerisation kommt es bei der koordinativen Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren zum Kettenabbruch. Er erfolgt entweder durch einen Hydrid-Transfer zum Katalysator oder zu einem Monomer unter Bildung eines *ungesättigten* Kettenendes. Der gezielte Abbruch der Polymerisationsreaktion erfolgt durch Zugabe von Wasserstoff oder Protonensäuren, dabei entstehen *gesättigte* Kettenenden.

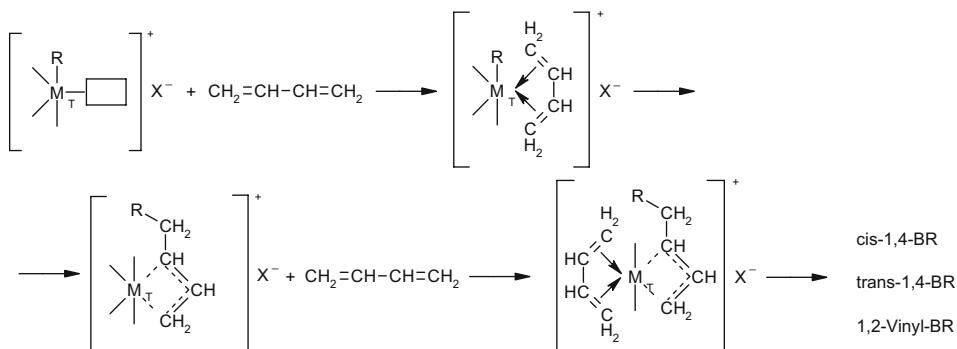


Bild 2.6 Bildung der sterischen Struktur im Zuge der Insertion des Monomers

Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme kann man in heterogene und in homogene Katalysatoren einteilen. *Heterogene* Katalysatoren sind unlöslich und bilden sich durch die Reaktion eines Metall-Alkyls mit einem Salz eines Übergangsmetalls, z. B. durch die Reaktion von AlR_3 mit $TiCl_4$. *Homogene* Katalysatoren sind löslich, sie entstehen z. B.

durch Reaktion von VCl_4 mit AlR_2Cl oder von Dicyclopentadienyl- TiCl_2 mit AlEt_2Cl . Organo-Titanverbindungen bilden mit Aluminiumalkylen ebenfalls homogene Katalysatoren.

Mit Ziegler-Natta-Katalysatoren erhält man hohe Molmassen, da die Kettenwachstumsreaktion wesentlich rascher als die Abbruchsreaktion verläuft. Die Molmassenverteilung (M_w/M_n) liegt zwischen 2,5 und 4. Als Molmassenregler verwendet man ebenfalls Wasserstoff.

Metallocen Polymerisation

In den 1980er-Jahren wurden Katalysatoren auf Basis von Metallocenen entwickelt. Als Zentralatom der Metallocen-Katalysatoren fungiert Zirkonium, Hafnium oder Titan. Sie sind eine Weiterentwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren und sind seit Mitte 1980 industriell verfügbar. Metallocen-Katalysatoren sind hochaktiv und stereoselektiv. Sie bestehen aus drei Komponenten:

- Metallocenverbindung (meist Zirkonium als Zentralatom)
- Cokatalysator (Methylaluminoxan MAO)
- Trägermaterial (Silika)

Als Monomere wurden bisher erfolgreich Ethylen und Propylen eingesetzt. Metallocen-Katalysatoren haben das Potenzial maßgeschneiderte Polyolefine herzustellen.

Metathese Polymerisation

Eine interessante Möglichkeit zur Herstellung von Polyalkenylen ist die ringöffnende Polymerisation von Cycloalkenen durch Metathese-Katalysatoren. Die Ringöffnung erfolgt über die sogenannte Metathese-Reaktion, bei der die Doppelbindung erhalten bleibt. Natta berichtet als erster über die Polymerisation von Cyclopenten und Cyclooctan. Die Polymerisation von Cycloalkenen mittels einer Metathese-Reaktion ergibt je nach Katalysator lineare bzw. makrocyclische Polymere ohne *freie* Kettenenden. Das *cis/trans*-Verhältnis ist von der Art des Katalysatorsystems abhängig. Die einzigen Polymere aus Cycloalkenen, die eine wirtschaftliche Bedeutung erlangt haben, sind Polynorbornen und Polyoctenamer (siehe Abschnitt 2.17 „Polyalkenylene“).

Kationische Polymerisation

Die kationische Polymerisation von Olefinen wird durch Protonensäuren (H_2SO_4 , HF) oder durch Lewis-Säuren (MeX_n), wie BF_3 , AlCl_3 oder SnCl_4 , mit Spuren von Wasser oder Säuren initiiert. Der Start der kationischen Polymerisation erfolgt, wie in Bild 2.7 dargestellt durch Übertragung eines Protons an das Olefin.

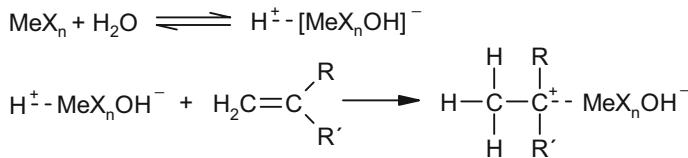


Bild 2.7 Initiierung der kationischen Polymerisationsreaktion

Der Kettenabbruch erfolgt durch Übertragung eines Protons auf ein Monomer unter Start einer neuen Kette (Bild 2.8).

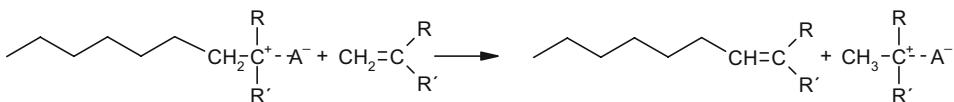


Bild 2.8 Übertragungsreaktion durch Protonentransfer

Da die Übertragungsreaktion bei Raumtemperatur nahezu ebenso rasch wie die Wachstumsreaktion abläuft, erhält man bei der kationischen Polymerisation bei Raumtemperatur meistens Polymere mit niedriger Molmasse. Führt man jedoch die Reaktion bei niedrigen Temperaturen durch, bilden sich Polymere mit hohen Molmassen, da die Übertragungsreaktion bei niedrigen Temperaturen wesentlich langsamer als die Wachstumsreaktion abläuft.

2.1.5.1.3 Copolymerisation

Eine wesentliche Erweiterung der Eigenschaften der Kautschuke bietet die Copolymerisation verschiedener Monomere. Copolymeren werden durch gleichzeitige Polymerisation von zwei oder mehreren Monomeren hergestellt. Sie können mit allen Reaktionsmechanismen und allen Verfahren erzeugt werden. Die Zusammensetzung der Copolymeren hängt von der Reaktivität der Monomere, dem Katalysatorsystem und der Art des Lösungsmittels ab. Am Beispiel der radikalischen Polymerisation von Styrol (S) und Butadien (B) sind nachstehend die Reaktionsmöglichkeiten für eine gestartete Kette ($\sim\text{S}\bullet$) zusammengestellt (Bild 2.9).

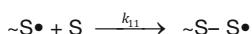


Bild 2.9



Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{11} zu k_{12} bzw. k_{22} zu k_{21} beschreibt das relative Reaktionsverhalten der aktiven Kettenenden gegenüber den verschiedenen Monomeren, man bezeichnet es als Copolymerisationsparameter

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.57)$$

Eine ideale Copolymerisation liegt vor, wenn das Verhältnis der Geschwindigkeiten mit dem die Monomere M_1 und M_2 eingebaut werden, gleich ist $r_1 = 1/r_2$. Dann gilt $r_1 \cdot r_2 = 1$. Ein Beispiel dafür ist die Polymerisation von Butadien (B) und Styrol (S) mit $r_B = 1,39$ und $r_S = 0,78$. Die Zusammensetzung des Copolymers entspricht der Konzentration des Monomergemisches. Die Monomere werden in regelloser Folge eingebaut, es entstehen *statistische* Copolymere. Gehen r_1 und r_2 gegen Null, reagiert jedes Monomer vorzugsweise mit dem anderen, dadurch erhält man unabhängig vom Monomerverhältnis *alternierende* Copolymere. Liegt der Wert für r_1 nahe bei 1, reagiert die wachsende Kette (1) gleich häufig mit beiden Monomeren. Ist $r_1 > 1$, reagiert das Kettenende (1) bevorzugt mit dem Monomer (1). Ist dagegen $r_1 < 1$, reagiert das Kettenende (1) bevorzugt mit dem Monomer (2). Die Copolymerisationsparameter werden vom Reaktionsmechanismus (anionisch, radikalisch, kationisch), von der Temperatur und der Polarität des Lösungsmittels bestimmt.

2.1.5.2 Polyaddition und Polykondensation

Beide Reaktionen spielen bei der Kautschukherstellung von der Menge her eine untergeordnete Rolle, sie werden jedoch für die Herstellung von Spezialkautschuken angewandt. Für Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktionen benötigt man bifunktionelle Monomere, wobei entweder ein Monomeres beide reaktiven Gruppen enthält oder von zwei unterschiedlichen Monomeren ausgegangen wird. Die Reaktion läuft nicht als Kettenreaktion, sondern in diskreten Schritten (Stufenreaktion) ab. Zu Beginn bilden sich Di-, Tri- und Oligomere, erst mit fortschreitender Reaktion kombinieren diese zu längeren Einheiten. Es gibt keine Abbruchsreaktion. Vernetzte Polykondensate entstehen, wenn eine Komponente eine dritte funktionelle Gruppe enthält (siehe Abschnitt 2.18 „Polyurethanskautschuk“).

2.1.5.2.1 Polyaddition

Bei der Polyaddition entstehen keine Spaltprodukte. Ein typisches Beispiel für eine Polyaddition ist die Herstellung von Polyurethan aus einem Diol und Diisocyanat (Bild 2.10).

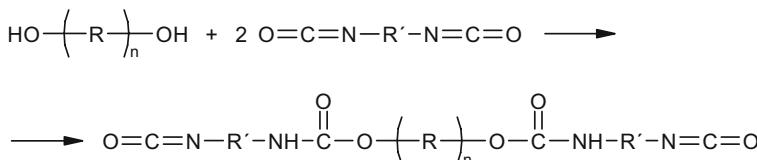


Bild 2.10 Polyaddition von Diol und Diisocyanat

2.1.5.2.2 Polykondensation

Ausgangsprodukte für die Polykondensation sind ebenfalls bifunktionelle Monomere, bei der Kondensationsreaktion kommt es zur Abspaltung niedermolekularer Moleküle, die zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes entfernt werden müssen. Beispiele für Polykondensationsreaktionen sind die Herstellung von Polyester (Bild 2.11), Polyamiden, Polysulfid-Kautschuk oder die Raumtemperaturvernetzung von Silikonkautschuk.

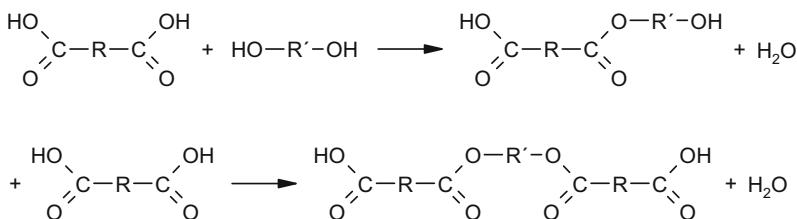


Bild 2.11 Polykondensation von Diol und Dicarbonsäure

2.1.5.3 Herstellverfahren

2.1.5.3.1 Polyreaktionen in Substanz

Polyreaktionen in Substanz haben den Vorteil, dass die meist teure Rückgewinnung des Lösungsmittels wegfällt. Von Nachteil ist die schwierige Abfuhr der Reaktionswärme und das Auftreten von Gel bei höheren Umsätzen (*Trommsdorff-Effekt*). Das Verfahren wird hauptsächlich für Polyaddition und Polykondensation angewandt.

2.1.5.3.2 Polyreaktionen in Lösung

Bei Polyreaktionen in Lösung unterscheidet man zwischen *homogenen* Reaktionen, bei denen das Polymer in Lösung bleibt, und *heterogenen* Reaktionen (Fällungspolyreaktion), bei denen das Polymer ausfällt. Das Lösungsmittel bewirkt gegenüber der Substanzpolymerisation eine niedrigere Viskosität und eine verbesserte Wärmeabfuhr. Lösungsmittel mit hoher Übertragungskonstante können bei der radikalischen Polymerisation die Abnahme des Polymerisationsgrades bewirken. Lösungsmittel mit hohem Solvatisierungseffekt beeinflussen bei der ionischen Polymerisation die sterische Anordnung und den Polymerisationsgrad.

2.1.5.3.3 Polyreaktionen in Dispersion

Der Begriff Suspensionspolymerisation wurde im Hinblick auf den Endzustand des Systems, der Begriff Emulsionspolymerisation im Hinblick auf den Anfangszustand geprägt.

Ein großer Vorteil der Polymerisation in Dispersion ist, dass die gebildete Polymerisationswärme über das niedrigviskose System problemlos abgeführt werden kann, was bei der Substanzpolymerisation aber auch bei der Lösungspolymerisation wegen des Viskositätsanstiegs nicht möglich ist.

Fällungspolymerisation

Bei der Fällungspolymerisation ist das Polymer weder im Monomer noch im eventuell verwendeten Lösungsmittel löslich, es fällt bei der Polyreaktion aus. Ein bekanntes Beispiel ist die Substanzpolymerisation von Vinylchlorid. Das Fällungspolymerisationsverfahren wird nur für die Herstellung von Spezialkautschuken, wie z. B. EPDM angewandt, bei diesem Prozess wird Propylen im Überschuss eingesetzt und dient als Fällungsmittel.

Suspensionspolymerisation

Bei der Suspensionspolymerisation wird das flüssige im Medium unlösliche Monomer durch Rühren verteilt, es bilden sich kleine Monomertröpfchen. Der verwendete Initiator ist bevorzugt im Monomer löslich. Die Polymerisation erfolgt in den Monomertröpfchen und verläuft nach den Gesetzmäßigkeiten der Substanzpolymerisation. Die Polymerteilchen sind deutlich größer als bei der Emulsionspolymerisation (0,5 bis 2,0 µm bzw. 0,1 bis 0,5 µm). Das Zusammenfließen der Tröpfchen kann durch Suspensionsstabilisatoren verhindert werden. Das Produkt fällt meist in Form von Perlen an (Perlenpolymerisation). Das Verfahren wird lediglich für die Herstellung von Spezialkautschuken (EPDM) angewandt, dabei dient überschüssiges Propylen als Medium.

Emulsionspolymerisation

Die radikalische Polymerisation in Emulsion ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit hohen Molmassen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, verwendet man für die radikalische Emulsionspolymerisation wässrige Systeme. Das wasserunlösliche Monomergemisch wird durch Zusatz von Emulgatoren unter Rühren emulgiert. Oberhalb einer kritischen Emulgatorkonzentration lagern sich die Emulgatormoleküle zu sogenannten Micellen zu etwa 100 Emulgatormolekülen zusammen, und zwar die hydrophoben Reste innen, die hydrophilen außen. Das wasserunlösliche Monomer liegt zu Beginn der Reaktion sowohl in Tröpfchenform als auch in den wesentlich kleineren Micellen vor. Bei den üblichen Emulgatorkonzentrationen ist die Anzahl an Micellen um mehrere Zehnerpotenzen größer als die der Monomertröpfchen. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens eines Radikals mit einer Micelle ist viel höher als mit einem Monomertröpfchen. Die Polymerisation findet deshalb fast ausschließlich in den Micellen statt. Initiiert wird die Emulsionspolymerisation meist durch den Zerfall von *wasserlöslichen* Radikalbildnern, wie $K_2S_2O_8$, Peroxiden oder Azoverbindungen. Gleichzeitig mit der Polymerisation erfolgt eine Nachlieferung von Monomeren durch Diffusion aus den Polymertröpfchen, sodass ein stetes Anwachsen der sogenannten Latexteilchen erfolgt. Da jedes wachsende Radikal von dem anderen getrennt ist, erfolgt der Abbruch nur durch ein weiteres Eindringen von Initiatorradikalen. Dadurch entstehen Polymere mit hoher Molmasse. Um die bei höheren Umsätzen auftretenden Langkettenverzweigungen zu vermeiden, wird die Reaktion bei

circa 60 bis 70 % Umsatz durch Zugabe von Radikalfängern (Stopfern), wie Na-Dimethyldithiocarbamat oder Hydroxylamin, abgebrochen.

2.1.6 Klassifizierung von Kautschuk und Elastomeren

2.1.6.1 Klassifizierung der Kautschuke

Polymere lassen sich nach der chemischen Zusammensetzung in Homo-, Co- und Terpolymere einteilen. Entsprechend der Anordnung der Monomereinheiten bzw. der isomeren Strukturen unterscheidet man zwischen statistischen Copolymeren, alternierenden Copolymeren sowie Sequenz- und Block-Copolymeren. Aber auch bei Homopolymeren ist die sterische Anordnung (Konformation, Konfiguration) der Monomereinheiten von Bedeutung, sie können auch als Copolymeren der unterschiedlichen Isomere betrachtet werden. Polymere mit statistisch angeordneten Monomer-Einheiten sind amorph, Polymere mit stereoregulär eingebauten Monomer-Einheiten können kristallisieren, das gilt auch für Sequenz-Copolymere, wenn die Sequenzen eine bestimmte Länge überschreiten. Blockcopolymere haben zwei Übergangsbereiche, Triblockpolymere sind als thermoplastische Elastomere bekannt.

Wesentlichen Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten von Kautschuk und die Eigenschaften der Polymere hat die Makrostruktur. Die Polymerketten können linear, verzweigt (Kurzketten-, Langkettenverzweigung) oder vernetzt (Gel) sein. Verzweigungsgrad, Molmassen und Molmassenverteilungen sind vom Polymerisationsverfahren abhängig. Die Molmassen (g/Mol) der wichtigsten Kautschuke liegen zwischen 10^5 und 10^6 u (Dalton). Die Molmassen sind nicht einheitlich, sondern liegen in einer breiten Verteilung vor. Die Molmassenverteilung hängt vom Reaktionsmechanismus ab und ist für die Anwendung von großer Bedeutung. Zur Beurteilung wird die Molmassenverteilung (Uneinheitlichkeit) herangezogen. Die Uneinheitlichkeit ergibt sich aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n) minus 1 ($U = M_w/M_n - 1$). Sie kann zwischen $U = 1$ und 10 (bei technisch hergestellten Polymeren) liegen.

Die Klassifizierung und Bezeichnung der Kautschuke erfolgt nach DIN/ISO 1629 entsprechend dem chemischen Aufbau der Polymerkette (siehe Tabelle 2.7). Der letzte Buchstabe repräsentiert den chemischen Aufbau der Hauptkette, die vorangestellten Buchstaben sind Abkürzungen für die Monomere, z. B. CR = Chloropren-Kautschuk, SBR = Styrol-Butadien-Kautschuk, EPDM = Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, IIR = Isobutylen-Isopren-Kautschuk, CIIR = chlorierter Isobutylen-Isopren-Kautschuk. Dien-Kautschuke, die Carboxylgruppen enthalten, kennzeichnet man mit einem vorangestelltem X, z. B. Carboxyl-Acryl-nitril-Butadien-Kautschuk = XNBR. Thermoplastische Elastomere haben ein vorangestelltes Y, diese Bezeichnungen sind aber nicht gebräuchlich. Angaben zum Herstellverfahren sind der Abkürzung des Kautschuks mit einem Bindestrich vorangestellt, E = Emulsionspolymer, S = Lösungspolymer, OE = ölverstreckter Kautschuk.

Tabelle 2.7 Klassifizierung der Kautschuke entsprechend DIN/ISO 1629

Klassifizierung	Chemischer Aufbau	Kurzzeichen
R	Kautschuke mit ungesättigten Kohlenwasserstoffketten (Dienkautschuke)	NR, SBR, CR, NBR, HNBR, IR, IIR, BIIR, CIIR
M	Kautschuke mit gesättigten Kohlenwasserstoffketten (Polymethylenketten)	EPM, EPDM, CSM, ACM, FPM
O	Kautschuke mit einer C-O Bindung in der Hauptkette	ECO, GPO
Q	Silikonkautschuke	MQ, PMQ, PVMQ, VMQ
U	Polyurethankautschuke	AU, EU
T	Polysulfidkautschuk (Kautschuk mit Schwefel in der Hauptkette)	TM

2.1.6.2 Klassifizierung der Elastomere

Elastomere werden nach dem für die Herstellung verwendeten Kautschuk bezeichnet. Bei Verschnitten sollen beide Kautschuktypen angegeben werden. Die Klassifizierung der Elastomere erfolgt entweder entsprechend dem chemischen Aufbau der Hauptkette oder nach den physikalischen Eigenschaften der Elastomere.

2.1.6.2.1 Klassifizierung nach dem chemischen Aufbau

Aus dem chemischen Aufbau des Kautschuks lassen sich die in Tabelle 2.8 angeführten Elastomereigenschaften ableiten.

Tabelle 2.8 Elastomereigenschaften und chemischer Aufbau des Kautschuks

Chemischer Aufbau der Polymerkette	Eigenschaften
Gesättigte Hauptkette	Witterungs- und Ozonbeständigkeit Hitzebeständigkeit
Polare Monomere	Mineralölbeständigkeit
Halogenhaltige Monomere	Flammwidrigkeit Witterungsbeständigkeit
Ungesättigte Hauptkette	Alterungssensibel, Klassische Kautschuke
Polysiloxane (Silikonkautschuk)	Kältebeständigkeit Witterungsbeständigkeit Hitzebeständigkeit Ölbeständigkeit Flammwidrigkeit

Tabelle 2.8 Elastomereigenschaften und chemischer Aufbau des Kautschuks (Forts.)

Chemischer Aufbau der Polymerkette	Eigenschaften
Fluorkautschuke	Witterungsbeständigkeit Hitzebeständigkeit Ölbeständigkeit Chemikalienbeständigkeit

2.1.6.2.2 Klassifizierung nach den physikalischen Eigenschaften

Die Klassifizierung der Elastomere nach physikalischen Eigenschaften erfolgt nach allgemeinen Kriterien, Basiseigenschaften und Zusatzeigenschaften (Tabelle 2.9).

Tabelle 2.9 Einteilung der Elastomere nach physikalischen Eigenschaften

Allgemeine Kriterien	Basiseigenschaften	Zusatzeigenschaften
Temperaturbeständigkeit	Härte	Ozonbeständigkeit
Kälteverhalten	Festigkeit	Abrieb
Witterungsbeständigkeit	Dehnung	Chemische Beständigkeit
Mineralölbeständigkeit	Verformungsrest	Brandverhalten

Die Klassifizierungssysteme werden vor allem von der Automobilindustrie forciert mit der Zielsetzung, durch die Standardisierung der Elastomere austauschbare Produkte zu bekommen. Die Standardisierung hat sich für hochwertige Werkstoffe nicht bewährt, da einerseits die Anforderungen an den Werkstoff häufig nicht exakt beschreibbar sind und andererseits durch standardisierte Prüfungen nur eine unvollständige Charakterisierung des elastomeren Werkstoffes möglich ist. Werkstoffe, die der gleichen Klassifizierung entsprechen, können dennoch für den Praxiseinsatz unterschiedliche Eignungen haben. Die wichtigsten Standards sind: ASTM D 2000, VDA-Richtlinie 67. Eine Übersicht über die Eigenschaften der wichtigsten Kautschuke und Elastomere geben Tabelle 2.10 und Tabelle 2.11.

Tabelle 2.10 Kälteverhalten und Temperaturbeständigkeit der wichtigsten Kautschuke und Elastomere [2.11, 2.12]

Kautschuk		Kälteverhalten		Temperaturbeständigkeit (°C)	
Q	MVQ	-120	-85	220	200
R	BR	-107	-75	100	80
	NR/IR	-72	-45	90	70
	SBR	-50	-30	120	100

Kautschuk		Kälteverhalten		Temperaturbeständigkeit (°C)	
	CR	-45	-25	125	100
	NBR (18 %)	-45	-28	120	100
	NBR (30 %)	-34	-20	130	110
	NBR (40 %)	-20	-10	140	120
	CIIR; IIR	-73	-35	170	130
M	EPDM	-55	-35	160	130
	CSM	-25	-10	140	125
	ACM	-22	-10	180	150
	FPM	-18	-10	280	220
O	ECO	-45	-25	150	125
U	EU	-55	-35	100	80
	AU	-35	-22	100	80

T_g = Glasübergangstemperatur

T_L = Grenztemperatur für entropieelastisches Verhalten

Tabelle 2.11 Ausgewählte Eigenschaften wichtiger Elastomere

Eigenschaften	Kautschuke												
	NR	BR/SBR	IIR	NBR	HNBR	CR	EPDM	CSM	ECO	ACM	FPM	VMQ	
Witterungs- und Ozon-beständigkeit	4	4	2	3	2	2–3	1	1	1	1	1	1	
Beständigkeit gegen verdünnte Säuren	3	3	1	4	4	2	1	1	2	4	1	4	
Beständigkeit gegen verdünnte Laugen	2	2	1	3	2	2	1	1	2	4	4	3	
Beständigkeit gegen Mineralöle	4	4	4	1	1	2	4	3	1	1	1	3	
Beständigkeit gegen unpolare Kohlenwasserstoffe	4	4	4	1	1	2	4	2	1	1	1	4	

Tabelle 2.11 Ausgewählte Eigenschaften wichtiger Elastomere (Fortsetzung)

Eigenschaften	Kautschuke											
	NR	BR/SBR	IIR	NBR	HNBR	CR	EPDM	CSM	ECO	ACM	FPM	VMQ
Beständigkeit gegen polare Kohlenwasserstoffe	2	2	1	4	4	3	1	3	4	4	4	4
Beständigkeit gegen aromatische Kohlenwasserstoffe	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4	1	4
Flammwidrigkeit	4	4	4	4	4	2	4	2	2	4	2	2
Permeabilität	3	4	1	1-2	2	2-3	3-4	3	1	2-3	2-3	4

1 = sehr gut, 2 = gut, 3 = mäßig, 4 = ungenügend

2.1.7 Aufbau von Kautschukmischungen und Elastomer-eigenschaften

2.1.7.1 Aufbau von Kautschukmischungen

Kautschukmischungen bestehen aus einem oder mehreren Kautschuken, dem Vernetzungssystem und verschiedenen Zuschlagsstoffen. Die Grundeigenschaften werden durch die Auswahl des Kautschuks und des Vernetzungssystems festgelegt. Der *Kautschuk* bestimmt die Wärme- und Kältebeständigkeit, die Alterungs- und Wittrungsbeständigkeit sowie das Verhalten gegen das Einwirken von Medien. Weiters hat er einen wesentlichen Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten. Das *Vernetzungssystem* bestimmt die Vernetzungsdichte und die Struktur der Netzstellen und damit die mechanischen und dynamischen Eigenschaften sowie das Alterungsverhalten. Die Reaktionskinetik des Vernetzungssystems ist entscheidend für das Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten. Wichtige und notwendige Additive sind: Füllstoffe, Weichmacher und Alterungsschutzmittel. Verstärkende Füllstoffe treten mit dem Kautschuk in Wechselwirkung und bewirken einen positiven Effekt auf bestimmte mechanische und viskoelastische Eigenschaften (Reißfestigkeit, Weiterreißwiderstand, Abrieb). Weichmacher haben eine wichtige Funktion für die Optimierung der Elastomer-Eigenschaften und des Verarbeitungsverhaltens. Alterungsschutzmittel erhöhen die Lebensdauer und sind essenziell für Dienkautschuke. Weitere wichtige Bestandteile sind: Verarbeitungshilfsmittel, Harze, Pigmente, flammhemmende Zusätze, Haftmittel und andere mehr.

Rezepte für Kautschukmischungen werden auf 100 Teile Kautschuk (phr = parts per hundred parts rubber) bezogen. Für die Herstellung elastomerer Werkstoffe benötigt man im einfachsten Fall sieben bis acht Bestandteile. Optimiert man das Rezept hinsichtlich Werkstoffeigenschaften, Verarbeitbarkeit und Kosten, sind mindestens zehn bis 15 Bestandteile, für spezielle Anforderungen bis zu 20 Bestandteile erforderlich. Die Hauptbestandteile sind in Tabelle 2.12 angeführt. Da Elastomerprodukte auf den jeweiligen Einsatzzweck abgestimmt sind und die Optimierung die gesamte Prozesskette: *Mischen – Verarbeiten – Vulkanisieren* umfasst, ist eine Reduktion der Anzahl der Bestandteile ebenso schwierig und problematisch, wie die Reduktion der Anzahl der in einem Betrieb verwendeten Rezepte. Standardisierungen und Normierungen haben sich nur für einfache Produkte bewährt, bei Hightech-Anwendungen versagen sie, weil die Werkstoff-Optimierung auf vielen Einzelkompromissen beruht. Eine detaillierte Beschreibung der Rezeptbestandteile siehe Abschnitt 2.2 bis Abschnitt 2.17 und Kapitel 3 „Füllstoffe, Vernetzungsmittel, Additive“.

Tabelle 2.12 Hauptbestandteile einer schwefelvernetzten Kautschukmischung

Rezeptbestandteile	phr
Kautschuk	100
Füllstoffe	0 bis 200
Weichmacher	0 bis 100
Verarbeitungswirkstoffe	0 bis 5
Alterungsschutzmittel	0 bis 5
Ozonschutzwachs	0 bis 3
Zinkoxid	3 bis 5
Aktivator (Stearinsäure)	1
Beschleuniger	0,5 bis 8
Schwefel	0,5 bis 5

2.1.7.2 Basisanforderungen an Elastomere

Die Zusammensetzung eines Rezepts wird durch die in Tabelle 2.13 angeführten Anforderungen bestimmt, wobei die Aufstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Da kautschuktechnologische Eigenschaften häufig gegenläufige Wirkungen haben, wie z. B. Kälteverhalten und Ölbeständigkeit oder Abrieb und Nassrutschfestigkeit, müssen beim Rezeptaufbau Kompromisse geschlossen werden. In vielen Fällen erfolgt die Optimierung durch Verschneiden verschiedener Komponenten (Kautschuke, Füllstoffe, Beschleuniger), wodurch die Komplexität des Systems zunimmt.

Tabelle 2.13 Basisanforderungen an Elastomere

Konstruktive Anforderungen	Verarbeitungseigenschaften	Zusatanforderungen
<ul style="list-style-type: none"> ■ <i>Mechanische Eigenschaften</i> <ul style="list-style-type: none"> ■ Härte, Schubmodul, Druckmodul ■ Bruchverhalten ■ Weiterreißwiderstand ■ Abrieb ■ <i>Viskoelastische Eigenschaften</i> <ul style="list-style-type: none"> ■ Kälteverhalten ■ Gleitverhalten ■ <i>Relaxationsverhalten/Dynamische Eigenschaften</i> <ul style="list-style-type: none"> ■ Wärmeentwicklung ■ Dämpfung ■ dynamisches Risswachstum 	<ul style="list-style-type: none"> ■ <i>Rheologische Eigenschaften</i> ■ <i>Vernetzungseigenschaften</i> ■ <i>Lagerungseigenschaften</i> 	<ul style="list-style-type: none"> ■ <i>Umwelteinflüsse</i> <ul style="list-style-type: none"> ■ Witterungs-, Ozon- und UV-Beständigkeit ■ Wärmebeständigkeit ■ Lösungsmittelbeständigkeit ■ <i>Besondere Anforderungen</i> <ul style="list-style-type: none"> ■ Brandverhalten ■ Kontaktverhalten ■ Elektrische Eigenschaften ■ Permeabilität

Kautschukmischungen sind feindisperse Mehrkomponentensysteme. Die Bestandteile liegen in fester, hochviskoser und flüssiger Form vor. Die verwendeten Polymerverbindungen sind meist unverträglich, sollten aber covulkanisierbar sein. Einige Rezeptbestandteile sind in der Kautschukphase löslich, manche Bestandteile, wie Schwefel, Beschleuniger, Wachse, lösen sich bei höheren Temperaturen (Mischprozess), bei Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze neigen sie zum Ausblühen. Einen großen Einfluss auf die Eigenschaften hat die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff. Verstärkende Füllstoffe sind Nanoteilchen mit hoher spezifischer Oberfläche und dementsprechend schwierig zu verarbeiten. Da die Eigenschaften der Elastomere wesentlich von der Dispersion und Distribution der einzelnen Bestandteile in der Matrix abhängen, kommt dem Mischprozess große Bedeutung zu. Mischprozess und Rezept sind eine Einheit und bedürfen eines hohen verfahrenstechnischen und chemischen Wissens, um die durch das Rezept festgelegten Eigenschaften wirtschaftlich umzusetzen.

2.2 Naturkautschuk (NR)

2.2.1 Einleitung

Ab der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts waren der aus *cis-1,4-Polyisopren* bestehende *Naturkautschuk* sowie die aus *trans-1,4-Polyisopren* bestehenden Naturstoffe *Guttapercha* und *Balata* 100 Jahre lang die wichtigsten organischen Rohstoffe zur Herstellung von industriellen und medizinischen Produkten, Haushaltsartikeln und Bekleidung. Beispielhaft seien erwähnt: wasserdichte Bekleidung und Schuhe; elastische Bänder für medizinische Zwecke und modische Accessoires; Schläuche, Dichtungen, Fördergurte, Treibriemen, Kabelisolierungen, Hartgummiprodukte und – last but not least – Kfz-Reifen, das bis heute zweifellos wichtigste Elastomerprodukt.

Ein historischer Überblick über die Entdeckung und Verwendung von Naturkautschuk ist in Abschnitt 1.2 „Historische Entwicklung“ gegeben. Den Beginn der industriellen Anwendung von Naturkautschuk kennzeichnen die Patente (Privilegien) des Engländer Macintosh (1823) und des Österreichers Reithoffer (1824), die die Herstellung wasserdichter Textilien durch Behandlung mit Kautschuklösung zum Gegenstand haben. Zwei weitere Erfindungen haben entscheidend zur industriellen Verarbeitung von Naturkautschuk und Guttapercha beigetragen: die 1824 von Hancock erfundene Knetmaschine, der sogenannte *masticator*, der die Verarbeitung des Naturkautschuks wesentlich vereinfachte, und die Verwendung der aus der Bleiverarbeitung bekannten Strangpresse, die die Ummantelung (Isolierung) von elektrisch leitenden Drähten mit dem *thermoplastischen Guttapercha* in industriellem Maßstab ermöglicht und mit ein Faktor für die rasche Entwicklung der Elektroindustrie ist.

Der entscheidende Schritt für die Entwicklung der *Kautschukindustrie* war natürlich die Erfindung der Vulkanisation durch den Amerikaner Charles Goodyear (1839) und nachfolgend die industrielle Umsetzung dieser Erfindung durch den Engländer Hancock. Durch die chemische Vernetzungsreaktion von Naturkautschuk mit Schwefel konnten aus dem plastisch verformbaren Kautschuk völlig neue Produkte hergestellt und damit technische Probleme bewältigt werden, deren Lösung mit herkömmlichen Werkstoffen (Leder, Baumwolle, Metalle, Holz) unzureichend oder unmöglich war. Von nun an war die Entwicklung des industriellen Zeitalters mit der Gummiproduktion gekoppelt, sie benötigten und beflogen einander und führten unter anderem zum rasanten, gesellschaftsverändernden Aufschwung des Automobils. Über 100 Jahre lang behauptete der Naturkautschuk seine einzigartige Stellung in der Erzeugung elastischer Produkte. Erst durch die Blockaden im Zweiten Weltkrieg kam der Synthesekautschuk zum Durchbruch. Heute, am Beginn des 21. Jahrhunderts, ist Naturkautschuk dank seiner hervorragenden Eigenschaften wieder dominierend bei der Herstellung von Gummiprodukten. Man kann davon ausgehen, dass er als nachwachsender Rohstoff in Zukunft noch an Bedeutung gewinnen wird. In den letzten 20 Jahren hat sich die weltweite Naturkautschukproduktion fast verdoppelt.

2022 wurden 14,5 Millionen Tonnen Naturkautschuk erzeugt, das sind etwa 44 % des gesamten Kautschukverbrauches weltweit. Der Anteil des Groß-Plantagenkautschuks an der Weltproduktion beträgt circa 1/4, die überwiegende Menge an Naturkautschuk wird von den Kleinbauern (small holder) erzeugt. Die wichtigsten Produzentenländer von Naturkautschuk sind heute Thailand und Indonesien, gefolgt von Vietnam, China und Indien und dann das einst wichtigste Erzeugerland Malaysia. Weniger bedeutend sind Sri Lanka, Philippinen, Kambodscha, Süd- und Mittelamerika (Brasilien, Guatemala) und Afrika (Elfenbeinküste, Liberia, Nigeria). Wobei die die afrikanischen Länder sehr hohe Wachstumsraten aufweisen und immer wichtiger werden. Malaysia hat sich auf die Latexherstellung und die Produktion von standardisierten Festkautschuk-Sorten (SMR) konzentriert, wegen des im Vergleich zu den Kautschukpreisen relativ hohen Lohnniveaus ist die Produktion jedoch rückläufig. Thailand ist seit Mitte der 1990er-Jahren der weltgrößte Latex- und Kautschukproduzent, hat sich auf *Smoked Sheet* und die Latexproduktion spezialisiert und produziert steigende Mengen an TSR. Indonesien liegt an zweiter Stelle und hat sich auf standardisierten Kautschuk (TSR) und auf die Sorte *Crepe hell* spezialisiert. Ein weiteres wichtiges Exportland ist Vietnam (siehe Tabelle 2.14). Erwähnenswert ist, dass seit dem Jahr 2010 China der größte Naturkautschukverbraucher ist und die USA überholt hat.

Tabelle 2.14 Produktion von Naturkautschuk im Zeitraum von 1985 bis 2019 nach Ländern [2.13]

Land	Produktion in 1000 Tonnen pro Jahr							
	1985	1990	1995	2000	2005	2010	2015	2019
Thailand	724	1271	1805	2606	2937	3252	4473	4900
Indonesien	1130	1262	1467	1501	2271	2736	3145	3100
Malaysia	1470	1291	1089	927	1126	939	721	640
Indien	198	323	500	629	771	851	575	697
VR China	188	264	424	445	510	687	794	773
Vietnam	52	103	123	293	482	752	1013	1222
Sri Lanka	138	113	106	88	104	153	88	76
Elfenbeinküste	41	69	77	123	165	232	350	780
Nigeria	51	152	116	55	40	54	51	56
Liberia	84	19	13	105	111	62	59	78
Brasilien	40	29	44	88	106	135	192	188
übrige Länder	284	304	276	340	287	547	801	1131
Welt insgesamt	4400	5200	6040	7200	8910	10 400	12 262	13 641

2.2.2 Vorkommen und Gewinnung

2.2.2.1 Vorkommen von Naturkautschuk

Etwa 2000 verschiedene Pflanzen enthalten Polyisopren in wässriger Dispersion (Latex), und zwar entweder in *Kapillarröhren* oder eingelagert in *einzelne Zellen* (Parenchymalzellen). Nur etwa ein Dutzend davon produzieren Polyisopren in so ausreichender Menge, dass sich die Gewinnung lohnt, sie sind vor allem in tropischen Zonen verbreitet.

Beispiele für milchsaftführende Pflanzen sind die Familie der tropischen Euphorbiaceae mit ihrem wichtigsten Vertreter, der *Hevea brasiliensis*, die Familie der Moraceen mit dem *Ficus elastica* und der in Afrika vorkommenden circa 30 m langen Schlingpflanze *Landolphia owariensis* sowie die im gemäßigten Klima vorkommenden *Schwalbenwurzgewächse* (Asclepiadaceae). Bei milchsaftführenden Pflanzen gewinnt man Kautschuk, indem die in der Rinde liegenden Kapillaren durchgeschnitten werden, wodurch es zum Austreten des Latex kommt.

Kautschuk in geschlossenen Zellen enthalten u. a. die bei uns heimische *Goldrute* und der in Mexiko vorkommende *Guayulestrauch* (*Perthenium argentatum*). Um Kautschuk aus dem Guayulestrauch zu gewinnen, wurde dieser abgeholt, in Hammermühlen zerkleinert und der Kautschuk mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Der Einsatz neuere Technologien ermöglicht die Extraktion mittels wässriger Medien und die Herstellung von Latex aus Guayule. Während des Zweiten Weltkrieges versuchte Russland, Naturkautschuk aus *Taraxacum Kok-Saghyz*, einer Abart des Löwenzahns, zu gewinnen. Die Wurzel der Pflanze enthält Kautschuk von mäßiger Qualität, und da auch der Ertrag gering ist, wurde die Produktion wieder eingestellt.

2.2.2.2 Gewinnung von Naturkautschuk

2.2.2.2.1 Hevea Brasiliensis

Vom kommerziellen Standpunkt aus ist heute einzig die *Hevea brasiliensis* für die Kautschukgewinnung von Interesse. Sie ist sehr ertragreich und liefert einen sehr reinen Kautschuk, der nur wenig Harze und andere Begleitstoffe enthält. Der Anbau der *Hevea brasiliensis* erfolgt entweder in Großplantagen mit einer durchschnittlichen Fläche von circa 700 Hektar, oder durch Kleinpflanzer (small holder), deren Landbesitz meist unter 40 Hektar liegt. In Malaysia wird etwa ein Drittel der Fläche von Kleinpflanzern bewirtschaftet, in Thailand sind es dagegen 95 % der Anbaufläche. Drei Viertel der Welterzeugung stammen von Kleinpflanzern. Der Ertrag pro Hektar liegt bei Kleinpflanzern etwa um ein Drittel niedriger, die Qualität unterliegt größeren Schwankungen als beim Großplantagenbetrieb. Die *Hevea brasiliensis* gedeiht am besten im sogenannten Kautschukgürtel, einem tropischen Gebiet von 30° beiderseits des Äquators, bei einer nahezu konstanten Temperatur von 27 bis 30 °C und einer Niederschlagsmenge von etwa 2000 mm pro Jahr.

Die Bäume der *Hevea brasiliensis* können nach sechs Jahren erstmals angezapft werden. Die Nutzungsdauer liegt bei 25 bis 30 Jahren, zu diesem Zeitpunkt sind die Bäume circa 20 m hoch. Plantagen haben üblicherweise einen Bestand von 250 bis 400 Bäumen pro ha, sie sind häufig monoclinal. Weit verbreitet sind die vom Rubber Research Institute of Malaysia gezüchteten Clone RRIM 600 und 701. Sie sind ertragreich, gegen Krankheiten resistent und halten dem Winddruck stand. Der Ertrag der *Hevea* wurde durch spezielle Züchtungen enorm gesteigert und liegt derzeit bei durchschnittlich circa 5 kg/Baum/Jahr, das ist ein durchschnittlicher Ertrag von 2000 kg Kautschuk pro Hektar und Jahr. Mit Stimulantien und durch Gründüngung (Leguminosen) lässt sich die Ergiebigkeit bis auf 3000 kg pro Hektar und Jahr steigern. Die latexführenden Gefäße liegen etwa 2 bis 3 mm tief in der Rinde, nahe dem Cambium, wo sich die Versorgungsleitungen der Pflanze befinden.

Das Zapfen erfolgt mit einem Spezialmesser durch einen im Winkel von 25 bis 30° schräg nach unten laufenden Halbspiralschnitt, wobei die circa 20 µm dicken latexführenden Gefäße der Rinde durchschnitten werden. Dabei darf das Cambium nicht verletzt werden. Auf die Dauer von zwei bis vier Stunden fließen nun circa 100 ml Latex mit einem Kautschukgehalt von 25 bis 40 % aus dem Schnitt, der sich danach von selbst wieder schließt. Der Latex wird in einem Becher gesammelt und vom Zapfer am selben Tag zur Sammelstelle (*field station*) gebracht. Ein Zapfer schafft pro Tag etwa 500 Bäume, eine Sammelstelle erfasst einen Bereich von 20 bis 40 Hektar. Die Bäume werden jeden zweiten Tag angezapft, eine höhere Zapffrequenz führt zum vorzeitigen „Ausbluten“ der Bäume. Vor dem nächsten Zapfvorgang wird der über der Schnittwunde gebildete dünne Kautschukfilm (*tree lace*) abgezogen und gemeinsam mit den im Sammelbecher befindlichen koagulierten Rückständen (*cup lump*) gesammelt. So entsteht ein für Kautschukbäume typisches Schnittbild. Die eingesammelten *cup lumps* und *tree laces* werden zu minderwertigen Qualitäten (SMR 50, *Remills*) verarbeitet bzw. in den TSR Kautschuken zu gewissen Teilen eingesetzt. Die Entlohnung der Zapfer erfolgt in Abhängigkeit von der geernteten Kautschukmenge, die durch Bestimmung des Trockengehaltes einer Probe festgestellt wird. In den Sammelstellen wird der Latex mit Ammoniak stabilisiert, als zusätzliches Bakterizid wird häufig eine geringe Menge Thiuram verwendet. Der frisch geerntete Latex (*field latex*) wird entweder zu *Latexkonzentrat* oder zu *Festkautschuk* verarbeitet. Die Kleinpflanzer bringen den Latex entweder zu den Sammelstellen der Großproduzenten, oder sie koagulieren ihn selbst und verkaufen die so gewonnenen rohen Kautschukfelle zur Weiterbehandlung an Großhändler. Eine andere Möglichkeit der Herstellung von Festkautschuk ist die Methode des *field coagulum*. In diesem Fall wird der Latex im Sammelbehälter belassen, wo es unter Einwirkung von Bakterien zur Koagulation kommt. Das *field coagulum* wird dann am nächsten Tag bzw. vor dem nächsten Zapfen eingesammelt.

Der Ertrag und die Konzentration an Kautschuk sind von der Art des Klons, vom Alter des Baumes, von der Bodenbeschaffenheit, dem Klima, der Tages- und Jahreszeit so-

wie von der Zapfmethode abhängig. Je nach Breitengrad kommt es zwischen Dezember und Februar zur *wintering season*. In dieser Zeit verfärbt sich ein Teil der Blätter des Kautschukbaumes und fällt ab, das Zapfen wird für etwa sechs Wochen eingestellt. Auch bei heftigen Regenfällen wird nicht gezapft. In höher industrialisierten Ländern wie z. B. Malaysia geht der Anbau wegen des zu niedrigen Verdienstes und des daraus resultierenden Mangels an Arbeitskräften zurück.

2.2.2.2 Guayule (*Parthenium argentatum*)

Guayule kommt in Mexico als circa 50 cm hoher Strauch vor, in dessen Holzteilen der Kautschuk eingelagert ist. Im Alter von vier bis sieben Jahren enthält die Pflanze circa 20 % Kautschuk. Zur Gewinnung des Kautschuks wird die Pflanze abgeholt, zerkleinert und der Kautschuk durch Extraktion gewonnen. Der Harzgehalt ist relativ hoch, das Harz wird durch Behandeln mit Aceton bzw. Wasser vom Kautschuk getrennt. Die chemische Struktur des Kautschuks entspricht *cis*-1,4 Polyisopren; in der Molmassenverteilung unterscheidet er sich unwesentlich von der Hevea. Wegen des aufwendigen Gewinnungsverfahrens hat Guayulekautschuk kaum Bedeutung am Markt. Es ist dies aber eine Möglichkeit, durch Biosynthese wertvolle Rohstoffe unabhängig vom Erdöl zu gewinnen.

2.2.2.3 Trans-Polyisopren (*Guttapercha, Balata*)

Vor der Entwicklung der Thermoplaste war natürliches *trans*-1,4-Polyisopren ein wichtiger Rohstoff. Reines *trans*-1,4-Polyisopren ist kristallin und kommt in zwei Formen vor, die bei 64 °C (orthorhombisch) bzw. 74 °C (monoklin) schmelzen. Die Tendenz zur Kristallisation ist bei *trans*-1,4-Polyisopren so stark ausgeprägt, dass bei Raumtemperatur ein thermoplastischer Rohstoff vorliegt. Die größte Bedeutung hatten *Guttapercha* und *Balata*.

Guttapercha gewinnt man aus *Palaquium oblongifolium* entweder durch Zapfen des hochviskosen Latex oder durch Extraktion aus den Blättern. Die *Palaquium*-Bäume sind in Malaysia, Indonesien und Sumatra heimisch. Der koagulierte Latex enthält 10 bis 15 % Harz, das den Schmelzpunkt herabsetzt. Bereits 1845 wurde *Guttapercha* industriell für die nahtlose Beschichtung von Kupferdrähten mittels der von Hancock entwickelten „*Guttaperchapresse*“ verwendet. Somit war der erste Polymerextruder – abgeleitet vom Bleiextruder – erfunden. Etwas später entwickelte Siemens eine Schraubenpresse zur Ummantelung von Kabeln. *Guttapercha* hatte bis zur Jahrhundertwende große Bedeutung für die Elektroindustrie, insbesondere auch für die Isolierung von Unterwasserkabeln. Allein in Großbritannien wurden zwischen 1845 und 1896 48 000 t *Guttapercha* verarbeitet. Bis zum Ersatz durch Kunststoffe wurde *Guttapercha* außer zur Herstellung von Kabelummantelung auch für die Herstellung von Dekorgegenständen, Knöpfen, Tintenfässern, für diverse Haushaltsgegenstände sowie im medizinischen Bereich verwendet.

Balata gewinnt man aus *Mimosups balata*, es ist harzhaltig (bis zu 50 %) und spielte früher eine Rolle in der Herstellung von Transmissionsriemen. Bis in die 1990er-Jahre des 20. Jahrhunderts verwendete man es noch für die Herstellung von Golfbällen. Erwähnenswert aus der Gattung der Sapotaceen ist noch die *Sapota Achras*, sie liefert den sogenannten *Chicle*, ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1,4-Polyisopren im Verhältnis 1:3. Chicle wird für die Herstellung von Kaugummi verwendet.

2.2.2.4 Biosynthese von Naturkautschuk

Die Biosynthese von Polyisopren beginnt mit der Photosynthese, das heißt der besonderen Eigenschaft der Pflanzen, organische Stoffe aus CO_2 , Wasser und Licht herzustellen. Der Grundbaustein für die Synthese von Polyisopren ist *Isopentenylpyrophosphat* (IPP). Dieses wird aus Acetyl-Einheiten über das aus dem Stoffwechsel aller Lebewesen bekannte Acetyl-Coenzym A (Acetyl-CoA) aufgebaut (Bild 2.12). Acetyl-CoA bildet sich beim Abbau von Zucker oder Fettsäuren. Die weiteren Schritte sind die enzymatische Bildung von Acetoacetyl-CoA und die anschließende Reaktion mit einem weiteren Acetyl-CoA (I) zu 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-CoA (II), die durch eine Dehydrogenase zur Mevalonsäure (III) umgewandelt wird. Aus Mevalonsäure entsteht durch einen Phosphat-Transfer (ATP/ADP-Umwandlung) 5-Pyrophosphormevalonsäure (IV). Isopentenylpyrophosphat (IPP) und Dimethylallylpyrophosphat (DMAPP) entstehen aus 5-Pyrophosphormevalonsäure nach Abspaltung von CO_2 und H_2O (V). Es wird angenommen, dass für die Isomerisierung von IPP zu DMAPP ein Enzym (Isopentenylpyrophosphat-Isomerase) benötigt wird.

Aus den IPP-Einheiten erfolgt der stereoreguläre Aufbau von 1,4-Polyisopren durch weitere Additionsschritte. Es wird angenommen, dass Dimethylallylpyrophosphat (VI) der Initiator der Kondensationspolymerisation von Isopentenylpyrophosphat (VII) ist (siehe Bild 2.12 unten).

IPP ist die Vorläufersubstanz für alle Terpen-Substanzen. Als Terpene (Isoprenoide) bezeichnet man Abkömmlinge des Isoprens. Sie kommen in Pflanzen überwiegend in Blüten und Früchten vor. Die einfachen Terpene bestehen aus zwei, Sesquiterpene aus drei Isopren-Einheiten.

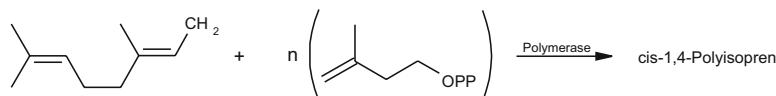
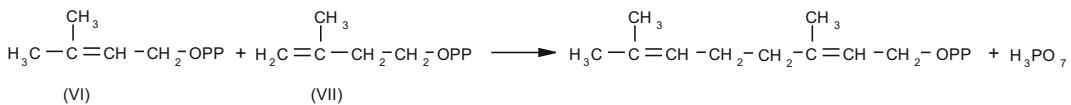
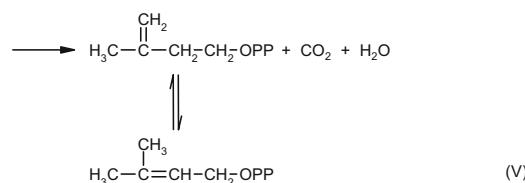
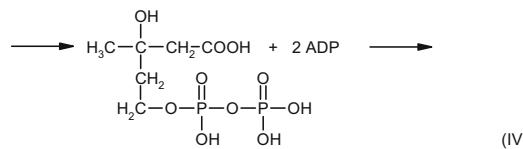
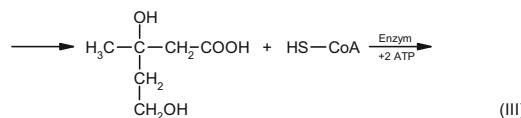
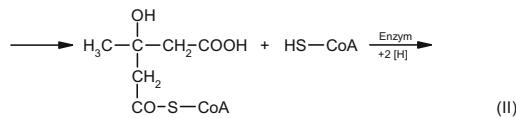
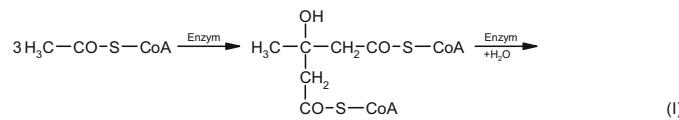


Bild 2.12 Ablauf der Biosynthese von Isopentenylpyrophosphat (IPP) aus Acetat-Einheiten und Start der Kondensationspolymerisation von Naturkautschuk [2.14]

2.2.3 Aufbau und Zusammensetzung von Naturkautschuklatex

Der Milchsaft des Kautschukbaumes wurde von dem französischen Forscher La Condamine im 18. Jahrhundert mit *Latex* (griechisch: Flüssigkeit, spanisch: Milch) bezeichnet. Heute ist Latex ein allgemeiner Begriff für kolloidale Polymer-Dispersionen. Diese stellen ein System dar, bei dem in einer kohärenten, im Allgemeinen wässrigen Phase Polymere diskret dispergiert sind. Die Latexpartikel sind sphärisch aufgebaut, die Teilchengrößen liegen bei Naturkautschuklatex zwischen 50 und 2000 nm, bei Synthesekautschuk-Dispersionen zwischen 20 und 400 nm. Die Teilchengrößenverteilung von Naturkautschuk-Latex ist bimodal, die Maxima liegen bei 200 bis 300 und 700 bis 1500 nm.

Der Aufbau eines Latexpartikels ist schematisch in Bild 2.13 dargestellt. Im Inneren befinden sich die hydrophoben Polyisoprenketten, die konzentrisch zuerst von einer Schicht Phospholipiden und dann von Proteinen umgeben sind. Die Stabilität der Latexpartikel beruht auf den elektrischen Ladungen der Oberflächenschicht und den daraus resultierenden Abstoßungskräften, sowie auf einer fest gebundenen Hülle von Wassermolekülen, die als mechanische Barriere gegen die Koaleszenz zweier Partikel wirken. Diese Schichten bestimmen über ihre Ladungen die Stabilität der Teilchen sowie das Koazevationsverhalten. Bei frisch gezapftem Latex (pH-Wert = 6.5) ist die Lipidschicht positiv, die Proteinschicht negativ geladen. Die meisten Latices sind alkalisch stabilisiert und tragen daher negative Ladungen.

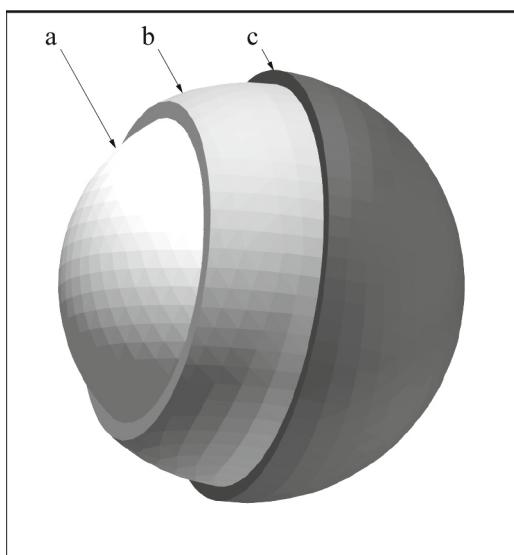


Bild 2.13

Aufbau eines Naturkautschukpartikels

a Kautschukphase, b Phospholipidschicht, c Proteinschicht [2.14]

Die Kautschukpartikel bestehen durchschnittlich aus 86 % *cis*-1,4-Polyisopren, 10 % Wasser, 3 % Lipiden, 1 % Proteinen sowie aus Sterolen, Sterolestern, Wachsen und einer Vielzahl anderer organischer Verbindungen. Etwa die Hälfte der im Latex vor-

handenen Proteine ist an der Oberfläche der Kautschukpartikel adsorbiert, sie bestehen hauptsächlich aus α -Globulin. Die wässrige Phase (Dichte = 1,02 g/cm³) enthält Proteine und deren Zersetzungspprodukte (Fettsäuren und Amine), Zucker sowie organische und anorganische Salze.

Obwohl Naturkautschuk heute fast ausschließlich aus der *Hevea brasiliensis* hergestellt wird und die Plantagen meist nur aus wenigen Klonen bestehen, variiert die Zusammensetzung des Latex beträchtlich. Der Kautschukgehalt (DRC) des frisch gezapften Naturkautschuklatex liegt je nach Pflanze, Boden, Ernte- und Umweltbedingungen zwischen 25 und 40 %, der durchschnittliche Kautschukgehalt bei circa 33 %. Der gesamte Feststoffgehalt (TSC) liegt von 28 und 43 %, durchschnittlich bei etwa 36 %. Frisch gezapfter Latex hat eine Dichte von 0,975 bis 0,980 g/cm³. Eine typische Zusammensetzung von Naturkautschuk-Latex ist in Tabelle 2.15 angegeben.

Tabelle 2.15 Typische Zusammensetzung von frisch gezapftem Latex [2.14]

Zusammensetzung	Gew.-%
Gehalt an Feststoffen (TSC)	36
Kautschukgehalt (DRC)	33
Proteine	1 bis 1,5
Harze	1 bis 2,5
Zucker	< 1
Asche	< 1
Wasser	Rest

Die Naturkautschukkette ist äußerst regelmäßig aufgebaut, sie besteht fast ausschließlich aus *cis*-1,4-Isopreneinheiten, die in Kopf-Schwanz-Konfiguration vorliegen. Aus NMR-Untersuchungen geht hervor, dass der *trans*-1,4-Anteil äußerst gering ist (max. 0,01 %). Strukturuntersuchungen ergaben, dass sich am Beginn eines Moleküls drei *trans*-Einheiten befinden, das Kettenende enthält eine sekundäre bzw. tertiäre C-OH Gruppe [2.15].

Frisch gezapfter Latex enthält kein Gel, er ist in einem guten Lösungsmittel vollständig löslich [2.16]. Gel bildet sich erst im Laufe der Lagerung. Es wird angenommen, dass während der Lagerung (Alterung) die in den Ketten eingebauten Carbonylgruppen mit den Aminosäuren der stabilisierenden Latexhülle reagieren und ein Netzwerk ausbilden. Der Gelgehalt ist stark von der Herstellmethode abhängig [2.17]. Behandelt man frisch gezapften Latex mit Hydroxylaminhydrochlorid, werden die Carbonylgruppen blockiert und somit die Gelbildung verhindert [2.18]. In der Literatur gibt es mehrere Hinweise, dass Naturkautschukmoleküle auch Verzweigungen haben. Verzweigungen treten erst bei Ketten mit Molmassen größer als 10⁵ auf. Es

wird angenommen, dass die Bildung von Kettenverzweigungen ebenfalls über eine Reaktion der Carbonylgruppen abläuft [2.19]. Frisch gezapfter Naturkautschuk hat eine sehr breite Molmassenverteilung (M_w/M_n bis 6), die abhängig von dem jeweiligen Klon entweder ausgeprägt bimodal oder schief unimodal mit einer Schulter an der niedermolekularen Seite ist. Das Gewichtsmittel (M_w) der Sol-Fraktion liegt zwischen 1 und $1,5 \cdot 10^6$, das Zahlenmittel (M_n) zwischen 3 und $5 \cdot 10^5$. Im Zuge der Lagerung ändert sich die Form der Molmassenverteilung von bimodal zu monomodal, die mittlere Molmasse nimmt leicht zu. Die auf dem Markt befindlichen Sorten haben je nach Herstellmethode unterschiedliche Molmassen und Molmassenverteilungen (siehe Bild 2.16, Abschnitt 2.2.6.2.2 „Makrostruktur“).

2.2.4 Herstellung und Verarbeitung von Naturkautschuklatex

2.2.4.1 Herstellung von Naturkautschuk-Latexkonzentrat

Frisch gezapfter Latex ist instabil und koaguliert innerhalb weniger Stunden. Begünstigt wird die Koagulation durch den bakteriellen Abbau von Nichtkautschukbestandteilen. Die dabei entstehenden Säuren (VFA – volatile fatty acid) führen zur Instabilität der Latexteilchen und schließlich zur Gelbildung. Als Konservierungsmittel verwendet man Ammoniak, als Bakterizid ZnO und Thiuram. Ein Zusatz von Thiuram erfolgt allerdings nur in speziellen Fällen.

Der von den Zapfern gesammelte Latex wird in den field stations zwecks Stabilisierung mit Ammoniakgas bis zu einer Konzentration von 0,05 bis 0,2 % versetzt. Anschließend wird er in Transportbehälter gefüllt und zur Weiterverarbeitung in die Fabrik gebracht. Vor dem Abfüllen in die Vorratsbehälter wird der Latex geprüft (Trockengehalt, flüchtige Säuren, Mg-Gehalt) und der entsprechenden Qualität zugeordnet. Niedermolekulare, sogenannte flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure) entstehen durch bakteriellen Abbau von Kohlehydraten. Sie sind ein Kennzeichen für mangelnde Hygiene. Latices mit einem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren > 0,02 % sind für die Herstellung von hochwertigem Latexkonzentrat nicht geeignet, sie werden zu Festkautschuk verarbeitet. Ein zu hoher Magnesiumgehalt beeinträchtigt die Stabilität des Latex bei der Lagerung, er wird durch Fällung mit Ammoniumphosphat reduziert. Nach Prüfung, Freigabe und allfälliger chemischer Behandlung wird der Latex in Behältern von etwa 100 m³ zwischengelagert. Da die Verarbeitung von Latex in vielen Ländern der Welt erfolgt, wird er zur Minimierung der Transportkosten aber auch aus technischen Gründen (Reduktion der Nichtkautschukbestandteile) in konzentrierter Form in den Handel gebracht. Es gibt verschiedene Methoden zur Konzentratherstellung (Eindampfen, Aufrahmen, Zentrifugieren). Die wichtigste Methode ist das Zentrifugieren. Nach dem Konzentrieren erfolgt ein Verschneiden und die Einstellung der spezifizierten Werte durch Zugabe von Ammoniakgas und eventuell auch anderer Stabilisatoren. Häufig werden zur Verbesserung der Lager- und Transportstabilität Fettsäuresalze (Kaliumlaurat) zugesetzt. Bei man-

chen Weiterverarbeitungsprozessen wie z. B. beim Koagulationstauchen, kann die Behandlung mit Chemikalien bzw. die zusätzliche Stabilisierung durch Fettsäuresalze zu Störungen führen.

Die Lager- und Verarbeitungseigenschaften der Latexkonzentrate werden von der chemischen und mechanischen Stabilität bestimmt. Es ist ein Vorteil von Naturkautschuklatex, dass die mechanische Stabilität im Zuge der Lagerung zunimmt. Dies beruht darauf, dass während der Lagerung in ammoniakalischer Lösung die Lipidschicht einer Hydrolyse unterliegt. Die dabei freiwerdenden natürlichen Fettsäuren werden an der Oberfläche der Latexteilchen adsorbiert und erhöhen dadurch im Laufe der Lagerung deren Stabilität. Die mechanische Stabilität hängt von der Art und Länge des Fettsäurerestes ab. Die höchsten Werte ergeben gesättigte Fettsäuren mit C₈ bis C₁₂, bei ungesättigten Fettsäuren liegt das Maximum bei C₁₈ [2.20]. Im Gegensatz dazu ist die chemische Stabilität, das heißt der Widerstand gegen Agglomeration bei Elektrolytzusatz, von der Länge des Fettsäurerestes nahezu unabhängig.

Die Zusammensetzung der im Handel befindlichen Latices ist nach ISO 2004 und ISO 2027 standardisiert (Tabelle 2.16). Daneben existieren noch Werksabnahmebedingungen, die spezifische Anforderungen der Verwender berücksichtigen. Transport und Verarbeitung von Latex sollen möglichst schonend erfolgen, hohe mechanische Belastung kann zur Koagulation führen.

Tabelle 2.16 Anforderungen an verschiedene Latextypen nach ISO 2004 bzw. 2027

Eigenschaften		ISO 2004			ISO 2027		Prüfnorm
		zentrifugiert		creamed	evaporiert		
		HA	LA	HA	HA	KHS	
Trockengehalt (TSC)	% min.	61,5	61,5	66,0	61,5	72	ISO 124
Kautschukgehalt (DRC)	% min.	60,0	60,0	64,0	k. A.	k. A.	ISO 126
Nichtkautschukbestandteile (NRS)	% max.	2,0	2,0	2,0	5,5	8,0	---
Alkalinität	% NH ₃ % KOH	> 0,60 ---	< 0,29 ---	> 0,55 ---	0,60 ---	--- > 0,75	ISO 125 ISO 125
Mechan. Stabilität	s	> 650	> 650	> 650	> 540	k. A.	ISO 35
flüchtige organ. Säuren (VFA)	% max.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	ISO 506

HA = high ammonia, LA = low ammonia, KHS = Kaliumhydroxid (high solid)

2.2.4.1.1 Konzentrieren durch Zentrifugieren

Mehr als 90 % des Latexkonzentrates werden durch Zentrifugieren hergestellt. Unter dem Einfluss der Fliehkräfte erfolgt die Trennung in die leichtere Latexfraktion (Dichte circa 0,966) und die schwerere latexarme Skimfraktion (Dichte circa 1,02). Bereits nach einem Durchlauf wird eine Konzentration von 60 % erreicht. Zur effizienten Entfernung der Nichtkautschukbestandteile (Proteine) wird das Konzentrat mit Wasser verdünnt und nochmals zentrifugiert (doppelt zentrifugierter Latex). Das nach dem Zentrifugieren anfallende Serum enthält noch etwa 3 bis 6 % Kautschuk, der durch ein spezielles Koagulationsverfahren gefällt und zu Festkautschuk verarbeitet wird. Dieser Kautschuk, der unter der Bezeichnung *Skim Rubber* in den Handel kommt, ist von minderwertiger Qualität und enthält wesentlich weniger Kautschuk und einen hohen Anteil an Nichtkautschukbestandteilen, insbesondere circa 20 % Proteine. Handelsübliche Zentrifugen arbeiten mit 6000 Upm und erreichen eine Zentrifugalbeschleunigung von 6000 g.

2.2.4.1.2 Konzentrieren durch Eindampfen

Die ersten Latexkonzentrate wurden durch Eindampfen von Latex in einem rotierenden Zylinder hergestellt, später erfolgte das Eindicken unter Vakuum. Beim Eindampfen wird nur Wasser entfernt, die Nichtkautschukbestandteile bleiben erhalten.

2.2.4.1.3 Konzentrieren durch Aufrahmen (creaming)

Durch den Dichteunterschied zwischen den Latexteilchen ($0,93 \text{ g/cm}^3$) und dem Serum ($1,02 \text{ g/cm}^3$) kommt es aufgrund der Brownschen Bewegung zu einer Anreicherung der leichteren Kautschukteilchen an der Oberfläche. Der Vorgang des Aufrahmens kann durch das Stokessche-Gesetz beschrieben werden. Es ist eine zeitaufwendige Herstellmethode, die mehrere Monate in Anspruch nimmt. Das Aufrahmen kann aber durch Zusätze, z. B. Polyacrylate, beschleunigt werden und dauert dann etwa eine Woche. Die latexarme Phase wird abgezogen und zu Festkautschuk verarbeitet.

2.2.4.2 Modifizierter Latex

Zur Herstellung spezieller Produkte kann Latex auf relativ einfache Art modifiziert werden. Die bekannteste chemische Reaktion ist die Teilvernetzung (Vorvernetzung) der Latexpartikel *in situ*. Weitere chemische Modifikationen sind die Oxidation der Doppelbindung unter Bildung von Epoxiden oder das Ppropfen eines anderen Polymers auf die Naturkautschuk-Kette. Die bei manchen Anwendungsfällen störenden Proteine können durch Zugabe von Enzymen abgebaut werden (deproteinisierter Latex).

2.2.4.2.1 Vorvulkanisierter Latex

Latices, die durch Zugabe von Vernetzungsschemikalien *in situ* vor der Weiterverarbeitung vernetzt werden, bezeichnet man mit dem Terminus *vorvernetzter Latex*. Vor-

vernetzte Latices dienen zur Herstellung von Tauchprodukten (Handschuhe, Kondome) sowie für die Herstellung von vorvernetztem Festkautschuk. Die für das Vorvernetzen notwendige äquivalente Menge an Vernetzungsschemikalien (z. B. Zn-Diethyldithiocarbamat, ZnO, Schwefel) wird dem Latex entweder in feindispersierter oder in wasserlöslicher Form zugegeben. Anschließend erfolgt die Vernetzung entweder durch Erwärmen über mehrere Stunden auf 50 °C, oder durch mehrtägige Lagerung bei Raumtemperatur. Es ist bemerkenswert, dass die Vernetzungsgeschwindigkeit im dispersen System um ein Vielfaches höher ist als im Festkautschuk. Die Vorvernetzung erfolgt nur innerhalb der Latexteilchen. Nach Erreichen des vorgegebenen Vorvernetzungsgrades wird die Reaktion durch Abzentrifugieren der überschüssigen Chemikalien unterbrochen.

2.2.4.2.2 Chemische Modifikation

Naturkautschuklatex kann auch durch chemische Reaktionen modifiziert werden. Die bekanntesten am Markt befindlichen Produkte sind das Ppropfpolymer von Methylmethacrylat auf Naturkautschuk (Hevea plus MG) und epoxidierter Naturkautschuk (ENR), siehe auch Abschnitt 2.2.11 „Modifizierter Naturkautschuk“.

2.2.4.2.3 Deproteinisierter Latex

Die nach der Koagulation in den Kautschukprodukten befindlichen Proteine können negative Auswirkungen haben. Bei Festkautschukprodukten verursachen die Proteine höhere Quellung in Wasser, die für manche Anwendungen unerwünscht ist. Aus diesem Grund besteht großes Interesse an proteinfreiem Festkautschuk. Der Protein gehalt der Latexkonzentrate liegt zwischen 1 und 2 %. Etwa die Hälfte davon befindet sich an der Oberfläche der Teilchen, der Rest im Serum. Durch Verdünnen und nochmaliges Zentrifugieren lässt sich der Proteingehalt um etwa die Hälfte reduzieren. Die restlichen Proteine lassen sich entweder durch enzymatischen Abbau mit proteolytischen Enzymen oder durch Verdrängung der Proteine von der Oberfläche durch Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen, z. B. durch Na-Dodecylsulfat entfernen. Deproteinisierter Naturkautschuk hat im Vergleich zu handelsüblichem Naturkautschuk eine geringere Wasserquellung und eine geringere elektrische Leitfähigkeit.

2.2.4.3 Verarbeitung von Latexkonzentrat

Kautschuk-Dispersionen dienen als Rohstoffe für die Herstellung zahlreicher Produkte. In unvernetztem Zustand verwendet man Naturkautschuklatex zur Herstellung von Bindemitteln und Klebstoffen, sowie zur Modifizierung von Thermoplasten und Bitumen. Die größte Menge an Naturkautschuklatex wird zur Herstellung von Tauchartikeln (medizinische Handschuhe, Haushaltshandschuhe, Ballons, Kondome) verwendet. Weitere Einsatzgebiete sind die Erzeugung von Schaumstoffen (Matratzen, Sitzpolster), Teppichrückenbeschichtungen, Gummifäden, und andere mehr. Für die Herstellung von Tauchprodukten verwendet man meist vorvernetzten Latex. Die

Vernetzungsschemikalien und andere Zuschlagsstoffe (Füllstoffe, Stabilisatoren) werden dem Latex in dispergierter oder wasserlöslicher Form zugegeben. Ein typisches Rezept ist in Tabelle 2.17 angegeben. Das Vorvernetzen erfolgt im Rührkessel entweder bei Temperaturen bis zu 50 °C während mehrerer Stunden, oder durch mehrtägige Lagerung bei Raumtemperatur. Vorvernetzte Latices sind auch im Handel erhältlich.

Tabelle 2.17 Rezept für die Herstellung von medizinischen Handschuhen

Bestandteile	Nass	Trocken (phr)
Naturkautschuk-Latex (60 Gew.-%)	167	100
KOH (10 Gew.-%)	4	0,4
K-Laurat (20 Gew.-%)	1	0,2
Schwefel	1	0,5
Zink Di-n-butylthiocarbamat	2	1
ZnO	0,5	0,25
Alterungsschutzmittel	2	1

Für die Weiterverarbeitung des vorvernetzten Latex gibt es unterschiedliche Verfahren (Tauchen, Schäumen, Spinnen, Beschichten und andere mehr). Alle Verfahren beruhen auf der Destabilisierung der Dispersion, die auf verschiedene Arten erfolgen kann. Die wichtigsten Möglichkeiten der Destabilisierung (Gelierung) der Latexpartikel sind:

- Trocknung
- Entladung der elektrischen Doppelschicht durch Salze oder Säuren
- Wärmesensible Gelierung

Durch die Gelierung verändert sich der Zustand des flüssigen dispersen Zweiphasensystems sukzessive in ein räumlich ausgedehntes Makrogel, in dessen Zwischenräumen sich die wässrige Phase befindet. Die hohe Festigkeit des Gels ist ein Charakteristikum des Naturkautschuklatex. Anschließend an die Gelbildung kommt es – je nach Prozessbedingungen – mehr oder weniger rasch zum Auspressen des Serums und zur Ausbildung eines duktilen Films. Das spontane Auspressen des Serums nennt man Synerese. Gleichzeitig mit der Synerese wird die Kontaktfläche zwischen den Teilchen vergrößert, was eine weitere Erhöhung der Filmfestigkeit bewirkt. Der Destabilisierungsvorgang ist der qualitätsbestimmende Schritt des Verarbeitungsprozesses. Gute Filmbildung ist eine Voraussetzung für die Herstellung dünnwandiger Produkte (Handschuhe, Gummifäden, Ballons, Kondome).

2.2.4.3.1 Trocknung

Am einfachsten lässt sich ein Kautschukfilm durch Trocknen einer dünnen Latexschicht bilden, die durch Eintauchen einer gut benetzbaren Form in hochviskoses Latexkonzentrat gebildet wurde. Ammoniakstabilisierter Latex bildet durch das Verdampfen des Ammoniaks an der Oberfläche rasch einen kohärenten Film. Der relativ dichte Film hindert die Verdunstung des Wassers, sodass die nachfolgende Trocknung nur langsam vor sich geht. Diese Methode eignet sich nur zur Herstellung besonders dünnwandiger Produkte (< 0,1 mm), wie Kondome oder spezielle medizinische Handschuhe.

2.2.4.3.2 Gelierung durch Kationen

Der am häufigsten angewandte Prozess zur Herstellung dünnwandiger Produkte (Handschuhe, Kondome, Ballons) ist die Destabilisierung von Latex durch mehrwertige Kationen. Wie bereits erwähnt, sind die Latexteilchen durch die negativen Ladungen der an der Oberfläche adsorbierten Fettsäureanionen und Proteine stabilisiert. Zwei- und mehrwertige Kationen bilden mit Fettsäuren und Proteinen unlösliche Salze, wodurch die Doppelschicht entladen wird (*Unterschreiten des isoelektrischen Punktes*) und die Koagulation stattfindet. Calciumsalze sind besonders gut zur Destabilisierung geeignet. Beim sogenannten Koagulanttauchverfahren wird zuerst eine dünne Schicht Calciumionen auf die Oberfläche der Form aufgebracht und die Form anschließend in ein Bad aus vorvernetztem Latex getaucht. An der Oberfläche der Form bildet sich rasch ein Kautschukfilm, dessen Dicke von der Konzentration der Calcium-Ionen, der Tauchzeit, des Trockengehaltes des vorvernetzten Latex und der Austauchbedingungen abhängt. Die Koagulation durch mehrwertige Kationen ist derart heftig, dass das Serum rasch aus den Zwischenräumen herausgepresst wird. Zinksalze reagieren ähnlich wie Calcium. In ammoniakalischer Lösung bilden sie jedoch Zink-Amin-Komplexe, die die Reaktion von Zink mit den Fettsäuren verhindern.

2.2.4.3.3 Gelierung durch Säuren

Die Stabilität der Latexteilchen beruht in alkalischem Milieu auf der Dissoziation der Fett- und Aminosäuren. Da Fettsäuren eine sehr niedrige Dissoziationskonstante haben, bewirkt die Zugabe von Säuren ebenfalls eine Abnahme der Ladungen an der Oberfläche und in weiterer Folge die Destabilisierung der Latexteilchen. Die Gelierung durch Säuren wendet man z. B. bei der Herstellung von Gummifäden an.

2.2.4.3.4 Wärmesensibilisierte Gelierung

Auch die Destabilisierung von Latex durch Wärme beruht auf der Veränderung der Stabilität der Doppelschicht. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des Dissoziations- oder Lösungsverhaltens bestimmter chemischer Verbindungen genutzt. In der Praxis werden zwei Systeme angewandt:

- Zink-Amin-Komplexe
- Nicht-ionogene oberflächenaktive Substanzen

Die Stabilität der aus Zinkionen und Ammoniak gebildeten *Zink-Amin-Komplexe* ist temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur sind die Zinkionen fest im Komplex gebunden und können nicht mit den Fett- und Aminosäuren reagieren, der Latex bleibt stabil. Erhöht man die Temperatur über 70 °C zerfällt der Komplex, die freien Zinkionen bewirken die Destabilisierung. Das wärmesensible Verhalten von ammoniakalischen ZnO-Systemen kann durch Zugabe starker Laugen (KOH) oder nicht-ionogener Stabilisatoren (Polyethylenoxid) unterdrückt werden.

Die wärmesensible Gelierung der Latexteilchen durch *nicht-ionogene Gelierungsmittel*, z. B. Polyvinylmethylether oder Polyethylenglykol, beruht auf der temperaturabhängigen Löslichkeit dieser Stoffe. Nicht-ionogene Gelierungsmittel sind in kaltem Wasser löslich und werden an der Oberfläche der Latexpartikel adsorbiert. Bei erhöhter Temperatur sind sie unlöslich und bewirken dadurch die Destabilisierung der Latexpartikel. Das Verfahren der wärmesensiblen Gelierung wird zur Herstellung dickwandiger Tauchprodukte (z. B. Arbeitshandschuhe, Membrane) oder für die Erzeugung von Teppichrückenbeschichtungen und Latexschaumprodukten angewandt.

2.2.5 Herstellung von Naturkautschuk (Festkautschuk)

Zur Herstellung von Naturkautschuk (Festkautschuk) werden verschiedene Verfahren angewandt. Der größte Teil des im Handel befindlichen Naturkautschuks wird durch direkte Koagulation aus frischem Latex erzeugt. Es sind dies die konventionellen Kautschuksorten *Ribbed Smoked Sheet* (RSS) und *Pale Crepe*, sowie die technisch spezifizierten Spezialsorten *TSR 5*, *TSR CV* und *TSR L*. Das zweitwichtigste Verfahren ist die Herstellung von Naturkautschuk aus *field coagulum*. Bei diesem Verfahren wird der im Becher befindliche Latex nicht am gleichen Tag eingesammelt, sondern der spontanen Koagulation durch Bakterien ausgesetzt. Der koagulierte Kautschuk wird dann am darauffolgenden Tag gesammelt und zu den technisch standardisierten Sorten *TSR 10* bis *50* (*field grade*) verarbeitet. Aus den Abfällen, die bei der Latexsammlung und bei der Weiterverarbeitung anfallen, werden die Typen: *Estate Brown Crepe*, *Compo Crepe*, *Remills* hergestellt. *Skim Rubber* gewinnt man aus dem Serum, das bei der Latexkonzentratherstellung anfällt. Außerdem gibt es Spezialitäten, wie vorvernetzte Kautschuke oder viskositätsstabilisierte Kautschuke. Die Herstellung und Klassifizierung ist in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

2.2.5.1 Konventionelle Naturkautschuksorten

Die konventionellen Naturkautschuksorten und ihre Klassifizierung sind in den International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades – Green Book [2.21] angegeben. Die Klassifizierung beruht auf folgenden Kriterien: Gehalt an Verunreinigungen, Luftblasen, Aussehen und Farbe. Allerdings basieren diese Kriterien nur auf einer visuellen Beurteilung und nicht auf quantifizierbaren Merkmalen. Der

Gehalt an Verunreinigungen ist bei ersten Sorten (premium grades) niedrig, die Farbe gleichmäßig und hell. Größere Verunreinigungen werden meist herausgeschnitten, um das Kautschukfell in eine höhere Klasse zu qualifizieren (Tabelle 2.18).

Tabelle 2.18 Klassifizierung von Naturkautschuk durch visuelle Beurteilung entsprechend dem ISQR Green-Book [2.21]

Abschnitt	Qualität		Herstellmethode
1	Ribbed Smoked Sheet		Ribbed Smoked Sheet wird aus Latex durch Koagulieren mit Säure hergestellt und durch Räuchern stabilisiert. Die Klassifizierung erfolgt visuell nach Farbe und Verunreinigung.
	RSS1X	Ausgezeichnete Qualität (superior)	
	RSS1	Standardqualität	
	RSS2	Gute Qualität	
	RSS3	Durchschnittliche Qualität	
	RSS4	Unterdurchschnittliche Qualität	
	RSS5	Minderwertig	
2	White und Pale Crepe		Heller Crepe wird aus frischem Latex entweder durch fraktioniertes Fällen oder durch Bleichen und anschließende Säurekoagulation hergestellt und an der Luft getrocknet. Man unterscheidet zwischen <i>dicke</i> und <i>dünne</i> Crepe. Sie haben einen niedrigen Anteil an Nichtkautschukbestandteilen.
	1X	Ausgezeichnete Qualität	
	1	Standardqualität (superior)	
	2	Durchschnittliche Qualität	
	3	Durchschnittliche Qualität (Farbfehler)	
3	Estate Brown Crepe		<i>Brown Crepe</i> wird aus <i>cup lump</i> und hochwertigen Abfällen hergestellt, er hat einen hohen Anteil an Nichtkautschukbestandteilen.
4	Compo Crepe		Compo Crepe wird aus Zapfabfällen und Rückständen aus der Sheets-Produktion hergestellt
5	Remills		Remills bestehen aus minderwertigen Abfällen aller Art, sie haben einen hohen Anteil an Nichtkautschukbestandteilen und Harzen

2.2.5.1.1 Ribbed Smoked Sheets (RSS)

Die wichtigsten Schritte der Sheetsherstellung sind in Tabelle 2.19 zusammengefasst.

Tabelle 2.19 Verfahrensschritte der Sheetsherstellung

Verfahrensschritte	Ablauf
Zapfen	Erfolgt jeden zweiten Tag am Morgen
Sammelstation	Latex wird zur Sammelstation gebracht. Nach Bestimmung des Trockengehaltes wird er in 1000 l-Behältern gesammelt und stabilisiert (TMTD/ZnO; NH ₃)
Zwischenlagern	Filtrieren und Verschneiden der Lieferungen
Koagulation	Verdünnen auf circa 12 bis 15 %. Fällen mit Essigsäure
Walzwerke	Waschen der Felle, Auspressen des Serums durch Walzwerke
Riffelwalzwerk	Letztes Walzwerk: zur Vergrößerung der Oberfläche
Trocken- und Räucherkammer	Trocknen im Freien oder in Heißluft (ADS) Trocknen durch Räuchern (RSS)
Prüfen und Sortieren	Ausschneiden von Verunreinigungen und Klassifizieren
Verpacken	Ballen zu 113, 33,3 kg bzw. 25 kg

Der frisch geerntete *field latex* wird in den Sammelstationen (*field stations*) mit geringen Mengen Ammoniak stabilisiert und anschließend in die Fabriken (*installations*) gebracht, geprüft und in mehreren großen Tanks zwischengelagert. Dadurch erfolgt – abhängig von der Größe der Installationen – ein Ausgleich der unterschiedlichen Eigenschaften, die sich aus dem verschiedenen Alter der Bäume und den wechselnden Witterungsbedingungen ergeben. Vor dem Koagulieren wird der Latex auf circa 12 bis 15 % Kautschukgehalt verdünnt, in rechteckige Aluminium-Wannen ($0,6 \times 1 \times 20$ m) eingebracht und unter Rühren mit verdünnter Ameisen- oder Essigsäure bis zu einem pH von 4,8 versetzt (der isoelektrische Punkt von NK-Latex liegt bei pH = 4,8 bis 5,1). Danach werden Aluminiumbleche im Abstand von circa 30 mm senkrecht in die Wannen eingeschoben. Während der Lagerung (12 bis 18 Stunden) gelert die Latexphase zwischen den Trennplatten und bildet weiche, zusammenhängende Felle, die noch eine Restmenge von Serum enthalten. Das im Gel befindliche Serum wird in mehreren hintereinander angeordneten Walzwerken herausgepresst, zwischen den Durchgängen erfolgt eine Berieselung mit Wasser. Üblicherweise verwendet man fünf bis sieben Walzwerke mit im Gleichlauf angetriebenen Walzenpaaren, die in Serie geschaltet sind. Das letzte Walzenpaar ist geriffelt, um die Oberfläche für das anschließende Trocknen zu vergrößern. Nach dem letzten Arbeitsgang sind die Kautschukfelle etwa 5 mm dick und haben eine geprägte Oberfläche (*ribbed sheets*). Sie werden

in Räucherkammern auf Gestellen von etwa 2×2 m, über Bambusstangen hängend, etwa drei bis vier Tage bei einer Temperatur bis zu 60°C getrocknet und konserviert. Die Räucherkammern werden mit dem Holz der Gummibäume beheizt. Anschließend werden die Felle optisch auf Verunreinigungen geprüft, die größeren Fremdkörper herausgeschnitten und entsprechend dem Gehalt an Verunreinigungen nach den Richtlinien des *Green Book* den Klassen eins bis fünf zugeordnet (Tabelle 2.18). Die einzelnen Felle werden zu Ballen von 113 kg (250 lbs.) zusammengelegt, verpresst und mit Kreide- oder Talkumaufschlemung gegen Verkleben geschützt. Um das Handling zu erleichtern, sind auch Ballen zu 33,3 bzw. 25 kg in PE-Folie verpackt im Handel. Der Kautschuk ist je nach Intensität der Räucherung von hellbrauner bis dunkelbrauner Farbe und hat einen würzigen Geruch.

Die Vulkanisate aus RSS-Kautschuk besitzen eine hohe Festigkeit, einen hohen Modul und hervorragende elastische Eigenschaften. Die Verarbeitungseigenschaften hängen von den Herstellbedingungen und dem Anteil an Nichtkautschukbestandteilen ab und unterliegen meist größeren Schwankungen. Ist ein gleichmäßiges Qualitätsniveau erforderlich, empfiehlt sich eine Sondervereinbarung mit einer Plantage und zusätzlich das Verblenden der Ernten eines größeren Zeitraumes. Aufgrund der hohen Molarmasse liegt die Mooney-Viskosität (ML (1 \pm 4), 100°C) von RSS-Kautschuk über 100 Einheiten.

Wesentlichen Einfluss auf die Qualität des Kautschuks hat die Art der Weiterverarbeitung der von den Kleinpflanzern gelieferten Kautschukmenge. Abhängig von der Struktur des Produktionslandes kann sie bis zu zwei Dritteln der gesamten Erzeugung eines Landes betragen. Nun gibt es zwei Möglichkeiten der Latexverarbeitung, die sich insbesondere bezüglich der erzielten Qualität stark unterscheiden. In besser organisierten Regionen wird der täglich geerntete Latex in von Produzenten oder Gennossenschaften organisierten *field stations* gesammelt, mit Ammoniak stabilisiert und zur Weiterverarbeitung in die Fabriken gebracht. Ein Teil der *small holder* verarbeitet den Latex jedoch selbst zu rohen, nicht geräucherten Fellen. Der Latex wird wie oben beschrieben koaguliert, die Felle werden über meist handbetriebene Walzen ausgepresst, gewaschen und an der Luft getrocknet. Die an der Luft getrockneten Felle werden von Händlern abgeholt, in den Kautschukfabriken nochmals gewaschen und anschließend geräuchert und klassifiziert. Die von den Kleinpflanzern hergestellten sheets sind ungleichmäßiger und meist auch stärker verunreinigt, außerdem besteht die Gefahr, dass sie durch den an der Luft rasch einsetzenden enzymatischen Abbau bzw. durch Pilzbefall bereits geschädigt sind. Der größte Produzent von Smoked Sheet ist Thailand. Im Jahr 2019 hat Thailand 1,0 Millionen Tonnen RSS hergestellt.

2.2.5.1.2 Air Dried Sheet (ADS)

Luftgetrocknete Felle haben nahezu keine Bedeutung mehr. An ihrer Stelle verwendet man heute hellen Crepe. Die luftgetrockneten Felle werden nicht geräuchert, sondern

nur mit Warmluft getrocknet. Sie sind wesentlich heller als Smoked Sheets und haben einen höheren Anteil an natürlichen Harzen als heller Crepe. Sie sind für die Herstellung heller Gummiprodukte und für Produkte in Kontakt mit Lebensmitteln geeignet.

2.2.5.1.3 White und Pale Crepe

Hellen Crepe verwendet man für die Herstellung hellfarbiger Gummiprodukte und für Elastomere mit Lebensmittelkontakt. Heller Crepe wird aus sorgfältig ausgewähltem Latex hergestellt. Naturkautschuk hat wegen des Gehalts an β -Carotin eine hellgelbe Farbe, die durch eine Enzymreaktion in braun übergehen kann. Um die enzymatische Verfärbung zu verhindern, wird Latex sofort nach dem Sammeln mit Natrium-Bisulfit behandelt, anschließend auf 15 bis 20 % verdünnt und – wie bei der Sheetsherstellung beschrieben – rasch mit Ameisen- oder Essigsäure koaguliert. Danach werden die Felle mittels einer Serie geriffelter Walzwerke mit Friktion gründlich gewaschen und in Warmluft (2 Wochen bei 40 °C) getrocknet. *Extra heller Crepe* (White Crepe) wird aus frischem Latex durch fraktioniertes Koagulieren hergestellt. Heller Crepe wird in *dünnen* und *dicken Fellen* in Ballen zu 102 kg in den Handel gebracht. Der wichtigste Produzent für Crepe ist Indonesien.

2.2.5.1.4 Brown Crepe, Compo Crepe, Remill, Skim Block

Diese Produkte werden aus Rückständen und Abfällen erzeugt, die bei der Kautschuk- und Latexproduktion anfallen. Sie sind von minderer Qualität und enthalten wesentlich mehr Verunreinigungen und Nichtkautschukbestandteile als die Latexqualitäten. Für die Herstellung von *Estate Brown Crepe* verarbeitet man alle Abfälle, die beim Zapfen anfallen. Es sind dies im Wesentlichen das Koagulat an der Zapfstelle sowie Rückstände aus den Bechern (cup lump) und Behältern. *Compo Crepe* wird ebenfalls aus Fabrikationsrückständen und vor allem aus den bei der Kontrolle der Sheets ausgeschnittenen Verunreinigungen hergestellt. Die verunreinigten Rückstände werden zerkleinert, sorgfältig gewaschen und auf Riffelwalzwerken mit Friktion ausgepresst. Anschließend werden sie gekrümelt und getrocknet. Bedingt durch den Abbau am Walzwerk haben die aus Rückständen hergestellten Produkte eine niedrigere Masse. Die Farbe ist braun bis dunkelbraun, der Geruch kann durch Bakterienangriff intensiv sein. Kautschuk, der aufgrund mangelnder Hygiene bereits fermentiert ist, eignet sich nicht mehr zur Herstellung der oben genannten Sorten. Heute wird ein Großteil der Abfälle nicht mehr zu den klassischen Sorten Browns, Compo Crepe usw. verarbeitet, sondern als TSR 50 in den Handel gebracht.

Skim Rubber ist ein Nebenprodukt der Latexproduktion. Er wird aus dem im Serum befindlichen restlichen Kautschuk durch Koagulieren mit Schwefelsäure unter Zufügung von Flockungsmitteln hergestellt. Skim Rubber hat einen wesentlich höheren Eiweißgehalt und vulkanisiert rascher als Sheet-Typen. Er ist bezüglich der mechanischen Eigenschaften den „Abfalltypen“ überlegen. Skim Rubber wird zunehmend für die Produktion von TSR-Kautschuken verwendet.

Die oben angeführten Produkte werden wegen ihres niedrigen Preises eingesetzt. Von Vorteil sind der höhere Harzanteil und der höhere Abbaugrad, der die Klebrigkeit verbessert. Die meist störenden Verunreinigungen werden durch Strainen des Kautschuks entfernt.

2.2.5.2 Technisch spezifizierter Kautschuk (TSR)

Mitte der 1960er-Jahre kam es zu einem starken Rückgang des Naturkautschukverbrauches, der mehrere Ursachen hatte. Abgesehen von der Entwicklung der stereoregulären Synthesekautschuke (IR, BR) war ein wesentlicher Nachteil der konventionellen Naturkautschuksorten das Fehlen quantifizierbarer Spezifikationen und das unbequeme Handling der 113 kg Ballen. Zur Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit wurde 1965 vom Rubber Research Institute of Malaysia (RRIM) ein neues Herstellverfahren entwickelt, das die Herstellung von Naturkautschuk in standardisierter Qualität in Ballengrößen von 33,3 kg ermöglichte. Die Qualität der neuen Kautschuktypen (SMR) ist in den *Standard Malaysian Rubber Specifications* [2.22] festgelegt und wird im Unterschied zu den konventionellen Sorten durch quantifizierbare Qualitätsparameter beurteilt (siehe Tabelle 2.20).

Die visuelle Beurteilung des Schmutzgehaltes wurde durch technisch messbare Spezifikationen ersetzt (die Ziffer nach der Bezeichnung SMR gibt den Rückstand auf einem 44-mesh Sieb in hundertstel Prozent an). Aber auch die Qualität des Kautschuks wird durch eine Reihe von Merkmalen wie: Aschegehalt, Stickstoffgehalt, flüchtige Bestandteile, Farbe, Mooney-Viskosität, Wallace Plasticity und Plasticity Retention Index (PRI-Wert), beschrieben. Bei einigen Sorten wird auch das Vulkanisationsverhalten (Rheometer-Kurve) angegeben. Weiter wurden viskositätsstabilisierte Typen (CV, LV, GP) eingeführt und die Verpackung der des Synthesekautschuks angepasst (Gewicht: $33,3 \pm 0,5$ kg Ballen in niedrig schmelzender PE-Folie). Eine Zusammenstellung der Spezifikationen und der heute handelsüblichen Qualitäten findet sich in Tabelle 2.20. Diese Spezifikationen wurden auch von anderen Erzeugungsländern übernommen.

In Malaysia wird nahezu der gesamte Festkautschuk in Form von Technischem Standardkautschuk (SMR) produziert. Mittlerweile sind technisch standardisierte Kautschuke (TSR) aus allen anderen Produktionsländern erhältlich. In den Produktbezeichnungen entspricht der mittlere Buchstabe dem Anfangsbuchstaben des jeweiligen Erzeugerlandes, z. B. SIR = Standard Indonesian Rubber, SMR = Standard Malaysian Rubber, STR = Standard Thai Rubber. Auch beim Technischen Standardkautschuk wurde Malaysia weit überholt. Der weltgrößte Produzent ist heute Thailand mit 4,9 Millionen Tonnen im Jahr 2022.

Tabelle 2.20 Spezifikationsschema für Standard Malaysian Rubber [2.22]

Parameter	Latextypen säurekoaguliert				Gemisch Latex- typ/Field Grade	Field Grade-Typen			
	SMR CV 50	SMR CV 60	SMR L	SMR 5		SMR GP	SMR 10	SMR 20	SMR 50
Verunreinigungen: Rückstand 44 µm Sieb (max. %)	0,02	0,02	0,02	0,05	0,08	0,08	0,16	0,50	
Aschegehalt (max. %)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	1,0	1,5	
Stickstoffgehalt (max. %)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	
Flüchtige Anteile (max. %)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
Wallace Rapid Plasticity Min. Anfangswert (P_0)	---	---	35	30	---	30	30	30	
Plasticity Retention Index (PRI) (min. %)	---	---	60	60	50	50	40	30	
Mooney-Viskosität (ML (1 + 4), 100 °C)	50 ± 5	60 ± 5	---	---	65 ± 7,5	---	---	---	
Vulkanisations- verhalten (Rheometer)	+	+	+	---	+	---	---	---	

2.2.5.2.1 Latex-Typen

Die aus Latex hergestellten Typen SMR-5, SMR-L, SMR-CV haben das höchste Qualitätsniveau. Sie zeichnen sich durch helle Farbe und einen niedrigen Fremdkörpergehalt aus und eignen sich für helle und farbige Produkte. SMR-5 wird aus standardisierten, nicht geräucherten Sheets, die gekräumelt, gewaschen und bei 100 °C getrocknet werden, hergestellt. Für Produkte in Kontakt mit Lebensmitteln wurde SMR-L entwickelt. SMR-L ist ein besonders heller Kautschuktyp, der sorgfältig behandelt wird. Er wird aus ammoniakstabilisiertem Latex hergestellt, den man unmittelbar nach der Anlieferung mit Natriumbisulfit versetzt, um enzymatisches Verfärben zu verhindern. Der frische Latex wird ohne Verdünnen koaguliert und rasch weiterverarbeitet, um einen bakteriellen Angriff zu vermeiden, die Trocknung erfolgt

5 Stunden lang bei 100 °C. Viskositätsstabilisierte Typen (CV,) erhält man durch Zusatz von circa 0,15 % Hydroxylaminhydrochlorid bzw. Hydroxylaminsulfat zum frisch gezapften Latex (filed latex). Hydroxylamin blockiert die in der Naturkautschuk-Kette befindlichen Carbonylgruppen und verhindert die unerwünschten Kondensationsreaktionen, die zur Erhöhung von Molmasse und Viskosität führen. Die Viskosität der nach diesem Verfahren hergestellten Kautschuktypen liegt zwischen 50 und 70 Mooney-Einheiten (ML (1 + 4), 100 °C). Die spezifikationsgerechte Viskosität des Kautschuks wird durch Verschneiden eingestellt.

2.2.5.2.2 Peptized Rubber

Niederviskose Kautschuktypen können auch aus gelagertem Latex durch Zugabe eines Abbaumittels (z. B. 0,01 % Pentachlorthiophenol) hergestellt werden.

2.2.5.2.3 Field grade-Typen

Die Typen SMR 10 bis SMR 50 werden nicht aus *field latex*, sondern aus *field grade material* (*cup lump* mit einem geringen Anteil an Sheets) und immer öfter auch mit Anteilen an Skim Rubber hergestellt. Field Coagulum entsteht durch bakterielle Koagulation des Latex in den Sammelbechern, ohne Zusatz eines Fällungsmittels. Diese Methode ist rationeller als die Herstellung aus Latex. Um die Verunreinigungen zu entfernen, wird das Rohmaterial in Wasserbottichen eingeweicht, zerkleinert und gewaschen. Anschließend wird es verblendet und auf Walzwerken, Mühlen oder im Extruder weiter behandelt. Die Krümel werden bei etwa 100 °C getrocknet, zu Ballen verpresst und in PE-Folie verpackt. SMR GP ist ein definiertes Blend aus 60 % Latex-Material und 40 % cup lump. Den Typen 20 und 50 werden auch Kautschukabfälle zugesetzt. Die Ziffern der Typenbezeichnung geben den maximalen Schmutzgehalt in hundertstel Prozent an.

2.2.5.2.4 Herstellung von TSR

Für die Herstellung von TSR wurden mehrere Verfahren entwickelt.

Der *Heveacrumb-Prozess* wurde vom Rubber Research Institute of Malaysia entwickelt. Bei diesem Verfahren setzt man dem Latex etwa 0,5 % eines unverträglichen Öls (z. B. Rizinusöl) zu, um die Krümelbildung beim Fällen und bei der weiteren Verarbeitung zu unterstützen. Die Koagulation erfolgt mit Säure, das Koagulat wird über Riffelwalzwerke geführt, gewaschen und getrocknet. Der Kautschuk, der in Form von Krümeln vorliegt, wird zu Ballen verpresst und in PE-Folie verpackt.

Beim *Comminution-Prozess* wird das nasse Koagulat mechanisch zu erbsengroßen Stücken zerkleinert. Anschließend werden die Krümel gewaschen, getrocknet, zu Ballen verpresst und in PE-Folie verpackt. Mit diesem Prozess kann man sowohl konventionell gefälltes Koagulat als auch field coagulum und sämtliche Abfälle verarbeiten.

Der *Dynat-Prozess* ist eine Variante des Comminution-Prozesses. Für die Herstellung von Latexqualitäten wird Latex verblendet, mit Säure koaguliert und nach einer defi-

nierten Reifezeit (circa 16 Stunden) in einem Granulator zerkleinert und gewaschen. Die Trocknung erfolgt wie bei der Herstellung von Synthesekautschuk mittels Extruder und Heißlufttunnel.

2.2.5.3 Spezialtypen

2.2.5.3.1 Ölverstreckter Naturkautschuk (OE-NR)

Ölverstreckter Naturkautschuk wurde als Pendant zu ölverstrecktem SBR entwickelt, konnte sich am Markt aber nicht behaupten. Wie bei der Herstellung von OE-SBR wird das Extenderöl dem Latex vor dem Koagulieren zugesetzt. Die weitere Aufbereitung erfolgt analog der TSR-Produktion.

2.2.5.3.2 Vorvernetzter Naturkautschuk

Vorvernetzter Naturkautschuk (*superior processing rubber*) wird durch Vermischen von vorvernetztem Latex mit unvernetztem Latex und anschließendes Koagulieren hergestellt. Die Aufbereitung des Koagulats entspricht der der Standardkautschuke. Er wird zur Verbesserung der Standfestigkeit und zur Verringerung der Spritzquelle im Verschnitt mit anderen Kautschuken eingesetzt. Handelsübliche Typen sind SP 50 (50 % vorvernetzter Latex) und PA 80 (80 % vorvernetzter Latex); siehe auch Abschnitt 2.2.11 „Modifizierter Naturkautschuk“.

2.2.6 Eigenschaften von Naturkautschuk

Die Eigenschaften von Naturkautschuk hängen von der Art des Krons, dem Alter der Bäume, von der Jahreszeit und der Herstellmethode ab. Entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der verschiedenen Naturkautschuksorten hat das Herstellverfahren. Es beeinflusst sowohl Anteil und Zusammensetzung der Nichtkautschukbestandteile als auch Molmasse und Gelgehalt. Naturkautschuk enthält circa 100 verschiedene organische Substanzen, die unterschiedliche Auswirkungen auf die Qualität haben können. Die wichtigsten Nichtkautschukbestandteile sind: Lipide, Proteine, Fettsäuren und Harze. Lipide und Fettsäuren wirken als Fließmittel, Harze als Klebrigmacher, Fettsäuren aktivieren die Schwefelvulkanisation. Wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Naturkautschuks haben die Proteine. Sie erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelvernetzung und wirken verstärkend, im Vulkanisat verbessern sie den Weiterreißwiderstand und erhöhen den Modul. Allerdings verursachen sie eine höhere Wasserquellung.

2.2.6.1 Einfluss der Herstellmethode

Molmasse, Gelgehalt und Alterungsbeständigkeit sind vom Herstellverfahren abhängig. Das Fließverhalten von Naturkautschuk wird durch die Viskosität nach Mooney oder die Wallace-Plasticity beurteilt. Als Maß für das oxidative Abbauverhalten wurde

der Plasticity Retention Index (PRI-Wert) eingeführt. Er gibt das Verhältnis der Plastizität nach Wallace nach Heißluftalterung (30 min. bei 140 °C) zum Ausgangswert in Prozent an, höhere Werte bedeuten bessere Beständigkeit. Großen Einfluss auf Viskosität und PRI-Wert haben die Lagerzeit des Latex, die Fällungsmethode und die Reifezeit des Koagulat (das ist die Zeit zwischen der Zugabe der Säure und der Weiterverarbeitung). Längere Lagerzeiten des Latex bewirken eine höhere Viskosität, längere Reifezeiten haben einen negativen Einfluss auf den PRI-Wert. Säurekoagulierter Latex hat gegenüber Kautschuk aus *field coagulum* niedrigere Viskositäten und höhere PRI-Werte. Hohe Trocknungstemperaturen bewirken eine Viskositätszunahme und eine Schädigung des Kautschuks durch Oxidation. Der Kautschukgehalt hängt ebenfalls vom Herstellverfahren ab. Bei Premium-Qualitäten liegt er je nach Sorte zwischen 92 und 96 % (Tabelle 2.21).

Tabelle 2.21 Durchschnittliche Zusammensetzungen von Ribbed Smoked Sheet

Zusammensetzung von RSS	Gew.-%
Kautschuk-Kohlenwasserstoff	92 bis 96
Proteine	2,0 bis 3,0
Fettsäuren	1,0 bis 1,5
Asche	0,2 bis 1,0
Feuchtigkeit	0,3 bis 1,2

2.2.6.2 Einfluss der Struktur

2.2.6.2.1 Mikrostruktur

Naturkautschuk besteht nahezu ausschließlich aus *cis*-1,4-Polyisopren-Einheiten, die in Kopf-Schwanz-Konfiguration angeordnet sind. Im Vergleich zu Polybutadien ist die Beweglichkeit der Naturkautschuk-Kette durch die Methylgruppe am C₂-Atom behindert. Die Glasumwandlungstemperatur beträgt -73 °C und liegt deutlich höher als die von *cis*-1,4-Polybutadien. Neuere Untersuchungen mit verschiedenen thermoanalytischen Methoden ergeben je nach Methode Werte bis -67,5 °C [2.23].

Wegen des stereoregulären Aufbaus kann Naturkautschuk kristallisieren. Die Kristallisation ist jedoch in ungedehntem Zustand bei Temperaturen über 0 °C so stark inhibiert, dass Naturkautschuk praktisch nicht kristallisiert. Eine herausragende Eigenschaft von Naturkautschuk ist die ebenfalls durch den stereoregulären Aufbau bedingte Fähigkeit zur Dehnungskristallisation, die eine Selbstverstärkung bewirkt. Für den Schmelzpunkt in ungedehntem Zustand werden in der Literatur Werte von 25 bis 40 °C angegeben. Die Schmelztemperatur ist eine Funktion der Einfriertemperatur, sie steigt mit der Einfriertemperatur an [2.24, 2.26]. Naturkautschuk kristallisiert in Form von Sphäroliten mit einer Lamellendicke von etwa 10 nm. Die Kris-

tallisationsgeschwindigkeit hängt von der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Kristallitwachstumsgeschwindigkeit ab, die beide temperaturabhängig sind. Untersuchungen ergaben, dass Naturkautschuk in ungedehntem Zustand bei Temperaturen oberhalb 0 °C und unterhalb –50 °C nicht kristallisiert. Das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit liegt bei –25 °C [2.24]. Die Kristallinität von Naturkautschuk wurde durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen, sie erreicht max. 30 %. Die Dichte der Kristallite beträgt 1,0 g/cm³, die des amorphen Kautschuks 0,934 g/cm³ [2.25].

Kälteverhalten

Die niedrige Glasumwandlungstemperatur des Naturkautschuks ermöglicht den Einsatz von Naturkautschukprodukten bis zu Temperaturen von –50 °C. Allerdings ist zu beachten, dass Naturkautschuk bei niedrigen Temperaturen kristallisiert, weshalb es bei Lagerung in der Kälte zu einer Erhöhung von Modul und Härte kommt. Der kritische Temperaturbereich liegt zwischen –10 und –35 °C [2.33]. Die Tendenz zur Kristallisation kann durch Verwendung von Weichmachern bzw. durch Verblenden mit amorphen Polymeren (Li-BR, Li-IR) verringert werden. Die Kristallisation wird aber auch durch die bei der Schwefelvernetzung auftretende cis/trans-Isomerisierung gestört. Vulkanisate mit konventionellen Schwefel-Beschleuniger-Systemen haben ein besseres Kälteverhalten als Vulkanisate aus EV-Systemen.

Dehnungskristallisation

Eine Dehnung der Makromoleküle bewirkt bekanntlich eine Abnahme der Entropie. Für ein System im Gleichgewichtszustand gilt, dass entsprechend der Clausius-Clapeyron-Gleichung der Schmelzpunkt der Polymere durch Dehnung zu höheren Temperaturen verschoben wird. Das Ausmaß der Schmelzbereichserhöhung ist eine Funktion des Verstreckungsgrades. Das Auftreten von Dehnungskristallisation wurde bis zu Temperaturen von 115 °C nachgewiesen. Mit zunehmender Dehnung nimmt auch die Halbwertszeit der Kristallisation ab [2.28]. Der Einfluss des Verstreckungsgrades auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ist aus Bild 2.14 ersichtlich. Die Kristallite wirken wie Füllstoffteilchen und erhöhen den Modul.

Untersucht man die Temperaturabhängigkeit der Reißfestigkeit von NR-Vulkanisaten, so findet man, dass es bei etwa 80 bis 100 °C zu einem drastischen Abfall der Festigkeit kommt. Wie Bild 2.15 zeigt, ist der Effekt bei ungefüllten NR-Vulkanisaten viel deutlicher ausgeprägt als bei rußgefüllten Vulkanisaten [2.27].

Durch Röntgenspektren und durch elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden in hochgedehnten Naturkautschukfilmen fibrilläre Strukturen nachgewiesen [2.24]. Jede Fibrille besteht aus einer Vielzahl von Kristalliten, die in Dehnungsrichtung ausgerichtet sind. Die Kristallisationsstellen wirken wie zusätzliche Netzstellen. Sie bewirken eine erhebliche Erhöhung von Spannungswert, Reißfestigkeit und Weiterreißwiderstand. Die Erhöhung des Weiterreißwiderstandes resultiert daraus, dass

die Kristallisation in Richtung der größten Dehnung – also normal zur Rissrichtung – auftritt und damit dem Weiterreißen einen erhöhten Widerstand entgegengesetzt.

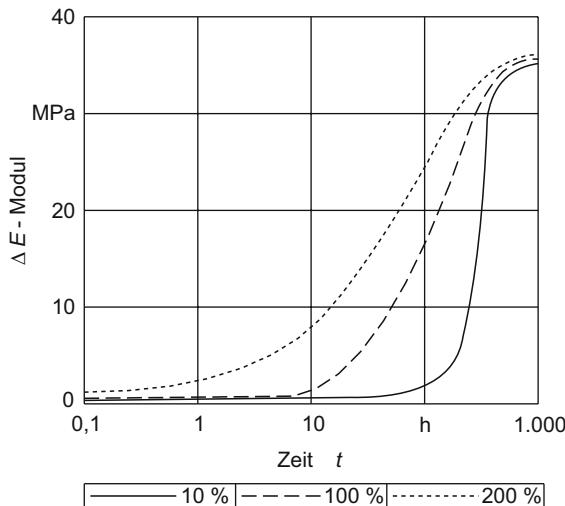


Bild 2.14

Zunahme des E-Moduls in Abhängigkeit der Zeit bei unterschiedlichen Dehnungen. Lagertemperatur: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2.25]

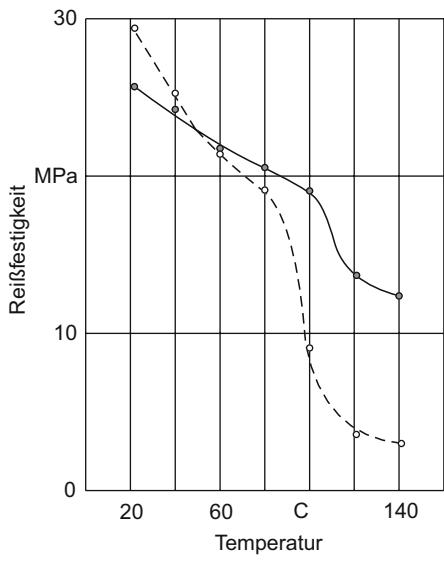


Bild 2.15

Temperaturabhängigkeit der Reißfestigkeit
a Ungefüllt, b Rußgefüllt; 50 phr N 330 [2.27]

2.2.6.2.2 Makrostruktur

Die mittlere Molmasse von Naturkautschuk wird von der Art der Klone, vom Alter der gezapften Bäume, der Jahreszeit und der Herstellmethode bestimmt. Naturkaut-

schuk aus frisch gezapftem Latex und viskositätsstabilisierter Latex haben eine bimodale Molmassenverteilung, die Uneinheitlichkeit liegt zwischen fünf und zehn. Das mittlere Molekulargewicht (M_w) beträgt 1 bis $3 \cdot 10^6$, das mittlere Zahlenmittel (M_n) 3 bis $5 \cdot 10^5$ g/mol.

Je nach Herstellmethode und Lagerzeit enthält Naturkautschuk zwischen 5 und 30 % Gel. Die Gelbildung wird auf eine Reaktion der in der Kautschukkette enthaltenen Carbonylgruppen mit den Nichtkautschukbestandteilen zurückgeführt. Naturkautschuk-Latex, der unmittelbar nach dem Zapfen koaguliert wird, enthält kein Gel, er ist in einem guten Lösungsmittel (Toluol) vollständig lösbar. Blockiert man die Carbonylgruppen mit Hydroxylamin, wie das bei den viskositätsstabilisierten Kautschuksorten der Fall ist, ist der Gelgehalt ebenfalls gering. Da die Molmasse nur an der gelösten Fraktion bestimmt werden kann, lässt sich bei gelhaltigem Kautschuk die Molmassenverteilung nicht vollständig charakterisieren. Ein höherer Gelanteil bewirkt einen höheren Modul, längere Relaxationszeit und eine höhere Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit [2.29, 2.34]. Die Molmassenverteilung verschiedener Naturkautschuk-Sorten ist in Bild 2.16 dargestellt.

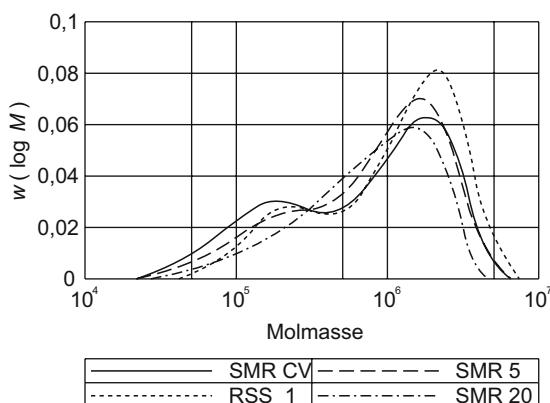


Bild 2.16

Molmassenverteilung verschiedener Naturkautschuksorten

2.2.6.3 Abbauverhalten von Naturkautschuk (Mastikation)

Naturkautschuk ist aufgrund der hohen Molmasse und des Gelgehaltes schwierig zu verarbeiten. Sieht man von den viskositätsstabilisierten Typen ab, muss vor der Verarbeitung die Viskosität durch Abbau der Ketten reduziert werden. Den Vorgang der gezielten Polymerkettenspaltung bezeichnet man als *Mastikation*. Dieser Begriff geht auf Hancock zurück, der bereits 1820 eine Vorrichtung zum mechanischen Abbau von Naturkautschuk erfunden hat (Masticator). Der Abbau der Polymerketten kann entweder mechanisch oder thermisch-oxidativ erfolgen. In beiden Fällen ist Sauerstoff involviert, beim mechanischen Abbau verhindert er die Rekombination der Radikale, beim thermisch-oxidativen Abbau wirkt er kettenpaltend. Je nach Abbauverfahren erhält man unterschiedliche Molmassenverteilungen, die die Eigenschaften der Endprodukte beeinflussen.

Die wichtigsten Methoden zum Abbau von Naturkautschuk bzw. zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens sind:

- Mechanischer Abbau
- Thermisch-oxidativer Abbau
- Thermisch-oxidativer Abbau mittels chemischer Abbaumittel (Peptizer)

2.2.6.3.1 Mechanischer Abbau

Der mechanische Abbau von Naturkautschuk wird mittels Walzwerken bei hoher Friktion und möglichst niedriger Temperatur ($T < 80^{\circ}\text{C}$) in Gegenwart von Luftsauerstoff durchgeführt. Die hohen Scherkräfte im Walzenspalt führen zum Kettenbruch, es werden vorzugsweise die langen Ketten abgebaut. Dieser Abbaueffekt zeigt sich deutlich durch Verschiebung der Molmasse zu niedrigeren Werten, aus der bimodalen Molmassen-Verteilung wird eine breite Normalverteilung (Bild 2.17). Die beim Kettenbruch gebildeten Radikale reagieren mit Sauerstoff zu Hydroperoxiden, die bei niedrigen Temperaturen stabil sind und nicht weiterreagieren. Mit steigender Temperatur nimmt die Effizienz des Abbaus ab [2.30]. Eine intensive Kühlung ist daher erforderlich. Man erreicht sie durch Verwendung von peripher gebohrten Walzen und Führen der Masse über einen Walzenstock. Zur Erhöhung der Scherkräfte arbeitet man mit engem Walzenspalt und hoher Friktion (1:2). Zum Abbau von circa 50 kg Kautschuk benötigt man auf einem 84“ Walzwerk je nach geforderter Viskosität 15 bis 45 Minuten. Dieser relativ teure Prozess wird daher nur zur Herstellung spezieller Produkte (Schwammgummi, Moosgummi, Hartgummi) angewandt.

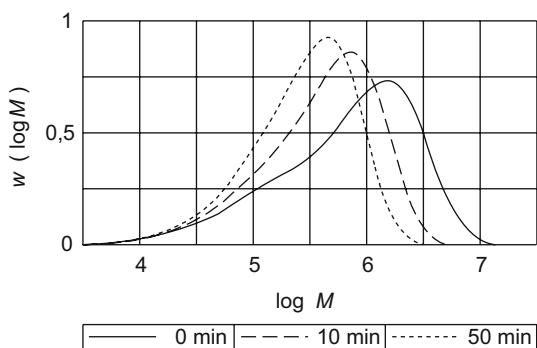


Bild 2.17

Änderung der Molmassen-Verteilung durch mechanischen Abbau am Walzwerk nach 10 bzw. 50 Minuten

2.2.6.3.2 Thermisch-oxidativer Abbau

Der thermisch-oxidative Abbau erfolgt im Innenmischer bei Temperaturen über 120°C . Der oxidative Abbau erfolgt durch eine Kettensspaltung unter Einwirkung von Sauerstoff und mechanischer Energie, Scherkräfte verstärken die Abbauwirkung. Um den Kontakt mit Luftsauerstoff zu gewährleisten, muss beim Abbau im Innenmischer der Stempel mehrmals gelüftet werden. Die Effizienz des thermisch-oxidativen Ab-

baus nimmt mit steigender Temperatur zu. Durch Zusatz von Mastiziermitteln wird die Bildung von Radikalen erleichtert, die Kettenradikale werden stabilisiert und so mit die Rekombination verhindert. Im Gegensatz zum mechanischen Abbau, bei dem überwiegend die langen Ketten abgebaut werden, erfolgt der thermisch-oxidative Abbau statistisch.

In der Praxis laufen beide Prozesse parallel ab. Die Effizienz des mechanischen Abbaus nimmt mit steigender Temperatur ab und erreicht bei etwa 110 °C eine minimale Wirkung. Der oxidative Abbau setzt erst bei Temperaturen über 80 °C ein und nimmt mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten bewirkt, dass die Abbaurate bei Temperaturen zwischen 90 und 110 °C am niedrigsten ist [2.30].

2.2.6.3.3 Thermisch-oxidativer Abbau in Gegenwart von Mastiziermitteln (Peptizer)

Es gibt eine Reihe von Substanzen (Mastiziermittel, Peptizer), die den oxidativen Abbauprozess katalysieren und bewirken, dass die Abbaureaktion auch bei niedrigerer Temperatur effizient verläuft. Ein wirksamer Abbaubeschleuniger ist Pentachlorthiophenol, er wird aber wegen der toxischen Reaktionsprodukte nicht mehr verwendet. Heute verwendet man 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) oder Zinkseifen. Die Aktivierung erfolgt durch sogenannte Booster (organische Metallkomplexe). Zinkseifen haben den Vorteil, dass sie sich im Kautschuk gut verteilen und außerdem als Gleitmittel wirken. Die Dosierung liegt im Durchschnitt zwischen 0,1 und 0,5 phr.

2.2.7 Verarbeitung von Naturkautschuk

Die Auswahl der Naturkautschuk-Typen und die Einstellung des Abbaugrades ist meist ein Kompromiss zwischen Verarbeitungsanforderungen (Viskosität, Klebrigkeit, Standfestigkeit) und Vulkanisateigenschaften. Beim Mischen und bei der Weiterverarbeitung ist die ausgeprägte Neigung zum Abbau zu berücksichtigen. Mastikate mit niedriger Viskosität werden für Moosgummimischungen, für das Belegen von Geweben und für die Herstellung von Klebe- bzw. Konfektionslösungen verwendet. Für Produkte, die hohe Festigkeit, hohe Elastizität bzw. gute dynamische Eigenschaften erfordern (z. B. Laufflächen von Lkw-Reifen), wird Naturkautschuk möglichst wenig abgebaut. In der kalten Jahreszeit wird ein Vorwärmten auf circa 60 °C empfohlen. Die bei einem Naturprodukt gegebenen Schwankungen der Eigenschaften können durch Verschneiden ausgeglichen werden. Für Produkte, bei denen besonders konstante Eigenschaften gefordert sind, ist es vorteilhaft, den Kautschuk von nur einem Produzenten zu beziehen. Renommierte Handelshäuser bieten Kontrolle und Sortieren der Ware als Dienstleistung gegen einen Preisaufschlag an.

Naturkautschuk hat ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten, das auf den natürlichen Begleitsubstanzen (Harze, Lipide, Fettsäuren) und auf der breiten Molmassen-

Verteilung beruht. Die Harze bewirken eine hohe Klebrigkeit und gute Walzenhaftung, die Lipide und Fettsäuren bewirken gute Fließeigenschaften. Die langketigen Anteile und der Gelanteil geben den unvernetzten Produkten eine gute Standfestigkeit. Die Dehnungskristallisation erhöht den Widerstand gegen das Fließen. Diese Eigenschaften werden besonders bei der Herstellung konfektionierter Produkte geschätzt.

2.2.7.1 Mischen

Naturkautschukmischungen werden sowohl am Walzwerk als auch im Innenmischer hergestellt. Das Mischen im Innenmischer erfolgt konventionell. Der mastizierte Kautschuk wird vorgelegt und einige Zeit bei niedriger Drehzahl weichgemacht. Anschließend erfolgt die Zugabe von Füllstoffen, Weichmachern, Stearinsäure, Zinkoxid und Stabilisatoren. Da beim Mischen von Naturkautschuk im Innenmischer die Temperatur rasch ansteigt, wird empfohlen, das Vernetzungssystem in einer zweiten Mischstufe zuzugeben.

2.2.7.2 Formgeben

Naturkautschuk lässt sich mit allen bei der Kautschukverarbeitung üblichen Verfahren verarbeiten. Zur Verbesserung der Standfestigkeit bei der kontinuierlichen Vulkanisation (LCM, UHF) kann vorvernetzter Kautschuk (PA 80, SP 50) oder Faktis zugesetzt werden.

2.2.7.3 Vulkanisation

Naturkautschukmischungen bauen bei höherer Vulkanisationstemperatur stark ab (Reversion). Daher sollen mit konventionellen Schwefel-Beschleuniger-Systemen Temperaturen von 160 °C nicht überschritten werden. Mit Semi-EV- und EV-Systemen sind Temperaturen bis 180 °C möglich. Bei Temperaturen über 200 °C ist der Abbau so rasch, dass die Produkte an der Oberfläche klebrig werden.

2.2.8 Compounding von Naturkautschuk

Der Rezeptaufbau von Naturkautschuk-Mischungen ist in der Literatur ausführlich beschrieben [2.31]. An dieser Stelle sind daher nur prinzipielle Richtlinien angeführt.

2.2.8.1 Blends mit anderen Kautschuken

Kautschukverschnitte sind meist unverträglich, sie sind aber das Mittel der Wahl, wenn bestimmte Eigenschaften erzielt werden sollen. Eine homogene Verteilung der Phasen wird nur dann erreicht, wenn die Viskositäten der zu verblendenden Partner ähnlich und die Scherkräfte ausreichend hoch sind. Bei unverträglichen Polymeren verbessert der Zusatz eines Phasenvermittlers die Dispersion. Es ist zu beachten, dass

sich Füllstoffe, Weichmacher und Vernetzungsschemikalien bevorzugt in jener Phase anreichern, zu der sie die größere Affinität haben.

Naturkautschuk covulkanisiert mit allen Dien-Kautschuken (SBR, BR, CR). Verschnitte von Naturkautschuk mit SBR werden häufig zur Verbilligung eingesetzt. Zur Verbesserung des Abriebwiderstandes und des Kälteverhaltens wird Naturkautschuk mit BR verschnitten. Naturkautschuk ist mit EPDM und IIR unverträglich und mit diesen auch nicht mit Schwefelbeschleunigersystemen covulkanisierbar. Blends von Naturkautschuk mit 25 phr EPDM werden zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit angewandt.

2.2.8.2 Füllstoffe

Im Gegensatz zu den meisten Synthesekautschuken benötigt Naturkautschuk aufgrund der Dehnungskristallisation keine verstärkenden Füllstoffe, um gute mechanische Eigenschaften zu erzielen. Füllstoffe sind aber zum Einstellen bestimmter Eigenschaften, wie z. B. für einen höheren Modul oder besseren Abriebwiderstand, nötig. Aktive Füllstoffe bewirken eine starke Erhöhung von Härte, Modul und Verlustfaktor und eine weitere Zunahme der Reißfestigkeit. Im gleichen Ausmaß nehmen Dehnung und Elastizität ab, der Abriebwiderstand nimmt zu. Füllstoffe mit mittlerer Aktivität verbessern das Verarbeitungsverhalten. Inaktive Füllstoffe dienen zur Härteeinstellung und zur Verbilligung.

2.2.8.3 Weichmacher

Unpolare Weichmacher (Mineralöle) sind mit Naturkautschuk gut verträglich. Polare Syntheseweichmacher sind nur in niedrigen Dosierungen mit Naturkautschuk verträglich und dienen zur Verbesserung des Kälteverhaltens. Für flammwidrige Produkte verwendet man Phosphorsäureester anstelle von Mineralölweichmachern (max. Dosierung 20 phr).

Bewährte Verarbeitungshilfsmittel sind Stearinsäure sowie ihr Zink- und Calciumsalz. Sie erleichtern auch das Verteilen der Füllstoffe und ergeben bei der Extrusion glatte Oberflächen. Die Einspritzgeschwindigkeit beim Spritzgießen wird ebenfalls erhöht.

2.2.8.4 Stabilisatoren, Alterungsschutzmittel

Naturkautschukvulkanisate haben aufgrund der Doppelbindung in der Hauptkette eine ungenügende thermische und oxidative Beständigkeit (Alterungsbeständigkeit). Im Vergleich zu anderen Dienkautschuken (BR, SBR, NBR) wird dieser Effekt durch den +I-Effekt (induktiven Effekt) der 2-Methylgruppe noch verstärkt. Einen wirksamen Schutz gegen thermische und oxidative Kettenspaltungen geben kombinierte Hitze- und Alterungsschutzmittel. Die beste Schutzwirkung haben aromatische Amine (z. B. p-Phenyldiamine), die gleichzeitig einen Schutz gegen dynamische Ermüdung bieten. Nichtverfärbende Alterungsschutzmittel, z. B. sterisch gehinderte Phenole, haben nur geringe Wirkung.

Wesentlichen Einfluss auf die thermisch-oxidative Stabilität hat das Vernetzungssystem. Unter anaeroben Bedingungen haben peroxidvernetzte Vulkanisate die beste thermische Beständigkeit, gefolgt von EV-vernetzten Vulkanisaten. In Gegenwart von Luftsauerstoff und eines Alterungsschutzmittels haben schwefelfreie TMTD-Vulkanisate die gleiche Stabilität wie peroxidvernetzte Vulkanisate. Konventionell vernetzte Elastomere haben die geringste Stabilität.

2.2.8.5 Ozonschutzmittel

Die Verwendung von Ozonschutzmitteln ist wegen der ungünstigen UV- und Ozonbeständigkeit von Naturkautschuk auch im *indoor*-Einsatz empfehlenswert. Bei Verwendung im Freien sind die Vulkanisate unbedingt durch Ozonschutzwachse zu schützen. NR-Vulkanisate neigen bereits bei geringen Dehnungen zu Ozonrissbildung. Bei ungeschützten Naturkautschukvulkanisaten beginnt die Ozonrissbildung bereits ab Dehnungen von 3 %. Die Rissbildungsgeschwindigkeit nimmt exponentiell mit der Dehnung zu. Den besten Schutz gegen Ozoneinwirkung geben Paraffine, sie bilden an der Oberfläche eine schützende Barriere gegen das Eindringen von Ozon. Langkettige Paraffine haben in Naturkautschuk nur eine geringe Löslichkeit und wandern bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze an die Oberfläche. Verzweigte Paraffine wandern langsamer und haben eine höhere Depotwirkung. Zu beachten ist, dass die Löslichkeit der Paraffine temperaturabhängig ist. Bei tiefen Temperaturen kann wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit die Ausbildung des Schutzfilmes nur langsam erfolgen, bei höheren Temperaturen geht die Schutzwirkung aufgrund der höheren Löslichkeit verloren. Löslichkeit, Diffusionsgeschwindigkeit, Filmdicke und Filmelastizität hängen von der Zusammensetzung der Paraffine ab und müssen den Einsatzbedingungen entsprechen. Auch die Einwirkung von UV-Licht beschleunigt die Oxidation von Naturkautschuk. Die Zugabe von UV-Stabilisatoren (Ruß, ZnO, Hydrochinonen, und andere) verzögert die Oxidation.

Eine weitere Möglichkeit des Ozonschutzes ist das Verblenden von Naturkautschuk mit Polymeren, die gut ozonbeständig sind, z. B. mit EPDM. Für einen wirksamen Schutz sind mindestens 25 phr erforderlich. Da diese Polymerverschnitte unverträglich sind und mit Schwefelbeschleunigersystemen nicht covulkanisieren, nehmen bestimmte Eigenschaften im gleichen Ausmaß ab.

2.2.8.6 Vernetzung

2.2.8.6.1 Schwefelvernetzung

Die Eigenschaften der schwefelvernetzten Vulkanisate hängen von der Art der Schwefelbrücken ab. Je nach dem Verhältnis Schwefel zu Beschleuniger und den vorgegebenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeit) entstehen Netzstrukturen mit unterschiedlichen Anteilen an Mono-, Di- und Polysulfidgruppen. Zu Beginn der Vernetzung bilden sich überwiegend polysulfidische Netzstellen. Bei längerer Reaktionszeit (Über-

vernetzung) entstehen Mono- und Disulfid-Netzstellen. Da die Vulkanisation in der Praxis meist anisotherm abläuft, liegen in schwefelvernetzten Vulkanisaten unterschiedliche Schwefelstrukturen vor. Bei der Schwefelvernetzung bleibt die Doppelbindung überwiegend erhalten. Die Reaktion mit dem Schwefelbeschleunigerkomplex erfolgt bevorzugt an den der Doppelbindung benachbarten Methylengruppen (A) und (B), siehe Bild 2.18.

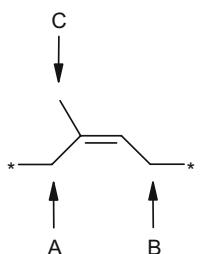


Bild 2.18

Reaktive Stellen der Isopreneinheit

Im Vergleich zu anderen Dien-Kautschuken benötigt Naturkautschuk für die gleiche Vernetzungsdichte eine etwas höhere Dosierung an Schwefel und eine niedrigere Dosierung an Beschleunigern. Bei der Schwefeldosierung ist zu beachten, dass die Löslichkeit von Schwefel in Naturkautschuk stark temperaturabhängig ist: bei 20 °C lösen sich 1,8 Gew.-%, bei 60 °C bereits 4 %. Als Aktivatoren für die Schwefelvernetzung werden ZnO und Stearinsäure verwendet.

Konventionelle Schwefel-Beschleuniger-Systeme bilden bei niedrigen Vulkanisationstemperaturen ($T < 150$ °C) am Vernetzungsmaximum überwiegend polysulfidische Netzstellen. Sie ergeben Vulkanisate mit hoher Dehnung, gutem Weiterreißwiderstand, guten Kälteeigenschaften sowie hoher Ermüdungsrißbeständigkeit. Sie sind empfindlich gegen Übervernetzung (Reversion) und schlecht alterungsbeständig. Vulkanisationstemperaturen über 160 °C verursachen bei konventionellen Systemen eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften.

Niedrigschwefelsysteme (EV- und Schwefel spendersysteme) bilden überwiegend di- und monosulfidische Bindungen. Sie haben ein besseres Alterungsverhalten, eine geringere Reversion, einen niedrigen Verformungsrest, aber schlechtere dynamische Eigenschaften. *EV-Systeme* können bei Vulkanisationstemperaturen bis 180 °C verwendet werden. Einen guten Kompromiss zwischen den gegenläufigen Eigenschaften der beiden Systeme erzielt man mit *Semi-EV-Systemen*, die 1–2 phr Schwefel und 2,5–1,0 phr Beschleuniger enthalten. Bezuglich der Auswahl und der Kombination der verschiedenen Beschleuniger wird auf Kapitel 3 „Füllstoffe, Vernetzungsmittel, Additive“ verwiesen.

2.2.8.6.2 Peroxidvernetzung

Die Vernetzung von Naturkautschuk mit Peroxiden wird zur Herstellung von Elastomeren mit guter Wärmebeständigkeit verwendet, bei Übervulkanisation tritt keine Reversion auf. Die Peroxidvernetzung hat jedoch eine Reihe von Nachteilen und wird deshalb nur in geringem Umfang angewandt. Im Vergleich zur Vernetzung mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen sind die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate niedriger, der Weiterreißwiderstand und die dynamische Dauerbelastbarkeit sind schlechter. Ein weiterer Nachteil ist, dass die üblicherweise verwendeten Peroxide lange Reaktionszeiten bzw. hohe Vernetzungstemperaturen benötigen, sodass es während der Vernetzung bereits zu einem Abbau des Naturkautschuks kommen kann. Im Gegensatz zur Schwefelvulkanisation ist die Peroxidvernetzung gegen Sauerstoff empfindlich und nur unter Ausschluss von Luftsauerstoff möglich. Die für Dienkautschuk besonderen wirksamen verfärbenden Alterungsschutzmittel, wie p-Phenyldiamine, sind Radikalfänger und sind daher für die Peroxidvernetzung nicht geeignet.

2.2.9 Eigenschaften der Naturkautschuk-Vulkanisate

Die wichtigsten Eigenschaften von Naturkautschuk-Vulkanisaten sind:

- Selbstverstärkung durch Dehnungskristallisation,
- hohe Reißfestigkeit (auch in ungefülltem Zustand), hohe Dehnung, hoher Weiterreißwiderstand,
- niedrige bleibende Verformung, geringes Fließen,
- hohe Elastizität, niedrige Hysteresis, niedriger Verlustfaktor, niedrige Wärmeentwicklung
- gutes Kälteverhalten, schlechte Wärmebeständigkeit,
- schlechte Witterungs-, UV- und Ozonbeständigkeit,
- geringe Wasserquellung,
- nicht beständig gegen Kohlenwasserstoffe, Mineralöle und Fette.

Besonders hervorzuheben ist, dass Naturkautschuk auch ohne verstärkende Füllstoffe verwendet werden kann und Vulkanisate mit hoher Reißfestigkeit, Dehnung und Elastizität sowie niedriger Erwärmung bei dynamischer Belastung ergibt. Von Nachteil ist die schlechte Wärme-, Ozon- und Witterungsbeständigkeit. Ein wesentliches Argument für den Einsatz von Naturkautschuk ist das gute Preis-Leistungsverhältnis. Wegen der hohen Stereoregularität (Naturkautschuk ist aus cis-1,4-Polyisopreneinheiten in Kopf-Schwanz-Konfiguration) hat Naturkautschuk die Fähigkeit zur Kristallisation. Die Kristallisation ist jedoch bei Einsatztemperaturen über 0 °C

stark inhibiert ist und kommt erst bei Dehnung zur Wirkung (siehe Abschnitt 2.2.6.2 „Einfluss der Struktur“). Dieses Eigenschaftsbild von Naturkautschuk-Vulkanisaten wird in seiner Gesamtheit von Synthesekautschuk-Vulkanisaten bei gleichem Preisniveau nicht erreicht. Ein weiteres Faktum ist, dass Naturkautschuk als nachwachsender Rohstoff zur Schonung der begrenzten petrochemischen Ressourcen und zur Erhaltung des CO₂-Gleichgewichtes beiträgt.

2.2.9.1 Mechanische Eigenschaften

Härte

Die Härte von Naturkautschuk-Elastomeren kann durch Zugabe von Füllstoffen und Weichmachern in einem weiten Bereich (25 bis 95 Shore A) variiert werden. Naturkautschuk eignet sich auch für die Herstellung zelliger Produkte (Schwamm-, Moos- und Zellgummi) und für Hartgummi.

Hartgummi: Vulkanisate aus Naturkautschuk mit 30 – 50 phr Schwefel ergeben den sogenannten Hartgummi mit Härten > 45 Shore D. Hartgummi hat ein breites Anwendungsspektrum (Haushalts- und Ziergegenstände, Batteriekästen, chemikalienbeständige Auskleidungen, und andere mehr), er wurde jedoch in den letzten Jahrzehnten weitgehend durch Thermoplaste verdrängt.

Reißfestigkeit, Reißdehnung

Im Gegensatz zu amorphen Elastomeren haben *ungeföllte* Naturkautschuk-Vulkanisate eine hohe Reißfestigkeit. Die höchsten Werte für Reißfestigkeit erhält man bei Verwendung von nicht abgebautem Naturkautschuk, z. B Naturkautschuklatex im Tauchverfahren. Ungeföllte Naturkautschuk-Vulkanisate haben bei Raumtemperatur aufgrund der Dehnungskristallisation Reißfestigkeiten bis 25 MPa, mit verstärkenden Füllstoffen erreicht man bis zu 30 MPa. Die Dehnungskristallisation ist temperaturabhängig. Bei Temperaturen über 100 °C nimmt die Reißfestigkeit ungefüllter Naturkautschuk-Vulkanisate stark ab und erreicht den Wert ungefüllter, amorpher Kautschuke. Steigende Mengen aktiver Füllstoffe verringern die Temperaturabhängigkeit der Reißfestigkeit [2.27]. Die Reißdehnung hängt von der Vernetzungsdichte sowie von der Konzentration und Aktivität der Füllstoffe ab. Sie liegt üblicherweise im Bereich zwischen 400 und 800 %.

Weiterreißwiderstand

Der Weiterreißwiderstand wird ebenfalls durch die Dehnungskristallisation stark beeinflusst, er ist höher als bei den meisten Synthesekautschuken. Ähnlich hohe Werte erzielt man bei Synthesekautschuken nur durch Verwendung hochaktiver Kiesel säure, was allerdings mit Nachteilen bei der Verarbeitung verbunden ist.

Elastizität

Bedingt durch die niedrige Glasübergangstemperatur haben ungefüllte oder mit inaktiven Füllstoffen gefüllte Vulkanisate eine hohe Elastizität. Aktive Füllstoffe und Weichmacher verringern die Elastizität.

2.2.9.2 Verformungsverhalten

2.2.9.2.1 Statisch

Naturkautschuk-Vulkanisate haben bei Raumtemperatur einen niedrigen Verformungsrest nach Entlastung. Bei Lagerung in der Kälte kann die Kristallisation einen Anstieg des Verformungsrestes bewirken. Bei Temperaturen über 70 °C steigt der Verformungsrest wegen der ungenügenden Alterungsbeständigkeit ebenfalls an.

2.2.9.2.2 Dynamisch

Elastomere aus Naturkautschuk haben ausgezeichnete elastische Eigenschaften und zeichnen sich bei dynamischer Belastung durch eine niedrige Hysteresis aus. Im Temperaturbereich zwischen 0 und 50 °C sind Dämpfung und dynamischer Modul bis etwa 100 Hz unabhängig von der Frequenz. Weitere hervorragende Eigenschaften sind die relativ kurze Relaxationszeit, die geringe Kriechneigung und das ausgezeichnete Ermüdungsverhalten. Diese Eigenschaften prädestinieren Naturkautschuk-Vulkanisate insbesondere für den Einsatz bei dynamischer Belastung (Motorlager, Schwingungsdämpfung, Federelemente, Reifen). In ungefüllten Vulkanisaten ist die Hysteresis bzw. die in Wärme umgewandelte Verformungsarbeit besonders gering. Durch Zusatz verstärkender Füllstoffe nimmt die Hysteresis zu und es kommt bei dynamischer Belastung zur Erhöhung der Temperatur des Elastomers.

2.2.9.3 Wärme-, Alterungs- und Witterungsbeständigkeit

Wie alle Vulkanisate aus Dien-Kautschuken haben auch Naturkautschuk-Vulkanisate eine schlechte Wärme-, Alterungs-, und Witterungsbeständigkeit. Die Reaktivität der Doppelbindung ist durch den +I-Effekt (induktiven Effekt) der 2-Methylgruppe bei Naturkautschuk höher als bei anderen Dien-Kautschuken. Deshalb erfordern Naturkautschuk-Vulkanisate einen besonders sorgfältigen Schutz bei Anwendung im Freien. Ungefüllte bzw. farbige Naturkautschuk-Vulkanisate sind nicht witterungsbeständig. Für Langzeiteinsätze von Naturkautschuk-Produkten liegt die Temperaturgrenze bei 70 °C. Unter anaeroben Bedingungen können EV- bzw. peroxidvernetzte Naturkautschuk-Vulkanisate bei Temperaturen bis 100 °C eingesetzt werden.

Alterungsverhalten an der Luft

Durch Zufuhr von Wärme oder mechanischer Energie, oder durch Einwirken von UV-Strahlen kann es zum Kettenbruch und zur Bildung von Radikalen kommen. Die Radikale reagieren mit Sauerstoff zu Peroxy-Radikalen und bilden Hydroperoxide und

cyclische Peroxide, die die autokatalytische Kettenreaktion starten. Der Zerfall der Peroxide kann durch Metallionen (Fe, Cu, Co, Mn) katalysiert werden. Diese Metalle werden auch als *Kautschukgifte* bezeichnet und sollten möglichst vermieden werden.

Ozonbeständigkeit

Naturkautschuk ist gegenüber Ozon besonders empfindlich. Die Rissbildung ist von der Ozonkonzentration, der Dehnung und der Dauer der Einwirkung abhängig. Bei ungeschützten Vulkanisaten liegt die kritische Dehnung bei 3 %. Da die Rissbildungsgeschwindigkeit exponentiell mit der Dehnung zunimmt, sind Anwendungen unter Zug zu vermeiden. Den besten Ozonschutz gewährleisten Paraffin-Wachse in Dosierungen über 1 phr in Kombination mit p-Phenyldiaminen.

2.2.9.4 Kälteverhalten

Dank der niedrigen Glasübergangstemperatur können NR-Vulkanisate bis zu Temperaturen von -50°C verwendet werden. Beim Compoundieren ist das Verhärten durch Kristallisation zu berücksichtigen.

2.2.9.5 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften von Naturkautschuk lassen sich über einen weiten Bereich verändern. Ungefüllte oder mit hellen Füllstoffen gefüllte Vulkanisate sind isolierend ($10^{15} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$). Fußgefüllte Elastomere sind antistatisch oder leitfähig (spez. Widerstand 10^8 bis $10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$).

2.2.9.6 Beständigkeit gegen Chemikalien

Naturkautschuk ist beständig gegen wässrige Medien, verdünnte Säuren und Laugen, Alkohol und Silikonöl. Unbeständig ist er gegen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Mineralöle, Kraftstoffe, Ethylenacetat, Ester, Ketone, oxidierende Säuren und Laugen. Moderat beständig ist er gegen einige organische Säuren, Aceton und heißes Wasser.

2.2.10 Anwendung von Naturkautschuk-Vulkanisaten

Anwendungsbeispiele von Naturkautschuk-Vulkanisate sind in Tabelle 2.22 zusammengefasst. Naturkautschuk eignet sich besonders für die Herstellung von Produkten, bei denen hohe mechanische und gute dynamische Eigenschaften gefordert sind.

Tabelle 2.22 Eigenschaften und Anwendungsbeispiele für Naturkautschuk-Vulkanisate

Eigenschaften	Produktbeispiele
Hohe Reißfestigkeit, selbstverstärkend durch Dehnungskristallisation	Medizinische Handschuhe, Kondome, Ballons
Hoher Weiterreißwiderstand als Folge der Dehnungskristallisation	Lkw- und EM-Reifen, Prallgummi, Sandstrahlschläuche
Hohe Elastizität, niedriger Verlustfaktor	Gummi-Metall-Lager, Motorlager
Niedrige bleibende Verformung	Brückenlager, Baulager
Lebensmittelverträglichkeit	Produkte für den Lebensmittelkontakt, medizinische und pharmazeutische Produkte
Abbaubarkeit	Klebstoffe

2.2.11 Modifizierter Naturkautschuk

Alternativ zur Synthese aus Monomeren können Polymere auch durch Modifikation bestehender Kautschuke hergestellt werden. Darunter versteht man die chemische Veränderung des Kautschuks durch Einbau spezifischer Gruppen oder die Strukturveränderung einer großen Zahl von Monomereinheiten. Durch die Modifikationen werden die Eigenschaften des Ausgangspolymers so verändert, dass neue Anwendungen möglich sind. Die ersten Modifikationsprodukte waren Cyclokautschuk und Chlorkautschuk, die bereits in den 1920er- und 1930er-Jahren hergestellt wurden.

Prinzipiell können Diene durch folgende Reaktionen modifiziert werden:

- Umlagerungsreaktionen, Cyclisierungen
- Addition an die Doppelbindung
- Substitutionsreaktionen (Allylwasserstoffatome)
- Ppropfreaktionen

Umlagerungsreaktionen, wie z. B. Cyclisierung oder cis-trans-Isomerisierung, führen bei vollständiger Umsetzung zu Thermoplasten oder Harzen. *Cyclokautschuk* entsteht durch Behandeln von Naturkautschuk mit H_2SO_4 . Das Einwirken starker Säuren führt zum Cyclisieren der Doppelbindungen, dabei entstehen thermoplastische Produkte von guter chemischer Beständigkeit. Sie werden als Klebstoffe oder als verstärkende Harze verwendet.

Ein Beispiel für einfache *Additionsreaktionen* ist die Anlagerung elektrophiler Substanzen (HBr , Br_2) an die Doppelbindung. Die Reaktion gehorcht der Markovnikov-

schen Regel, kann aber von zyklisierten Produkten begleitet sein. Die Addition von Sauerstoff führt zur Epoxidierung der Doppelbindung. Die sterische Konfiguration der Kette bleibt erhalten. Addiert man HCl an NR erhält man durch *Hydrochlorierung* ein hochkristallines thermoplastisches Produkt mit einem Schmelzpunkt von 115 °C. Das Produkt wird überwiegend als Haftvermittler für Gummimetallverbindungen eingesetzt.

Behandelt man gelösten Naturkautschuk mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, erhält man ein vollständig chloriertes Produkt (Chloranteil 65 %, Dichte 1,64). *Chlorkautschuk* ist in Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich und wird als Basis für chemisch resistente Anstriche, als Korrosionsschutzmittel sowie als Haftvermittler verwendet.

Die Epoxidierung von Naturkautschuk wird üblicherweise mit Peressigsäure in der Latexphase durchgeführt. Das Produkt ist als *epoxidierter Naturkautschuk* (ENR) im Handel. Das Ausmaß der Reaktion kann so gesteuert werden, dass Produkte mit zwischen 5 und 50 Mol-% epoxidierter Doppelbindungen entstehen. Die restlichen Doppelbindungen ermöglichen die Vernetzung mit Schwefel. Die Vernetzung kann mit den üblichen Schwefelvernetzungssystemen erfolgen, es werden jedoch Semi- und EV-Systeme empfohlen, um Ringöffnungen zu vermeiden. ENR kristallisiert ebenso wie Naturkautschuk unter Dehnung und gibt daher auch in ungefülltem Zustand hohe Reißfestigkeitswerte und einen hohen Weiterreißwiderstand. Zur Verstärkung kann außer Ruß auch Kieselsäure verwendet werden, eine Silanisierung ist nicht nötig. Durch die Epoxidierung wird der Kautschuk polarer, die Glasübergangstemperatur steigt an. ENR ist bezüglich der Ölbeständigkeit, der Dämpfung und der Gasdurchlässigkeit mit Nitrilkautschuk vergleichbar. Er eignet sich zur Herstellung von ölbeständigen Produkten, gasundurchlässigen Produkten und Produkten mit hoher Dämpfung.

Substitutionsreaktionen verlaufen vorwiegend über die Abstraktion von Allylwasserstoffatomen, wobei bevorzugt das Wasserstoffatom am C4-Atom abstrahiert wird. Die Anwendung von Substitutionsreaktionen zum Einbau niedermolekularer Verbindungen, z. B. Alterungsschutzmitteln, hat sich kommerziell nicht bewährt.

2.2.11.1 Vorvernetzter Kautschuk

Mit dem Terminus *superior processing rubber* bezeichnet man ein Gemisch aus vorvernetztem Latex und Fieldlatex, das gemeinsam koaguliert wird. Die weitere Aufbereitung erfolgt wie bei Standard-Kautschuk. Je nach Anteil des vorvernetzten Latex erhält man Produkte, die bis zu 80 % vorvernetzten Kautschuk enthalten. Bis zu einem Anteil von 50 % bezeichnet man den Kautschuk mit dem Zusatz SP, über 50 % mit PA. Die gängigsten Sorten sind SP50 und PA80, mit einem Anteil von 50 bzw. 80 % an vorvernetztem Kautschuk.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die vernetzten Teilchen in der Kautschukphase fein dispergiert vorliegen. Die Zwei-Phasen-Struktur verleiht dem

Kautschuk besondere Verarbeitungseigenschaften, wie verbesserte Grünfestigkeit und geringere Spritzquellung. Er wird zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften beim Kalandrieren, Extrudieren und vor allem für die Herstellung von Produkten, die eine hohe Standfestigkeit erfordern, eingesetzt.

2.2.11.2 Deproteinisierter Kautschuk

Deproteinisierter Kautschuk wird durch enzymatischen Abbau der Proteine, z. B. mit Papain, oder durch alkalische Hydrolyse hergestellt. Die unlöslichen α -Globuline werden anschließend mit Glycerin herausgelöst. Eingesetzt wird er für die Herstellung von Produkten mit geringer Wasserquellung, guter Hitzebeständigkeit, niedriger Wärmeentwicklung bei dynamischer Belastung bzw. hohem elektrischen Widerstand.

2.2.11.3 Ppropf-Kautschuk

Ppropfcopolymere sind Makromoleküle, deren Seitenketten aus einem anderen Polymer bestehen. Sie können durch Kopplungs- oder Radikalübertragungsreaktionen hergestellt werden. Ppropfcopolymerisate von Naturkautschuk mit Methylmethacrylat erhält man durch radikalisch initiierte Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Naturkautschuk-Latex. Sie sind unter der Bezeichnung *Heveaplus MG 30 und 49* im Handel erhältlich. Die Ziffer nach der Bezeichnung gibt den Gehalt an Methylmethacrylat an. Heveaplus MG kann wie Naturkautschuk verarbeitet werden und lässt sich mit Naturkautschuk in jedem Verhältnis verschneiden. Er wird zur Herstellung von Klebstoffen (hot melts) verwendet.

2.2.11.4 Thermoplastischer Naturkautschuk

Thermoplastische Elastomere aus Naturkautschuk werden durch mechanisches Verblenden von Kautschuk mit Olefinen hergestellt [2.32]. Sie haben sich am Markt nicht durchgesetzt.

2.3 Polybutadien (BR)

4. Auflage überarbeitet von Lena Hesping

2.3.1 Einleitung

Die Polymerisation von Butadien mit Alkalimetallen wird erstmals 1910 beschrieben, und zwar unabhängig voneinander von dem deutschen Chemiker C. D. Harries [2.35], dem englischen Chemiker F. E. Matthews [2.36] und dem russischen Chemiker S. V. Lebedew [2.37]. Da die Synthese von Butadien und Isopren aufwendig war, wurde als Ausgangsprodukt für die Kautschuksynthese das billiger herzustellende 2,3-Dimethylbutadien verwendet. Während des Ersten Weltkrieges wurde als erster Synthesekaut-

schuk der sogenannte Methylkautschuk in größeren Mengen produziert [2.38]. Als in den späten 1920er-Jahren ein preiswertes Verfahren für die Herstellung von Butadien aus Acetylen zur Verfügung stand, wurde die Polymerisation mit Natrium-Metall wieder aufgegriffen. Polybutadien kam unter dem Markennamen BUNA in den Handel [2.39], wegen des aufwendigen Verfahrens konnte sich dieser Kautschuk aber nicht am Markt durchsetzen. Auch gab die Emulsionspolymerisation von Butadien Polymere mit kautschuktechnologisch ungünstigen Eigenschaften [2.40]. Die weiteren Forschungen konzentrierten sich daher auf die Copolymerisation von Butadien mit Styrol.

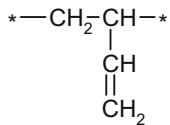
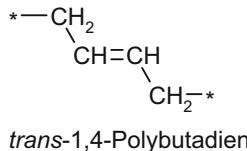
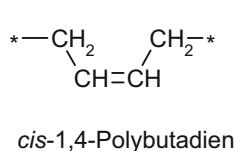
Ausgehend von den Forschungen K. Zieglers wurden in den 1950er-Jahren Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von Olefinen und Dienen entwickelt. 1956 brachte die Phillips Petroleum Company ein mittels Ziegler-Natta-Katalysator hergestelltes hoch-*cis*-Polybutadien auf den Markt [2.41]. 1958 folgte Firestone mit einem medium-*cis*-BR, das mittels Alkyllithium-Initiator polymerisiert wurde [2.42]. Heute wird Polybutadien überwiegend in Lösung mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Mengenmäßig liegt Polybutadien an dritter Stelle (4,56 Mio Tonnen 2018), hinter NR (13,9 Mio Tonnen 2018) und SBR (6,5 Mio Tonnen 2018; E-SBR 4,2 Mio Tonnen, S-SBR 2,3 Mio Tonnen 2018) und hat den E-SBR mengenmäßig überholt [2.13]. Etwa 76 % der Menge werden von der Reifenindustrie verarbeitet, etwa 6 % dienen zur Herstellung technischer Gummiprodukte (Förderbänder, Schläuche), circa 6 % werden in der Schuhsohlenindustrie und circa 12 % zur Kunststoffmodifikation verwendet.

2.3.2 Struktur und Eigenschaften

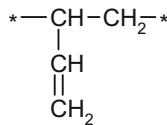
2.3.2.1 Mikrostruktur

Wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Polybutadien hat die Mikrostruktur. Sie wird vom Katalysatorsystem, vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur beeinflusst. Abhängig vom Reaktionsmechanismus kann die Polymerisation von Butadien entweder über eine 1,4- oder eine 1,2- bzw. 3,4-Addition erfolgen, aufgrund der Molekülsymmetrie unterscheiden sich 1,2- und 3,4-Polybutadien nicht. Polybutadien kann aus den in Bild 2.19 dargestellten Isomeren aufgebaut sein.

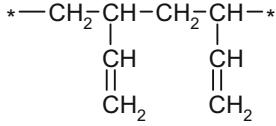
Das 1,4-Isomer kann in *cis*- oder *trans*-Form vorliegen. Das Vinyl-Isomer hat ein asymmetrisches C-Atom, es kann syndiotaktisch, isotaktisch oder ataktisch angeordnet sein und in Schwanz-Kopf-, Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Anordnung in der Kette eingebaut sein (Bild 2.19). Das Verhältnis der unterschiedlichen Strukturen und deren Sequenzen bestimmen die Glasübergangstemperatur und den Schmelzpunkt, und damit ganz wesentlich die viskoelastischen Eigenschaften. In Tabelle 2.23 sind Glasübergangstemperatur, Schmelzpunkt und Dichte der verschiedenen Isomere von Polybutadien zusammengestellt.



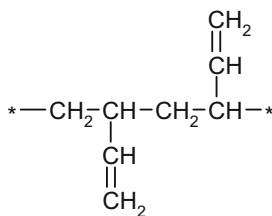
1,2-Vinyl-Polybutadien



3,4-Vinyl-Polybutadien



isotaktisches 1,2-Polybutadien



syndiotaktisches 1,2-Polybutadien

Bild 2.19 Isomere Strukturen der Butadieneinheiten

Cis-1,4-Polybutadien ist wegen der niedrigen Glasübergangstemperatur, dem niedrigen Schmelzbereich und der geringen Tendenz zur Kristallisation ein idealer Kautschuk. Stereoregulär aufgebautes *trans*-1,4-Polybutadien ist kristallin und schmilzt bei 148 °C. Die isostatischen und syndiotaktischen 1,2-Polybutadiene sind kristalline Thermoplaste (Tabelle 2.23). Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien wird in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von Folien bzw. zur Polymermodifizierung verwendet. In der Kautschukindustrie verwendet man Typen mit einer Kristallinität zwischen 15 und 30 % zur Herstellung von Elastomeren bis zu einer Härte von 95 Shore A [2.47].

Tabelle 2.23 Glasübergangstemperatur [2.43], Schmelzpunkt [2.44] und Dichte [2.46], [2.266] der verschiedenen Isomeren von Polybutadien

Polybutadienstruktur	Glasübergangstemperatur (°C)	Schmelzpunkt (°C)	Dichte (g/cm³)
<i>cis</i> -1,4-Polybutadien	-107	2	0,91
<i>trans</i> -1,4-Polybutadien	-106	148	1,04
Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien	-28 ¹⁾	156	0,96

Tabelle 2.23 Glasübergangstemperatur [2.43], Schmelzpunkt [2.44] und Dichte [2.46], [2.266] der verschiedenen Isomere von Polybutadien (Fortsetzung)

Polybutadienstruktur	Glasübergangstemperatur (°C)	Schmelzpunkt (°C)	Dichte (g/cm ³)
Isotaktisches 1,2-Polybutadien	-15	126	0,96
Ataktisches 1,2-Polybutadien	0,5 ²⁾	Amorph	k. A.

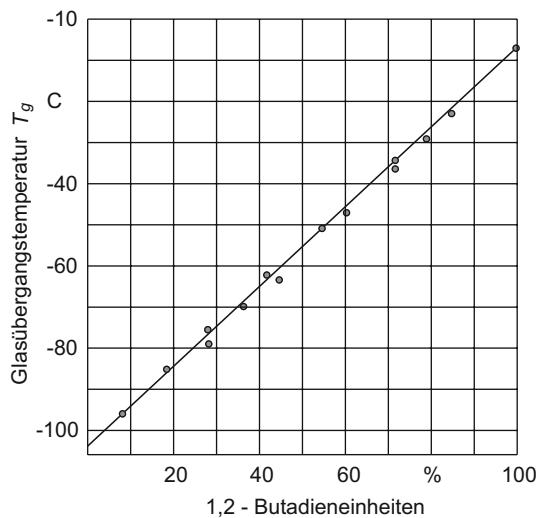
¹⁾ [2.45], ²⁾ [2.50]

Technische Polymere sind nicht zur Gänze stereoregulär aufgebaut, sondern enthalten je nach Herstellbedingung auch andere Isomere. Man kann sie auch als Copolymeren von Monomeren unterschiedlicher Struktur betrachten. Aus der Theorie der Additivität der freien Volumina folgt, dass die Glasübergangstemperatur eines statistischen Copolymers der Summe der mit den molaren Anteilen (x_i) der einzelnen Komponenten gewichteten Glasübergangstemperaturen entspricht (siehe Abschnitt 2.1 „Struktur und Eigenschaften“) [2.48, 2.49, 2.50]. Entsprechend der Gibbs-Di Marzio-Beziehung gilt für die Glasübergangstemperatur von Polybutadien:

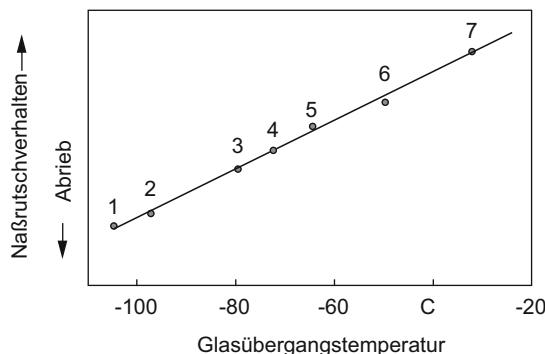
$$T_g(BR) = x_{(cis-1,4)} T_g(cis-1,4) + x_{(trans-1,4)} T_g(trans-1,4) + x_{(1,2-Vinyl)} T_g(1,2) \quad (2.58)$$

Da die T_g -Werte der *cis*- und *trans*-Isomeren nahezu identisch sind, ist die Glasübergangstemperatur von Polybutadien proportional dem Anteil an 1,2-Isomeren [2.50]. In Bild 2.20 ist die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom 1,2-Vinylgehalt dargestellt.

Die viskoelastischen Eigenschaften der Elastomere beruhen bekanntlich auf dem Zustand der molekularen Bewegung, also den Rotations- und Translationsmöglichkeiten der Kettensegmente. Daraus folgt, dass die viskoelastischen Eigenschaften vom Abstand der Gebrauchstemperatur zur Glasübergangstemperatur abhängen. Setzt man ausgewählte viskoelastische Eigenschaften mit der Glasübergangstemperatur in Beziehung, ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Beziehung ist nur eine Funktion der Glasübergangstemperatur und gilt unabhängig von Aufbau und Struktur für alle Kautschuke. In Bild 2.21 ist als Beispiel der Einfluss der Glasübergangstemperatur verschiedener Elastomere auf den Nassgriff und Abriebwiderstand dargestellt [2.51]. Derartige Korrelationen lassen sich auch für andere viskoelastische Eigenschaften wie Elastizität, Dämpfung, Relaxationsverhalten und die daraus abgeleiteten Eigenschaften wie Nassgriff, Abrieb, Verformungsrest, Wärmeentwicklung, Wärmeleitung, Schallabsorption sowie für die Diffusion niedermolekularer Stoffe (Gase, Flüssigkeiten) erstellen.

**Bild 2.20**

Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von Polybutadien vom 1,2-Anteil [2.50]

**Bild 2.21**

Einfluss der Glasübergangstemperatur auf Abrieb und Nassrutschverhalten; Pfeilrichtung: besser 1cis -1,4-BR, 2 Li-BR, 3 E-BR, 4 Naturkautschuk, 5 S-SBR (1), 6 E-SBR, 7 S-SBR (2) [2.51]

Der Einfluss der handelsüblichen Katalysatoren auf die Mikrostruktur, die Glasübergangstemperatur und den Schmelzpunkt ist in Tabelle 2.24 dargestellt.

Tabelle 2.24 Einfluss des Katalysatorsystems auf Mikrostruktur, Glasübergangstemperatur, Kristallisations-Halbwertszeit und Schmelzpunkt von Polybutadien [2.52, 2.54]

Katalysatortyp	Cis-1,4-Anteil (%)	trans-1,4-Anteil (%)	1,2-Anteil (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	Halbwertszeit (min.)
Nd - BR	97	2	1	-109	-7	7
Co - BR	95	3	2	-107	-11	40
Ni - BR	96	2	2	-107	-10	25

Tabelle 2.24 Einfluss des Katalysatorsystems auf Mikrostruktur, Glasübergangstemperatur, Kristallisierungs-Halbwertszeit und Schmelzpunkt von Polybutadien [2.52, 2.54] (Fortsetzung)

Katalysatortyp	<i>Cis</i> -1,4-Anteil (%)	<i>trans</i> -1,4-Anteil (%)	1,2-Anteil (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	Halbwertszeit (min.)
Ti – BR	92	4	4	-105	-23	360
Li – BR	38	52	10	-93	Amorph	---
E – BR	14	69	17	-78	Amorph	---

2.3.2.1.1 Kristallisation

Stereoregulär aufgebaute Polymere sind kristallin. In der Literatur sind für den Schmelzpunkt von *cis*-1,4-Polybutadien Werte zwischen 2 [2.44] und 12,5 °C (Uran-Typ) [2.53] angegeben. Schmelzpunkt und Kristallisationsgeschwindigkeit nehmen mit steigendem *cis*-Gehalt zu. Nickel-, Cobalt-, und Titan-Polybutadien-Typen – tendieren bei Raumtemperatur nicht zur Dehnungskristallisation. Das hoch-*cis*-Polybutadien, das mit Neodym-Katalysatoren hergestellt wurde, kristallisiert dagegen rasch und ist auch zur Dehnungskristallisation fähig. Die Halbwertszeiten der Kristallisation verschiedener Polybutadien-Typen bei -20 °C sind ebenfalls in Tabelle 2.24 angegeben. Mittlerweile zählt Neodym BR zu den kommerziell gut erhältlichen BR-Standards-Kautschuken und verdrängt zum Teil Ni- und Co-BR.

2.3.2.2 Makrostruktur

Der Begriff Makrostruktur umfasst die Kettenlänge (Molmasse), die Molmassenverteilung und den Verzweigungsgrad. Die Makrostruktur beeinflusst die Verarbeitungseigenschaften wesentlich. Kautschuk mit enger Molmassenverteilung und geringem Verzweigungsgrad neigen bei der Lagerung zum Fließen. Kautschuk mit breiter Molmassenverteilung lassen sich gut verarbeiten. Langkettenverzweigungen erhöhen die Standfestigkeit.

Die Makrostruktur wird durch das Katalysatorsystem und den Herstellprozess beeinflusst. Li-Alkyl-Katalysatoren ergeben Polymere mit enger MM-Verteilung und einen geringen Anteil an Seitenketten. Dementsprechend schlecht ist die Lagerfähigkeit (kalter Fluss) und das Verarbeitungsverhalten. Ein günstigeres Verarbeitungsverhalten haben die breiter verteilten Typen, die man mit Nd-, Co- und Ti-Katalysatoren erhält. Sehr gut verarbeitbar sind die breit verteilten verzweigten Ni-Typen. Zwischen den einzelnen Polybutadien-Typen bestehen auffallende Unterschiede hinsichtlich der Rohfestigkeit. Typen mit hohem *cis*-Gehalt haben eine höhere Rohfestigkeit, als Typen mit niedrigem *cis*-Gehalt. Der Zusammenhang zwischen Makrostruktur und einzelnen Verarbeitungsparametern ist aus Tabelle 2.25 ersichtlich.

Tabelle 2.25 Zusammenhang zwischen Makrostruktur und Verarbeitbarkeit verschiedener Polybutadien-Typen [2.52]

Eigenschaften	Katalysatortyp				
	Nd	Co	Ti	Li	Ni
Molgewichtsverteilung	mittel	mittel	mittel	eng	breit
Verzweigung	sehr gering	mittel	gering	sehr gering	hoch
Füllbarkeit	niedrig bis mittel	hoch	hoch	sehr hoch	mittel
Walzfellbildung	mittel bis gut	gut	mittel	schlecht	sehr gut
Rohfestigkeit	gut	mittel	mittel	schlecht	schlecht

2.3.3 Herstellverfahren

Butadien, das heute fast ausschließlich aus petrochemischen Prozessen (Extraktion nach Crackprozessen) gewonnen wird, kann anionisch, koordinativ oder radikalisch polymerisiert werden. Die anionische und die koordinative Polymerisation erfolgen in Lösung, die radikalische in Emulsion. Großtechnisch wird Polybutadien mit Lithium-Alkyl- oder Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Li-Alkyl-Katalysatoren ergeben Polymere mit mittlerem cis-Gehalt und einem Vinylanteil, der je nach Polarität des Lösungsmittels zwischen 10 und 50 % betragen kann. Ziegler-Natta-Katalysatoren ergeben Polymere mit hohem cis-1,4- und niedrigem Vinyl-Gehalt (1 bis 4 %), sie werden bevorzugt verwendet. Emulsions-Polybutadien hat keine Bedeutung am Markt.

2.3.3.1 Anionische Polymerisation

2.3.3.1.1 Lithium-Alkyl-Katalysatoren

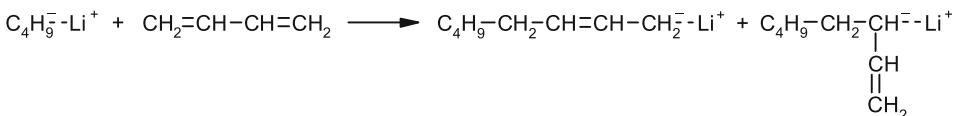


Bild 2.22 Initiierung der Polymerisation mit Li-Butyl-Initiator

Die Polymerisation mit Li-Alkylinitiator wird in Lösung durchgeführt und verläuft nach anionischem Mechanismus [2.55, 2.56, 2.267]. Initiiert wird die Polymerisation durch Addition des Butyl-Anions an eine Doppelbindung (Bild 2.22). Abhängig von den Reaktionsbedingungen entstehen 1,4- und 1,2-Einheiten. Als Lösungsmittel verwendet man aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe. Die Monomer-

Konzentration beträgt 10 bis 20 %, die Reaktionstemperatur liegt zwischen 30 und 70 °C. Bei niedrigen Temperaturen erhält man lineare, bei höheren Temperaturen verzweigte Produkte. Eine Besonderheit der anionischen Polymerisation sind die fehlende Abbruchreaktion und der sterisch kontrollierte Ablauf. Da es sich um eine „lebende Polymerisation“ handelt, hängt die Molmasse nur vom molaren Verhältnis Monomer zu Katalysator ab. Die Polymerisation kann durch Zugabe von Stopfern (Wasser, Säuren) abgebrochen werden. Kommerzielle Polymere sind linear, kaum verzweigt und haben eine enge Molmassenverteilung [2.57].

Die *Mikrostruktur* hängt von der Polarität des Lösungsmittels ab. In *unpolaren* Lösungsmitteln tritt überwiegend 1,4-Addition auf. Als Übergangsform nimmt man, wie in Bild 2.23 (I) dargestellt, die Bildung eines Sechser-Ringes an. In *polaren* Lösungsmitteln wird Butadien, wie Bild 2.23 (II) zeigt, überwiegend als 1,2-Isomeres eingebaut [2.58].

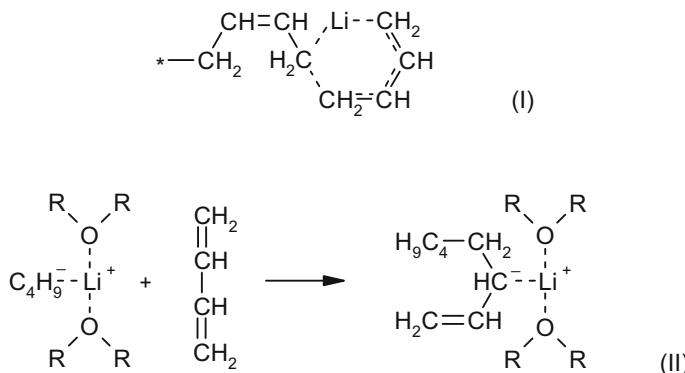


Bild 2.23 Ausbildung der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels

In Tabelle 2.26 ist der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf den Anteil der 1,2-Vinyl-Einheiten dargestellt.

Tabelle 2.26 Einfluss der Lösungsmittel auf die Mikrostruktur von Polybutadien; Initiator: Ethyl-Li [2.59]

Lösungsmittel	<i>cis</i> -1,4-Anteil (%)	<i>trans</i> -1,4-Anteil (%)	1,2-Anteil (%)
Hexan	43	50	7
Benzol-Et ₃ N	23	40	37
THF	-	9	91

Die lebenden Enden der Makroanionen können mit verschiedenen Monomeren umgesetzt werden, um Blockcopolymere herzustellen. Mittels di- oder polyfunktioneller Monomere können verzweigte Polymere gebildet werden [2.60]. Verzweigte bzw. sternförmige Polymere können auch durch Kuppeln der lebenden Polymere mit polyfunktionellen Verbindungen, wie z. B. Methyltrichlorsilan, hergestellt werden.

2.3.3.2 Koordinative Polymerisation

Die sterisch regelmäßige Polymerisation von α -Olefinen wurde erst durch Anwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren möglich. Es sind dies Reaktionsprodukte von Metallalkylen der Hauptgruppen I bis III des Periodensystems mit Metallsalzen der Übergangsmetalle (Nebengruppen IV bis VIII). Ziegler-Natta-Katalysatoren eignen sich besonders zur Herstellung sterisch einheitlicher Polymere aus konjuguierten Dienen (siehe Abschnitt 2.1.5 „Synthese von Kautschuk“). Es wird angenommen, dass die sterische Anordnung der Monomere über einen Katalysatorkomplex abläuft (Bild 2.24). Der Einschub des Dienls erfolgt in zwei Schritten, wobei es zur sterischen Ausrichtung der Monomere und zum Kettenwachstum kommt [2.61, 2.266].

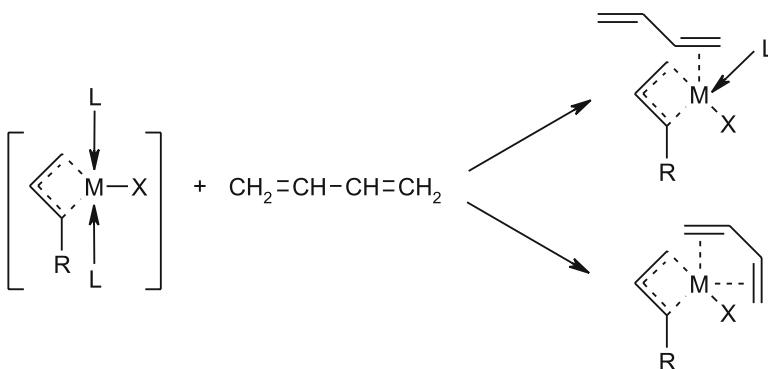


Bild 2.24 Sterische Anordnungsmöglichkeiten des Monomers am Zentralatom des Komplexes

Der Kettenabbruch erfolgt entweder durch einen Hydrid-Transfer zum Katalysator oder durch eine Übertragungsreaktion mit dem Monomer unter Bildung eines ungesättigten Kettenendes [2.268]. Ein Kettenabbruch kann auch durch Wasserstoff erfolgen, dabei entstehen gesättigte Kettenenden. Da die Kettenwachstumsreaktion wesentlich rascher als die Abbruchsreaktion verläuft, erhält man mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hohe Molmassen. Die Molmassenverteilung (M_w/M_n) liegt zwischen 2,5 und 4.

Die Polymerisation von Butadien mit Ziegler-Natta-Katalysatoren erfolgt in Lösung. Um zu hohe Viskositäten zu vermeiden, begrenzt man den Monomeranteil auf 10 bis 15 %. Die Reinheit und Wasserfreiheit von Lösungsmittel und Monomer ist besonders

wichtig. Die Polymerisation erfolgt in einer Reihe von Rührautoklaven unter Inertatmosphäre. Als Molmassenregler können Aluminiumalkyle oder Wasserstoff verwendet werden. Wenn der geplante Umsatz erreicht ist, wird der Katalysator deaktiviert und das Polymer durch Zugabe von Stabilisatoren geschützt. Unverbrauchtes Monomer und Lösungsmittel werden zurückgewonnen. Zuletzt wurden Katalysatoren auf Basis Seltener Erden (SE-BR) oder Uran entwickelt, die die Herstellung von Polymeren mit hoher sterischer Regelmäßigkeit ermöglichen [2.62]. Die am Markt befindlichen Ziegler-Natta-Polybutadiene werden mit folgenden Katalysator-Systemen hergestellt: Titan (Ti), Kobalt (Co), Nickel (Ni) und Neodym (Nd). Die Kautschuke werden mit dem chemischen Kurzzeichen des Katalysators bezeichnet. Die wichtigsten Polymertypen sind nachstehend beschrieben.

2.3.3.2.1 Ti-BR

Das Herstellverfahren mit Titan-Katalysatoren wurde 1956 von der Phillips Petroleum Company zur technischen Reife entwickelt [2.63]. Als Katalysator wurde ursprünglich TiJ_4/AlR_3 verwendet. Die Weiterentwicklung ergab homogene Ti-Katalysator-Systeme, wie TiJ_3OEt/AlR_3 und $TiJ_3OEt/TiCl_4/AlEt_3$, die jedoch nur in aromatischen Kohlenwasserstoffen eine hohe Aktivität besitzen.

Das optimale Verhältnis von Al/Ti liegt zwischen 2:1 und 5:1. Die Stereospezifität ist vom Verhältnis Al zu Ti unabhängig. Mit steigender Katalysatorkonzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an, während Molmasse und cis-Gehalt abnehmen. Der Katalysatorbedarf liegt zwischen 2 und 5 Mol pro kg BR. Die Polymerisation wird bei Temperaturen zwischen 5 und 35 °C durchgeführt und bei circa 90 % Umsatz abgebrochen.

2.3.3.2.2 Co-BR

Kobalt-Katalysatoren wurden erstmals von Goodrich 1956 für die großtechnische Herstellung von *cis*-Polybutadien eingesetzt [2.64]. Geeignete Katalysatorsysteme sind die in Aromaten löslichen Co-Octanate bzw. Co-Naphtenate, sie bilden mit Al-Alkylchloriden (z. B. $AlEt_2Cl$) homogene Katalysatoren. Die Katalysatoraktivität ist sehr hoch, sie liegt zwischen 0,1 und 0,4 mmol/kg BR. Kobalt-Katalysatoren erreichen ihre größte Wirksamkeit in Anwesenheit geringer Wassermengen (H_2O/Al zwischen 0,1 und 1). Mit steigendem Wassergehalt nehmen Molmasse und Gelgehalt zu. Als Lösungsmittel dienen ebenso wie bei Titan-Katalysatoren aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen 5 und 50 °C, bei höheren Temperaturen steigt der Anteil an 1,2-Isomeren. Der Monomergehalt im Ausgangsgemisch liegt bei circa 20 %. Mit steigendem Umsatz kommt es zu Verzweigungsreaktionen, daher wird die Reaktion bei etwa 60 % Umsatz abgebrochen.

2.3.3.2.3 Ni-BR

Bridgestone entwickelte 1959 Katalysatorsysteme, die aus folgenden Komponenten bestehen: Nickelcarboxylat, Borverbindung (Lewis-Säure) und Trialkylaluminium [2.65]. Großtechnisch verwendet man Ni-Octanat bzw. Ni-Naphtenat in Verbindung mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, da sie homogene Systeme bilden. Ebenso wie bei Kobalt-Katalysatoren ist auch bei Nickel-Katalysatoren die Aktivität sehr hoch (0,2 bis 0,6 mmol/kg BR). Als Lösungsmittel eignen sich aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wobei erstere bevorzugt werden. Die Polymerisation erfolgt zwischen 50 und 60 °C. Nickel-Katalysatoren sind hoch selektiv, der Anteil an *cis*-1,4-Isomeren liegt zwischen 96 und 98 %, der Vinylanteil bei 1 %. Ni-BR hat eine niedrige Glasübergangstemperatur.

2.3.3.2.4 Nd-BR

Metallorganische Katalysatoren auf Basis Seltene Erden (f-Übergangsmetalle) sind besonders selektiv und ergeben Polymere, die sehr einheitlich aufgebaut sind und einen besonders hohen *cis*-Gehalt haben. Hochaktive Katalysatoren auf Basis Seltener Erden (SE) wurden von Bayer [2.66] und ENI [2.67] entwickelt. Die Katalysatoren bestehen aus drei Komponenten: einem Carboxylat oder Alkylphosphat einer SE (z. B. Nd, Pr), einer Lewis-Säure (z. B. $\text{Et}_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$) und einem Aluminiumalkyl (z. B. Et_3Al). Die Art der Substituenten des Aluminiumalkyls beeinflusst den *cis*-Gehalt. Als Lösungsmittel sind aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet. Die Molmasse wird entweder durch die Katalysatorkonzentration oder die Temperatur eingestellt. Mit dem Verhältnis Lewis-Säure zu SE kann man die Molmassenverteilung beeinflussen, es lassen sich Uneinheitlichkeiten von zwei bis 20 realisieren. SE-BR hat einen hohen *cis*-Gehalt und ist zur Dehnungskristallisation fähig. Breit verteilte Kautschuke haben eine hohe Grünfestigkeit und gute Konfektionsklebrigkeit und übertreffen alle anderen BR-Typen [2.62, 2.269].

Im Handel befinden sich derzeit nur Neodym-Typen. Im Vergleich mit den konventionellen Polybutadien-Typen haben sie den höchsten *cis*-1,4- und den niedrigsten 1,2-Anteil und die tiefste Glasübergangstemperatur. Der Verzweigungsgrad ist relativ niedrig, die Uneinheitlichkeit liegt im Mittelfeld.

2.3.3.2.5 Alfin-Katalysatoren

Alfin-Katalysatoren bestehen aus einem Gemisch von Na-Allyl/Na-Isopropyloxid/NaCl und werden in aliphatischem Lösungsmittel angewandt. Sie hatten im Zuge der Kautschuk-Entwicklung während des Zweiten Weltkrieges in Amerika Bedeutung, wurden aber danach nicht kommerziell verwendet [2.68].

2.3.3.2.6 Mooney-Sprung-Technik

Einige BR-Typen haben eine enge Molmassenverteilung und/oder einen niedrigen Verzweigungsgrad. Dies führt besonders bei Li-BR und Ti-BR zu hohem *cold-flow*. Um

den Verzweigungsgrad und die Molmasse zu erhöhen, wurde die sogenannte Mooney-Sprung-Technik eingeführt. Dabei werden nach Erreichen des gewünschten Umsatzes Kupplungsagentien zugefügt, die eine Verknüpfung der Ketten bewirken. Bei Li-BR entstehen die Verzweigungen durch Copolymerisation mit Divinylbenzol. Eine andere Methode besteht darin, die Polybutadienyl-Anionen mit polyfunktionellen Reagenzien (SnCl_4 , SiCl_4) umzusetzen, wodurch sich sternförmige Polymere bilden. Bei Nd-BR verlängert man die Ketten durch Zugabe von S_2Cl_2 [2.268, 2.269]. Co-BR kann durch Zusatz von Wasser oder Alkohol in eine Lewis-Säure umgewandelt und so mit dem Anion gekuppelt werden. Durch die Mooney-Sprung-Technik erzielt man hohe Molmassen, ohne dass die Viskosität während der Lösungspolymerisation extrem ansteigt, bzw. es zu einer hohen Wärmeentwicklung kommt.

2.3.3.3 Radikalische Polymerisation von Butadien

Die radikalische Polymerisation von Butadien wird in wässriger Emulsion durchgeführt. Die Mikrostruktur des Polymers ist von der Polymerisationstemperatur abhängig. Das ursprünglich (1927) im Warmverfahren hergestellte Emulsionspolybutadien hatte inferiore Eigenschaften, weshalb die Entwicklung nicht weiterverfolgt wurde [2.39]. Erst die Anwendung des Kaltpolymerisationsverfahrens ($T = 5^\circ\text{C}$) ermöglichte 1949 die Herstellung von E-BR mit brauchbaren kautschuktechnologischen Eigenschaften. Als Katalysator werden Redoxsysteme (Hydroperoxid, Na-formaldehydsulfonat und Fe(II)-Komplexe), als Emulgatoren Fettsäuren und Harzsäuren eingesetzt. Um den Verzweigungsgrad niedrig zu halten, wird die Reaktion bei 60 % Umsatz gestoppt. Kaltpolymerisiertes Emulsionspolybutadien hat folgende Mikrostruktur: 14 % *cis*-1,4-BR, 69 % *trans*-1,4-BR und 17 % 1,2-BR. Emulsions-BR hat kaum wirtschaftliche Bedeutung.

2.3.4 Verarbeitungsverhalten von Polybutadien

Charakteristisch für das Verarbeitungsverhalten von Polybutadien sind die im Vergleich zu SBR geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität, das gute Fließverhalten, die schlechte Walzfellbildung und die geringe Grünfestigkeit. Im Gegensatz zu Naturkautschuk wird BR bei Scherbeanspruchung kaum abgebaut, lediglich die ölverstreckten Typen neigen beim Mastizieren zum Abbau. Der Mastikationseffekt wird durch Zusatz von Abbaumitteln verstärkt. Da Polybutadien aus dem Herstellprozess keine klebrigmachenden Substanzen enthält, ist die Klebrigkeit gering. Polybutadien lässt sich auf der Walze schlecht verarbeiten. Bei den üblichen Temperaturen tritt keine Walzenhaftung auf, sondern es bildet sich ein raues, sich abhebendes Fell aus. Durch Verschneiden von Polybutadien mit 10 phr NR oder SBR lässt sich das Verarbeitungsverhalten verbessern.

Der Einfluss verschiedener Katalysator-Systeme auf die Makrostruktur und damit auf die Verarbeitbarkeit ist in Tabelle 2.25 dargestellt. Polymere mit enger Molmassenver-

teilung wie beispielsweise Li-BR sind schwer zu mischen und haben wegen des Fehlens von Seitenkettenverzweigungen eine geringe Standfestigkeit. Die breiter verteilten Ziegler-Natta-Typen haben ein ausgewogenes Verarbeitungsverhalten. Das Nd-BR übertrifft bezüglich der Grünfestigkeit alle anderen Typen. Die Mooney-Viskosität (ML (1 + 4), 100 °C) der im Handel angebotenen Polybutadien-Typen liegt zwischen 30 und 70 Einheiten, Kautschuke mit höheren Molmassen werden ölverstreckt angeboten. Die nicht ölverstreckten Typen sind nichtverfärbend stabilisiert.

2.3.5 Compounding und Eigenschaften

Polybutadien wird überwiegend für die Herstellung von Reifen und Förderbändern verwendet. Für technische Gummiprodukte ist Polybutadien von geringer Bedeutung. Der Rezeptaufbau entspricht der für Dien-Kautschuke üblichen Zusammensetzung. Gegenüber Naturkautschuk sind Anpassungen beim Vernetzungssystem und bei den Füllstoffen notwendig. Polybutadien wird selten allein eingesetzt, sondern vorwiegend in Verschnitten mit anderen Dien-Kautschuken.

2.3.5.1 Verschnitte mit anderen Kautschuken

Blends mit Polybutadien verwendet man in erster Linie, um die Eigenschaften der Basispolymere zu ändern. Wichtigstes Kriterium dafür sind die durch die niedrige Glasübergangstemperatur bedingten besonderen Eigenschaften von Polybutadien. Blends von Naturkautschuk oder SBR mit Polybutadien werden zur Verbesserung folgender Eigenschaften verwendet: Abriebwiderstand, Kälteflexibilität, Elastizität, Wärmeentwicklung und dynamisches Rissverhalten. In Reifenrezepturen werden je nach Anwendungsfall 20 bis 70 phr BR eingesetzt. Das günstigste Verschnittverhältnis bezüglich der dynamischen Eigenschaften liegt zwischen 40 und 60 phr BR. Geringere Mengen an Polybutadien verwendet man zur Verbesserung des Fließverhaltens und zur Reduktion der Walzenklebrigkeits. Da BR mit den meisten Kautschuken unverträglich ist, bilden sich beim Verblenden Zweiphasen-Systeme, die jedoch covulkanisierbar sind. Lediglich Butylkautschuk und EPDM sind mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen nicht covulkanisierbar.

Bei der Verarbeitung unverträglicher Kautschukverschnitte ist darauf zu achten, dass die Kautschukphasen möglichst fein dispers verteilt sind. Eine besonders gute Verteilung erzielt man durch Verschneiden der ungefüllten Kautschuke am Walzwerk oder im Innenmischer. Bei diesem Prozess werden die leichter verarbeitbaren Kautschuke (NR, SBR, CR, NBR) vorgelegt und anschließend BR zugegeben. Bei Kautschukverschnitten ist weiter zu beachten, dass sich – aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Kautschuke – Füllstoffe, Weichmacher und Chemikalien in den beiden Phasen in unterschiedlicher Konzentration anreichern. Da die Diffusion von der Glasübergangstemperatur abhängt, wandern Weichmacher und Chemikalien rascher in die

Phase mit niedriger Glasübergangstemperatur. Dieser Effekt kann bei Nichtbeachtung zu ungünstigen mechanischen und dynamischen Eigenschaften führen. Eine gleichmäßige Verteilung der Bestandteile in den verschiedenen Phasen erreicht man, indem Masterbatches mit den jeweils reinen Polymeren hergestellt und anschließend verschnitten werden. Allerdings ist bei diesem Verfahren eine Änderung der Domänengröße der dispergierten Phase nicht auszuschließen. Die Dispersion kann durch Verarbeitungshilfsmittel (Verträglichmacher) verbessert werden.

2.3.5.2 Füllstoffe, Weichmacher

Polybutadien neigt bei Raumtemperatur nicht zur Dehnungskristallisation und ist daher nicht selbstverstärkend. Die Vulkanisate haben in ungefülltem Zustand unzureichende mechanische Eigenschaften. Polybutadien wird durch aktive Ruße (N220, N330) verstärkt und lässt sich mit größeren Mengen von Weichmachern verstrecken, wodurch die Mischung stärker mit Fuß gefüllt werden kann. Als Weichmacher eignen sich naphtenische und aromatische Mineralöle.

2.3.5.3 Vernetzung

Zur Schwefelvernetzung verwendet man die für Dien-Kautschuk üblichen Schwefel-Beschleuniger-Systeme. Als Beschleuniger werden entweder Sulfenamide allein oder in Kombination mit Diphenylguanidin, Thiazolen oder Thiuramen eingesetzt. Elastomere mit guter dynamischer Beständigkeit erhält man mit geringen Mengen von Thiuramen als Zusatzbeschleuniger. EV-Systeme (2 phr CBS, 1 phr Thiuram, 0,3 phr S) geben Vulkanisate mit niedriger bleibender Verformung. Die Dosierung der Beschleuniger liegt zwischen Naturkautschuk und SBR. Aufgrund der gegenüber NR geringeren Reaktivität benötigt Polybutadien etwas höhere Beschleuniger- und geringere Schwefelmengen als NR. Zinkoxid und Stearinsäure werden wie üblich dosiert. Eine Vernetzung mit Peroxid ist möglich, jedoch weniger gebräuchlich.

2.3.5.4 Alterungs- und Ozonschutz

Zur Stabilisierung gegen das Einwirken von Hitze, Sauerstoff, Ozon und Licht gelten die für Dien-Kautschuk üblichen Richtlinien. Die beste Schutzwirkung erzielt man mit p-Phenyldiaminen. Im Außeneinsatz ist die Zugabe von Ozonschutzwachsen erforderlich.

2.3.5.5 Mischungsherstellung und Weiterverarbeitung

Die Mischungsherstellung und Weiterverarbeitung erfolgt mit den in der Kautschukindustrie üblichen Maschinen. Wie bereits erwähnt, lässt sich Polybutadien wegen der schlechten Walzfellbildung nicht gut verarbeiten. Optimale Verschnitte erhält man durch Vorlegen von NR bzw. SBR am Walzwerk und portionsweise Zugabe von BR. Beim Mischen im Innenmischer werden die Kautschuke, die möglichst die gleiche Viskosität haben sollen, etwa 1 Minute vorgemischt.

2.3.6 Eigenschaften und Anwendung der Vulkanisate

2.3.6.1 Eigenschaften

Vulkanisate aus BR haben aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur eine hohe Elastizität, eine niedrige Dämpfung, eine geringe dynamische Wärmeentwicklung und einen ausgezeichneten Abriebwiderstand. Die geringen Hystereseverluste wirken sich beim Einsatz in Reifen vorteilhaft auf den Rollwiderstand und damit auf den Treibstoffverbrauch aus. Ein weiterer Vorteil von BR-Vulkanisaten ist die niedrige Rissbildungsgeschwindigkeit, was eine hohe dynamische Beanspruchung der Elastomere ermöglicht. Aufgrund dieser Eigenschaften wird BR überwiegend in Autoreifen eingesetzt. Von Nachteil sind der im Vergleich zu NR und SBR niedrige Nassgriff, die geringere Reißfestigkeit und vor allem der deutlich niedrigere Weiterreißwiderstand. Wegen der Doppelbindung in der Kette ist BR gegen Wärme und Sauerstoffeinfluss nur mäßig beständig, jedoch besonders hinsichtlich der anaeroben Alterung (Reversion) besser beständig als Naturkautschuk.

Elastomere aus Polybutadien sind gegen Mineralöle, Fette, Kraftstoffe und die meisten organischen Lösungsmittel unbeständig. Beständig sind sie gegen Alkohol, Glykol und wässrige Lösungen, sowie gegen verdünnte nicht oxidierende Säuren und Laugen.

2.3.6.2 Anwendung

Polybutadien wird überwiegend im Verschnitt mit Dien-Kautschuken zur gezielten Verbesserung der elastischen Eigenschaften eingesetzt. Der größte Verbraucher von BR ist die Reifenindustrie. In Pkw-Reifen wird BR wegen des niedrigen Rollwiderstandes für Laufflächenmischungen sowie für Seitenwand- und Reifenfußmischungen verwendet, in Lkw-Reifen wird BR in Laufflächenmischungen eingesetzt. Im Bereich der technischen Gummiprodukte verwendet man BR-Verschnitte für die Herstellung von Förderbändern, Formartikeln, Gleiskettenpolstern, Walzenbezügen, Laufrollen, Schuhsohlen, und andere mehr. Polybutadien ist weltweit der zweitgrößte Synthesekautschuk mit einer weltweiten Kapazität von etwa 4,5 Millionen Tonnen/Jahr [2.270].

2.4 Polyisopren (IR)

2.4.1 Einleitung

Seit der industriellen Verwendung von Naturkautschuk wurde intensiv an der Aufklärung seiner chemischen Konstitution und an der Synthese von Naturkautschuk gearbeitet. Bereits 1860 gelang der Nachweis, dass Naturkautschuk aus Isopren-Einheiten aufgebaut ist, die ersten Syntheseversuche wurden 1879 durchgeführt. Den-

noch sollte es mehr als 70 Jahre dauern, bis die industrielle Herstellung von *cis*-1,4-Polyisopren möglich war (siehe auch Abschnitt 1.2 „Historische Entwicklung“). Die Produktion von synthetischem Naturkautschuk wurde nach dem Zweiten Weltkrieg von den Großmächten aus strategischen Überlegungen forciert. In den 1970er-Jahren wurden sowohl in den USA als auch in Russland große Kapazitäten zur Synthese von *cis*-1,4-Polyisopren aufgebaut, sie lagen insgesamt bei mehr als 1 Million Tonnen, wurden jedoch in den 1990er-Jahren deutlich reduziert. Die weltweite Kapazität betrug 2010 circa 0,7 Millionen Jahrestonnen und im Jahr 2018 circa 0,93 Millionen Tonnen [2.13]. Die Unterschiede zwischen Naturkautschuk und synthetischem Polyisopren sind in Tabelle 2.27 zusammengestellt.

Tabelle 2.27 Gegenüberstellung der Eigenschaften von IR und NR

Eigenschaften	Polyisopren	Naturkautschuk
<i>cis</i> -1,4-Anteil	91 bis 99 %	100 %
mittlere Molmasse (M_w)	1 bis $2,5 \cdot 10^6$	$1,5$ bis $2,5 \cdot 10^6$
MM-Verteilung (M_w/M_n)	1,5 bis 5	3 bis 10
Verzweigungsgrad	niedrig	mittel
Mooney-Viskosität (ML (1 + 4), 100 °C)	45 bis 80	> 100
Mastikation	nicht erforderlich	erforderlich
Kristallisation in der Kälte	langsam	rasch
Dehnungskristallisation	schwach	stark ausgeprägt
natürliche Harze	abwesend	vorhanden
Proteine	abwesend	vorhanden
Klebrigkeit	niedrig	hoch
Grünfestigkeit	niedrig	hoch
Vernetzungsgeschwindigkeit	gleichmäßig	unterschiedlich
Vulkanisateigenschaften:		
Reißfestigkeit	niedriger	höher
Weiterreißwiderstand	niedriger	höher
Druckverformungsrest	höher	niedriger
Wasserquellung	niedriger	höher

2.4.2 Herstellung

Die herausragenden Eigenschaften von Naturkautschuk sind durch den stereoregulären Aufbau bedingt. Das Ziel der Syntheseverfahren war daher die Herstellung von Polyisopren mit möglichst hohem *cis*-1,4-Anteil.

2.4.2.1 Monomer

Isopren wird aus dem bei der Naphtaspaltung anfallenden C5-Schnitt hergestellt. Die Reinigung des Monomers ist aufwendig, da bestimmte Begleitstoffe (z. B. Cyclopentadien) Gifte für Ziegler-Natta-Katalysatoren sind.

2.4.2.2 Polymerisationsverfahren

Cis-1,4-Polyisopren kann durch anionische oder durch koordinative Polymerisation von Isopren in aliphatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Zur Initiierung der Polymerisation verwendet man entweder Li-Alkyl- oder Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Lithium-Alkyl-Katalysatoren ergeben in unpolaren Lösungsmitteln lineare Polymere mit einem *cis*-1,4-Anteil zwischen 90 und 94 % und einen 3,4-Vinyl-Gehalt zwischen 5 und 7 % [2.69, 2.70]. Der Einbau der 1,4-Einheiten erfolgt in Kopf-Schwanz-Anordnung. Das mittlere Molekulargewicht (M_w) liegt zwischen 10^6 und $2,5 \cdot 10^6$ g/Mol (u). Die Polymere haben eine enge Molmassenverteilung.

Polymere mit höherem *cis*-1,4-Anteil erhält man durch die Polymerisation von Isopren mit heterogenen *Ziegler-Natta-Katalysatoren* auf Basis von $TiCl_4$ und Aluminiumpolymeren [2.71, 2.72]. Die Katalysatorsuspension wird bei Temperaturen von 5 bis 10 °C dem Monomer-Lösungsmittelgemisch zugegeben und die Reaktion nach etwa vier Stunden bei einem Umsatz von 90 % abgebrochen. Ti-IR hat einen *cis*-1,4-Anteil von mindestens 98 % und enthält höchstens 2 % 3,4-Vinylgruppen. Die Polymere sind leicht verzweigt und haben mittlere Molmassen um 10^6 u. Die Molmassenverteilung $U = (M_w/M_n - 1)$ liegt zwischen drei und fünf. Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis Neodym (*Neodymkatalysatoren*) ermöglichen die Herstellung hochstereoisomerer Dienkautschuke, wie BR und IR. Mit diesen Katalysatorsystemen erhält man Polymere mit einem *cis*-1,4-Anteil größer 99 % [2.74, 2.75, 2.76, 2.77, 2.78].

2.4.2.3 Mikrostruktur

Die Methylgruppe am C2-Atom bewirkt, dass der Einbau von Isopren in die Kette in sechs verschiedenen isomeren Strukturen erfolgen kann (Tabelle 2.28).

Tabelle 2.28 Isomere Strukturen der Isopreneinheiten

1,4-Addition	1,2-Addition	3,4-Addition
<i>cis</i> -1,4-Isopren	Isotaktisches 1,2-Isopren	Isotaktisches 3,4-Isopren
<i>trans</i> -1,4-Isopren	Syndiotaktisches 1,2-Isopren	Syndiotaktisches 3,4-Isopren

Die Isomere können außerdem in Kopf/Schwanz-, Kopf/Kopf- oder Schwanz/Schwanz-Anordnung vorliegen. Wie in Abschnitt 2.3.2 „Struktur und Eigenschaften“ ausgeführt, hängt die Struktur der Polymerkette vom Polymerisationsmechanismus, dem Katalysatorsystem, der Art des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur ab. Nur Ziegler-Natta-Katalysatoren ermöglichen die Herstellung von Polymeren mit hohem sterisch regelmäßigen Aufbau. In Tabelle 2.29 ist der Einfluss verschiedener Katalysatorsysteme und Lösungsmittel auf die Mikrostruktur zusammengestellt.

Tabelle 2.29 Einfluss der Katalysatorsysteme auf die Mikrostruktur von Polysisopren [2.73]

Polymerisationssystem	Zusammensetzung von Polysisopren (%)			
	cis-1,4-	trans-1,4-	1,2-	3,4-
Radikalische Emulsions-polymerisation	22	65	6	7
Anionische Polymerisationssysteme				
Butyl-Li in Pentan	93	--	--	7
Butyl-K in Pentan	20	41	6	34
Ethyl-Li in Pentan	94	--	--	6
Ethyl-Li in Diethylether	6	29	5	60
Koordinative Katalysatorsysteme				
VCl ₃ /Al(Et) ₃	99	--	--	--
TiCl ₄ /AlR ₃ + Amin	--	100	--	--
TiCl ₄ /Al(Et) ₃	98	--	--	2
Neodymkatalysatorsysteme	> 99			

2.4.3 Eigenschaften

Obwohl die Mikrostruktur von Ti-IR mit 98 % cis-1,4-Anteil nicht mehr wesentlich von der Mikrostruktur des Naturkautschuks abweicht, haben die beiden Polymere deutlich unterschiedliche Eigenschaften, die in Tabelle 2.27 gegenübergestellt sind. Die Unterschiede in der *Mikrostruktur* machen sich besonders im Kristallisationsverhalten bemerkbar. Die Halbwertszeit der Kristallisation bei -20 °C ist bei Ti-IR doppelt so lang als bei Naturkautschuk. Li-IR kristallisiert überhaupt nicht mehr spontan. Einen weiteren Unterschied stellt man in der *Makrostruktur* fest. Li-IR ist linear aufgebaut, gelfrei und hat eine enge Molmassenverteilung. Ti-IR ist verzweigt, hat eine breitere

Molmassenverteilung und enthält Mikrogel. Dementsprechend unterscheiden sich die Polymere auch im Verarbeitungsverhalten. Li-IR lässt sich schwieriger verarbeiten als Ti-IR, dessen Verarbeitungsverhalten dem von Naturkautschuk nahekommt. Ein weiterer Unterschied zwischen synthetischem Polyisopren und Naturkautschuk ist durch die funktionellen Gruppen und Nichtkautschukbestandteile bedingt, die dem Naturkautschuk besondere Eigenschaften verleihen. Naturkautschuk hat wegen der natürlichen Harze eine hohe Klebrigkeit, die bei synthetischem Polyisopren erst durch Zusatz von Additiven angeglichen werden muss. Von Nachteil ist dagegen das Vorhandensein von Proteinen im Naturkautschuk, die auch Anlass zu Allergie geben können und eine höhere Wasserquellung der Vulkanisate bewirken.

2.4.3.1 Li-Polyisopren

Die Mooney-Viskosität (ML (1 + 4), 100 °C) von Li-IR liegt zwischen 45 und 65 Einheiten. Li-IR kristallisiert in der Kälte nicht, die Standfestigkeit (Grünfestigkeit) des unvernetzten Compounds ist gering. Ebenso wie bei amorphen Kautschuken benötigt man auch für Li-IR verstärkende Füllstoffe, um ausreichende mechanische Eigenschaften zu erzielen. Bei Li-IR mit einem *cis*-1,4-Anteil von etwa 92 % kommt es zu keiner Dehnungskristallisation, daher liegen Reißfestigkeit und Weiterreißwiderstand wesentlich unter denen von NR. Wegen der im Vergleich zu Naturkautschuk ungünstigen mechanischen Eigenschaften wird Li-IR nur in Verschnitt mit anderen Kautschuken verwendet. Li-IR wird anstelle von NR verwendet, wenn die Kältekristallisation reduziert werden soll oder die rheologischen Eigenschaften von Naturkautschuk verbessert werden sollen.

2.4.3.2 Ti-Polyisopren

Die Mooney-Viskosität (ML (1 + 4), 100 °C) von Ti-IR liegt zwischen 70 und 90 Einheiten. Um niedrigere Viskositäten einzustellen, kann IR durch Mastizieren abgebaut werden. Allerdings erfolgt der Abbau wesentlich langsamer als bei Naturkautschuk. Das Verarbeitungsverhalten von Ti-IR ist dem von Naturkautschuk ähnlich. Ti-IR kristallisiert in der Kälte und bei Dehnung, wenngleich das Ausmaß der Dehnungskristallisation von Naturkautschuk nicht erreicht wird. Die geringere Kristallisationstendenz bringt Vorteile bei der Anwendung in der Kälte, ist aber von Nachteil bezüglich der Grünfestigkeit der unvernetzten Compounds und einiger mechanischer Eigenschaften.

2.4.3.3 Nd-Polyisopren

Es gibt eine Vielzahl an Patenten und Veröffentlichungen [2.74, 2.75, 2.76, 2.77, 2.78] über die Herstellung eines hoch-*cis*-Polyisoprens (> 99 % *cis*-Gehalt) unter Verwendung von Nd-Katalysatoren und verschiedener Cokatalysatorsysteme. Alle diese Systeme arbeiten in unpolaren Lösungsmitteln. Mit diesen Katalysatorsystemen können Polymere mit besonders hohem *cis*-Anteil hergestellt werden. Hoch-*cis*-IR ist zur Deh-

nungskristallisation fähig und kommt in seinen Eigenschaften dem Naturkautschuk sehr nahe und kann Naturkautschuk in vielen Anwendungen ersetzen.

2.4.4 Rezeptaufbau, Verarbeitung und Anwendung

2.4.4.1 Rezeptaufbau

Der Rezeptaufbau von IR entspricht dem von Naturkautschuk. Es ist aber zu berücksichtigen, dass in IR bestimmte natürliche Bestandteile wie Harze oder Fettsäuren nicht enthalten sind, sodass deren Dosierung eventuell zu erhöhen ist. IR vernetzt etwas langsamer als Naturkautschuk, da basische Bestandteile (Amine) fehlen.

2.4.4.2 Verarbeitung

IR wird meist im Verschnitt mit Naturkautschuk oder anderen Dien-Kautschuken eingesetzt. Bei der Verarbeitung sind dann keine Probleme zu erwarten, wenn die Viskositäten der Polymere aufeinander abgestimmt sind. Die Verarbeitung von Li-IR ist schwieriger, während sich Ti-IR etwa wie Naturkautschuk verhält (ausgenommen die geringere Walzenklebrigkeits). Von Vorteil ist, dass die Polymere nicht mastiziert werden müssen. Nachteilig kann sich der geringe „Nerv“ von IR bei der Füllstoffverteilung auswirken. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie bei NR üblich.

2.4.4.3 Anwendung

Synthetisches Polyisopren wird hauptsächlich zur Verbesserung der Kälteeigenschaften und Verringerung der Spritzquellung von NR verwendet. Ein weiterer Einsatzgrund ist auch häufig der niedrigere Preis des IR im Vergleich zum NR. Im Verschnitt mit anderen Dien- Kautschuken bewirkt es eine Verbesserung des Kälteverhaltens und der Wärmeentwicklung bei dynamischer Belastung. Aufgrund der hohen Reinheit dient IR vorzugsweise zur Herstellung medizinischer und pharmazeutischer Produkte oder für Produkte, bei denen die natürlichen Begleitstoffe des Naturkautschuks stören (Allergie, Wasserquellung, Leitfähigkeit). In den Nachfolgestaaten der UdSSR wird IR aus strategischen Gründen und um Devisen zu sparen nach wie vor in großen Mengen hergestellt.

2.5 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

2.5.1 Einleitung

Der starke Preisanstieg von Naturkautschuk ab Mitte 1920 hatte zur Folge, dass in Deutschland die Forschung über Synthesekautschuk wieder aufgenommen wurde. Ein Meilenstein in der Geschichte der Synthesekautschukproduktion war die Anwen-

dung des Emulsionspolymerisations-Verfahrens zur Herstellung von SBR im Jahre 1929 durch Bock und Tschunkur, Forscher der I. G. Farbenindustrie. Wegen der hohen Molmasse und des hohen Gelanteils war dieser Kautschuk allerdings schwierig zu verarbeiten. Eine wesentliche Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften brachte die Verwendung von Mercaptanverbindungen zur Regelung der Molmasse sowie die im Zweiten Weltkrieg entwickelte Kaltpolymerisation. In den späten 1950er-Jahren erfolgte eine Erweiterung der Produktpalette durch die anionische Copolymerisation von Butadien und Styrol mit Lithiumalkylen in Lösung. Lösungs-SBR gewinnt als Reifenkautschuk zunehmend an Bedeutung. Styrol-Butadienkautschuk ist der mengenmäßig bedeutendste Synthesekautschuk. Das wichtigste Einsatzgebiet ist die Pkw-Reifenproduktion. Die weltweiten Kapazitäten im Jahr 2018 betragen: E-SBR 4,2 Mio. Tonnen; S-SBR 2,3 Mio. Tonnen. Das ergibt eine Gesamtkapazität an SBR von 6,5 Mio. Tonnen pro Jahr.

2.5.2 Herstellung und Struktur

Die Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk erfolgt entweder durch radikalische Emulsionspolymerisation (E-SBR) oder durch anionische Lösungspolymerisation (S-SBR). Bei der radikalischen Emulsionspolymerisation unterscheidet man zwischen Kalt- und Warmpolymerisationsverfahren. Das Kaltpolymerisationsverfahren ($T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) führt zu einem geringen Anteil an Verzweigungen und ergibt gelarme Kautschuke. Das Warmpolymerisationsverfahren ($T = 40$ bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird nur mehr zur Herstellung verzweigter bzw. vorvernetzter Typen angewandt. Die Monomereinheiten sind bei der radikalischen Polymerisation von Styrol und Butadien statistisch angeordnet (Bild 2.25). Bei der anionischen Polymerisation entstehen je nach Polarität des Lösungsmittels statistische Copolymera, Sequenzcopolymere oder Blockcopolymere. Die Butadien-Einheiten können, wie bei BR ausgeführt, in verschiedenen Konfigurationen vorliegen.

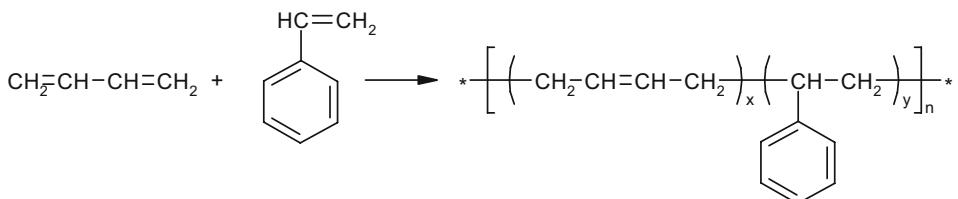


Bild 2.25 Copolymerisation von Styrol und Butadien

2.5.2.1 Herstellung der Monomere

Styrol und Butadien werden aus Erdölfaktionen hergestellt. Sie sind die mengenmäßig wichtigsten Rohstoffe für die Produktion von Synthesekautschuk. *Butadien* ist in

Europa ein Koppelprodukt der Naphthasplaltung bei der Herstellung von Ethylen. Man gewinnt es durch Extraktion des C₄-Schnittes mit selektiven Lösungsmitteln. In den USA wird Butadien auch durch Dehydrierung von Butan bzw. Buten erzeugt. Styrol wird heute ausschließlich durch katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol hergestellt, (Bild 2.26). Ethylbenzol gewinnt man überwiegend durch Alkylierung von Benzol mit Ethylen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren (z. B. AlCl₃), zu einem geringeren Anteil aus dem C₈-Schnitt.

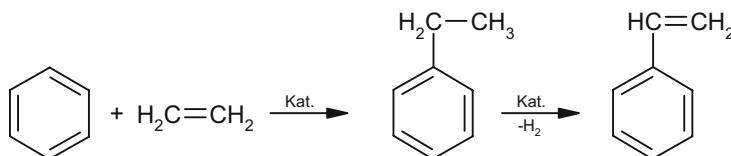


Bild 2.26 Herstellung von Styrol aus Benzol und Ethylen

2.5.2.2 Radikalische Emulsionspolymerisation

Das Emulsionspolymerisationsverfahren hat den Vorteil, dass es thermisch gut kontrollierbar ist und hohe Reaktionsgeschwindigkeiten realisierbar sind. Die Polymerisation kann bis zu relativ hohen Umsätzen (circa 70 %) geführt werden, die Polymere haben hohe Molmassen. Ein weiterer Vorteil ist, dass der feindisperse Latex ohne zusätzlichen Energieaufwand zu Öl- oder Ruß-Masterbatches weiterverarbeitet werden kann. Von Nachteil ist, dass bei der radikalischen Emulsionspolymerisation die Mikrostruktur nur wenig verändert werden kann. Die Monomere werden statistisch in der Kette eingebaut. Obwohl Styrol mit Butadien in jedem Verhältnis polymerisiert werden kann, wird der überwiegende Teil des Styrol-Butadienkautschuks wegen der ausgewogenen kautschuktechnologischen Eigenschaften ($T_g = -50^\circ\text{C}$) mit 23,5 Gew.-% Styrol bzw. α -Methylstyrol hergestellt (α -Methylstyrol wird seit 2010 nicht mehr für die MSBR Produktion verwendet). Die Copolymerisationsparameter (r) für die Emulsionspolymerisation von Styrol (ST) und Butadien (B) betragen $r_{\text{ST}} = 0,78$ und $r_{\text{B}} = 1,39$. Damit erfüllen sie nahezu die Bedingung für eine ideale Copolymerisation, das heißt, die Zusammensetzung des Polymers entspricht der Monomerzusammensetzung (siehe auch Abschnitt 2.1.5.1.3 „Copolymerisation“).

Die großtechnische Herstellung von SBR erfolgt in kontinuierlichen Rührkesselkaskaden. Ein typischer Reaktionsansatz für die Herstellung eines Kaltkautschuks ist in Tabelle 2.30 dargestellt. Styrol, Butadien, Regler und Emulgatorsystem werden in Wasser dispergiert und gekühlt. Anschließend wird die Emulsion mit dem Redox-Initiator-System versetzt und kontinuierlich durch die auf 5 °C gekühlten Reaktoren gepumpt. Als Starter verwendet man wasserlösliche Redoxsysteme, die aus Hydroperoxiden, wie z. B. p-Menthanhydroperoxid bestehen und mit einem Redoxsystem (Fe²⁺-Salze) aktiviert werden.

Tabelle 2.30 Beispiel eines Polymerisationsrezeptes für die Herstellung von Kalt-SBR mit 23,5 Gew.-% Styrol

Bestandteile	Gew.-%
Butadien	23,20
Styrol	9,50
<i>tert</i> -Dodecylmercaptan	0,07
Wasser	65,40
Emulgatoren:	
K-Salz einer disproportionierten Harzsäure	1,50
Na-Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat	0,03
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	0,16
Redox-System:	
p-Menthanydroperoxid	0,04
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0,01
Di-Natrium-Ethylendiamintetraessigsäure, Na-Formaldehydsulfoxylat	0,02 0,03

Wegen des hohen pH-Wertes von 11 bis 12 muss Fe (II) als Komplex der Ethylendiamintetraminessigsäure eingesetzt werden. Das bei der Redoxreaktion gebildete Fe (III) wird durch Na-Formaldehydsulfoxylat wieder zu Fe (II) reduziert, sodass nur geringe Mengen an Eisen nötig sind. Die im Kautschuk verbleibende Menge liegt unter 10 ppm. Die mittlere Verweilzeit im Reaktor beträgt acht bis zehn Stunden. Nach Erreichen eines Umsatzes von 60 bis 70 % erfolgt der Abbruch durch Zugabe eines Radikalfängers (z. B. Na-Dimethylthiocarbamat). Danach wird das nicht umgesetzte Butadien unter vermindertem Druck und erhöhter Temperatur entfernt. In einer nachgeschalteten Kolonne wird das restliche Styrol mit Wasserdampf ausgetrieben. Die rückgewonnenen Monomere werden nach Reinigung wieder eingesetzt. Der Latex hat einen Feststoffgehalt von etwa 25 % und eine mittlere Teilchengröße von etwa 40 bis 60 nm. Er wird vor der Weiterverarbeitung in größeren Behältern (100 m³) zwischengelagert und zur Viskositätseinstellung verschnitten.

Zur Herstellung ölverstreckter Kautschuke verwendet man Polymere mit höheren Molmassen. Es werden sowohl naphthenische als auch aromatische Öle verwendet, die Dosierung beträgt 37,5 bzw. 50 phr. Das Weichmacheröl wird emulgiert und dem Latex vor dem Koagulieren zugegeben. Ruß-Kautschuk-Masterbatches werden durch Zugabe von dispergiertem Ruß zum Latex und anschließende Koagulation hergestellt. Um eine Oxidation des Kautschuks während der Trocknung und Lagerung zu verhindern, werden dem Latex vor dem Fällen Stabilisatoren zugesetzt. Je nach Kautschuktype verwendet man nichtverfärbende (sterisch gehinderte Phenole) oder verfärbende Stabilisatoren (p-Phenylendiamine). Die Koagulation erfolgt in einer

Fällkaskade von Rührbehältern durch Zusatz von Schwefelsäure bei pH-Werten zwischen zwei und fünf. Bei gleichzeitiger Zugabe von Salzen (NaCl oder Kalium-aluminiumsulfat) erhält man Krümel mit poröser Struktur. Dadurch wird eine bessere Aufnahme der wasserunlöslichen Emulgatorsäuren und ein wirksameres Auswaschverhalten zum Entfernen der Fremdbestandteile gewährleistet. Die gewaschenen Krümel werden in einer Schneckenpresse (Expeller, Expander) vorentwässert und im Heißluftstrom getrocknet. Sie kommen zu Ballen verpresst in den Handel.

2.5.2.2.1 Mikrostruktur von E-SBR

Die geringen Reaktivitätsunterschiede der Copolymerisationsparameter bewirken, dass Styrol und Butadien statistisch in die Kette eingebaut werden. E-SBR mit einem Styrolgehalt von 23,5 Gew.-% Styrol enthält etwa eine Styroleinheit auf sechs Butadieneinheiten. Der Einbau von Styrol erfolgt überwiegend in *Kopf-Schwanz* Anordnung: Bild 2.27 (IV). Die Butadieneinheiten liegen in der Kette in unterschiedlichen Konfigurationen, die in Bild 2.27 dargestellt sind vor: (I) *cis*-1,4-Butadien, (II) *trans*-1,4-Butadien, (III) 1,2-Butadien. Das Verhältnis der verschiedenen Isomeren ist bei der radikalischen Polymerisation temperaturabhängig. Mit fallender Polymerisationstemperatur nimmt der *trans*-1,4-Anteil stark zu, der *cis*-1,4-Anteil nimmt ab, der Anteil der Vinylgruppen ändert sich nur wenig (siehe Tabelle 2.31).

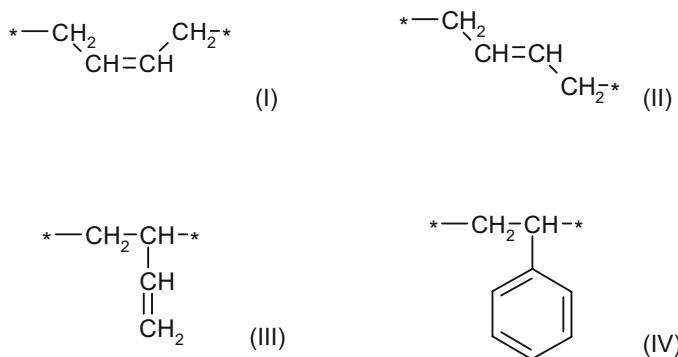


Bild 2.27 Konfiguration der Monomereinheiten

Tabelle 2.31 Mikrostruktur der Butadieneinheiten in E-SBR in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur [2.79, 2.80]

Reaktionstemperatur (°C)	<i>cis</i> -1,4-Anteil (%)	<i>trans</i> -1,4-Anteil (%)	1,2-Anteil (%)
+ 50	22	57	21
+ 5	14	67	19
-18	2	80	18

Wie in Abschnitt 2.1.4.2 „Mikrostruktur“ ausgeführt, setzt sich die Glasübergangstemperatur statistischer Polymere aus den molaren Anteilen der einzelnen Komponenten zusammen. Da die Glasübergangstemperatur von *cis*- und *trans*-1,4-BR nahezu gleich ist, lässt sich der T_g von SBR durch folgende Beziehung berechnen:

$$T_g \text{ SBR} = X_{1,4-\text{BR}} T_g \text{ 1,4-}i + X_{1,2-\text{Vinyl}} T_g \text{ 1,2-}i + X_{\text{Styrol}} T_g \text{ Styrol} \quad (2.59)$$

Der Einfluss des Styrolgehaltes auf die Glasübergangstemperatur von SBR (Polymerisationstemperatur $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$), wird durch folgende empirische Beziehung beschrieben ($S = \text{Gewichtsanteil Styrol}$) [2.79]:

$$T_g = \frac{128S - 78}{1 - 0,5S} \quad (2.60)$$

In Tabelle 2.32 ist der Einfluss des Styrolgehaltes und der Mikrostruktur auf die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu Emulsions-Polybutadien angegeben.

Tabelle 2.32 Einfluss des Styrolanteils und der Mikrostruktur auf die Glasübergangstemperatur [2.89, 2.90]

Kautschuktyp	Styrol (Gew.-%)	<i>cis</i> -1,4-An- teil (%)	<i>trans</i> -1,4- Anteil (%)	1,2-Anteil (%)	T_g (°C)
E-BR	---	10	69	21	-80
SBR (15 %) Styrol	15	10	69	21	-65
SBR 1500	23,5	14	67	19	-50
SBR 1516	40	10	70	20	-30
SBR (50 %) Styrol	50	10	70	20	-20

2.5.2.2 Makrostruktur

Ein Charakteristikum der Emulsionspolymerisation ist, dass Polymere mit hohen Molmassen herstellbar sind. Die Molmasse wird über Regler eingestellt. Handelsübliche Kautschuke haben Molmassen zwischen $M_n = 80\,000$ und $150\,000$ bzw. $M_w = 250\,000$ und $800\,000$ u (g/Mol). Ölverstreckte SBR-Typen werden zu höheren Molmassen polymerisiert ($M_n = 100\,000$ bis $145\,000$ u, $M_w = 400\,000$ bis $520\,000$ u). E-SBR ist stark verzweigt und hat eine breite Molmassenverteilung ($M_w/M_n = 3$ bis 8) [2.81, 2.82]. Verzweigungen und Gelanteil nehmen mit steigendem Umsatz zu. Die Mooney-Viskosität (ML (1 + 4), $100 \text{ }^\circ\text{C}$) der handelsüblichen Sorten liegt zwischen 30 und 120 Mooney-Einheiten.

2.5.2.3 Anionische Polymerisation (Lösungs-SBR)

Die *anionische Copolymerisation* bietet die Möglichkeit, die Mikro- und Makrostruktur über einen weiten Bereich zu variieren. Je nach Initiator, Polymerisationsbedingungen und Lösungsmittel erhält man Polymere mit statistisch verteilten Monomereinheiten oder Blockcopolymere. Herstellung, Struktur und Eigenschaften von Lösungs-SBR (siehe Abschnitt 2.5.6 „Lösungs-SBR (S-SBR)“).

2.5.3 Zusammensetzung und Eigenschaften von E-SBR

Die am Markt angebotenen E-SBR-Typen unterscheiden sich durch:

- Styrolgehalt
- Molmasse und Makrostruktur
- Stabilisator (verfärbend und nicht verfärbend)
- Emulgatorsystem und Koagulationsmittel
- Art und Menge von Weichmachern und Rußen

SBR ist einer der wenigen Kautschuke, bei denen die Bemühungen zur Standardisierung erfolgreich waren. Das International Institute of Synthetic Rubber Producers (IISRP) hat die in Tabelle 2.33 angegebene Klassifikation eingeführt. Für S-SBR wurde ebenfalls ein Klassifizierungssystem vorgeschlagen, es hat sich aber wegen der großen Typenvielfalt, die bei Lösungspolymeren möglich ist, nicht bewährt.

Tabelle 2.33 Klassifikation von E-SBR-Typen nach IISRP

E-SBR-Typ	Serie
Warmkautschuk	1000
Kaltkautschuk	1500
Kaltkautschuk-Rußmasterbatch mit weniger als 14 phr Öl	1600
Kaltkautschuk-Öl-Masterbatch	1700
Kaltkautschuk-Rußmasterbatch mit mehr als 14 phr Öl	1800
Emulsions-Harz-Kautschuk-Masterbatch	1900

In Tabelle 2.34 sind die wichtigsten E-SBR-Typen und die zugesetzten Emulgatoren, Stabilisatoren, Weichmacheröle und Ruße gegenübergestellt. Die größte Bedeutung hat Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Styrolgehalt von 23,5 Gew.-%. Die wichtigsten Kautschuke sind die verfärbend stabilisierten Typen SBR 1500 und SBR 17xx (öl-verstreckt) sowie die nicht verfärbende Type SBR 1502, die auch mit Zulassungen ent-

sprechend den Lebensmittelgesetzen angeboten wird. Außerdem sind Spezialtypen mit 10 bis 46 Gew.-% Styrol im Handel erhältlich. Copolymere mit niedrigem Styrolgehalt, z. B. SBR 1505, haben eine niedrigere Glasübergangstemperatur, eine höhere Elastizität, eine niedrige Wärmeentwicklung und einen höheren Abriebwiderstand. In der Praxis verwendet man anstelle dieses Typs auch Verschnitte von SBR (23,5 Gew.-%) mit Polybutadien. SBR-Typen mit höherem Styrolgehalt, wie z. B. 1516 oder 1721 haben eine höhere Glasübergangstemperatur und daher eine geringere Elastizität, einen guten Nassgriff, aber einen schlechteren Abriebwiderstand. SBR-Typen mit hohem Styrolgehalt haben gute Extrusionseigenschaften (standfest, glatte Oberfläche), sie werden für Extrusions- und Spritzgießmischungen verwendet. Handelsüblich sind auch Kautschuk mit einem davon abweichenden Styrolgehalt, der zwischen 8 und 48 Gew.-% Styrol liegen kann.

Tabelle 2.34 Styrolgehalt, Viskosität und Zusammensetzung der wichtigsten E-SBR-Typen

Bezeichnung	Styrol-Gehalt (Gew.-%)	Mooney-Viskosität ML (1 + 4), 100 °C	Emulgator	Koagulant	Stabilisator	Öltyp	Ölmenge phr	Rußtyp	Rußmenge phr
1500	23,5	50 bis 52	H	S oder SS	V	---	---	---	---
1502	23,5	50 bis 52	H/F	S oder SS	NV	---	---	---	---
1505	9,5	40	H	S	NV	---	---	---	---
1507	23,5	30 bis 36	H/F	S oder SS	NV	---	---	---	---
1516	40,0	40	H/F	S	NV	---	---	---	---
1570	23,5	115	H/F	S	NV	---	---	---	---
1573	46,0	45	H/F	S	NV	---	---	---	---
1707	23,5	47 bis 51	H	S oder SS	NV	NAPH	37,5	---	---
1712	23,5	47 bis 51	H/F	S oder SS	V	HAROM	37,5	---	---
1723	23,5	46 bis 54	H/F	S oder SS	V	TDAE	37,5	---	---
1743	23,5	46 bis 54	H/F	S oder SS	V	MES	37,5	---	---
1783	23,5	46 bis 54	H/F	S oder SS	V	RAE	37,5	---	---
1793	23,5	46 bis 54	H/F	S oder SS	V	TRAЕ	37,5	---	---
1732	32,0	46 bis 54	H/F	S oder SS	V	MES	32,5	---	---
1721	40,0	55	H/F	S oder SS	V	HAROM	37,5	---	---
1739	40,0	46 bis 54	H/F	S oder SS	V	TDAE	37,5	---	---

Tabelle 2.34 Styrolgehalt, Viskosität und Zusammensetzung der wichtigsten E-SBR-Typen (Fortsetzung)

Bezeichnung	Styrol-Gehalt (Gew.-%)	Mooney-Viskosität ML (1 + 4), 100 °C	Emulgator	Koagulant	Stabilisator	Öltyp	Ölmenge phr	Rußtyp	Rußmenge phr
1789	40,0	46 bis 54	H/F	S oder SS	V	RAE	37,5	---	---
1609	23,5	60 bis 70	H	S	V	HAROM	5,0	N110	40
1805	23,5	50 bis 60	H/F	S	NV	NAPH	37,5	N330	75
1808	23,5	45 bis 53	H/F	S oder SS	V	HAROM	50	N330	76

Abkürzungen: H = Harzsäure, H/F = Harzsäure-Fettsäure-Gemisch, S = Säure, SS = Salz und Säure, NAPH = naphthenisches Mineralöl, HAROM/DAE = Distilled Aromatic Extract, hocharomatisches kennzeichnungspflichtiges Mineralöl (für die Anwendung im Reifen in der EU seit 2010 verboten), RAE: nicht kennzeichnungspflichtiges aromatisches Öl aus dem Rückstand der Vakuumdestillation, TRAE: nicht kennzeichnungspflichtiges aromatisches Öl aus dem Rückstand der Vakuumdestillation, behandelt. TDAE: behandeltes nicht kennzeichnungspflichtiges aromatisches Öl, MES: „mild“ extrahiertes nicht kennzeichnungspflichtiges aromatisches Öl, V = verfärbender Stabilisator, NV = nicht verfärbender Stabilisator

Copolymere mit einem Styrolgehalt über 60 Gew.-% haben eine Glasübergangstemperatur oberhalb 0 °C, sie verhalten sich bei Raumtemperatur thermoplastisch. Copolymere mit 85 Gew.-% Styrol werden anstelle von Füllstoffen verwendet, um die Härte der Vulkanisate bei Raumtemperatur zu erhöhen. Sie finden vor allem in der Schuhsohlenherstellung Verwendung. In Russland und in einigen osteuropäischen Staaten wurde SBR bis 2010 durch Copolymerisation von Butadien mit α -Methylstyrol hergestellt. Bezuglich Emulgator- und Methylstyrolgehalt entsprachen die MSBR-Typen den normierten SBR-Typen, wichen aber im Ölgehalt vom IISRP-Schema ab.

Das Emulgatorsystem beeinflusst die Verarbeitbarkeit und die Vernetzungseigenschaften. Typen mit Fettsäuren haben eine geringe Klebrigkeits- und vernetzen rasch. Verwendet man Harzsäuren als Emulgator, erhält man SBR mit höherer Klebrigkeits-, allerdings vernetzen diese Typen langsamer. Zur Verbesserung der Lagerstabilität sind die Kautschuke mit Antioxidantien geschützt. Nichtverfärbende Kautschuke enthalten sterisch gehinderte Phenole, verfärbende Kautschuke die wirksameren p-Phenyldiamine. Der Anteil an Stabilisator bietet keinen ausreichenden Schutz für die gesamte Lebensdauer der Elastomere.

Emulsions-SBR kann zu hohen Molmassen polymerisiert werden. Da sich die hochmolekularen Typen SBR 1570 schwer verarbeiten lassen, werden der Emulsion vor dem Fällen Weichmacheröle zugesetzt. Durch den Weichmacherzusatz wird die Viskosität so weit reduziert, dass das Niveau der Typen SBR 1500 erreicht wird. Mit ölverstreckten Kautschuktypen erhält man Elastomere, deren Festigkeit aufgrund der hohen Molmasse nur geringfügig niedriger ist als die der unverstreckten Typen. Die Elastomere unterscheiden sich aber deutlich in den viskoelastischen Eigenschaften. OE-SBR hat einen deutlich höheren Verlustfaktor und Verlustmodul. Bei der Rezepterstellung ist es üblich, die Menge des Extenderöles unberücksichtigt zu lassen und das

Rezept auf 100 Teile des ölverstreckten Kautschuks zu beziehen. Kautschuke, die mit hocharomatischem Öl versetzt sind, enthalten verfärbende Stabilisatoren, Typen, die mit naphtenischen Ölen versetzt sind, enthalten nichtverfärbende Stabilisatoren. Kautschuk-Ruß-Masterbatches erweitern die Palette und werden bevorzugt zur Reduktion der Rußtypen oder zur Vermeidung von Ruß in der Fertigung eingesetzt.

2.5.4 Compounding

SBR ist ein ungesättigter amorpher Kohlenwasserstoffkautschuk und daher empfindlich gegen die Einwirkung von Sauerstoff, Ozon und Wärme. Im Vergleich zu Naturkautschuk enthält er weniger Doppelbindungen, die wegen des Fehlens der aktiverenden Methylgruppe auch weniger reaktiv sind. Ungefüllte Vulkanisate haben niedrige mechanische Eigenschaften, eine Verstärkung mit aktiven Füllstoffen ist nötig.

Rezeptaufbau und Rezeptbestandteile von SBR-Mischungen entsprechen jenen von Naturkautschuk, allerdings ist bei der Dosierung des Vernetzungssystems die unterschiedliche Reaktivität der Doppelbindung zu berücksichtigen. Die Auswahl der Kautschuktype hängt von den Vulkanisateigenschaften, dem Herstellverfahren und von ökonomischen Faktoren ab. Der Typ SBR 17xx wird für die Herstellung kostengünstiger Produkte, wie Reifen, Förderbänder, Dichtungsplatten, verwendet. Die Typen SBR 1500 und SBR 1502 sind Allzweckkautschuke und eignen sich für hohe mechanische und dynamische Anforderungen, sie sind wesentlich besser verarbeitbar als SBR 17xx. SBR 1502 wird von den meisten Herstellern in Lebensmittelqualität angeboten, er wird für farbige Vulkanisate und für Produkte in Kontakt mit Lebensmitteln (Schläuche, Förderbänder, Dichtungen) verwendet. SBR 1507 ist niedrigviskos und eignet sich besonders für das Spritzgießverfahren. Den hochviskosen Typ SBR 1570 verwendet man, wenn hohe Standfestigkeit und hohe Reißfestigkeit gewünscht sind. Ruß-Öl-Masterbatches werden häufig bei der Runderneuerung von Reifen verwendet.

2.5.4.1 Verarbeitungsverhalten

Im Gegensatz zu Naturkautschuk wird SBR bei Scherbelastung (Mischen, Mastizieren) nur geringfügig abgebaut. Die Viskosität wird durch die Kautschuktype bestimmt und durch Zugabe von Weichmachern eingestellt. Im Vergleich mit Naturkautschuk sind bei SBR die Walzfellbildung und die Haftung an den Walzen schlechter. Niedrigviskose Typen lassen sich besser verarbeiten, haben aber eine geringere Grünfestigkeit. Höherviskose Typen sind schlechter verarbeitbar, können jedoch höher mit Öl und Füllstoffen gefüllt werden. In unvulkanisiertem Zustand haben sie gute Standfestigkeit. Vorvernetzte Kautschuke (z. B. SBR 1009) werden in Dosierungen zwischen 10 und 30 phr zur Verbesserung der Standfestigkeit und Verringerung der Extrusions-

quellung eingesetzt. Klebrigkeit und Grünfestigkeit von SBR sind wesentlich schlechter als bei Naturkautschuk.

2.5.4.2 Blends

SBR kann mit allen Dien-Kautschuken in jedem Verhältnis verschritten und covulkanisiert werden. Bei der Erstellung von Rezept und Mischvorschrift ist zu beachten, dass die meisten Kautschukverschnitte unverträglich sind und Mikrophasen bilden, in denen sich die Additive unterschiedlich verteilen können. Von besonderer Bedeutung für die Reifenherstellung sind Blends von SBR mit Naturkautschuk bzw. Polybutadien. Naturkautschuk verbessert die Klebrigkeit, die Grünfestigkeit und die dynamische Rissbildung, BR verbessert das Abriebverhalten, die dynamische Ermüdungsbeständigkeit und das Kälteverhalten. Die Witterungsbeständigkeit von SBR kann durch Zusatz von 20 phr EPDM erhöht werden. Allerdings ist die Covulkanisation von SBR und EPDM mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen nicht möglich. Im Verschnitt mit Spezialkautschuken, wie NBR und CR, wird SBR zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften und zur Verbilligung eingesetzt.

2.5.4.3 Füllstoffe

SBR benötigt verstärkende Füllstoffe, um die erforderlichen mechanischen Eigenschaften zu erlangen. Elastomere mit hoher Reißfestigkeit und hohem Abriebwiderstand erhält man mit hochaktiven Rußen (N110, N220). Der optimale Füllungsgrad liegt für N110 bei 45 phr, für N770 bei 75 phr. Der Einfluss von Aktivität und Struktur der Ruße auf die Eigenschaften ist bei SBR wesentlich ausgeprägter als bei NR oder CR. Als verstärkende helle Füllstoffe eignen sich Kieselsäure und Silikate. Durch Behandeln der Kieselsäure mit Silanen werden die mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitungseigenschaften wesentlich verbessert. Nicht verstärkende helle Füllstoffe verwendet man zum Einstellen der Härte, zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften und zur Verbilligung.

2.5.4.4 Weichmacher, Additive

SBR ist mit *Weichmachern* auf Mineralölbasis und mit Pflanzenölen bis zu hohen Anteilen verträglich. Aromatische und naphthenische Mineralöle geben höhere mechanische Eigenschaften als paraffinische Mineralöle, letztere verbessern das Kälteverhalten. Die Kälteflexibilität wird durch synthetische Weichmacher verbessert, die jedoch nur bis zu Dosierungen von maximal 30 phr verträglich sind. Als *Klebrigmac*her werden entweder natürliche Harze wie Kolophonium oder synthetische Harze wie Kohlenwasserstoffharze, Cumaron-Inden-Harze, Alkyd-Harze oder Xylol-Formaldehyd-Harze, eingesetzt. Als *Verarbeitungshilfsmittel* eignen sich Fettsäuren und deren Ca- und Zn-Salze, sowie Fettsäureester.

2.5.4.5 Alterungs- und Witterungsschutz

Wie alle Dien-Kautschuke ist SBR nicht ausreichend witterungs-, alterungs- und ozon-beständig und muss daher geschützt werden. Im Gegensatz zu Naturkautschuk, bei dem die Kettensspaltung (Härteabnahme) den thermischen Alterungsvorgang dominiert, nimmt bei SBR-Vulkanisaten die Härte zu. Eine umfassende Schutzwirkung gegen oxidativen Abbau haben die verfärbenden p-Phenylendiamine. Sie erhöhen auch die Lebensdauer bei dynamischer Belastung. Eine gute Schutzwirkung bei Einwirkung hoher Temperaturen bieten polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinolin (TMQ) oder octyliertes Diphenylamin (ODPA). Hellfarbige Produkte werden durch die wesentlich weniger wirksamen, nicht verfärbenden Stabilisatoren geschützt. Bei Verwendung von SBR-Vulkanisaten im Freien oder in gedehntem Zustand ist ein Schutz durch Ozonschutzwachse unerlässlich.

2.5.4.6 Vernetzungssysteme

SBR wird überwiegend mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen, seltener mit Peroxiden vernetzt. Im Vergleich mit Naturkautschuk hat SBR eine niedrigere Reaktivität, da der aktivierende Effekt der 2-Methyl-Gruppe auf die Allyl-Wasserstoffatome fehlt und SBR um circa 17 % weniger Doppelbindungen hat. Für die Vernetzung von Styrol-Butadien-Kautschuk mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen benötigt man zur Einstellung einer mit Naturkautschuk vergleichbaren Vernetzungsgeschwindigkeit und Vernetzungsdichte um etwa 10 bis 20 % mehr Beschleuniger und um 10 % weniger Schwefel. Die Vernetzungsgeschwindigkeit wird auch vom Emulgatorsystem bestimmt. Harzsäuretypen (SBR 1500, SBR 1707) vernetzen wegen der verzögernden Wirkung der Säure langsamer als Harzsäure/Fettsäuretypen (SBR 1502, SBR 17xx). Unterschiede zwischen Naturkautschuk und SBR sind auch in der Struktur der Schwefelbrücken vorhanden. SBR-Vulkanisate haben, egal ob sie mit konventionellen Systemen oder mit EV-Systemen vernetzt wurden, einen höheren Anteil an monosulfidischen Vernetzungsstellen. Der Anteil der Monosulfidbrücken in konventionell vernetztem SBR entspricht etwa dem eines mit EV-Systemen vernetzten Naturkautschuks [2.83].

Bei der Vernetzung von Naturkautschuk mit konventionellen Systemen führt Über-vulkanisation (anaerobe Alterung) bekanntlich zu einer ausgeprägten Reversion, während bei SBR die Vernetzungsdichte ansteigt (marching modulus). EV-Systeme ergeben bei SBR Vulkanisate mit thermisch stabileren Vernetzungsstellen, die über bessere Alterungsbeständigkeit und einen niedrigen Verformungsrest verfügen. Bezuglich der dynamischen Ermüdungsbeständigkeit stellt man bei SBR keinen Unterschied zwischen konventionellen Systemen und EV-Systemen fest. Konventionelle Beschleunigersysteme und Semi-EV-Systeme werden zur Vernetzung von Reifen, Förderbändern, Dichtungsplatten und Schläuchen angewandt.

Wegen der hohen Verarbeitungssicherheit werden als Hauptbeschleuniger meist Sulphenamide und Mercaptobenzothiazole, als Zusatzbeschleuniger Dithiocarbonate, Thi-

urame und Guanidin eingesetzt. Thiurame haben sich als Zweitbeschleuniger für Mischungen, die im Spritzgießverfahren verarbeitet werden, bewährt. EV-Systeme werden überwiegend für die Vernetzung technischer Produkte gewählt. In Tabelle 2.35 sind Beispiele für die Dosierung der verschiedenen Systeme angegeben. Um das Ausblühen von Schwefel zu vermeiden, wird dieser auch in unlöslicher Form oder als Schwefelspender eingesetzt. Zur Aktivierung des Schwefelbeschleunigersystems verwendet man ZnO und Stearinsäure in den üblichen Dosierungen.

Tabelle 2.35 Dosierungsrichtlinien für Schwefelvernetzungssysteme (in phr)

Vernetzungs-system	Konventionell				Semi EV			EV	
Schwefel	1,5 bis 2,5	1,5 bis 2,0	1,5 bis 2,0	1,5 bis 2,4	1,2	1,2	1,2	-	0 bis 0,3
CBS	1,0 bis 1,5	-	-	-	1,4	1,0	1,4	1,5	-
MBT	-	1,0 bis 2,0	1,0 bis 2,0	-	-	-	1,4	-	0 bis 2,0
ZDMC	-	-	-	0,5 bis 0,8	1,0	-	-	-	-
DPG	-	-	0 bis 1,3	-	1,4	-	1,0	-	-
TMTM	0 bis 0,3	0 bis 0,3	-	0,0 bis 0,1	-	-	-	0,5	2,0 bis 3,0
DTDM	-	-	-	-	-	1,0	-	2,0	-

2.5.5 Eigenschaften und Anwendung der Vulkanisate

Eigenschaften

Vulkanisate aus SBR haben ein niedrigeres Festigkeitsniveau als Naturkautschukvulkanisate. Das gilt auch für den Weiterreißwiderstand. Die Glasübergangstemperatur von SBR mit einem Styrolgehalt von 23,5 % liegt bei -50°C , sie bewirkt einen guten Kompromiss zwischen Abrieb und Nassrutschfestigkeit. Allerdings sind die dynamischen Eigenschaften (Wärmeentwicklung, dynamisches Risswachstum, Dämpfung) von E-SBR-Vulkanisaten deutlich schlechter als jene von Naturkautschuk. Vulkanisate aus SBR haben eine bessere Hitze- und Alterungsbeständigkeit als Vulkanisate aus Naturkautschuk. Da bei der Schwefelvernetzung keine Reversion auftritt, können

SBR-Vulkanisate bei höheren Temperaturen (bis 100 °C) als Naturkautschuk eingesetzt werden. Aufgrund des ausgewogenen Verhältnisses zwischen Abrieb und Nassgriff und des relativ guten Alterungsverhaltens haben sich SBR-Compounds gut für konventionelle Pkw-Laufflächen bewährt.

SBR ist unbeständig gegen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette. Er ist beständig gegen polare Flüssigkeiten wie Glykol, Alkohol, Wasser, sowie verdünnte, nicht oxidierende Säuren und Laugen.

Anwendung

Dank der preiswerten Rohstoffbasis, dem billigen Herstellverfahren und den großen installierten Kapazitäten ist SBR einer der billigsten Kautschuke. Er wird allein oder im Verschnitt mit anderen Dien-Kautschuken zur Herstellung einer Vielzahl von Produkten verwendet. Die von der Menge her wichtigsten Produkte sind: Reifen, die etwa die Hälfte des produzierten SBR verbrauchen, Förderbänder, Elastomerplatten, Schläuche, Kfz-Artikel, Bauprofile, Schuhsohlen, Fußbodenbeläge und andere mehr. SBR-Latex wird unter anderem für die Papierbeschichtung, Teppichrückenbeschichtungen und Schaumstoffe verwendet.

2.5.6 Lösungs-SBR (S-SBR)

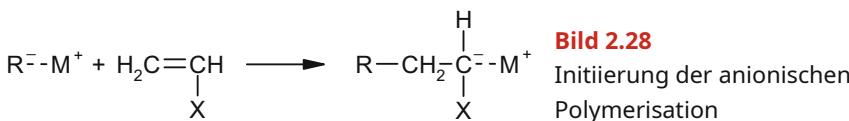
4. Auflage überarbeitet von Benjamin Gutschank

2.5.6.1 Einleitung

Die Entwicklung der homogenen anionischen Initiatoren in den 1950er-Jahren ermöglichte neue Wege der Kautschuksynthese. Der wichtigste Vertreter dieser Klasse ist Butyl-Lithium. In unpolarem Lösungsmittel erhält man Block-Copolymere mit niedrigem 1,2-Vinylanteil, in polarem Lösungsmittel statistische Copolymere mit höherem 1,2-Vinylgehalt [2.84]. Mit S-SBR erreicht man eine gute Balance zwischen den gegenläufigen Eigenschaften: Rollwiderstand, Nassgriff und Abrieb. S-SBR wird in steigenden Mengen für Pkw-Reifen eingesetzt. Triblockcopolymere (SBS) sind thermoplastische Elastomere und werden in Abschnitt 2.19 „Thermoplastische Elastomere (TPE)“ besprochen.

2.5.6.2 Anionische Polymerisation

Der Start der anionischen Polymerisation von Olefinen mit Metallalkylen erfolgt durch Addition des Carbanions an die Doppelbindung entsprechend der allgemeinen Formel (Bild 2.28).



Das Kettenwachstum entsteht durch rasche Addition des anionischen Kettenendes an weitere Monomermoleküle. Da bei der anionischen Polymerisation Abbruchreaktionen und Kettenübertragungen als vernachlässigbar angesehen werden, spricht man von einer „lebenden“ Polymerisation. Dennoch können hohe Temperaturen und Verweilzeiten zu den für Lithiumalkyle typischen Zerfallsreaktionen und damit zur Desaktivierung der Ketten führen, z. B. β -Hydrid-Eliminierung, Selbstmetallierung. Unter idealisierten Bedingungen wachsen alle gestarteten Ketten simultan, bis das Monomer verbraucht ist. Der mittlere Polymerisationsgrad (P_n) ergibt sich somit aus dem Verhältnis eingesetztes Monomer (M_0) zu Initiator (I_0) $P_n = M_0 / I_0$. Die Molmassenverteilung entspricht einer Poisson-Funktion; die Uneinheitlichkeit der Polymere liegt zwischen 0 und 1.

In unpolaren Lösungsmitteln sind die Copolymerisationsparameter von Butadien und Styrol stark unterschiedlich ($r_{ST} = 0,05$, $r_B = 15$). Neuere Untersuchungen ergeben für r_{ST} einen noch niedrigeren Wert [2.85]. Das bedeutet, dass bei der Copolymerisation von Butadien und Styrol in unpolaren Kohlenwasserstoffen mit Butyl-Li zuerst die Polymerisation von Butadien erfolgt, und erst anschließend die Polymerisation von Styrol. Man erhält dadurch Blockcopolymere vom Typ Polybutadien-Polystyrol (BS) mit einem dazwischenliegenden kurzen Übergangsbereich, in dem beide Monomere enthalten sind. Durch Zusatz von polaren Lösungsmitteln, z. B. Tetrahydrofuran oder Tetramethylethylendiamin, werden die Copolymerisationsparameter so verändert, dass der Einbau von Styrol statistisch stattfindet [2.86, 2.87]. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines statistischen Styrol-Butadien Copolymers besteht in der Verwendung der sogenannten Semi-Batch-Fahrweise. Dabei wird ein Monomer (Butadien) oder beide Monomere so zudosiert, dass über den gesamten Verlauf der Reaktion ein pseudostationärer Zustand vorliegt.

Die Polymerisation von Butadien läuft weitgehend sterisch kontrolliert ab. Die Mikrostruktur wird von der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur beeinflusst. Man nimmt an, dass das Alkalimetall der organometallischen Verbindung mit den π -Elektronen des Monomers in Wechselwirkung tritt und einen Übergangskomplex in Form eines 6er-Ringes bildet, wodurch bevorzugt eine 1,4-Addition entsteht. Erhöht man die Polarität der Lösung durch Zugabe von Lewis-Basen (Ether, Amine), dissoziiert die organometallische Verbindung und verändert den Reaktionsmechanismus. In polarem Lösungsmittel erfolgt die Reaktion mit dem Carbanion über die Allyl-Struktur des Monomers, man erhält überwiegend 1,2-Vinyl-Einheiten [2.88, 2.89]. Der höhere Anteil an 1,2-Vinyl-Einheiten bewirkt einen Anstieg der Glasübergangstemperatur. Der T_g von ataktischem 1,2-Polybutadien liegt bei 0 °C. Mittlerweile wurden Verfahren zur Herstellung von statistischem Lösungs-SBR entwickelt, die keinen höheren 1,2-Anteil ergeben. In Tabelle 2.36 sind Struktur und Eigenschaften handelsüblicher E-SBR und S-SBR-Typen beispielhaft angeführt. Mit der anionischen Copolymerisation hat man die Möglichkeit, Polymere mit unterschiedlicher Mikrostruktur maßgeschneidert herzustellen [2.90].