

Georg Abts

# Kunststoff-Wissen für Einsteiger

Grundlagen, Eigenschaften und  
Recycling polymerer Werkstoffe



HANSER



**bleiben Sie auf dem Laufenden!**

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

**[www.hanser-fachbuch.de/newsletter](http://www.hanser-fachbuch.de/newsletter)**

## **Die Internet-Plattform für Entscheider!**

**Exklusiv:** Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

**Richtungsweisend:** Fach- und Brancheninformationen  
stets top-aktuell!

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

***Kunststoffe.de***

Georg Abts

# **Kunststoff-Wissen für Einsteiger**

Grundlagen, Eigenschaften und  
Recycling polymerer Werkstoffe

4., aktualisierte und erweiterte Auflage

HANSER

Der Autor:

*Dipl.-Ing. Georg Abts*

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

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

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

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

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

© 2020 Carl Hanser Verlag München

[www.hanser-fachbuch.de](http://www.hanser-fachbuch.de)

Herstellung: Jörg Strohbach

Coverconcept: Marc Müller-Bremer, [www.rebranding.de](http://www.rebranding.de), München

Coverrealisierung: Max Kostopoulos

Kösel Media GmbH, Krugzell

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

Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-46291-5

E-Book-ISBN: 978-3-446-46525-1

# Der Autor

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

Er ist darüber hinaus Autor des Buches: Einführung in die Kautschuktechnologie, Carl Hanser Verlag, 2019, 978-3-446-45461-3



# Vorwort zur 4. Auflage

Synthetische Polymerwerkstoffe sind im Vergleich zu Metallen und Keramik eine relativ junge Werkstoffklasse, die mittlerweile aber einen Spitzenplatz unter den modernen Werkstoffen erobert hat. Kunststoffe besetzen nicht nur die Lücke zwischen natürlichen Werkstoffen wie Holz oder Keramiken einerseits und hochfesten metallischen Werkstoffen andererseits. Sie haben sich in vielen Fällen auch als günstige Alternativen für diese Materialien durchgesetzt.

Ein wesentlicher Vorteil von Kunststoffen ist ihre geringe Dichte. Verpackungen aus Kunststoff sind leichter und bruchfester als Glas. Gebäude werden durch Kunststoffe vor Wärmeverlusten geschützt, Fahrzeuge werden leichter, elektrische Geräte sicherer. Zudem erfordert die Herstellung von Kunststoffen einen geringeren Bedarf an Primärenergie als die Produktion von Metallen oder keramischen Werkstoffen. Damit tragen Kunststoffe auch zu einem verminderten Ausstoß an Kohlendioxid bei. Weiterhin ermöglichen Kunststoffe eine einfache und effiziente Herstellung geometrisch komplexer Produkte mit weitaus mehr Gestaltungsfreiheit als Metalle oder keramische Werkstoffe.

Somit haben Kunststoffe sich aus der ursprünglich zgedachten Rolle als Ersatzprodukte für edle Naturstoffe wie Elfenbein oder für knapper werdende Rohstoffe wie Naturkautschuk längst zu einer eigenständigen Werkstoffklasse weiterentwickelt. Durch immer weiter steigende Anforderungen und neue Anwendungsgebiete hat sich auch das Spektrum der verfügbaren Kunststoffe erheblich erweitert. Kunststoffe bieten oft maßgeschneiderte Lösungen für moderne technische Herausforderungen.

→ Daher sind Kunststoffe für viele Einsatzgebiete unverzichtbar.

Waren Kunststoffe vor einigen Jahren durchweg mit einem positiven Image belegt, hat sich dieses Bild aufgrund der zunehmenden Wahrnehmung der Bevölkerung für die Belastung der Umwelt mit Kunststoffabfällen inzwischen gewandelt. Die durch Kunststoffabfälle verursachte Vermüllung unseres Planeten, insbesondere der Meere (Marine-Litter), stellt vermutlich eine der größten Herausforderungen



des 21. Jahrhunderts dar. Zwar stammt der überwiegende Anteil des in die Meere eingetragenen Kunststoffmülls aus Ländern ohne ausgeprägtes Abfallmanagement, es ist jedoch zu einfach, mit dem Finger auf die Länder zu zeigen, die bis vor kurzem bereitwillig einen Teil des Kunststoffabfalls der Industriestaaten importiert haben, oder die nun die Schwelle zur Industrienation überschritten haben, was mit einem erhöhten Bedarf an Konsumgütern und individueller Mobilität einher geht.

Allerdings lassen auch die in den Industriestaaten etablierten Systeme zur Verwertung von Abfällen keine sortenreine Trennung von Kunststoffen zu. Selbst dann stellt sich noch die Problematik des Recyclens, da auch sortenreine Kunststoffe noch vielfältige Variationen ihrer Zusammensetzung aufweisen. Zudem führt die wiederholte thermische Behandlung zu einem immer weiter fortschreitenden Abbau der Polymerketten und damit zum Verlust mechanischer und thermischer Eigenschaften. Kunststoffmüll lässt sich aber schon dadurch reduzieren, indem bereits vor der geplanten Verwendung über den späteren Verbleib in der Umwelt nachgedacht wird. Beispielsweise ist eine übertriebene Verpackung preiswerter Konsumgüter ebenso vermeidbar wie die Verwendung von winzigen Kunststoffteilchen (Mikroplastik) als Reibkörper in Kosmetikartikeln.

Allerdings ist ein vollständiger Ersatz von Kunststoffen auf Basis fossiler Rohstoffe wie Erdöl oder Erdgas schlichtweg nicht realisierbar. Der Weg zurück zu Metallen, Glas oder keramischen Werkstoffen ist aufgrund des deutlich höheren Energieverbrauchs bei der Herstellung und beim Transport nicht gangbar. Auch Papier, selbst mit sehr hohem Anteil Altpapier, zeigt eine schlechtere Ökobilanz als Kunststoff. Zwar lassen sich Kunststoffe für Verpackungen, die das größte Anwendungsgebiet ausmachen, teilweise durch Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe ersetzen. Diese wiederum beanspruchen aber ebenfalls Anbauflächen und Wasser und stehen damit in Konkurrenz zur Produktion von Lebens- und Futtermitteln für die wachsende Weltbevölkerung und deren Nutztiere. Zudem lassen sich hochwertige Kunststoffe allein auf diese Weise nicht gewinnen. Auf der anderen Seite erfüllen kompostierbare Produkte bei weitem nicht die Anforderungen anspruchsvoller technischer Produkte hinsichtlich mechanischer und insbesondere thermischer Beständigkeit sowie der geforderten Langlebigkeit. Außerem verführen sogenannte „Biokunststoffe“ wiederum zu einem Anstieg von Einwegartikeln, die womöglich achtlos weggeworfen werden.

Ein absoluter Verzicht auf Kunststoffe würde unausweichlich mit einem Verzicht auf individuelle Mobilität, Verzicht auf moderne Konsumgüter, Verzicht auf Lebensqualität, aber dafür mit deutlich ansteigenden Emissionen einhergehen. Gleichwohl bleibt festzustellen, dass es Anwendungen gibt, bei denen der Kunststoffanteil reduziert werden kann, oder der Einsatz recycelter Kunststoffe möglich ist.

Dieses Buch soll dazu beitragen, die komplexe Vielfalt der Kunststoffe besser zu verstehen und auf ihre positiven Eigenschaften aufmerksam zu machen.

Nach einem historischen Rückblick auf die Entwicklung der Werkstoffe werden die verschiedenen Arten synthetischer Werkstoffe von den traditionellen Werkstoffen auf metallischer und keramischer Basis abgegrenzt und ihre Vor- und Nachteile erläutert. Aufgrund ihrer wirtschaftlichen Bedeutung liegt der Schwerpunkt auf den Thermoplasten, deren wichtigste Vertreter mit einem kurzen Eigenschaftsprofil vorgestellt werden. Daneben werden aber auch die Werkstoffklassen der Elastomere und Duroplaste charakterisiert, um das Spektrum der synthetischen Werkstoffe vollständig aufzuzeigen. (Zur detaillierteren Beschreibung der Elastomere sei auf mein Buch „Einführung in die Kautschuktechnologie“ verwiesen).

Zudem werden auch Verbundwerkstoffe beschrieben, die insbesondere im Leichtbau eine immer größere Bedeutung gewinnen. Ein weiteres Kapitel befasst sich mit den am meisten verbreiteten Verarbeitungsverfahren, dieses enthält auch einen kurzen Abriss über die Möglichkeiten der additiven Fertigung. Einige Prüfverfahren und Werkstoffkenngrößen werden vorgestellt, um einen Bezug zu den in den Werkstoffbeschreibungen der Hersteller gegebenen Daten zu bieten. Die noch relativ neuen Biokunststoffe werden vorgestellt und die Thematik des Kunststoffmülls sowie die Problematik des Recyclings ausführlich besprochen.

→ Insofern hoffe ich, dass dieses Buch eine möglichst neutrale Grundlage für eine sachliche Diskussion bieten kann.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Hanser Verlags, insbesondere bei Ulrike Wittmann für ihre Unterstützung als Lektorin sowie Jörg Strohbach für die Umsetzung und Produktion dieses Buches.

Georg Abts, April 2020



# Inhaltsverzeichnis

Der Autor .....	VII
Vorwort zur 4. Auflage .....	IX
Inhaltsverzeichnis .....	XI
<b>1 Natürliche und synthetische Werkstoffe .....</b>	<b>1</b>
1.1 Definitionen .....	1
1.2 Historische Entwicklung .....	4
1.3 Abgrenzung der Kunststoffe von Metallen und keramischen Werkstoffen .....	26
1.3.1 Aufbau .....	27
1.3.2 Dichte .....	29
1.3.3 Mechanische Eigenschaften .....	30
1.3.3.1 Allgemeine Betrachtungen .....	30
1.3.3.2 Metalle .....	32
1.3.3.3 Keramische Werkstoffe .....	35
1.3.3.4 Spezifisches Verhalten von Thermoplasten .....	36
1.3.3.5 Spezifisches Verhalten von Elastomeren .....	40
1.3.3.6 Spezifisches Verhalten von Duroplasten .....	41
1.3.3.7 Betrachtung weiterer mechanischer Kennwerte .....	41
1.3.3.8 Verhalten unter dynamischer Belastung .....	43
1.3.4 Gebrauchstemperatur .....	45
1.3.5 Wärmeausdehnung und Wärmeleitfähigkeit .....	47
1.3.6 Elektrische Leitfähigkeit .....	48
1.3.7 Optische Eigenschaften .....	49
1.3.8 Akustische Eigenschaften .....	50
1.3.9 Verhalten gegenüber Chemikalien und Umwelteinflüssen .....	51
1.3.10 Prinzipielle Unterschiede bei der Verarbeitung .....	54
1.3.11 Zusammenfassender Vergleich .....	55
1.4 Wirtschaftliche Bedeutung der Kunststoffe .....	58

<b>2</b>	<b>Polymere Werkstoffe</b>	67
2.1	Chemische Grundlagen	67
2.2	Grundlagen polymerer Werkstoffe	74
2.3	Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation	79
2.4	Arten polymerer Werkstoffe	80
2.4.1	Klassifizierung	80
2.4.2	Temperaturabhängige Charakteristik	83
2.4.3	Thermoplaste	87
2.4.4	Elastomere	90
2.4.5	Thermoplastische Elastomere	97
2.4.6	Duroplaste	98
2.4.7	Faserverstärkte Kunststoff-Verbundwerkstoffe (Composites)	101
<b>3</b>	<b>Thermoplaste</b>	109
3.1	Herstellung	109
3.2	Einteilung	110
3.3	Standardkunststoffe: Eigenschaften, Charakteristik, Anwendungen	112
3.3.1	Polyethylen (PE)	112
3.3.2	Polypropylen (PP)	114
3.3.3	Polyvinylchlorid (PVC)	115
3.3.4	Polystyrol (PS)	119
3.4	Technische Thermoplaste	120
3.4.1	Styrol-Acrylnitril-Kunststoff (SAN)	120
3.4.2	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Kunststoff (ABS)	121
3.4.3	Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Kunststoff (ASA)	122
3.4.4	Polyamide (PA)	122
3.4.5	Polymethylmethacrylat (PMMA)	126
3.4.6	Polyethylenterephthalat (PET)	127
3.4.7	Polybutylenterephthalat (PBT)	129
3.4.8	Polycarbonat (PC)	129
3.4.9	Polyoxymethylen (POM)	132
3.4.10	Polyphenylenether (PPE)	132
3.4.11	Polymerblends	133
3.5	Hochleistungskunststoffe	134
3.5.1	Fluorkunststoffe	134
3.5.2	Polyarylsulfone (PSU), Polyethersulfone (PES), Polyphenylensulfone (PPSU)	135
3.5.3	Polyphenylensulfid (PPS)	136
3.5.4	Polyaryletherketone (PAEK)	136

3.5.5 Polyimide (PI) .....	137
3.5.6 Selbstverstärkende teilkristalline Polymere (LCP) .....	138
3.6 Elektrisch leitfähige Polymere .....	139
3.7 Thermoplastische Elastomere (TPE) .....	140
3.7.1 Übersicht und Nomenklatur .....	140
3.7.2 Spezifisches Eigenschaftsprofil .....	144
3.7.2.1 Thermoplastische Elastomere auf Basis von Polyetheramiden (TPA) .....	144
3.7.2.2 Thermoplastische Elastomere auf Basis Polyetherester (TPC) .....	145
3.7.2.3 Unvernetzte (TPO) und vernetzte (TPV) thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis .....	145
3.7.2.4 Thermoplastische Elastomere auf Styrolbasis (TPS) .....	147
3.7.2.5 Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU) .....	148
3.8 Biopolymere/Biokunststoffe .....	149
<b>4 Kunststoffadditive .....</b>	<b>161</b>
4.1 Füllstoffe .....	161
4.2 Faserwerkstoffe .....	162
4.3 Weichmacher .....	164
4.4 Flammschutzmittel .....	164
4.5 Stabilisatoren .....	165
4.6 Farbmittel .....	167
4.7 Weitere Additive .....	168
<b>5 Die Verarbeitung von Thermoplasten .....</b>	<b>171</b>
5.1 Aufbereiten .....	172
5.2 Urformen .....	173
5.2.1 Spritzgießen .....	173
5.2.2 Extrusion .....	179
5.2.3 Blasformen .....	182
5.2.4 Kalandrieren .....	184
5.2.5 Rotationsformen (Rotomolding) .....	185
5.2.6 Wirbelsintern .....	186
5.2.7 Schäumen .....	187
5.2.8 Tempern .....	188
5.2.9 Additive Fertigung .....	188
5.3 Umformen .....	189

5.4	Fügen .....	191
5.4.1	Schweißen .....	192
5.4.2	Kleben .....	194
5.4.3	Nieten .....	195
5.4.4	Schrauben .....	195
5.4.5	Schnappverbindungen .....	196
5.5	Veredelung .....	197
<b>6</b>	<b>Kennwerte von Thermoplasten .....</b>	<b>199</b>
6.1	Rheologische Eigenschaften .....	200
6.1.1	Schmelzindex (MVR, MFR), ISO 1133 .....	200
6.1.2	Schwindung, ISO 294 .....	200
6.2	Mechanische Eigenschaften .....	201
6.2.1	Zugversuch, ISO 527 .....	201
6.2.2	Schlag- und Kerbschlagbiegeversuch, ISO 179 (Charpy)/ISO 180 (Izod) .....	202
6.3	Thermische Kennwerte .....	202
6.4	Brandverhalten .....	203
6.5	Elektrische Prüfungen .....	204
6.6	Sonstige Kennwerte .....	204
6.6.1	Härte .....	204
6.6.2	Druckverformungsrest (ISO 815) .....	205
6.6.3	Dynamische Prüfungen .....	205
<b>7</b>	<b>Kunststoffe und Umwelt .....</b>	<b>207</b>
7.1	Aktuelle Situation im Jahr 2019 .....	207
7.2	Recycling von Werkstoffen .....	215
7.3	Recycling von Metall, Glas, Keramik und Papier .....	216
7.3.1	Recycling von Stahl .....	216
7.3.2	Recycling von Aluminium .....	217
7.3.3	Recycling von Glas .....	217
7.3.4	Recycling von Keramik .....	218
7.3.5	Recycling von Papier .....	219
7.4	Recycling von Kunststoffen .....	219
7.4.1	Kunststoffabfall in Zahlen und Fakten .....	219
7.4.2	Generelle Probleme beim Recyceln von Kunststoffen .....	221
7.4.3	Einteilung und Kennzeichnung von Kunststoffabfällen .....	225

7.4.4	Verwertung von Kunststoffabfällen .....	226
7.4.4.1	Produktionsabfälle .....	226
7.4.4.2	Verarbeitungsabfälle .....	226
7.4.4.3	Sortenreine Kunststoffabfälle .....	226
7.4.4.4	Verbundteile aus mehreren Kunststoffen .....	228
7.4.4.5	Faserverstärkte Kunststoffe .....	229
7.4.4.5	Elastomere und Duroplaste .....	229
7.4.4.6	Gemischte Kunststoffabfälle .....	230
7.4.4.7	Chemisches Recycling .....	232
7.4.4.8	Zusammenfassung .....	234
7.5	Fazit .....	236
<b>8</b>	<b>Übersichtstabellen .....</b>	<b>243</b>
<b>9</b>	<b>Glossar .....</b>	<b>261</b>
<b>10</b>	<b>Weiterführende Literatur .....</b>	<b>277</b>
<b>Index</b>	<b>.....</b>	<b>279</b>





# 1

## Natürliche und synthetische Werkstoffe

Erdgeschichtlich betrachtet, sind synthetische Polymere eine recht junge Werkstoffklasse. Die meisten wurden erstmalig Anfang bis Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts hergestellt. Einige Kunststoffe gab es auch schon im auslaufenden neunzehnten Jahrhundert, ohne dass ihre genaue Zusammensetzung jedoch bekannt war. Im Vergleich dazu sind metallische und keramische Werkstoffe bereits seit Jahrtausenden in Gebrauch.

Definiert man Kunststoffe als nicht natürlich vorkommende, künstlich hergestellte Stoffe, muss man aber auch solche Materialien dazu zählen, die durch Umwandlung aus natürlichen Stoffen hergestellt werden. Dann allerdings reicht die Geschichte der Kunststoffe viele tausend Jahre zurück. Bevor näher auf die Geschichte der polymeren Werkstoffe eingegangen wird, sollen daher zuerst natürliche und synthetische Werkstoffe voneinander abgegrenzt werden.

### ■ 1.1 Definitionen

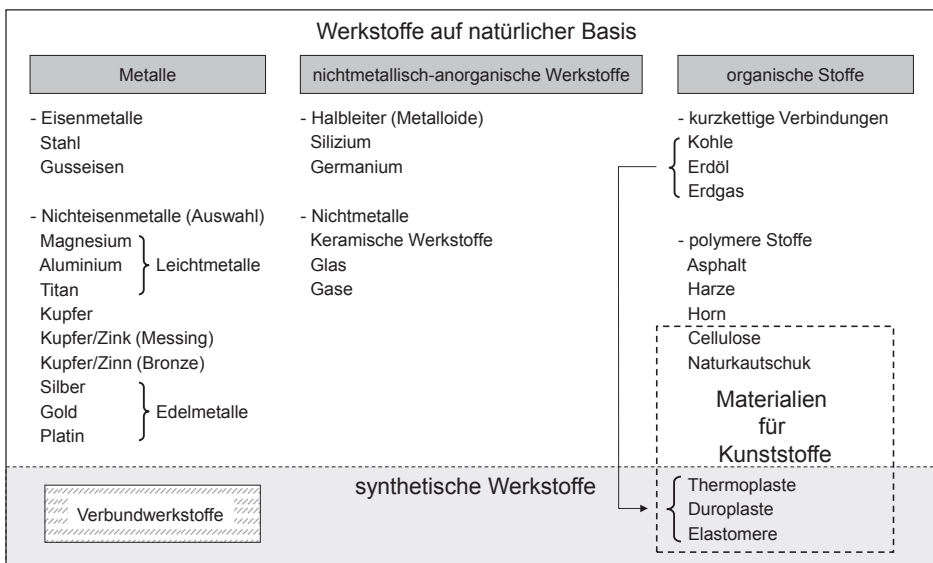
Nach Brockhaus sind Werkstoffe „alle Materialien mit technisch nutzbaren Eigenschaften (...). Der Zustand eines Werkstoffes wird durch seinen Aufbau und seine Eigenschaften charakterisiert (...). Der Aufbau eines Werkstoffes ergibt sich aus der chemischen Zusammensetzung (...). Entsprechend der technischen Anwendung werden Werkstoffe nach ihren mechanischen (z. B. Zugfestigkeit, Elastizität, Härte), chemisch-physikalischen (z. B. Schmelzpunkt, Dichte, Korrosionsbeständigkeit), Feld- (magnetischen, elektrischen, elektromagnetischen) oder verarbeitungstechnischen Eigenschaften ausgewählt.

Die Werkstoffe lassen sich in die drei Hauptgruppen Metalle, nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe und organische Stoffe unterteilen. Zur Herstellung von Ver-

bundwerkstoffen werden verschiedene Werkstoffe miteinander kombiniert.“ [8]. Eine Einteilung der Werkstoffe nach Zusammensetzung zeigt Bild 1.1.

Natürliche Werkstoffe sind beispielsweise Holz, Pflanzenfasern (Baumwolle, Flachs und Hanf), Metalle, Minerale, Erdöl, Erdgas, Kohle, Asphalt, Harze und Naturkautschuk. Metalle zählen aufgrund ihres Vorkommens (fast ausschließlich Erze) auch zu den Mineralien. Als mineralische Werkstoffe im engeren Sinne sollen hier natürlich vorkommende anorganische (meist silikatische) Verbindungen oder deren chemische Umwandlungsprodukte betrachtet werden. Für ihre weitere Verwendung werden natürliche Werkstoffe mechanisch oder chemisch-thermisch umgewandelt, wobei letzteres oft mit einer deutlichen Änderung von Eigenschaften einhergeht.

Ausgehend von den bekannten Eigenschaften der Rohmaterialien lassen sich die entsprechenden Anwendungsgebiete relativ leicht erschließen. Die aus Eisenerzen gewonnenen Stähle sind wichtige Konstruktionswerkstoffe. Edelmetalle sind neben ihrer Verwendung als Schmuck und Zahlungsmittel unverzichtbare Rohstoffe für die Elektro- und Elektronikindustrie. Holz wird als Bauwerkstoff und Rohstoff für die Papierherstellung verwendet. Pflanzenfasern sind wichtige Rohstoffe für die Textilindustrie. Erdöl, Erdgas und Kohle dienen in überwiegenderem Maß als fossile Brennstoffe, daneben bilden sie die Rohstoffbasis der gesamten organischen Chemie. Asphalt, ein Gemisch aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen (Bitumen) und Mineralstoffen, dient als Straßenbelag. Asphalt wird heute zwar meist synthetisch hergestellt, es gibt jedoch noch bedeutende natürliche Vorkommen. Das verwendete Bitumen kann wiederum sowohl aus natürlichen als auch synthetischen Quellen, wie etwa der Erdöldestillation, stammen.



**Bild 1.1** Einteilung der Werkstoffe aufgrund ihrer Zusammensetzung

Naturkautschuk, der in riesigen Plantagen angebaut wird, ist ein unverzichtbarer Werkstoff für hoch beanspruchte Elastomererzeugnisse wie beispielsweise Autoreifen. Dagegen haben Harze wie Schellack, Kolophonium oder Bernstein heute nur noch untergeordnete wirtschaftliche Bedeutung und werden hauptsächlich zur Fertigung von Schmuck oder als Pflegemittel für Musikinstrumente (Streichbögen) verwendet.

Die Eigenschaften natürlicher Werkstoffe sind zunächst festgelegt, lassen sich aber in vielen Fällen durch chemisch-thermische Umwandlungen ändern. Dagegen werden synthetische Werkstoffe gezielt hergestellt, um ein bestimmtes Eigenschaftsprofil zu erzielen. Allerdings haben die Bausteine synthetischer Werkstoffe wiederum eine natürliche Basis (Erdöl, Erdgas, Kohle, Minerale), wenn auch oft über den Umweg einer oder mehrerer chemischer Reaktionen.

Die Grenze zwischen natürlichen und synthetischen Werkstoffen verläuft also fließend. Holz ist unbestritten ein natürlicher Werkstoff, die Anwendung als Konstruktionswerkstoff erfordert lediglich mechanische Verfahren, bei denen die grundlegenden Eigenschaften nicht weiter verändert werden. Dagegen erfordert die industrielle Herstellung von Papier aus Holz bereits den Einsatz von Chemikalien. Papier ist demnach also ein umgewandelter Naturstoff.

Naturkautschuk, der feste Bestandteil im Latex des Kautschukbaums, wird erst durch chemische Umwandlung (Vulkanisation in Anwesenheit von Schwefel und Metalloxiden) zu einem technisch wertvollen Material, Gummi. Da dessen Eigenschaften durch geeignete Auswahl der Chemikalien sowie der Reaktionsbedingungen innerhalb bestimmter Grenzen beeinflusst werden, kann man die auf diese Weise erhaltenen Produkte entweder als umgewandelte Naturstoffe oder auch bereits als synthetische Werkstoffe bezeichnen. Auch die Erzeugung von Stahl aus Eisenerz lässt sich sowohl als Umwandlung eines natürlichen Rohstoffs (Eisenerz) als auch zur Herstellung eines synthetischen Werkstoffs (Stahl) mit gewünschten Eigenschaften definieren. Durch Zumischen anderer chemischer Elemente in bestimmten Anteilen (legieren) sowie durch Nachbehandlungen (Glühen, Härten, Anlassen) lassen sich spezielle Eigenschaften, wie etwa höhere Festigkeit, erzielen. So sind Stähle Legierungen aus Eisen mit bis zu 2 % Kohlenstoff sowie weiteren Elementen wie Chrom, Nickel und Vanadium mit bis zu über 5 % Gesamtanteil. Dabei treten zwischen Eisen und den Legierungselementen keine chemischen Reaktionen auf. Lediglich die Entfernung von überschüssigem Kohlenstoff sowie von Begleitelementen des Eisens (Schwefel, Silizium, Phosphor und Mangan) erfolgt über Oxidation (Reaktion mit Sauerstoff).

Thermoplaste (z. B. Polyethylen) oder Duroplaste (z. B. Epoxidharze) wird man zunächst aber kaum als umgewandelte natürliche Werkstoffe bezeichnen, obwohl die zu ihrer Herstellung erforderlichen Rohstoffe durch verschiedene chemische Reaktionen aus Erdöl gewonnen werden. Erdöl ist aber nichts anderes als ein Verrot-

tungsprodukt von Pflanzen. Man kann also die modernen synthetischen polymeren Werkstoffe (Kunststoffe) auch als umgewandelte Naturprodukte betrachten. Da man das Zusammenfügen einzelner Teile zu einem Ganzen allgemein als Synthese bezeichnet, und die Chemie sich im Wesentlichen mit der Herstellung von Produkten aus bestimmten Ausgangsstoffen befasst, kann man alle Produkte, die aus chemischen Reaktionen hervorgehen, als synthetische (künstliche) Stoffe bezeichnen, unabhängig davon, ob die Ausgangsstoffe natürlichen oder künstlichen Ursprungs sind. Hierzu zählen auch alle durch Transformationsprozesse aus natürlichen Stoffen hervorgegangenen Werkstoffe, also auch die durch das Brennen von Ton erhaltenen frühzeitlichen Keramiken.

Im Allgemeinen Sprachgebrauch werden jedoch lediglich synthetische Polymerwerkstoffe als Kunststoffe bezeichnet. Oft wird auch zwischen Kunststoff und Gummi unterschieden, obwohl – wie zuvor beschrieben – selbst Gummi aus Naturkautschuk ein synthetisches Produkt, also ein Kunststoff, ist. Dies gilt dann natürlich besonders für Gummi auf Basis von Synthesekautschuken. Weiterhin wird bei Kunststoffen oft auch nicht zwischen Thermoplasten und Duroplasten unterschieden. Es sollen im Folgenden alle gezielt, also zur Erlangung bestimmter Eigenschaften, hergestellten polymeren Werkstoffe als Kunststoffe definiert werden, unabhängig davon, ob sie auf natürliche oder synthetische Basis zurückgehen.

## ■ 1.2 Historische Entwicklung

Keramische Materialien galten für lange Zeit als die ältesten künstlich hergestellten Werkstoffe überhaupt. Nur mineralische und biologische Materialien (Steine, Knochen, Elfenbein) waren bereits länger in Gebrauch. Gebrannter Ton war zwar seit etwa 26.000 v. Chr. bekannt, wurde in Gefäßform jedoch schätzungsweise erst gegen 10.000 v. Chr. benutzt. Seit der Erfindung des Porzellans (etwa 700 bis 800 n. Chr. in China, 1694 in Europa) haben keramische Gefäße bis heute ihren festen Platz unter den Gebrauchsgegenständen. Neue keramische Hochleistungswerkstoffe finden heute in der Automobilindustrie sowie in der Luft- und Raumfahrt Verwendung. Das im Gegensatz zu keramischen Werkstoffen transparente Glas ist seit ca. 1.500 v. Chr. bekannt.

Archäologische Funde deuten darauf hin, dass schon bereits etwa 9.000 Jahre vor der Zeitenwende elementares Kupfer bekannt war. Die gezielte Gewinnung durch Reduktion und Schmelzen von Kupfererzen erfolgte vermutlich schon ca. 6.000 v. Chr. in Vorderasien. Aus dieser Region stammen auch die ältesten Nachweise für eine bewusste Legierung von Kupfer zu Bronze (4.000 v. Chr.) sowie der frühen Verarbeitung von Eisen (um 1.400 v. Chr.). Dabei war man in Europa bis zum 14.

Jahrhundert A.D. nicht in der Lage, die zum Gießen erforderliche Temperatur zu erzeugen und musste Werkzeuge durch wiederholtes Erweichen und Hämmern (Schmieden) formen. Das seitdem hergestellte Gusseisen (das in China bereits seit 600 v. Chr. bekannt war) wurde erst ab etwa Mitte des 19. Jahrhunderts in den meisten Anwendungen mehr und mehr von Stahl verdrängt, nachdem neue Verfahren die zum Schmelzen des Eisens erforderlichen Temperaturen ermöglichten. Mit Gusseisen bezeichnet man Eisenlegierungen mit Kohlenstoffanteilen oberhalb von etwa 2%. Durch den gegenüber Stahl verringerten Schmelzpunkt kann es in einfachen Öfen geschmolzen und in Formen gegossen werden. Die meisten Gusseisensorten zeigen im Gegensatz zu Stahl ein sprödes Bruchverhalten, weisen jedoch eine höhere Verschleißfestigkeit auf. Dies wird auch heute noch im Maschinenbau ausgenutzt. Die Leichtmetalle Aluminium und Titan wurden bereits im Jahr 1825 erstmalig und stark verunreinigt gewonnen. Die industrielle Verwendung in hochreiner Form wurde jedoch erst ab 1854 (Aluminium) und 1938 (Titan) durch verbesserte Verfahren ermöglicht.

Als maßgeblicher Grund für die Suche nach neuen Werkstoffen kann zunächst – leider – die fortschreitende Entwicklung der Waffentechnik gelten. Man kann davon ausgehen, dass neue und bessere Materialien zunächst dem Militär und einer kleinen, begüterten Oberschicht zur Verfügung standen. Später fanden diese Werkstoffe auch zur Herstellung von Gebrauchsartikeln (Kochgeschirr, Schmuck) oder zur Verstärkung hölzerner Gegenstände Verwendung. Damit einher ging auch die Entwicklung geeigneter Verarbeitungsverfahren. So waren bereits in der Römerzeit klassische Schmiedetechniken wie Feuerschweißen und Härten bekannt.

Auch die Suche der Alchimisten nach dem Stein der Weisen und Versuche, Gold herzustellen, mögen ebenso wie aus Neugier durchgeführte Experimente zu neuen Werkstoffen geführt haben. Systematische Forschungen wurden jedoch erst mit der Einführung des Periodensystems und die durch den französischen Chemiker Antoine Laurent Lavoisier Ende des 18. Jahrhunderts beschriebenen Grundlagen ermöglicht. Durch die zunehmende Industrialisierung – insbesondere Westeuropas ab Ende des 18. Jahrhunderts – stieg der Bedarf an Rohstoffen kontinuierlich. Mit höherem Lebensstandard wuchs auch die Nachfrage nach hochwertigeren Kleidungsstücken oder Bedarfsgegenständen. Der rapide steigende Verbrauch an Naturfarben, Kautschuk oder Seide sowie an Luxusgütern wie Elfenbein, Schildpatt und Perlmutter ließ deren Preise beständig steigen. Gleichzeitig befand man sich in der Abhängigkeit der Erzeugerländer oder deren Kolonialherren. Sogar der in großen Mengen in Europa vorhandene Marmor war vor der Erfindung der Eisenbahn im 19. Jahrhundert aufgrund seines hohen Gewichts und dem dadurch bedingten kostspieligen Transport ein Luxusgut.

Die Suche nach entsprechenden Ersatzstoffen (Surrogate), zunächst durch Umwandlung von Naturprodukten, wurde daher zum maßgeblichen Treiber der neu entstandenen chemischen Industrie. Diese hatte sich ab etwa Mitte des 19. Jahr-



**Bild 1.2** Historische Entwicklung der Werkstoffe

hunderts überwiegend mit der Entwicklung von Farbstoffen befasst, um immer teurer werdende Naturprodukte (wie Indigo) zu ersetzen. Dabei bildeten zufällige Entdeckungen bei der Suche nach neuen Farbstoffen die Grundlagen der heutigen pharmazeutischen Chemie. Anfang des 20. Jahrhunderts begann außerdem die gezielte Entwicklung von Synthetikgummen mit dem Ziel, den immer knapper und gleichzeitig teurer werdenden Naturkautschuk zu ersetzen. Thermoplaste und Duroplaste spielten bis in die ersten Jahrzehnte des zwanzigsten Jahrhunderts nur eine untergeordnete Rolle. Aufbau und Struktur polymerer Werkstoffe wurden erstmals 1920 durch Hermann Staudinger erklärt. Seine Arbeiten wurden aber erst einige Jahre später nach Vorliegen entsprechender Röntgenstrukturuntersuchungen allgemein anerkannt, was die systematische Entwicklung neuer polymerer Werkstoffe erst ermöglichte. Die bis dahin entwickelten synthetischen Polymere basierten im Grunde genommen auf Vermutungen und experimentellen Erfahrungen. In einigen Fällen führte auch der Zufall zur Entwicklung neuer Polymere (Bild 1.2).

### **Polymere der Steinzeit – Natur pur?**

Natürliche Polymere, wie Asphalt und Bernstein, waren schon seit Jahrtausenden in Gebrauch. Im vorderen Orient wurde Asphalt bereits um 6.500 v. Chr. zum Straßenbau und zur Abdichtung von Gefäßen verwendet. Neuere archäologische Funde zeigten, dass bereits vor mindestens 80.000 Jahren eine thermoplastische Substanz gezielt hergestellt wurde, die damit als ältester Kunststoff der Welt bezeichnet werden kann. Aus der Rinde der Birke wurde durch einen anaeroben Verschweilungsprozess Birkenpech gewonnen, eine schwarze, schwach aromatisch riechende Substanz, die vielfältige Funktionen erfüllte. So wurden damit Pfeilspitzen aus Knochen oder Stein an den Schäften befestigt, aber auch Federn, die den Flug stabilisierten. Daher muss diese Substanz relativ dünnflüssig verarbeitet worden sein. Auch Feuersteine, die damals als Messerklingen fungierten, wurden mittels Birkenpech in Griffen aus Holz befestigt. Weiter liegen auch Hinweise über das Kleben zerbrochener keramischer Gefäße (etwa 5.090 v. Chr.) vor. Birkenpech wurde bis in die Römerzeit verwendet und später durch Holzteer abgelöst.

Aktuelle Versuche zeigten, dass die Herstellung offenbar eine gewisse Erfahrung voraussetzte. Es ist bis heute strittig, wie Birkenpech unter den damaligen Verhältnissen gewonnen wurde. Fest steht jedoch, dass Birkenpech bereits in der Steinzeit häufig verwendet wurde und anscheinend relativ leicht herzustellen war.

### **Gummi – Von Meuterern, Macs und Monopolen**

Der Entdecker Christoph Kolumbus und der Konquistador Hernán Cortez stießen während ihrer Reisen nach Südamerika (1495/1519) erstmals auf elastische Bälle, die bei den dortigen Einwohnern in Verwendung waren, maßen aber ihrer Entdeckung keine weitere Bedeutung bei. In Europa wurde das Interesse an Kautschuk im Jahr 1751 aufgrund von Berichten des Astronomen und Geographen Charles-Marie de La Condamine und des Ingenieurs C. F. Fresneau geweckt. Sie hatten sich mehrere Jahre zur Vermessung von Meridianen in Südamerika aufgehalten und dabei das Zapfen von Kautschukbäumen beobachtet. Aus der Rinde des später von Botanikern *Hevea brasiliensis* genannten Baumes gewannen die Einwohner eine weiße, klebrige Flüssigkeit, die ihnen ermöglichte, verschiedene wasserdichte Gebrauchsgegenstände herzustellen. Aufgrund der äußerlichen Ähnlichkeit zu Milch (lateinisch lac) prägte de La Condamine die Bezeichnung Latex für den Pflanzensaft, der bis zu 40 % Kautschuk enthält. Die einheimische Bezeichnung caao-chu für weinender Baum wurde über das französische Wort caoutchouc zum heutigen Begriff Kautschuk. (In der Literatur finden sich auch weitere hiervon abweichende Schreibweisen.)

Der Verwendung dieses neuen Rohstoffs für die Herstellung wasserdichter Artikel wie Regenplanen oder Stiefel stand jedoch seine geringe Haltbarkeit entgegen. Der durch Zersetzungsprozesse der in Naturlatex enthaltenen Eiweiße entstehende Ge-



ruch brachte sicher nicht nur eine Schiffsbesatzung an den Rand einer Meuterei, bis man sich des unbrauchbar gewordenen Materials durch Entsorgung über Bord entledigen und damit auf einen potenziellen Gewinn verzichten musste.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Latex schließlich unmittelbar nach seiner Gewinnung über offenem Feuer getrocknet. Der Rauch diente dabei auch als Konservierungsmittel. Dieses Verfahren wird auch heute noch in abgewandelter Form bei der Gewinnung von Naturkautschuk angewendet; die erhaltenen Felle nennt man *smoked sheets*. Der auf diese Weise erhaltene Kautschuk ließ sich zwar verschiffen, war aber für eine weitere Verarbeitung zu zäh. Somit waren Verarbeitung und Anwendung von Latex auf regionale Erzeugnisse beschränkt, oder man musste die zu beschichtenden Gegenstände auf die kostspielige und zeitaufwendige Reise nach Brasilien senden. Getreu der Devise „Wenn der Prophet nicht zum Berg kommt, dann muss der Berg zum Propheten kommen“ ließ beispielsweise der König von Portugal seine Reitstiefel nach Brasilien verschicken, um sie dort wasserfest beschichten zu lassen. Schließlich entdeckten die beiden Wissenschaftler Pierre-Joseph Macquer und L. A. M. Hérisant 1763 eine Methode, den zähen getrockneten Kautschuk durch Terpentin und Ether wieder löslich zu machen, was nun weitere Anwendungen auch im fernen Europa erschloss. Macquer bestrich Wachsformen mit solchen Kautschuklösungen und konnte (nach Verdunsten des Lösungsmittels) durch Abschmelzen des Wachses die ersten Formartikel wie Schläuche oder Schuhe herstellen. Allerdings waren die Eigenschaften dieser Kautschukerzeugnisse völlig unzureichend, da das Verfahren der Vulkanisation noch nicht bekannt war. Die Produkte waren in der Wärme klebrig und verbreiteten – hauptsächlich durch die bei der Verarbeitung verwendeten Lösungsmittel – besonders im Sommer immer noch einen starken Geruch. Im Winter verhärteten die Produkte durch die einsetzende Kristallisation des Kautschuks. Es war immerhin möglich, die Gasdurchlässigkeit von Textilien durch Kautschukbeschichtungen zu reduzieren. Der Physikprofessor Jacques Alexandre César Charles konstruierte aus mit Kautschuk beschichteter Seide 1783 den ersten Wasserstoffballon.

Der Mechaniker Edward Nairne entdeckte 1770 die Möglichkeit, fehlerhafte Bleistiftzeichnungen durch Reiben mit Kautschuk anstelle des bisher dazu benutzten Brotes zu korrigieren. Dieser Effekt wurde vom Chemiker Joseph Priestley veröffentlicht, der daher für lange Zeit auch als der Erfinder des Radiergummis galt. Nairne vermarktete seine Radierer unter dem Namen *Indian Rubber*, das Wort *rubber* (reiben) wird im englischen Sprachgebrauch heute sowohl für unvulkanisierten Kautschuk als auch für Gummi verwendet. Weitere frühe Einsatzgebiete für Naturkautschuk waren elastische Bänder für Hosenträger und Strumpfbänder (1803), Bezüge für Laufräder (Karl Friedrich Christian Ludwig Freiherr Drais von Sauerbrunn, 1818) sowie Regenmäntel.

Charles Macintosh umging das Problem der hohen Klebrigkeit durch das erste Sandwichverfahren: ein mit in Benzol gelöstem Kautschuk bestrichenes Baumwoll-

gewebe wurde mit einer zweiten Gewebelage abgedeckt (1823). Allerdings waren auch diese Regenmäntel im Winter immer noch sehr steif und unhandlich und das Problem der Geruchsentwicklung in der Wärme war ebenfalls noch nicht gelöst. Der Name Macintosh prägte aber immerhin den noch heute in der englischen Umgangssprache gebräuchlichen Begriff Mac für Regenmäntel.

Der Siegeszug des Gummis wurde schließlich durch die Entdeckung der Vulkanisation eingeläutet. Die Vulkanisation stellt gleichzeitig die erste chemische Umwandlung eines Naturstoffs durch Zusatz von Chemikalien dar.

Der Ursprung dieser zentralen Entdeckung für die gesamte Kautschuktechnologie beruhte interessanterweise auf Überlegungen zur Verbesserung der Verfahrenstechnik. Nach wie vor bestand das Problem, dass getrockneter Kautschuk äußerst schwierig zu verarbeiten war. Mit Lösungsmitteln behandelter Kautschuk wies dagegen eine hohe Klebrigkeit auf. Thomas Hancock hatte 1824 beobachtet, dass man Kautschukstücke durch Verpressen miteinander verbinden konnte. Mit einer von ihm konstruierten Maschine, dem sogenannten Masticator, sollte der zähe Kautschuk daher zerkleinert werden, um leichter zu verarbeitende Stücke zu erhalten. Es stellte sich jedoch heraus, dass durch die mechanische Bearbeitung die Klebrigkeit noch weiter zunahm. (Ursache ist die Spaltung der Polymerketten durch mechanische Energie, wodurch die Viskosität verringert wird. Dieser Mastikation genannte Prozess ist auch heute noch bei Naturkautschuk üblich, da seine Viskosität naturgegeben ist. Bei den in mehreren Viskositätsstufen verfügbaren Synthetikautschuken entfällt die Mastikation. Die in diesen Produkten enthaltenen Stabilisatoren verhindern außerdem weitgehend Kettenspaltungen bei der Verarbeitung, sie lassen sich also kaum mastizieren.) Man versuchte nun, die Klebrigkeit durch Puderung zu kompensieren, ein damals übliches Pudermittel war Schwefel. 1832 beobachtete F. Lüdersdorf erstmals Wechselwirkungen zwischen Schwefel und Kautschuk. E. Hayward bemerkte 1838, dass die Oberfläche von mit Schwefel gepudertem Naturkautschuk durch Solarisation, also unter Einwirkung von Sonnenlicht, verhärtete, allerdings auf Kosten der Haltbarkeit.

Der amerikanische Erfinder Charles Nelson Goodyear erwarb schließlich von Hayward das entsprechende Patent, erkannte aber ebenso zunächst nicht die Konsequenzen dieser Beobachtung. Versuche, Schwefel mit Terpentin in den Kautschuk einzuarbeiten, scheiterten. Goodyear, der in dieser Zeit oft in bitterer Armut lebte, arbeitete wie besessen daran, die hohe Klebrigkeit des Kautschuks zu eliminieren und haltbare Produkte herzustellen. Er hatte inzwischen erkannt, dass Bleiweiß (basisches Bleioxid, heute üblicherweise durch Zinkoxid ersetzt) die Reaktion des Kautschuks mit Schwefel aktivierte, und dass diese Reaktion durch Wärme begünstigt wurde. Schließlich stellte er 1839 fest, dass eine versehentlich auf eine Herdplatte gefallene Mischung aus Kautschuk, Schwefel und Bleiweiß nicht mehr klebrig war, sondern teilweise verkohlt. Somit war Kautschuk von seinen Nachteilen befreit (oder geheilt: „cured“ – im englischen Sprachgebrauch synonym mit

„vernetzt“ oder „vulkanisiert“). In den folgenden Jahren versuchte Goodyear, die optimalen Bedingungen zu finden, die zu einem nicht mehr klebrigen, aber elastischen Produkt führten. Schließlich beschrieb er eine Erhitzung mit Dampf von 130 °C unter Druck und über einen Zeitraum von vier bis sechs Stunden als geeignet. Es bedurfte jedoch noch einer Reihe weiterer Experimente, bis Goodyear endlich die für eine vollständige Vernetzung erforderlichen Parameter kannte, um aus dem klebrigen Kautschuk elastischen Gummi herzustellen, sodass Goodyear das entsprechende Patent erst im Januar 1844 einreichen konnte. Jedoch erhielt Thomas Hancock bereits im November 1843 nach systematischen Versuchen ein Patent zur Vulkanisation von Kautschuk nur durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel. Aufgrund der dazu erforderlichen hohen Temperaturen prägte Hancocks Geschäftspartner William Brockedon den Begriff Vulkanisation.

Im Jahr 1845 wurde von Robert William Thomson bereits der erste Luftreifen zum Patent angemeldet. Diese Erfindung war jedoch – mangels Fahrzeugen – noch ihrer Zeit weit voraus. Der irische Tierarzt John Boyd Dunlop erfand 1888, zwei Jahre nachdem Benz und Daimler unabhängig voneinander die ersten Motorfahrzeuge konstruiert hatten, einen Luftreifen für das Fahrrad seines Sohnes. Dunlop konnte sich den Reifen nochmals patentieren lassen, da Thomson sich seine Erfindung als elastischen Riemen hatte eintragen lassen. Im Jahr 1891 entwickelten die Gebrüder Édouard und André Michelin, die sich bisher mit der Fabrikation von landwirtschaftlichen Maschinen beschäftigt hatten, den ersten mit vertretbarem Aufwand demontierbaren Autoreifen. Den Anstoß für diese Entwicklung gab ein Radfahrer, der bei den Gebrüdern Michelin, die bereits mit den Vorteilen von vulkanisiertem Kautschuk vertraut waren, nach Hilfsmitteln für eine Reifenreparatur fragte. Bislang waren alle Reifen direkt auf die Felge aufvulkanisiert und konnten nur in einer Werkstatt gewechselt werden.

Der einsetzende Siegeszug des Gummis führte zu einem erheblichen Preisanstieg seitens des Haupterzeugerlandes Brasilien; der Preis überstieg zeitweilig (1860) sogar den von Silber. Thomas Hancock hatte mittlerweile bereits vorgeschlagen, Samen der *Hevea brasiliensis* in die britischen Kolonien in Asien zu bringen, um dort die Bäume in Plantagen zu züchten. Schließlich gelang es dem Abenteurer Henry Alexander Wickham, im Jahr 1876 etwa 70.000 der immerhin bis zu 3,5 Zentimeter durchmessenden Samen aus Brasilien nach England zu bringen, wovon jedoch aufgrund der unzureichenden klimatischen Bedingungen nur 2.397 aufgingen. (Entgegen mancher anderer Berichte gab es im Jahr 1876 noch keine Ausfuhrbeschränkungen.) Von den verbliebenen Setzlingen wurden zunächst 1.919 und später noch einmal 100 nach Ceylon (dem heutigen Sri Lanka) verschifft. Gleichzeitig gingen 50 Setzlinge nach Singapur, wo sie aber nach einem Monat unbeachteter Lagerung eingegangen waren. Dem Botaniker Robert MacKenzie Cross, der für den Fall des Scheiterns von Wickham nach Brasilien gesandt wurde, gelang es, im gleichen Jahr etwa 1.000 Setzlinge nach England zu bringen. Im Jahr 1877 ge-

langten 100 Stecklinge nach Sri Lanka und 50 nach Indien. Von Sri Lanka aus gelangten wiederum 22 Stecklinge nach Singapur. Neun davon bildeten den Grundstock für etwa 75% der Hevea-Bäume in den heutigen Kautschukplantagen Malaysias. In Sri Lanka zählte man im Jahr 1880 noch etwa 300 lebende Pflanzen.

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

Mit der einsetzenden Motorisierung Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts stieg der Bedarf an Naturkautschuk insbesondere für die Herstellung von Luftreifen, aber auch für Schläuche und Riemen enorm an. Lag der Weltkautschukverbrauch 1890 noch bei 2.300 Tonnen, hatte er zehn Jahre später bereits ca. 50.000 Tonnen erreicht. Der brasilianische Wildkautschuk konnte diesen Bedarf langfristig nicht decken, gleichzeitig suchte man nach einem Weg, sich aus der Abhängigkeit des nun in den britischen Kolonien gezüchteten Plantagenkautschuks zu befreien. Dessen Preis hatte mittlerweile eine Schwindel erregende Höhe erreicht. Eine Möglichkeit bestand im Strecken mit billigen anorganischen Füllstoffen wie etwa Kreide oder Ruß. Damit konnte man den steigenden Kautschukpreis zumindest teilweise kompensieren, ohne die elastischen Eigenschaften allzu sehr zu verringern. Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts wurde schließlich der verstärkende Effekt von speziellen Rußen, aber auch Kieselsäuren (Silica) gefunden. Durch dosierte Zugabe solcher verstärkenden Füllstoffe ließen sich nun mechanische Eigenschaften wie etwa Zugfestigkeit oder Härte sogar gegenüber ungefüllten Naturkautschuk-Vulkanisaten deutlich erhöhen.

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

Carl Dietrich Harries erkannte im Jahr 1905 nach Spaltversuchen mit Ozon, dass Naturkautschuk offenbar aus einer langen Kette von Isopreneinheiten besteht.

Schließlich setzte die Firma Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co, Vorläufer der heutigen Bayer AG, im Jahr 1906 einen Preis von 20.000 Goldmark für ein synthetisches Ersatzprodukt aus. Dem dort angestellten Chemiker Fritz Hofmann gelang es schließlich, innerhalb der für das Preisgeld gesetzten Frist (bis November 1909) ein Verfahren zur Herstellung synthetischen Isoprenkautschuks zu entwickeln. Das Verfahren erwies sich aber als zu kostspielig, daher wurden weitere Versuche mit dem im Vergleich zu Isopren wesentlich leichter verfügbaren Dimethylbutadien als Ausgangsstoff durchgeführt. Der russische Chemiker J. Kondakov hatte auf dieser Basis bereits im Jahr 1900 erste, jedoch noch mit unbefriedigenden Eigenschaften ausgestattete Polymere hergestellt. Der nun erzeugte Methylkautschuk (abgeleitet vom Trivialnamen Methylisopren für Dimethylbutadien) wurde ab dem Jahr 1910 für Luftreifen verwendet. Die Laufleistung eines solchen Reifens lag bei für damalige Verhältnisse unglaublichen 6.735 Kilometern. Sogar der deutsche Kaiser Wilhelm II ließ seine Fahrzeuge mit Reifen aus Methylkautschuk ausrüsten. Im gleichen Jahr entdeckten Harries und unabhängig davon F. E. Matthews und E. H. Strange, dass sich Alkalien, insbesondere Natrium, günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation auswirkten. Aufgrund der durch den Ersten Weltkrieg bedingten mangelnden Verfügbarkeit von Naturkautschuk wurde Methylkautschuk ab 1915 großtechnisch hergestellt. Ab 1918 sanken aber die Preise für den wieder verfügbaren Naturkautschuk so weit, dass sich die Herstellung von synthetischem Kautschuk nicht mehr lohnte.

Hinzu kamen technische Schwierigkeiten. Unvernetzter Methylkautschuk oxidierte relativ schnell, sodass geeignete Stabilisatoren gefunden werden mussten. Walter und Wolfgang Oswald legten bereits 1909 mit aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen den Grundstein für die Entwicklung der heutigen Alterungsmittel für Kautschuke. Gleichzeitig suchte man nach Produkten, die die im Vergleich zu Naturkautschuk relativ langsame Vernetzungsgeschwindigkeit von Methylkautschuk erhöhten. Mit der Stoffklasse der Dithiocarbamate wurden 1912 erstmals sogenannte Vulkanisationsbeschleuniger gefunden (K. Delbrück, K. Gottlob), die zwar für Synthesekautschuk entwickelt wurden, aber relativ rasch auch in Naturkautschuk Anwendung fanden. Daraufhin wurden systematisch weitere Verbindungen gesucht, auf denen das weite Feld der heute verwendeten Kautschukchemikalien basiert.

Parallel zu den Syntheseversuchen in Europa suchte der Industrielle und Automobilhersteller Henry Ford nach Möglichkeiten, sich aus der Abhängigkeit der überwiegend britischen Reifenhersteller zu lösen. Diese verfügten mittlerweile über beträchtliche Mengen Naturkautschuk aus den neuen Plantagen in Asien. Ford erwarb ein Stück Urwald am Rio Tapajós im brasilianischen Bundesstaat Pará. Dort ließ er im Jahr 1928 eine Kautschukplantage und eine Kleinstadt nach amerikanischem Muster anlegen, die Fordlandia genannt wurde und in der bis zu 5.000 Kautschukzapfer wohnten. Allerdings scheiterte dieses Projekt aus vielfältigen

Gründen, hauptsächlich aufgrund einer verheerenden Pilzerkrankung der zu dicht gepflanzten Kautschukbäume, und wurde im Jahr 1948 aufgegeben. (Eduardo Sguiglia verfasste zu diesem Thema einen auf Tatsachen basierenden Roman). Die Stadt Fordlandia existiert heute noch, allerdings sind die meisten technischen Einrichtungen wie das Elektrizitätswerk nahezu verfallen.

Im Jahr 1923 begann bei der mittlerweile aus fünf großen deutschen Chemiefirmen gebildeten IG Farben die großtechnische Herstellung von Butadienkautschuk. Er wurde aufgrund der Entdeckung von Harries unter dem Namen Buna® (Butadien/Natrium) vermarktet. Der noch preisgünstigere Styrol-Butadien-Kautschuk folgte in Jahr 1929 (Walter Bock). Ein ölbeständiger Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (Erich Konrad, Eduard Tschunker, Helmut Kleiner) wurde im Jahr 1930 entwickelt. Im gleichen Jahr entwickelten Wallace Hume Carothers und Julius Arthur Nieuwland bei DuPont in den USA den gegenüber den bisher bekannten Produkten deutlich ozon- und witterungsbeständigeren Chloroprenkautschuk Neoprene®.

Mittlerweile lagen gesicherte Erkenntnisse über den tatsächlichen Aufbau der Makromoleküle vor. Daher konzentrierte sich die Forschung nicht mehr auf Ersatzstoffe für Naturkautschuk, sondern auf die Entwicklung neuer Polymere, einschließlich neuer Thermoplaste und Duroplaste, mit bisher nicht vorhandenen Eigenschaften. Auch wenn bereits 1960 insgesamt mehr Synthesekautschuk als Naturkautschuk produziert wurde, stellt Naturkautschuk heute nach wie vor mit etwa 42% den bei weitem größten Anteil am Gesamtkautschukverbrauch. Die Tabelle 1.1 zeigt die historische Entwicklung der Kautschukindustrie.

### **Umgewandelte Naturstoffe – Käse, Billard und Schwiegermutterseide**

Experimente mit umgewandelten Naturstoffen wurden schon weit vor dem zwanzigsten Jahrhundert durchgeführt. Allerdings waren zu dieser Zeit wesentliche chemische Grundlagen noch nicht bekannt. So berichtete der Mönch Wolfgang Seidel im Jahr 1530 dem Metallhändler Bartholomäus Schobinger von einer Rezeptur zur Herstellung von Kunsthorn aus Casein, dem wichtigsten Milcheiweiß, durch Einlegen in warme Lauge und anschließende Formgebung. Nach der Trocknung war das Material nicht mehr in der Wärme formbar, kann also auch als erster duroplastischer Kunststoff auf Basis von Naturstoffen bezeichnet werden. Aus dem durchsichtigen Material ließen sich viele Gegenstände formen. Es wurde auch als Werkstoff für Intarsien verwendet, wo es das nicht zuletzt durch den relativ hohen Bearbeitungsaufwand teure Rinderhorn ersetzte. Als Surrogat für Ebenholz sowie von Gagat, einem damals beliebten schwarzen Edelstein, wurde der seit 1843 bekannte Ebonit (Thomas Hancock) verwendet. Ebonit (Hartgummi) wird durch Vernetzung von Kautschuk mit relativ hohen Mengen an Schwefel erzeugt und ist nicht elastisch. Er wurde bis weit ins 20. Jahrhundert für Batteriekästen, etwa von U-Booten, verwendet.



**Tabelle 1.1** Historische Entwicklung der Kautschukindustrie

1495:	Elastische Bälle bei den Einwohnern Haitis (C. Kolumbus)
1519:	Elastische Bälle bei den Einwohnern Haitis (H. Cortez)
1751:	Zapfen des Latex (C.-M. de La Condamine und C. F. Fresneau)
1763:	Erste Formartikel über ein Lösungsverfahren (P.-J. Macquer und L. A. M. Hérisant)
1783:	Abdichtung eines Wasserstoffballons aus mit Kautschuk beschichteter Seide (J. A. C. Charles)
1770:	Radiergummi („indian rubber“; E. Nairne; veröffentlicht durch J. Priestley)
1791:	Gummierte Gewebe (S. Peal)
1803:	Hosenträger und Strumpfbänder
1818:	Bezüge für Laufräder (K. F. C. L. Freiherr Drais von Sauerbronn)
1823:	Regenmäntel, Sandwichverfahren (C. Macintosh)
1824:	Mastikator (T. Hancock)
1838:	Verhärtung von Naturkautschuk im Sonnenlicht („Solarisation“, E. Hayward)
1839:	Vulkanisation (C. Goodyear)
1845:	Luftreifen (R. W. Thomson)
1846:	Kaltvulkanisation (Parkes-Prozeß) mit Schwefelmonochlorid (A. Parkes)
1867:	Vollgummireifen für Hochräder (R. W. Thomson).
1876:	70.000 Kautschuksamen werden aus Brasilien verschifft (H. Wickham)
1878:	Grundlagen zur Polymerisation von Isopren (G. Bouchardat)
1882:	Synthese von Isopren aus Terpentin (W. A. Tilden)
1884:	Hohlraum-Fahrradreifen (C. Macintosh)
1888:	Luftreifen (J. B. Dunlop)
1891:	demontierbarer Autoreifen (É. und A. Michelin)
1900:	Synthesekautschuk auf Basis von Dimethylbutadien (J. Kondakov)

Im Jahr 1846 stellte der Chemieprofessor Christian Friedrich Schönbein durch Veresterung von Cellulose mit Salpetersäure zu Cellulosenitrat (Nitrocellulose) die sogenannte Schießbaumwolle her. Sie erhielt ihren Namen durch die Eigenschaft, beim Entzünden schlagartig zu verbrennen. Schönbein hatte verschüttete Nitriersäure (ein Gemisch aus konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure) mit einem Baumwolltuch (angeblich der Küchenschürze seiner Ehefrau) aufgewischt und diese zum Trocknen über den Ofen gehängt, wo sie nach kurzer Zeit verpuffte.

Die Anwendung als fast rauchfreier Sprengstoff mit der dreifachen Sprengkraft des bisher benutzten Schwarzpulvers machte Schießbaumwolle schnell bekannt, allerdings kam es immer wieder zu verheerenden Explosionen in den Herstellbetrieben. Durch Einlegen der Nitrocellulose in Ether und Alkohol und anschließendem Verdunsten der Lösungsmittel erhielt Schönbein eine durchsichtige, klebrige Substanz, die er nach dem griechischen Wort für Leim Kollodium nannte. Zunächst blieben diesem Material jedoch Anwendungen, wie etwa für Lacke, verwehrt. Im Jahr 1856 meldete schließlich Alexander Parkes, der 1846 auch die Kaltvulkanisa-