

# **Der schwierige Weg zum synthetischen Kautschuk – ein Weg mit Zufällen und Forschungsimpulsen**

Dr. Rudolf Aust, Ludwigshafenstraße 6, 06258 Schkopau

Betrachtet man die Entwicklung des Synthesekautschuks im Vergleich zu der anderer Polymerwerkstoffe wie z.B. des Polystyrols, so fällt auf, dass die Entwicklungsgeschichte dieses Werkstoffs von der Entdeckung des Apothekers Simon bis zur Großproduktion wesentlich problemloser verlaufen ist. Es wurde mir bewusst, dass der Weg zum synthetischen Kautschuk geprägt war von zahlreichen Schwierigkeiten und Hindernissen, gleichzeitig aber auch von Zufällen, die von erheblichem Einfluss auf die Entwicklung der Kautschuksynthese waren. So erschien es mir reizvoll, diese Entwicklungsgeschichte aus der Sicht dieser Vielzahl erforderlicher Problemlösungen zu schildern.

Der zweite Aspekt, der mir auffiel, war die Tatsache, dass auf dem schwierigen Weg zum synthetischen Kautschuk eine große Anzahl von Impulsen ausging, sozusagen nach dem Prinzip „*actio gleich reactio*“, die sowohl die Forschung als auch die Technologieentwicklung stark beflügelt haben und die es wert sind, in die Betrachtung einbezogen zu werden.

## **Naturkautschuk**

Will man die Geschichte des synthetischen Kautschuks beschreiben, so ist es unerlässlich, zunächst über den Naturkautschuk zu sprechen und zwar aus zwei Gründen: Zum einen handelt es sich hier im Unterschied zu anderen Polymersynthesen um die Nachbildung eines Naturstoffes, was von vornherein für den Chemiker eine ungleich schwierigere Aufgabe ist; zum anderen steht und fällt das Eigenschaftsbild aller elastischen Werkstoffe generell mit der Kenntnis und den Möglichkeiten des gezielten Aufbaus makromolekularer Strukturen.

Am Beginn der Chronologie steht kein anderer als Christoph Kolumbus. Im Jahr 1492 beobachtete er bei den Mayas kultische Spiele mit Bällen, die über die Fallhöhe hinaus zurückspringen können. Aus dem Saft der Pflanze *Hevea brasiliensis* gewannen die Ureinwohner bereits seit dem 11. Jahrhundert ein elastisches

Harz, aus dem sie einfache Gegenstände herstellen konnten. Den milchigen Pflanzensaft nannten sie CAHACHU, dies bedeutet „Träne des Holzes“. Die Entdeckung von Columbus blieb in Europa lange Zeit ohne Konsequenzen. Nachdem im Jahr 1745 der französische Forscher de Condamine von einer Meridianvermessung aus Südamerika zurückgekehrt war, veröffentlichte er einen Reisebericht, und 1751 berichtete er vor der Akademie der Wissenschaften in Paris über seine Entdeckungen. Dabei wies er schon auf erste Schwierigkeiten hin: man konnte den Latex nicht in flüssiger Form nach Europa verschiffen. Dies war nur mit getrocknetem Kautschuk möglich. So musste der König von Portugal seine Stiefel nach Brasilien schicken, um sie dort mit Latex wasserdicht machen zu lassen. Im Jahr 1770 entdeckte John Priestley, dass Kautschuk an Stelle von Brotkrumen zum Radieren verwendet werden kann. Dem englischen Wort to rub (reiben) verdanken wir den englischen Begriff RUBBER für Kautschuk. Von nun an befassten sich mehrere Forscher mit Kautschuk und seinen Anwendungsmöglichkeiten. Diese bestanden z.B. in Beschichtungen mit Kautschuklösungen in Terpentin und Äther, Formartikeln oder Gummischuhen, von denen Friedrich der Große ein Paar als Geschenk erhielt. Bald erkannte man aber auch die drei wesentlichen Nachteile des Naturkautschuks: seine Klebrigkeit, die Versteifung bei Kälte und die Alterung, die zur Versprödung führt.

Bis zu diesem Zeitpunkt hatte man noch keine brauchbare Methode für die Formgebung des Kautschuks. Im Jahr 1824 beobachtete der Engländer Thomas Hancock, dass der Kautschuk nach einer mechanischen Zerkleinerung weich und plastisch wurde. Heute wissen wir, dass die Makromoleküle des Kautschuks verkürzt werden müssen, um eine Verarbeitbarkeit zu ermöglichen. Aber nun kam das nächste Problem: Nach der Mastikation, wie wir heute diese Zerkleinerung nennen, wurde der Kautschuk klebrig. Eine neue Herausforderung! Die Suche nach Puderungsmitteln führte zum Schwefel, der sich als sehr geeignet erwies.

An dieser Stelle soll an das Stichwort Zufall erinnert werden, denn der Schwefel sollte die Brücke schlagen zu einer fundamentalen Entdeckung auf dem Kautschukgebiet, nämlich der Vulkanisation. Nachdem im Jahr 1838 Hayward entdeckt hatte, dass Kautschuk-Schwefel-Mischungen durch Sonnenlicht auf der Oberfläche erhärten, baute der amerikanische Erfinder Charles Goodyear diese Erkenntnis weiter aus. Nach fünfjährigen Forschungen gelang es ihm 1839, das Verfahren endgültig auszuarbeiten. Im Küchenofen seiner Frau wurden die Erhitzungsversuche durchgeführt, bei denen dem Kautschuk Schwefel und Bleiweiß zugemischt wurden. Goodyear steckte sein gesamtes Vermögen in die Kautschukversuche. Schädliche Chemikalien ruinierten seine Gesundheit und er wurde ein Gefangener seiner Schulden. Auch mit Patenten hatte er keine glückliche Hand: ein englischer Industrieller arbeitete den Prozess aus und patentierte ihn

noch vor Goodyear, ein Amerikaner verletzte sein amerikanisches Patent und der Gerichtsprozess verschlang die Patenterlöse. Es ist überliefert, dass Napoleon III. ihn im Jahr 1855 für sein großes Werk geehrt hat. Der Zeremonie konnte Goodyear allerdings nicht beiwohnen, weil er zu dieser Zeit in Clichy saß, dem Schuldgefängnis von Paris. Als er im Jahr 1861 starb, hinterließ er Schulden in Höhe von 191.000 Dollar.

Die heute als Vulkanisation bezeichnete Methode brachte erst die vollständige Lösung dieser Probleme. – Aber was war eigentlich mit dem Kautschuk geschehen? Die langen Kettenmoleküle waren untereinander vernetzt worden, wodurch ihre freie Beweglichkeit, die zur Klebrigkeit führte, aufgehoben wurde. Seit dieser Zeit kennen wir den Unterschied zwischen Kautschuk und Gummi. Erst in Form des vernetzten Kautschuks entsteht aus dem Ausgangsmaterial ein brauchbarer Werkstoff. Nach dieser bahnbrechenden Erfindung war nun der Weg frei für die weiteren Entwicklungen.

Noch einmal war es Thomas Hancock, der etwas Neues fand. Es gelang ihm, die Vulkanisation so zu steuern, dass Hartgummi entstand, der dann auch unter dem Namen EBONIT bekannt wurde. Er schenkte das erste Stück des Hartgummis Königin Victoria als Amulett.

Einen Höhepunkt in den Anwendungsmöglichkeiten des Kautschuks setzte im Jahr 1845 William Thomson mit der Entwicklung des Luftreifens für Fahrräder. Zwar war es, wie man heute weiß, ein gummierter Leinenschlauch, aber das Prinzip seiner Idee war von großer Bedeutung. Erst der Belfaster Tierarzt John Boyd Dunlop patentierte im Jahr 1888 den pneumatischen Reifen. Er entwickelte ihn für das Fahrrad seines Sohnes. Die Erfindung war zu diesem Zeitpunkt für die noch in den Kinderschuhen steckende Kraftfahrzeugindustrie von enormer Bedeutung. Sie kam im richtigen Moment, denn 1885 hatte Carl Friedrich Benz das erste Automobil gebaut. Dies war der entscheidende Impuls für die Entwicklung der Reifenindustrie und ist ein Beispiel für das Wechselspiel zwischen Zufall, Problemlösung und Ausstrahlung auf andere Gebiete, wie ich es im Titel meiner Arbeit formuliert habe. Weitere Pioniere in der Entwicklung des Autoreifens waren der Franzose Michelin und der Amerikaner Goodrich. Die ersten Autorennen mit Gummireifen fanden 1894 statt. Die Erschließung von weiteren Anwendungen für den Kautschuk führte nun zu einer weltweiten Verknappung. Im Jahr 1890 lag der Weltkautschukverbrauch bei 2.300 Tonnen, 1900 schon bei 50.000.

An dieser Stelle muss aber zunächst noch etwas zur Verbreitung der Kautschukgewinnung gesagt werden. Das Monopol der Kautschukproduktion lag zunächst bei den Indianern am Ufer des Amazonas. Die britische Regierung beschloss,

dieses Monopol zu brechen, was Henry Wickham durch eine abenteuerliche Aktion im Jahr 1876 gelang. Unter Lebensgefahr schmuggelte er 70.000 Kautschuksamen aus Brasilien heraus, wofür er später geadelt wurde. Von diesen Samen gingen 2.600 auf, Sie wurden sofort im botanischen Garten in Kew bei London verpflanzt. 1876 wurden die Keimlinge nach Ceylon gebracht, 1.800 davon wuchsen an. Es mussten aber erst noch zwei Baumgenerationen heranwachsen, bevor genügend Samen zur Verfügung standen. Erst sieben Jahre nach der Aussaat können die Bäume angezapft werden. Zur Jahrhundertwende kamen die ersten vier Tonnen Plantagenkautschuk auf den Markt.

### **Die Frühentwicklung der Kautschuksynthese**

Wie schon erwähnt, war Kautschuk auf dem Weltmarkt knapp geworden. So sah sich der englische Botaniker Dunstan veranlasst, in einer Kolonialzeitung einen Aufruf zu erlassen, sich mit der Synthese von Kautschuk zu befassen. Ein Exemplar dieser Zeitschrift wurde dem Chemiker Fritz Hofmann zugesandt. Hofmann griff diese Anregung sofort auf. Hofmann arbeitete bei BAYER, und es kam ihm zugute, dass es erste Hinweise auf die bis dahin völlig unbekannte chemische Struktur schon gegeben hatte. Michael Faraday hatte schon 1826 anhand von Analysen gezeigt, dass Kautschuk ein Kohlenwasserstoff ist, dem die Grundformel  $C_5H_8$  zukommt. Bereits 1860 hatte Williams durch trockene Destillation von Kautschuk einen Stoff gefunden, der dieser Formel entsprach und den er als ISOPREN bezeichnete. Dem Franzosen Bouchardat, dem Engländer Tilden und dem Deutschen Wallach gelang es, in mehrere Monate dauernden Prozessen Isopren in eine gummiartige Substanz zu verwandeln. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen gelang es Fritz Hofmann im Jahr 1909, eine Vollsynthese im technischen Maßstab zu realisieren. Die nächste Etappe in der Entwicklung des synthetischen Kautschuks sollte ganz wesentlich durch den Ersten Weltkrieg geprägt sein. Schon im Jahr 1900 hatte der russische Chemiker Kondakow einen weiteren Kohlenwasserstoff gefunden, der sich zu Kautschuk polymerisieren ließ und der synthetisch leichter zugänglich war. Es war das Dimethylbutadien, also das Methyl-Homologe des Isoprens.

Im Jahr 1910 entdeckten Matthews und Strange und der deutsche Forscher Harries, dass durch den Einsatz von Natrium die Polymerisation wesentlich beschleunigt werden konnte. Diese Forschungsergebnisse lieferten die Grundlagen dafür, dass zu Beginn des Ersten Weltkrieges Aussichten bestanden, das Problem der Versorgung mit Kautschuk zu lösen, nachdem Deutschland infolge der Seeblockade keinen Naturkautschuk mehr importieren konnte.

In England wurde zu dieser Zeit die Kautschuksynthese nicht weiter verfolgt, aber für Deutschland war sie hochaktuell. Da es damals noch nicht gelang, Kautschuk aus Isopren wirtschaftlich herzustellen, musste vom Dimethylbutadien ausgegangen werden. Diese Aufgabe war aber nun wiederum von mehreren Problemen gekennzeichnet: es mussten große Mengen des Monomeren hergestellt werden, die Raum-Zeit-Ausbeute der Polymerisation war äußerst schlecht (sie dauerte in geschlossenen Behältern 3 bis 6 Monate), außerdem mussten die zur Synthese des Zwischenprodukts Pinakol benötigten Ausgangsstoffe Aceton, Quecksilber und Aluminium importiert werden.

Die Tatsache, dass trotz dieser widrigen Umstände dieser Syntheseweg interessant blieb, ist wieder einem Zufall zu verdanken. In der Kölner Gummifabrik Clouth war es 1914 gelungen, aus dem Methylkautschuk Hartgummi zu machen, der für die Elektrotechnik von großer Bedeutung war. Große Auswirkungen hatte die Erfindung für den U-Boot-Krieg. Der Strom kam bei Unterwasserfahrten aus mit Schwefelsäure gefüllten Bleiakkus. Ein Auslaufen von Schwefelsäure war nicht ganz zu verhindern, wodurch Löcher in die eiserne Beplankung gefressen wurden. Das heißt, ohne den Hartgummi wäre der U-Boot-Krieg nicht durchführbar gewesen.

In diese Zeit fielen zwei weitere Erfindungen als Reaktion auf die zwei wesentlichen Nachteile des Methylkautschuks: diese bestanden zum einen in der mangelhaften Lagerfähigkeit infolge der eintretenden Autoxidation und damit der Verhärtung, zum anderen in der größeren Vulkanisationsträgheit im Vergleich zum Naturkautschuk. Es galt, geeignete Alterungsschutzmittel und Stabilisatoren sowie Vulkanisationsbeschleuniger zu finden. Die Thiocarbamate erwiesen sich hierfür als optimal.

Nach dem Ende des Ersten Weltkrieges nahm die Bedeutung des Synthesekautschuks wieder ab, weil das Herstellungsverfahren noch immer unausgereift war und weil der Naturkautschuk infolge der Preisentwicklung und des immer stärkeren Plantagenanbaus in Malaysia, Indonesien, Ceylon und Thailand wieder interessant wurde. Wegen des nun eintretenden Preisverfalls entschlossen sich auf Initiative des Engländers Stevenson die englischen und holländischen Pflanzler, die Produktion zu drosseln, wodurch der Preis von 3 Mark pro Kilogramm auf 6 Mark erhöht wurde. Diese als Stevensonscher Restriktionsplan bezeichnete Maßnahme sollte aber unerwarteter Weise von großer Bedeutung für die Weiterentwicklung des Synthesekautschuks werden. Die Preisentwicklung beim Naturkautschuk führte nämlich dazu, dass die IG-Farbenindustrie den Entschluss fasste, sich erneut und auf breiter Grundlage mit der Kautschuksynthese zu beschäftigen. Aber es kam ein neuer Rückschlag. Im Jahr 1930 berichtete Dr. Otto Am-

bros, der Kautschukverantwortliche der IG-Farben, nach der Rückkehr von einer Indienreise, dass in Indonesien neue riesige Plantagen entstehen, was einen erneuten Preisverfall bis auf 50 Pfennig pro Kilogramm zur Folge hatte. Daraufhin stoppte Carl Bosch die weitere Forschung am Synthesekautschuk, wodurch wertvolle Jahre verloren gingen. Hier wird deutlich, wie stark der schwierige Weg zum synthetischen Kautschuk vom Wechselspiel zwischen Plantagenwirtschaft und Industrieforschung geprägt war.

Erst 1933 wurde die Forschung intensiv wieder aufgenommen. Dabei waren drei Aspekte zu bedenken: (1) Die Ausgangsstoffe mussten in ausreichenden Mengen technisch und ökonomisch vertretbar hergestellt werden; (2) es waren geeignete Syntheseverfahren zu entwickeln, und (3) aus verschiedenen Syntheseprodukten musste der am besten geeignete Kautschuk ausgewählt werden.

Ende 1932 verfügte die IG noch nicht über ein ausgereiftes Verfahren zur Kautschuksynthese. Weder die Monomerenverfahren noch die Polymerisationstechniken waren ausgearbeitet. Die Entscheidung für die erneute Intensivierung der Forschung hatte zwei Gründe. Zum einen wollte man das vielversprechende Buna-N-Verfahren ausarbeiten und zum anderen signalisierte bereits im Mai 1933 die Reichswehr ihr Interesse an der Entwicklung des Synthesekautschuks. Gegenüber dem Stand von 1926/27 gab es zwar wesentliche Fortschritte, und man besaß mit den Mischpolymeren des Butadiens mit Styrol und Acrylnitril vielversprechende Ansätze. Technisch aber war die Kautschuksynthese 1932 ebenso ungelöst wie 1912 bzw. 1926.

Die Erfolge der nun intensiven Forschungsarbeiten waren ganz wesentlich durch eine Zufallsentdeckung begründet. Im heißen Sommer 1936 musste bei BAYER in Leverkusen der fertige Kautschuk in einer Baracke gestapelt werden. Zum Erstaunen der Fachleute wurde festgestellt, dass der Kautschuk viel weicher geworden war. Schnell erkannte man als Ursache den eingetretenen thermooxidativen Abbau. Ebenso schnell wurde der Effekt technisch genutzt und ein wesentlicher Nachteil gegenüber dem Naturkautschuk, nämlich die größere Härte, konnte bedeutend abgemildert werden.

Dann wurde von Hitler wegen der inzwischen angelaufenen Kriegsvorbereitungen immer mehr Druck auf die IG-Farben ausgeübt, die Produktion von Kautschuk vorzubereiten. Auch an dieser Stelle ist „König Zufall“ der Industrie zu Hilfe gekommen, da buchstäblich in letzter Minute der Buna S erfunden worden war. Erst dieser erwies sich zur Reifenherstellung als voll geeignet, was nicht vorhersehbar war. Man kann es auch so formulieren: Mit dem bisherigen Butadien-Natrium-Kautschuk hätte man keinen Krieg führen können.

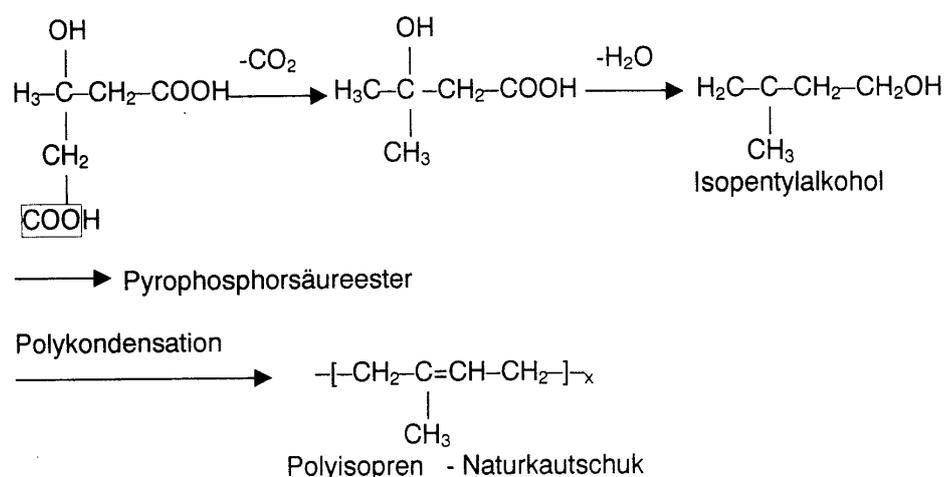
## Die Wege zur Strukturaufklärung

Bevor ich auf die Fortsetzung der Syntheseforschungen zu sprechen komme, soll an dieser Stelle noch kurz die Problematik der Strukturaufklärung behandelt werden, weil sie zu den größten Impulsen gehört, die jemals auf die Grundlagenforschung in der organischen Chemie eingewirkt haben.

In der Geschichte der Kautschuksynthese haben wir die Besonderheit, dass die Arbeiten zur Synthese schon zu einer Zeit im vollen Gange waren, als die chemischen Strukturen sowohl des Naturkautschuks als auch des Synthesekautschuks noch gar nicht bekannt waren. Es lag auf der Hand, dass die Kenntnis der chemischen Struktur von Kautschuk die Voraussetzung für eine erfolgreiche Synthese war. Aber der besondere Charakter der Kautschukmoleküle bildete wieder eine der vielen Schwierigkeiten, die zu schildern das Ziel meiner Arbeit ist.

Das Hauptproblem der Strukturaufklärung bestand darin, dass sich der Kautschuk den klassischen Untersuchungsmethoden der Analytik weitgehend entzieht, weil er kolloide Lösungen bildet und sich aus Lösungen nicht in kristalliner Form gewinnen lässt. Bekannt war nur seine quantitative Zusammensetzung. Nur durch trockene Destillation ließen sich niedermolekulare Abbauprodukte identifizieren, die Rückschlüsse auf die Struktur ermöglichten. Auch ließ sich die Molmasse nicht bestimmen. So konnte der Kautschuk Ende des 19. Jahrhunderts lediglich als hochmolekularer Kohlenwasserstoff mit der Formel  $(C_{10}H_{16})_n$  angesehen und in die Stoffklasse der Terpene eingeordnet werden. Doch zunächst möchte ich noch zeigen, wie nach den Arbeiten von Lynen der Syntheseweg des Naturkautschuks in der Hevea-Pflanze aussieht.

### Naturkautschuk-Synthese im Heveabaum (nach Feodor Lynen)



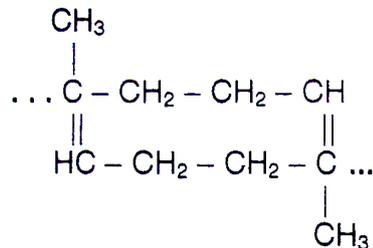
Anfang des 20. Jahrhunderts bestand ein starkes Bedürfnis nach der Strukturaufklärung, das hauptsächlich von der chemischen Industrie ausging. Große Verdienste in der Auffindung neuer Untersuchungsmethoden erwarb sich Carl D. Harries, Professor für Chemie an den Universitäten Berlin und Kiel. Er war der Schwiegersohn von Werner von Siemens, der Mitte des 19. Jahrhunderts bereits Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kautschuks durchgeführt hatte, was vielleicht Einfluss auf Harries ausgeübt hat. Ein weiterer Pionier der Kautschukanalyse war Samuel S. Pickles, der am Imperial Institute in London arbeitete.

Wie schon gesagt, sind auf dem schwierigen Weg zum synthetischen Kautschuk bedeutende Impulse für die Forschung ausgegangen. Einer der größten dürfte die Herausbildung der Makromolekularchemie gewesen sein. Die Hinwendung der Chemiker zu solchen Substanzen, die keinen definierten Schmelz- oder Siedepunkt hatten, begann erst sehr zögerlich am Anfang des 20. Jahrhunderts. Bis dahin war dieses Gebiet als „Schmierchemie“ verpönt und ebenso die Chemiker, die sich damit befassten. So hat zum Beispiel Adolf von Baeyer im Jahr 1872 beim Experimentieren mit Phenol und Formaldehyd bereits Phenolharze in den Händen gehabt, ohne auf Grund der damaligen Betrachtungsweise das Ausmaß seiner Entdeckung einschätzen zu können. In Liebigs Annalen berichtete er über das Scheitern seiner Versuche mit den Worten: „Man erhält nur ein Harz“. Später dann hat Baekeland die Phenolharze sozusagen neu erfunden.

Erste Impulse für die Strukturaufklärung kamen aus den Elberfelder Farbwerken, die sich für die Polymerenchemie interessierten, denn die Kenntnisse vom Wesen der Polymerisation waren noch sehr unbefriedigend. Nach theoretischen Vorstellungen von Kekulé, der von einer „Molekular-Attraktion“ sprach und Carl von Nägeli, der annahm, dass hochmolekulare Naturstoffe aus Verbindungen bestehen, die durch sogenannte Micellarkräfte zusammengehalten werden, verfestigte sich die Meinung, dass große Moleküle eine Molmasse von nur maximal 5000 haben können, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass durch physikalische Methoden höhere Werte nicht bestimmt werden konnten. Hermann Staudinger postulierte im Jahr 1912, dass es sich beim Kautschuk und anderen kolloiden Stoffen um Verbindungen handelt, deren Moleküle aus ungeheuer vielen Atomen zusammengesetzt sind. Es war das Verdienst Staudingers, mit der begrifflichen Erfassung der Makromoleküle die praktische Bedeutung der Molekuldimensionen dieser Stoffe erkannt zu haben. Erst dadurch konnten auf dem Weg zur Strukturaufklärung des Kautschuks die erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen geschaffen werden.

## Die Etappen der Strukturaufklärung des Kautschuks

- Hochmolekulares Terpen ( $C_{10}H_{16}$ )<sub>n</sub> (Ende 19. Jahrhundert)
- 1.5 – Dimethyl – cycloocta – 1.5 – dien (Harries 1905)



- $-\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH} = \text{C}} - \text{CH}_2 - \right]_n -$  (Pickles 1910)

- $-\left[ \begin{array}{cccccccc} | & | & | & | & | & | & | & | \\ \text{C} & - \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - & \text{C} - & \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - \\ | & & & | & & & | & | \end{array} \right]_x -$  (Lebedew)

- Cyclischer Kohlenwasserstoff aus wenigen Isoprenmolekülen (Harries 1913)
- Langkettiger Kohlenwasserstoff aus Isoprenmolekülen in 1.4 – Verknüpfung mit  $X > 100$  (Staudinger 1917)
- Die endgültige Struktur

## Die Wege zur effektiven Monomersynthese

Ein ähnlich schwieriger Weg war der zur effektiven Synthese des Monomeren. Nachdem Williams im Jahr 1860 durch trockene Destillation gefunden hatte, dass der Naturkautschuk aus Isoprenmolekülen besteht, war es naheliegend, zunächst von Isopren auszugehen. Fritz Hofmann hydrierte p-Kresol zu Methylcyclohexanol. Nach Ringspaltung und Aminierung zu  $\beta$ -Methyltetramethyldiamin gelangte er durch Desaminierung zum Isopren. Es liegt auf der Hand, dass solch ein Syntheseweg für eine Großproduktion nicht in Frage kommen konnte. Viel einfacher war die Synthese des Homologen Dimethylbutadien. Aceton wurde zu Pinakol reduziert und durch Wasserabspaltung erhält man das Dimethylbutadien. Die erforderliche Synthese von Aceton war wiederum ein starker Impuls für die Entwicklung der Acetylenchemie.

Es war klar, dass auch die Variante erprobt wurde, bei der die Methylgruppe des Isoprens weggelassen wurde. Dies war das Butadien, das sich schließlich als das optimale Monomere erweisen sollte. Die erfolgreiche Verwendung von Butadien führte dann auch zur Entstehung der Bezeichnung BUNA aus den Komponenten Butadien und Natrium, wobei das Natrium der Initiator für die Blockpolymerisation war. Heute steht in Deutschland der Name BUNA allgemein für synthetischen Kautschuk.

Die inzwischen entwickelte großtechnische Synthese von Acetylen aus Calciumcarbid schuf erstmalig die Voraussetzungen dafür, Butadien wirtschaftlich herzustellen. Ein weiterer Weg war die Acetylsynthese aus Methan nach dem Lichtbogenverfahren. Aber auch auf andere Weise wurde Butadien hergestellt. Von den in Frage kommenden Synthesewegen gehen drei vom Acetylen aus. Der am einfachsten erscheinende ist die Zusammenlagerung zweier Acetylenmoleküle, wobei eine Dreifachbindung erhalten bleibt, die in der zweiten Stufe partiell zur Doppelbindung hydriert werden muss. Dieser Weg ist jedoch wegen der großen Gefährlichkeit dieses Prozesses nicht weiter verfolgt worden. Das Verfahren von Reppe, bei dem zwei Formaldehydmoleküle an Acetylen angelagert werden, hat sich ebenfalls nicht durchgesetzt. Schließlich erwies sich in Deutschland das 4-Stufen-Verfahren als das praktikabelste für eine Großproduktion. Aber auch aus Ethanol kann Butadien hergestellt werden. Diese Synthese wurde vom russischen Chemiker Lebedew erfunden und in den Synthesewerken in Jaroslawl und Wladimir angewendet. In den USA ist im Zweiten Weltkrieg ebenfalls Butadien aus Alkohol hergestellt worden.

An dieser Stelle drängt sich die Frage auf, warum die Amerikaner überhaupt beschlossen haben, synthetischen Kautschuk herzustellen, wo sie doch Zugang zu den ostasiatischen Naturkautschukmärkten hatten. Hier zeigt sich eine historische Analogie zu Deutschland. So wie Hitler die strategische Bedeutung des Kautschuks erkannt hatte, erging es dem amerikanischen Präsidenten Roosevelt im Jahr 1941. Seine Vorahnung sollte sich bestätigen. Nach dem Überfall der Japaner auf Pearl Harbour waren die Amerikaner plötzlich von den asiatischen Kautschukplantagen abgeschnitten. In großer Eile wurde William Jeffers zum „Kautschukzaren“ ernannt mit dem Auftrag, einen dem deutschen Synthesekautschuk Buna S entsprechenden Kautschuk zu produzieren. Das GR-Programm (Gouvernement Rubber) stand unter der Kontrolle der Regierung. 1945 lag die Produktion bei 750.000 Tonnen. Durch die Lieferung von Getreidealkohol haben die amerikanischen Farmer in dieser Zeit gut verdient.

### **Die Wege zum Butadien**



schaß sowohl aus Gründen des Umweltschutzes als auch im Hinblick auf den immer dringender werdenden Übergang auf die petrochemische Synthese, die sich in der DDR nicht durchsetzen konnte. Heute wird Butadien fast ausschließlich aus der C4-Fraktion der Erdölraffination hergestellt.

## **Die Polymerisationsverfahren**

Der Aufschwung des synthetischen Kautschuks wäre nicht möglich gewesen, wenn es nicht gelungen wäre, neben der durch Alkalimetall initiierten Blockpolymerisation weitere Polymerisationsverfahren aufzufinden. Dies gilt insbesondere für die Emulsionspolymerisation. Als ihre Erfinder gelten die Chemiker Bock und Tschunkur bei den Bayerwerken im Jahr 1929. Doch mussten hierzu zunächst wiederum völlig neue Probleme gelöst werden. Dies betraf zunächst das Auffinden von geeigneten Emulgatoren, um das Monomere zu Seifenmizellen zu zerteilen. Diese Forschungsarbeiten haben als Nebenergebnis wichtige Impulse für die Waschmittelindustrie ausgelöst. Als Aktivatoren wurden besonders Hydroperoxide eingesetzt, die aber erst bei höheren Temperaturen wirksam waren, daher entstand die Bezeichnung Warmkautschuk. Weil die Einheitlichkeit der Makromoleküle stark von der Polymerisationstemperatur abhängt, war es erstrebenswert, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu polymerisieren. Dies geschah durch die Erfindung der Redox-Polymerisation, bei der der Zerfall des Peroxids durch reduzierende Substanzen so angeregt wird, dass der Prozess bei tiefen Temperaturen um 5°C durchgeführt werden kann.

Auf dem Weg zur Nachahmung der Molekülstruktur des Naturkautschuks waren aber noch weitere Hürden zu überwinden. So bilden sich gegen Ende der Polymerisation verstärkt Verzweigungen aus durch die immer geringer werdende Beweglichkeit der Butadienmoleküle. Diese Verzweigungen beeinträchtigen die Verarbeitbarkeit des Kautschuks. Erst durch die Erfindung von Reglern auf Basis von Schwefelverbindungen können diese Verzweigungen reduziert werden. Trotzdem kann die diskontinuierlich verlaufende Polymerisation nicht bis zu 100% Umsatz getrieben werden. Sie muss bei 60% abgebrochen werden. Die optimalen Regler wurden im Jahr 1937 von Meisenburg, Dennstedt und Zaucker gefunden. Einen Erfolg gab es in den 50er Jahren durch den Einsatz von Ziegler-Katalysatoren, die zunächst die Erfindung des Niederdruck-Polyethylens ermöglicht hatten. Der als Lösungspolymerisation durchgeführte Prozess führt zu weitgehend einheitlichen Molekülstrukturen mit vorwiegend 1,4-Verknüpfungen, wie sie beim Naturkautschuk vorliegen. Nachdem dies auch für die Polymerisation von Isopren gelungen war, konnte nun nach 60-jähriger Forschungsarbeit der Traum von der Synthese des Naturkautschuks nahezu vollständig verwirklicht werden.

## **Die Entwicklung der Großproduktion in Deutschland**

Selbstverständlich war die Errichtung der deutschen Produktionsstätten ebenfalls mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die Probleme beruhten vor allem darauf, dass die Errichtung der Großproduktion im Hinblick auf den bevorstehenden Zweiten Weltkrieg unter großem Zeitdruck erfolgen musste. Die Kautschukgroßproduktion in Deutschland begann 1936 mit der Errichtung des Bunawerkes in Schkopau. Etwas später entstand das zweite Bunawerk in Marl, wobei hier das Acetylen durch das Lichtbogenverfahren erzeugt wurde, weil als Nebenprodukt der Kohlehydrierung Methan verfügbar war, was auch den Ausschlag zur Standortentscheidung gegeben hatte. Wegen der großen Schwankungen im Kautschukweltmarktpreis wollten die IG-Farben keine reinen Kautschukwerke errichten. Deshalb wurden weitere Produktionen eingegliedert, in Schkopau das PVC und in Marl Chlor, H<sub>2</sub>S und chemische Kampfstoffe.

## **Die Entwicklung des Typensortiments**

Betrachtet man die Geschichte des synthetischen Kautschuks vor allem vom Aspekt der zu lösenden Probleme aus, so stellen sich die 1930er Jahre als eine erfolgreiche Epoche dar. Dies hatte seine Ursachen darin, dass nun die wesentlichsten Probleme gelöst waren, und zwar: Die Struktur der Polymeren war aufgeklärt, die Technologie der Polymerisation war entwickelt und die Möglichkeiten zur gezielten Veränderung des Eigenschaftsbildes waren gefunden.

Schließlich gelang es, über die bisher verwendeten Monomeren hinaus Elastomere herzustellen, die aus ganz anderen Ausgangsstoffen bestehen und auch auf anderen Polymerisationstechniken beruhen. So konnten die ursprünglichen Erkenntnisse aus dem schwierigen Weg zum synthetischen Kautschuk auf die weiteren Entwicklungen elastomerer Werkstoffe erfolgreich übertragen werden.

## **Schlussbemerkungen**

Nachdem ich in meinen Ausführungen die Rolle des Zufalls in der Forschung besonders hervorgehoben habe, möchte ich hierzu noch einige Worte anmerken. Es zeigt sich in der Wissenschaftsgeschichte, dass dem Zufall allein keine eigene kreative Kraft innewohnt. Einstein soll bekanntlich gesagt haben, „dass eine Entdeckung zu 1% aus Inspiration und zu 99% aus Transpiration besteht“. Der Medizin-Nobelpreisträger Albert Szent-Gyorgiy hat formuliert: „Entdeckung bedeutet, zu sehen, was jeder gesehen hat, aber zu denken, was bisher noch keiner gedacht hat.“ Louis Pasteur brachte es auf den Punkt mit den Worten: „Der Zufall begünstigt nur den vorbereiteten Geist.“ Aus diesen Erkenntnissen bedeutender Wissenschaftler wird aber auch klar, dass der wissenschaftliche Fortschritt nur

bedingt planbar ist. Nur selten wird in der geplanten Forschung das Unerwartete entdeckt. Aber nur eine ergebnisoffene Grundlagenforschung, die sich mit Dingen beschäftigt, die wir zur Zeit noch nicht verstehen, bereitet den Boden für künftige Innovationen. Max Planck sagte: „Dem Anwenden muss immer das Erkennen vorausgehen.“ [Zitate nach: Martin Schneider, Teflon, Post-it und Viagra, Große Entdeckungen durch kleine Zufälle, Weinheim: Wiley-VCH, 2002, S. 3-5]

### Chronologischer Überblick

1492	Christoph Kolumbus	Entdeckung des Naturkautschuks
1751	C. de la Condamine	Reisebericht (Paris)
1770	Joseph Priestley	Radiergummi-Effekt
1826	Michael Faraday	$(C_5H_8)_x$ für Naturkautschuk
1835	Thomas Hancock	Hartgummi, Mastikation
1841	Charles Goodyear	Vulkanisation
1845	William Thomson	Luftreifen für Fahrräder
1860	G. Williams	Isopren-Baustein
1876	Henry Wickham	Heveasamen nach England
1885	Carl Friedrich Benz	erstes Automobil
1888	John Boyd Dunlop	pneumatischer Reifen
1894	Michelin, Dunlop u. Goodrich	Luftreifen für Autos
1909	Fritz Hofmann	Wärmepolymerisation
1910	Carl Dietrich Harries	Alkalimetall-Initiierung
1910	J. Kondakow	Dimethylbutadien
1910	W.H. Carothers	Chloropren-Polymerisation
1925	Hermann Staudinger	Strukturaufklärung
1926	Stevenson	Restriktion Naturkautschuk-Anbau
1926	G. Ebert	Zahlenbuna-Verfahren
1929	Erich Konrad	Emulsionspolymerisation
1929	W. Bock, E. Tschunkur	Buna-S-Verfahren
1930	E. Konrad, E. Tschunkur	NBR-Kautschuk
1937	A. Koch, E. Gärtner	Thermischer Abbau
1938	K. Meisenburg, J. Dennstedt, E. Zaucker	Diproxid-Regler
1939	Heino Logemann	Redox-Polymerisation

### Literatur

Ulrich Giersch, Ulrich Kubisch, Gummi: Die elastische Faszination, Berlin 1995.

Walter Greiling, Chemie erobert die Welt, Berlin 1943.

- Heinz Gröne, Der Weg nach Hüls, Daten zur Geschichte von Hüls, Marl 1988.
- Vernon Herbert, Attilio Bisio, Synthetic rubber: A project that had to succeed, Westport, Conn. 1985.
- Otto Krätz, 7000 Jahre Chemie, München 1990.
- Bettina Löser, „Der Einfluß der Arbeiten zur technischen Kautschuksynthese auf die Herausbildung der makromolekularen Chemie,“ NTM 20 (1983), 45-55.
- Hans Luttrupp, CAHACHU, Buna-Betriebszeitschrift „Du und dein Werk“ 2 (1964).
- Reinhold Meyer, BUNA-Werk Schkopau, Erinnerungsbericht (unveröffentlicht), Exemplar im Besitz von Rudolf Aust.
- Peter J.T. Morris, The American Synthetic Rubber Research Program, Philadelphia 1989.
- Gottfried Plumpe, Die IG-Farben-AG, Berlin 1990.
- Klaus-D. Röker, „Die ersten Versuche zum Einsatz von künstlichem Kautschuk,“ Mitteilungen, GDCh-Fachgruppe Geschichte der Chemie 19 (2007), 199-216.
- Martin Schneider, Teflon, Post-it und Viagra, Große Entdeckungen durch kleine Zufälle, Weinheim 2002, S. 3-5.
- Walter Teltschik, Geschichte der deutschen Großchemie, Weinheim 1992.
- Fritz Welsch, Geschichte der Chemischen Industrie, Berlin 1980.