

## Vom Erdöl zum Kautschukballen

Rund  $\frac{2}{3}$  aller Gummi-Erzeugnisse werden heute aus Synthetikautschuk hergestellt. Am Anfang stand die Suche nach Ersatz. Wir erinnern uns: zwei Weltkriege, Unterbrechung der Naturkautschukversorgung, Autarkiebestrebungen (siehe dazu den wdkReport „Kautschuk aus der Retorte“).

Längst ist die Kautschuksynthese über das Ersatzstadium hinaus. Forschung und Technologie haben zu ganz neuen Rohstoffen geführt, mit Eigenschaften, die das Naturprodukt zum Teil weit übertreffen. Zudem wäre der Bedarf aus natürlichen Rohstoffquellen kaum mehr zu decken.

### Molekularstruktur, Ausgangsstoffe

Synthetikautschuk ist, wie fast alle synthetisch gewonnenen Rohstoffe, ein Erzeugnis der organischen Chemie, der „Kohlenstoffchemie“. Sie beruht auf der Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich miteinander zu kettenförmigen und ringförmigen Gebilden nahezu beliebiger Ausdehnung zu verbinden. Wichtigster Partner des Kohlenstoffs ist dabei der Wasserstoff.

Ein Kennzeichen aller Kautschuke – der künstlichen wie der natürlichen – ist die Riesenausdehnung ihrer Moleküle. Hunderttausende, ja über 1 Mio. Teilmoleküle haben sich hier zu jeweils einem Riesenmolekül, einem „Makromolekül“, zusammengeslossen. Die größten von Ihnen können eine Länge von 1 Tausendstelmillimeter haben und das bedeutet im atomaren Bereich, in dem wir uns hier ja bewegen, eine geradezu enorme Ausdehnung. Die Länge der Ketten, die in der Masse natürlich nicht säuberlich getrennt nebeneinander liegen, sondern miteinander verknäult und verfilzt sind, bewirkt denn auch die mehr oder weniger deutliche Nachgiebigkeit des Produkts, eben die Gummielastizität.

Ausgangsstoff für Synthetikautschuke ist das Erdöl, genauer gesagt, das Schwerbenzin (Naphtha), das bei der Aufspaltung des Rohöls in der Raffinerie als eines der sog. Mitteldestillate anfällt. Es dient als Rohstoff für die meisten Kunststoffe aber auch für die Synthetikautschuke.

In der nächsten Verfahrensstufe wird nun das Naphtha aufgespalten. Einige dieser „Zwischenprodukte“ sind für die Kautschuksynthese besonders interessant, nämlich die aliphatischen Kohlenwasserstoffe Ethylen, Propylen und Butadien einerseits, das zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen zählende Benzol auf der anderen Seite.

Das Benzol ist hier Vorprodukt für Styrol, das nicht nur zu dem bekannten Kunststoff Polystyrol verarbeitet wird, sondern auch eine wesentliche Komponente des Synthetikautschuks darstellt. Von den etwa 20 verschiedenen Synthetikautschuken ist der Styrol-Butadien-Kautschuk (kurz SBR) der wichtigste. Er ist ein in großen Mengen hergestellter Allzweckkautschuk für Reifen und zahllose technische Elastomer-Erzeugnisse.

## Die Polymerisation

Die Ausgangsstoffe für SBR liegen zunächst in Form von Einzelbausteinen, von „Monomeren“ vor und zwar Butadien als Gas und Styrol als Flüssigkeit. Um beide zusammenbringen zu können, wird zunächst das Butadien verflüssigt. Dies geschieht unter hohem Druck und bei sehr niedrigen Temperaturen. Nun sollen die beiden Monomere miteinander reagieren, sich zu Molekülketten zusammenschließen - sie sollen „polymerisieren“. Aus mono (= eins) soll poly (= viel) werden. Das geschieht in chemischen Großanlagen in sechs aufeinander folgenden Verfahrensstufen:

1. die Materialien lösen und emulgieren
2. mischen und umrühren
3. die Reaktion in Gang setzen
4. die Reaktion rechtzeitig stoppen
5. unverbrauchte Monomere für neuerlichen Einsatz rückgewinnen
6. den entstandenen Kautschuk koagulieren, reinigen und trocknen

### Der Ablauf im Einzelnen:

Um das **Butadien** und das **Styrol**, also die Monomere, in einen möglichst innigen Kontakt miteinander zu bringen, werden sie mit Wasser und speziellen Seifen im ersten Reaktionskessel zusammengebracht und kräftig umgerührt. So entsteht eine Emulsion, ein Gemisch kleinster, dicht aneinander gelagerter Tröpfchen. Die Seife ist als Emulgiermittel erforderlich, um die Monomertröpfchen daran zu hindern, sich in Öl und Wasser zu trennen. Ferner wird in den Reaktor ein aus verschiedenen Chemikalien bestehendes **Aktivatorsystem** eingegeben, das die Polymerisation in Gang setzt.

Was nun folgt ist vom Mechanismus her eine Kettenreaktion. Zunächst zerfallen die Bestandteile des Aktivatorsystems in der Emulsion. Diese Bruchstücke tun sich mit Monomermolekülen zu sog. Startradikalen zusammen. Ein Wort, das schon erkennen lässt, dass es sich hierbei um hochreaktive Gebilde handelt. Diese Radikale ziehen nun unentwegt frei herum schwimmende Moleküle an und bilden damit Ketten, so lange, bis entweder keine freien Moleküle mehr vorhanden sind oder die Reaktion von außen gestoppt wird.

Eine solche Unterbrechung der Reaktion ist nötig, damit der Reaktor am Ende nicht mit einer verklumpten, nicht mehr verarbeitbaren Masse gefüllt ist, sondern mit einer milchigen Emulsion, die der natürlichen Milch des Gummibaums *Hevea brasiliensis* täuschend ähnlich sieht und deshalb, genau wie sie, „Latex“ genannt wird.

Man fügt also eine Unterbrechersubstanz zu, die schlagartig die Radikale unwirksam macht und die außerdem verhindert, dass sich Vernetzungs- und Verzweigungsreaktionen unter den Molekülketten abspielen, die sich nachteilig auf die Verarbeitungseigenschaften des Kautschuks auswirken würden. Da solche Reaktionen oberhalb von 70 % Monomerumsatz beginnen, wird die Polymerisation vorsichtshalber bei 60 % gestoppt.

## **Maßarbeit im molekularen Bereich**

Wie aber bekommt der Chemiker die Molekularstruktur des Kautschuks, nämlich die Länge der sich bei der Polymerisation bildenden Kettenmoleküle, in den Griff?

Hier liegt in der Tat eine Schwierigkeit. Die Art und Weise, wie die Radikale ihre Reaktionspartner finden, hängt nämlich im Wesentlichen vom Zufall ab. Beeinflussen lässt sich aber immerhin die mittlere Kettenlänge im Polymerisat mit sog. Reglern. Das sind Substanzen, die ein allzu langes Kettenwachstum verhindern. Je größer die zugesetzte Reglermenge, desto kürzer die mittlere Kettenlänge des Polymerisats.

Dabei kommt es freilich auf äußerst genaue Dosierung an. Schon bei geringster Abweichung vom Soll ergibt sich ein messtechnisch nachweisbarer Unterschied des Kautschukprodukts. Die Steuerung und Regelung im Ablauf der Produktion ist also von allergrößter Bedeutung. Überwacht wird sie elektronisch und pneumatisch an sog. Messblenden im Strome des Stoffdurchflusses. Man erhält also beim SBR einen Kautschuk mit einem sehr hohen Anteil an Molekülen mittlerer Größe oder, sehr vereinfacht ausgedrückt, einen Rohstoff durchschnittlicher Qualität. Daraus erklärt sich, dass der SBR der am häufigsten verwendete Synthesekautschuk ist – universell verwendbar, mit ausgeglichenen Eigenschaften.

Der Vorgang der Polymerisation braucht seine Zeit. Es kann sich je nach den Bedingungen im Verfahrensablauf um Minuten oder um Stunden handeln. Mit zunehmender Prozessdauer werden die Molekülketten immer länger, die Flüssigkeit (eine solche bildet sich hier) wird immer zäher, bis der Prozess der Polymerisation im richtigen Augenblick gestoppt wird. Der nunmehr entstandene Latex, die weißliche Flüssigkeit aus Kautschuk-Molekülen, enthält aber noch Reste von monomerem Butadien und Styrol, was natürlich stört. Der Latex wird deshalb erwärmt, wodurch das Butadien in Gasform übergeht und entweicht. Das restliche Styrol wird mit Hilfe von Wasserdampf abdestilliert. Beide Substanzen führt man dann dem Polymerisationskreislauf wieder zu.

## **Vom Latex zum Festkautschuk**

Nun soll aus dem Latex fester Kautschuk werden. Das geht ähnlich vor sich wie die Gewinnung von Quark aus Kuhmilch. Die Latexmilch muss sauer werden, damit Festbestandteile ausflocken, sie muss „koagulieren“. Dies geschieht in einer so genannten. Der Latex fließt zunächst in einen Rührbehälter, dem gleichzeitig Wasser, Schwefelsäure und Koagulierhilfsmittel zugefügt werden.

Die Schwefelsäure bringt die alkalische Emulsion zum Gerinnen, der Kautschuk wird in Krümelform ausgefällt. In einem Nachreaktionsbehälter wird die Emulgator-Seife vollständig in nicht wasserlösliche Fett- oder Harzsäure umgewandelt. In einem dritten Rührbehälter werden alle wasserlöslichen Restsubstanzen herausgewaschen. Und schließlich entfernt man in Schneckenpressen und mit Heißluft das Wasser aus dem Kautschuk. Am Ende werden die Krümel automatisch zu Ballen von jeweils 30 kg gepresst.

## **SBR – das Arbeitspferd der Gummiindustrie**

Aus diesem Kautschuk fertigt die weiterverarbeitende Industrie durch Vulkanisation und Formgebung eine Fülle von Gummiartikeln. Dazu braucht sie aber verschiedene Typen von SBR.

Man hat deshalb bei der SBR-Fabrikation eine ganze Reihe von Varianten erarbeitet, z. B. durch entsprechende Wahl des Emulgatortyps und durch Beifügen von Ölen oder Rußen oder auch beidem. Mineralöle, bereits bei der Latex-Koagulation zugefügt, verbessern die Verarbeitbarkeit des Kautschuks. Ruß als Füllstoff wird zur Erzielung einer sehr gleichmäßigen Verteilung ebenfalls schon in der Koagulationsphase zusammen mit Ölen zugesetzt. Das Ergebnis sind dann sog. Ruß- oder Ölbatches, rationell verarbeitbare Kautschuke für besonders hoch beanspruchte und abriebfeste Elastomer-Erzeugnisse.

Neben dem SBR, dem „Arbeitspferd der Kautschukindustrie“, gibt es noch eine Vielzahl von weiteren Synthesekautschuken, jeweils speziell zugeschnitten auf ganz bestimmte Anwendungsgebiete, mit Eigenschaften, die weder der Naturkautschuk noch der SBR hat. (Siehe auch wdk report „Lebendiger Werkstoff Gummi – Eigenschaften und Beständigkeit“). Allen gemeinsam ist ihre Abstammung von Kohlenwasserstoffen, deren vielfältige Verknüpfungsmöglichkeiten eine sehr gezielte Entwicklung von bestimmten Rohstoffeigenschaften möglich machen.

Ebenfalls gemeinsam ist ihnen allerdings auch die Abhängigkeit vom Erdöl, einem Rohstoff, dessen ergiebigste Lagerstätten im Nahen Osten liegen, einer krisengeschüttelten Region. Bei jeder Zuspitzung einer politischen Krise sind deshalb Preissteigerungen unausweichlich, mit negativen Auswirkungen auf die gesamte Weltwirtschaft. Zukunftsforscher warnen außerdem regelmäßig vor einer absehbaren Endlichkeit der Erdölreserven. Es ist aber kaum zu befürchten, dass das Erdöl in Kürze nicht mehr für die Produktion von Kunststoffen, Kautschuken und den zugehörigen Chemikalien reicht.

Bislang verbraucht die petrochemische Industrie nur 5 % des Raffinerieausstoßes in Form von Naphtha. Der Großteil der Raffinerieproduktion wird nach wie vor als leichtes und schweres Heizöl und als Treibstoff für Kraftfahrzeuge verbrannt.

Die Erfahrung zeigt, dass die Verknappung eines Rohstoffs Substitute auf den Plan ruft. Die einschlägigen Industrien arbeiten in ihren Entwicklungsabteilungen intensiv an neuen Kraftstoffen und Antriebssystemen und es besteht kein Zweifel, dass die fossilen Rohstoffe im Falle einer tatsächlichen Verknappung für wichtigere Produkte reserviert bleiben als für Heiz- und Kraftstoffe.