

Nr. 4/96

Merseburger Beiträge

zur Geschichte der
chemischen Industrie
Mitteldeutschlands

SACHZEUGEN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E.V.

Nr. 4/96

Merseburger Beiträge

zur Geschichte der
chemischen Industrie
Mitteldeutschlands

Von der Kohle zum Kautschuk IV

INHALT:

Vorwort	3
Eberhard Schreiber und Werner Kleemann Zur Anwendungstechnik von wärmepolymerisiertem Emulsions-Butadien-Styrol-Kautschuk	5
Autorenvorstellung	34
Hubert Albrecht, Günther Behnke, Dieter Kormann und Günter Stock Kaltkautschuk und 1,4-cis-Polybutadien	36
Autorenvorstellung	65
Mitteilungen aus dem Verein	69
Quellenverzeichnis	73

Herausgeber:
Förderverein "Sachzeugen der chemischen Industrie e.V.", Merseburg
c/o Fachhochschule Merseburg
Geusaer Straße
06217 Merseburg
Telefon: (0 34 61) 46 22 69
Telefax: (0 34 61) 46 22 70

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH
06258 Schkopau
Telefon: (0 34 61) 49 20 36
Telefax: (0 34 61) 49 28 35

Redaktionskommission:
Prof. Dr. sc. Klaus Krug
Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Hörig
Dr. habil. Dieter Schnurpfeil

Gestaltung:
ROESCH WERBUNG, Halle (Saale)

Titelfoto:
Jochen Ehmke, Merseburg

Industriefotos / Titelseite:
Horst Fechner, Halle (Saale)
BSL (1)

Herausgabe:
Februar 1997

Mit dem Beitrag zum *"Kaltkautschuk und 1,4cis-Polybutadien"* und dem Beitrag *"Zur Anwendungstechnik von warmpolymerisiertem Emulsions-Butadien-Styrol-Kautschuk"* ist sowohl der erste Jahrgang der *"Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands"* als auch der auf vier Hefte konzipierte Komplex *"Von der Kohle zum Kautschuk"* abgeschlossen.

Die gewonnenen Autoren stehen für ein Höchstmaß an fachlicher Kompetenz. Ihren Vorteil, archivalische Quellen mit einer Vielzahl nicht publizierter Materialien und privater Aufzeichnungen anzureichern und zu ergänzen, haben sie konsequent genutzt. Die niedergeschriebenen Interpretationen und Bewertungen basieren auf einer außerordentlichen faktologischen Detailtreue. Und bestechen vielfach dadurch, daß sie den Prüfstand des eigenen Berufslebens passiert haben. Dieser Umstand wiegt den vermeintlichen Nachteil der Nichtprofessionalität als Historiker bei weitem auf. Trotz nicht vermeidbarer Stilunterschiede sind die Inhalte dieser ersten vier Hefte zu einem geschlossenen Ganzen für die Schlüsseltechnologie und deren Weiterentwicklungen gereift, die dem ersten Werk zur großtech-nischen Herstellung von Synthesekautschuk, dem Buna-Werk in Schkopau, seinen Namen gegeben haben.

Die überaus freundliche Aufnahme und die anhaltende fachliche wie finanzielle Unterstützung durch die BSL Olefinverbund GmbH sind Motivation und bieten Gewähr, den zweiten Jahrgang in Angriff zu nehmen. Manuskripte liegen in hinreichender Anzahl vor.

Die *"Mitteilungen aus dem Verein"* haben eine gute Resonanz gefunden und werden weitergeführt. Weil der Jahrgang 1996 einen thematischen Teilabschluß bildet, scheint es an der Zeit, ab 1997 eine Rubrik

geneigten Leser aufgerufen, Meinungen, Korrekturen, Ergänzungen, Hinweise etc. kundzutun. Zwei weitere Rubriken sind geplant. Zum einen soll in der Rubrik *"Mitteilungen aus der chemischen Industrie"* Unternehmen die Möglichkeit ihrer Standortbestimmung und zukünftigen Entwicklung eingeräumt werden. Zum anderen werden in der Rubrik *"Sachzeugen vorgestellt"* aus dem Füllhorn der bisher gesammelten Objekte (ca. 500) die technologischen Daten und ihre "Lebensläufe" Aufnahme finden.

Klaus Krug
Vorsitzender des Vereins

Die Substitution von Naturkautschuk durch Synthesekautschuk - eine große anwendungstechnische Herausforderung

Als wärmpolymerisierter Emulsions-Butadien-Styrol-Kautschuk - meistgebrauchte Kurzbezeichnung "Warmkautschuk" oder englisch "Hot Rubber" - gilt das bei einer Temperatur von ca. 45 bis 50 °C hergestellte Butadien-Styrol-Copolymerisat. Die spätere Herabsetzung der Polymerisationstemperatur auf ca. 5 °C führte zum "Kaltkautschuk", englisch "Cold Rubber", der sich infolge der dadurch bewirkten Mikrostrukturänderung (Erhöhung des 1,4-trans-Konfigurationsanteils) als ein anwendungstechnisch insgesamt höherwertiger Emulsions - Butadien - Styrol - Kautschuk erwies.

Die in der Literatur und Praxis verwendeten Termini ESBR (Emulsion-polymerized Styrene Butadiene Rubber) oder, wenn eine Verwechslung mit dem in Lösung polymerisierten, später entwickelten LSBR ausgeschlossen ist, verkürzt SBR basieren auf der international festgelegten Synthesekautschuk-Typenklassifizierung. Dennoch ist im deutschen Sprachgebrauch, ebenso wie im russischen, die umgekehrte Reihenfolge der Monomerenbenennung entsprechend ihrem Masseanteil im Copolymerisat weitgehend erhalten geblieben, daher Butadien-Styrol-Kautschuk.

Die Begriffe "Warmkautschuk", "Warm-SBR", "SB-Warmkautschuk" und "Hot Rubber" sind identisch und werden gleichwertig verwendet ebenso wie ihre Pendants "Kaltkautschuk", "Kalt-SBR", "SB-Kaltkautschuk", "Tiefemperaturkautschuk" und "Cold Rubber".

Die im Beitrag sporadisch verwendeten Abkürzungen SK für Synthesekautschuk und NK für Naturkautschuk werden im fachspezifischen deutschen Sprachgebrauch der internationalen Nomenklatur SR für

Grundsätzlich beansprucht die Warm-SBR-Anwendungstechnik innerhalb des großen Arbeitsfeldes der Synthesekautschuk-Anwendungs-technik weder hinsichtlich ihres Aufgabenprofils noch methodisch eine Sonderstellung. Sie verfügte jedoch mit dem Styrol-Butadien-Mischpolymer und seinem charakteristischen Eigenschaftsbild zum ersten Mal über einen synthetisch gewonnenen Elast-Werkstoff, mit dem ein Eindringen in die bis dahin vollständig durch das Naturprodukt besetzten Einsatzgebiete der Gummi- und Reifenindustrie aussichtsreich in Angriff genommen und eine wirtschaftlich relevante Naturkautschuk-Substitution als realistisches Nahziel formuliert werden konnte. Dies bedeutete für die bis dahin noch verhältnismäßig gering ausgebildete Kautschuk-Anwendungstechnik eine neue Dimension und große Herausforderung, die durch den Druck der politischen Ereignisse in den Jahren unmittelbar vor dem 2. Weltkrieg und während desselben noch beträchtlich erhöht wurde.

Hinzu kommt für das am Standort Schkopau (Buna I) hergestellte Warm-SBR-Produkt das Spezifikum, daß zunächst die bis 1965 währende Nichtverfügbarkeit über größere Kaltkautschuk-Mengen und anschließend die bis in die 80er Jahre andauernde chronische Nichtabdeckung des Inland- und Exportbedarfs durch anwendungstechnische Lösungen wenigstens zum Teil gemildert werden mußten. Dies führte dazu, daß zusammen mit den Chemikern der DDR- Gummi- und Reifenindustrie die Warmkautschuk-Einsatzgrenzen entsprechend den staatlichen Auflagen und über preispolitische Steuerungsmaßnahmen weit mehr ausgereizt wurden, als dies in jenem Zeitraum in den westlichen Ländern erforderlich war. Dort stand der "Cold Rubber" in ausreichenden Mengen, mit großer Typenvielfalt und zunehmend mit erstaunlich niedrigen, zum Teil sogar Dumping-Niveau erreichenden Preisen zur Verfügung.

Der Butadien-Styrol-Warmkautschuk in Schkopau

Es kann festgestellt werden, daß in Schkopau vom unregulierten Buna S 1 (Bild 1) über den schwach geregelten "klassischen" Buna S 3 (Bild 2) bis hin zu den stark geregelten Produkten vom Buna S 4-Typ in verschiedenen Butadien-Styrol-Verhältnissen und unterschiedlichen Viskositäts-, Emulgator- und Stabilisatoreinstellungen, ferner mit den elektrisch besser isolierenden, den vorvernetzten und ölgestreckten Typen praktisch die gesamte Skala der wichtigsten in den 40er bis 80er Jahren weltweit hergestellten - in ausgewählten Spezialeinstellungen z. T. noch bis in die Gegenwart verfügbaren - Vertreter dieser traditionsreichen Synthesekautschuk-Klasse produziert wurden.



Bild 1 Februar 1937: Das erste in Schkopau hergestellte Buna S-Produkt

Letztlich lagen aber die anwendungstechnischen Erwartungen und Forderungen der verarbeitenden Industrie deutlich über den technischen Möglichkeiten des Warmkautschuks. Der Aufbau der Kaltkautschukproduktion war in den 60er Jahren unabdingbar geworden, wenn der Rückstand der Synthesekautschuk produzierenden und verarbeitenden Industrie der DDR zum Weltstand nicht noch weiter vergrößert werden sollte.

Die Warm-SBR-Produktion erfolgte in Schkopau von 1937 bis 1994, also in einem beachtlich langen Zeitraum von über einem halben Jahrhundert. Das Startprodukt war der Buna S 1 (zunächst als Buna S bezeichnet, Bild 1) mit einem Butadien-Styrol-Gewichtsverhältnis von 75:25 und einer enorm hohen, verarbeitungsunfreundlichen



Bild 2 Buna S 3-Rollen als "klassische" 100-kg-Gebinde

Die Deformationshärte (Defo-Härte/DH) gibt den Verformungswiderstand eines Elasts in einem Parallelplatten-Druckgerät wieder und ist definiert durch das Gewicht in Gramm, das einen zylindrischen Prüfkörper von 10 mm Höhe und 10 mm Durchmesser bei 80 °C in 30 sec. auf 4 mm Höhe "deformiert". Sie ist ein bewährtes Maß für die Kautschuk-Viskosität und zusammen mit der in demselben Versuch ermittelten Deformationselastizität (Defo-Elastizität/ DE/ Größe der Rückverformung in Zehntelmillimeter 30 sec. nach Entlastung des Prüfkörpers) ein wichtiges Merkmal für das zu erwartende technologische Verhalten eines Kautschuks.

Die Deformationsmessung wurde inzwischen durch die rationeller durchführbare Mooney-Scherscheiben-Viskositätsmessung weitestgehend abgelöst, ohne daß letztere jedoch eine bessere Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens ermöglicht.

Der Buna S 1 gelangte am 18. Februar 1937 erstmals zur Kautschukprüfung [1], womit dieser Tag als das Geburtsdatum der Synthesekautschuk-Prüfung und -Anwendungstechnik in Schkopau gelten darf (Bild 2).

Zur vollständigen Betrachtung der Buna S-Weiterentwicklung soll an dieser Stelle der Buna S 2 zwar mit erwähnt, aber nicht näher behandelt

delt werden, da er sich vom Buna S 1 nur durch das auf 70:30 abgeänderte Butadien-Styrol-Verhältnis unterschied und im Werk Schkopau nicht hergestellt wurde [2].

Die bis zur Produktionseinstellung im Jahre 1994 im Herstellungsprogramm noch verbliebenen Typen waren Buna SB 1006 Schkopau (Allzweck-Charakter), Buna SB 103 Schkopau (hochviskose Einstellung für Spezial-Anwendungsfälle) und Buna SB 1013 Schkopau (hochstyrollhaltige Type vorwiegend für den Einsatz in speziellen Reifenmischungen).

Dieses Auslaufsortiment korrespondierte mit der international noch verfügbaren Rest-Warm-SBR-Typenpalette.

Die Auffindung der Butadien-Styrol-Mischpolymerisation - eine unübertroffene wissenschaftliche Leistung in der Entwicklungsgeschichte des Synthesekautschuks

Im Jahre 1929 wurde mit der Auffindung der Emulsions-Copolymerisation von Butadien und Styrol im Gewichtsverhältnis 75:25 durch die Chemiker BACH und TSCHUNKUR in Leverkusen eines der wohl bedeutendsten und folgenreichsten Arbeitsergebnisse auf dem Gebiet der Hochpolymerenforschung überhaupt vorgelegt. Nur diese Generaleinstellung (spätere Änderungen auf ein 70:30-Verhältnis ordnen wir dieser Einstellung anwendungstechnisch zu) führte bisher zu Elastprodukten, die sich in der Summe aller technologischen und gummitecnischen Eigenschaften dem Naturkautschuk als Zielprodukt so weit annäherten, daß auch das Weiterbetreiben des auf Naturkautschuk-Verarbeitung zugeschnittenen Maschinenparks ermöglicht wurde.

Von enormer praktischer Bedeutung war ferner die gute Verträglichkeit des SBR mit dem Naturkautschuk in den zu erarbeitenden

Das Eindringen in die Naturkautschuk-Domänen erfolgte auf breiter Front. Reifen-, Gummi- und Kabelindustrie als wichtigste Kautschukverarbeiter loteten in Zusammenarbeit mit der Buna-Anwendungstechnik die jeweiligen Einsatzgrenzen systematisch aus. Dabei hatte die Anwendungstechnik u. a. die Aufgabe, die Ergebnisse der eigenen qualitativ und quantitativ umfangreichen Prüfoperationen an Fabrikationschargen und Entwicklungsprodukten zu verdichten und diese sowie die in repräsentativer Breite im Gummitechnikum und Versuchsreifenbau gewonnenen verarbeitungstechnischen Erfahrungen an die Anwender weiterzugeben.

Der Siegeszug des SBR setzte sich mit der großtechnischen Etablierung der Kaltpolymerisation nach dem 2. Weltkrieg vehement fort. Wenn später auch insbesondere mit dem in Lösung polymerisierten,

stoff hinzukam, der vor allem dank seinem Masseneinsatz auf dem Reifensektor einen beachtlichen Anteil (1994 mit ca. 1,5 Mio t = ca. 18 % vom Gesamt-Festkautschukverbrauch) am Welt-SK-Verbrauch erwerben konnte, so haben doch die Butadien-Styrol-Copolymerisate die mengenmäßig dominierende Position behaupten können. Dies geht zum Beispiel aus den veröffentlichten Daten zum weltweiten Frischkautschukverbrauch 1994 und dessen Typenstrukturierung klar hervor [3]. Er betrug 14,74 Mio t, die sich aus 5,343 Mio t Naturkautschuk (36,2 %) und 9,397 Mio t Synthesekautschuk (63,8 %, einschließlich SBR-, NBR- und Carboxyllatexen, aber ohne Thermoplastische Elastomere) zusammensetzten. Der Butadien-Styrol-Festkautschuk hatte dabei mit 2,685 Mio t den Löwenanteil von 35,6 % am 7,537 Mio t betragenden Gesamt-Festkautschukverbrauch. Die Verteilung der wichtigsten Synthesekautschuk-Gruppen ist Bild 3 zu entnehmen.

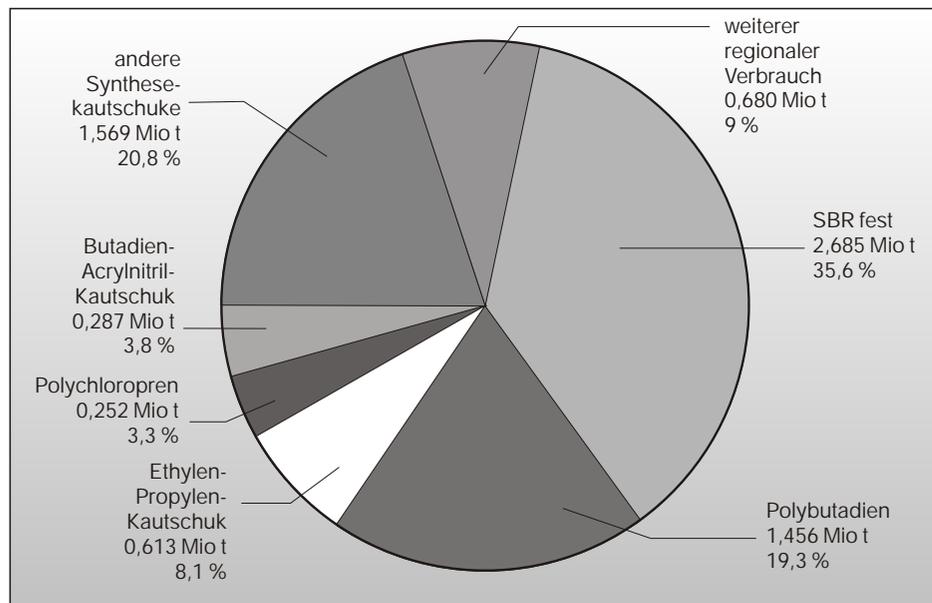


Bild 3 Anteil der wichtigsten Synthesekautschuk-Typen am weltweiten Frischkautschukverbrauch 1994

In Westeuropa übertraf der SBR-Fest-Verbrauch z. B. den des 1,4-cis-Polybutadiens um das ca. 2fache, des Ethylen-Propylen-Kautschuks um das 2,5fache und des Polychloroprens um das 8,9fache.

In Vorausschau auf die weitere Entwicklung des weltweiten totalen und spezifischen Kautschukverbrauchs wird für 1998 ein totaler Frischkautschukverbrauch von 17,16 Mio t bei einem Anstieg des SK-Anteils auf 65 % angegeben mit einer Beteiligung des SBR fest am Gesamt-SK in Höhe von 3,084 Mio t oder 34,4 % (ohne Latices und Thermoplastische Elastomere). Damit bleibt der SBR (mit der Dominanz des ESBR) entgegen vielen Unkenrufen mit Blick auf die "alles revolutionierenden neuen Polymere nach Maß" bis zur Jahrtausendwende der am meisten und breitesten eingesetzte Synthesekautschuk.

Wenn die weltweit jährlich etwa 1,8 Mio t SBR- und Carboxyllatex hinzugezählt werden, deren Löwenanteil ebenfalls auf Butadien-Styrol-Basis beruht, dann erhält die Auffindung der Butadien-Styrol-Copolymerisation eine noch größere wirtschaftliche Bedeutung. Es war eine Sternstunde in der Hochpolymerenentwicklung mit dem Anspruch auf Einmaligkeit.

Der Aufbau der Synthesekautschuk-Prüfung- und Anwendungstechnik

Die Wiege der deutschen SK-Anwendungstechnik stand im I.G.-Werk Leverkusen. Nach H. GRÖNE [4] war das in den Jahren 1935 bis 1938 nach modernsten Gesichtspunkten errichtete und mit Einrichtungen für die Verarbeitung von Kautschuk und zum Aufbau von Reifen ausgestattete Kautschuk-Zentrallabor auch für den anwendungstechnischen Bereich zuständig. Der bereits 1937 erreichte Arbeitsstand wird u. a. eindrucksvoll in dem in Schkopau noch vorhandenen Kompendium "Allgemeine Richtlinien für die Herstellung und Verarbeitung von BUNA-Mischungen" (September 1937) dokumentiert. Es enthält wichtige Grundlagen zur Anwendungstechnik von Bu-na S, Buna 85 und Buna N (Perbunan, Acrylnitril-Butadien-Emulsionspolymerisat), die einen bereits fortgeschrittenen Erfahrungs- und Kenntnisstand belegen und im Prinzip heute noch gültig sind.

Nach dem Vorbild der in Leverkusen etablierten SK-Anwendungstechnik erfolgte in Schkopau sehr zügig der Auf- und Ausbau sowohl der Kautschukprüfstelle als auch des Gummitechnikums und Versuchsreifenbetriebes. H. GRÖNE [5] verweist hierzu auf den engen technischen und personellen Verbund zwischen den einzelnen I.G.-Werken, wozu der Austausch technischer Erfahrungen, die Aushilfe mit eingearbeiteten Fachkräften und die Ausbildung von Personal gehörten. Die Kautschuk-Prüfung erfolgte zunächst im Bau B 34, ehe sie 1938 ihr bis dato endgültiges Domizil im Bau B 18 fand, dem Zentrum der SK-Anwendungstechnik in Schkopau (Bild 4). Das Gummitechnikum C 19 wurde 1942 in Betrieb genommen, etwa zeitgleich mit dem Versuchs-Reifenbau im Bau C 17 a. Damit war die gesamte Kautschuk-Anwendungstechnik im hufeisenförmig miteinander verbundenen



Bild 4 Bunaprüfstelle B 18 - Zentrum der Schkopauer SK-Anwendungstechnik

tenkomplex B 18/C 17/C 19 (dazwischen C 17 a) zusammengeschlossen (Bilder 5 bis 8).

Diese drei Betriebe waren selbständige Struktureinheiten der Anwendungstechnischen Abteilung (ATA), ehe sie 1967 innerhalb der neugebildeten Hauptabteilung Anwendungstechnik zur Abteilung Anwendungstechnik Elaste unter einheitlicher Leitung sinnvoll zusammengeführt wurden.

Als erste Verantwortliche für den Prüfraum hatte Dr. AMBROS in einem Schreiben vom 20. Juli 1936 Dr. WEINBRENNER und Oberingenieur HOFFMANN festgelegt [6]. Bereits 1939 wird innerhalb des Führungsstabes des Werkes Dr. WEINBRENNER als Leiter der ATA genannt.

Aus der ATA-Keimzelle Prüfraum hatte sich in relativ kurzer Zeit entsprechend dem sich laufend verbreiternden Produktionsprofil des Werkes

die Notwendigkeit für die Prüfung und anwendungstechnische Betreuung weiterer Produkte ergeben.

Dr. WEINBRENNER stand für den weiteren Ausbau der ATA Schkopau nur bis 1945 zur Verfügung. Er gehörte zum Kreis führender Synthesekautschuk-Spezialisten, die die abziehenden US-amerikanischen Truppen im Juni 1945 in ihre Besatzungszone mitnahmen [7].

Über detaillierte Fragen zu Struktur, Entwicklung, Aufgabengebieten und wichtigen personellen Besetzungen der Schkopauer Anwendungstechnik sollen im Rahmen dieses Beitrages keine spezifischen Aussagen gemacht werden.



Bild 5 Gummitechnikum C 19 im Bau (22.10.1941)



Bild 6 Gummitechnikum C 19, Maschinenpark für die großtechnische Kautschukverarbeitung



Bild 7 Reifenprüfstand im Bau C 17 a



Bild 8 Bunaprüfstelle im Bau C 18, mechanischer Prüfraum

Für Prüf(Schichtbetrieb)-, Forschungs-, Techniks- und Kundendienst-Aufgaben waren in der Elaste-Anwendungstechnik bis zu 220 Mitarbeiter eingesetzt (Stand 1969/1970), darunter 35 bis 40 Fachingenieure, Diplom-Ingenieure, Physiker und Chemiker.

Die facettenreiche Geschichte der ATA Schkopau, die seit 1980 als Direktionsbereich *Wissenschaftliches Koordinierungszentrum für Plaste und Elaste (WKZ Buna)* mit weitreichenden Aufgabenstellungen im DDR-Maßstab fungierte, wird Gegenstand eines gesonderten Beitrages sein.

Zahlenbuna oder Buchstabenbuna?

Mitte der 30er Jahre war das Leistungsvermögen der bis dahin synthetisierten Elastwerkstoffe in den Grundparametern der strukturbedingten Verarbeitungseigenschaften und erzielbaren Vulkanisatwerte in etwa bekannt, ohne daß der erarbeitete Wissens- und Erprobungsstand bereits die Favorisierung eines der entwickelten Produkte erlaubt hätte. Da aus strategischen Gründen die Eignung für den möglichst vollständigen, zumindest aber hochanteiligen SK-Einsatz im Reifen das entscheidende Kriterium für die zukünftige SK-Entwicklung war, schieden Polymere mit ausgesprochenem Spezialcharakter aus. Dies waren in erster Linie der bei DU PONT und in der UdSSR entwickelte, als Polychloropren bezeichnete Chlorbutadien-Kautschuk (Duprene, später Neoprene, und Sowpren) und auch das Butadien - Acrylnitril - Emulsionspolymerisat Buna N (auch Perbunan, später bei Bayer Perbunan N), das 1930 die I.G.-Farben-Chemiker E. KONRAD und E. TSCHUNKUR entwickelt hatten. Beide konnten aus preislichen, technologischen und gummitecnischen Gründen die an einen Reifenkautschuk zu stellenden Anforderungen vom Allzweckcharakter nicht erfüllen.

Die Anfang 1934 mit Buna N in Kooperation mit GENERAL TIRE, USA, durchgeführten Untersuchungen hatten keine zu seinem Einsatz im Reifen ermunternden Ergebnisse gezeitigt [7].

Letztlich war also eine Auswahl zwischen den beiden Produktklassen zu treffen, die über die zur Verfügung stehenden technischen Herstellungsverfahren Butadien-Blockpolymerisation als Zahlenbuna-Typen (z. B. Buna 115 oder 85) und Butadien - Styrol - Emulsionspolymerisation als SB-Warmkautschuktypen (damals auch als Buchstaben-Buna bezeichnet) produziert werden konnten.

Bereits im o. g. I.G.-Farben-Kompodium "Richtlinien für die Herstellung ... von Buna-Mischungen" werden die physikalischen Eigenschaften von Buna S- und Buna 85-Mischungen mit einer 45 phr (parts per hundred rubber) - Aktivruß - Füllung im Vergleich zu Naturkautschuk und unter Einbeziehung auch von Buna N in charakteristischer Weise erfaßt (Tabelle 1).

Der Grundeigenschaften - Vergleich, dessen Hauptaussagen auch bei Zugrundelegung weiter ausspezifizierter Mischungsrezepturen zutreffen, ließ folgende Schlußfolgerungen zu:

- Buna S erreicht bei Aktivruß-Verstärkung das Festigkeitsniveau, das NK von Natur aus, d. h. in ungefüllten, nicht rußverstärkten Mischungen, mitbringt.
- Buna S bildet in der Rückprallelastizität (nicht gleichzusetzen mit der unerreicht hohen Dehnungselastizität des NK) ein Spitzenniveau aus.

Damit rückt er am weitesten in die Nähe der reifen- und gummitecnisch genutzten und ausgereizten NK-Eigenschaften.

- Buna 85 wird auch durch Aktivrußverstärkung nicht auf das erforderliche Festigkeitsniveau gebracht und verbleibt ferner in der Rückprallelastizität in einem indiskutabel niedrigen Bereich.

Tabelle 1 Vulkanisatdaten verschiedener Kautschuktypen in einer Mischung mit aktivem Ruß (CK 3, Degussa)

	Zerreiß- festigkeit (kp/cm ²)	Bruch- dehnung (%)	Belastung 300% Dehnung (kp/cm ²)	Shore- Härte A	Rückprall- elastizität (%)
NK	260	600	70	65	45
Perbunan	280	600	90	70	42
Buna S	250	650	60	70	50
Buna 85	140	600	50	65	30

In der historischen Tabelle 1 fehlen Abriebwerte. Hier liegt Buna 85 ebenfalls deutlich niedriger, während Buna S das NK-Niveau mindestens erreicht.

Angesichts dieser für die Favorisierung des Buna S - Typs sprechenden Vulkanisateigenschaften mag es der heutigen Generation von SK-Fachleuten als schwer verständlich erscheinen, daß eine große Unsicherheit die klare Entscheidung zugunsten der großtechnischen Produktionsaufnahme der Buna S-Entwicklung jahrelang hinausshob. Bei diesen Erwägungen dominierte jedoch die in Tabelle 1 nicht erfaßte außerordentlich hohe Viskosität der ersten Bu-naS-Polymerisate, die deren technologische Beherrschung durch die vorhandene, auf NK-Einsatz basierende Verarbeitungstechnik der Anwenderindustrie mit einer einigermaßen vertretbaren Arbeitsproduktivität nicht zuließ. Durchgeführte Rechnungen aus dieser Zeit ergaben, daß allein der Mischwalzenbestand bei voller Umstellung auf synthetischen Kautschuk um das Siebenfache hätte vergrößert werden müssen [8].

Entsprechend den in der Wissenschafts- und Innovationsgeschichte zahlreich überlieferten Beispielen, wonach wichtige Entdeckungen in ähnlichen "Zwangssituationen" gemacht wurden, entdeckten KOCH und GARTNER 1937 in Leverkusen die Möglichkeit der thermischen Plastizierung von Buna S durch

tive Kettenspaltung (thermischen Abbau) [9]. Dieser später standardisierte Vorgang erfolgt in Wärmekammern mit Luftumwälzung durch Erhitzen des Kautschuks auf 130° C in Gegenwart von Luftsauerstoff und bei einem diesen Abbauvorgang wesentlich beschleunigenden Überdruck von 3 at.

Das bemerkenswerteste Ergebnis aus dieser Arbeitsrichtung war offensichtlich die Beobachtung, daß der thermooxidative Abbau einen entscheidenden Schritt nach vorn in der Verarbeitungsfähigkeit des Buna S bedeutete, mit dieser Kettenspaltung aber eine nur unwesentliche, vernachlässigbare Beeinträchtigung der Vulkanisatdaten verbunden war. Damit rückte die Zielstellung ins Visier, eine geringere Kettenlänge des Buna S- Polymerisates auch auf chemischem Wege zu erwirken. Dies gelang den Chemikern MEISENBERG, DENNSTEDT und ZAUCKER ebenfalls 1937 unter Einsatz von Diisopropylxanthogendisulfid (Diproxid), das BREUERS [10] als "fast idealen Regler" bezeichnete. Damit war der Buna S 3 geboren. Er stellte insofern einen Kompromiß zwischen beiden Erfindungen dar, als das chemisch auf ca. 3000 Defo-Härte herabgeregelte Produkt nunmehr einen bedeutend verkürzten Abbauprozess ermöglichte und im technologisch erforderlichen Zielbereich von ca. 500 bis 800 Defo-Härte noch die Ausbildung sehr guter Vulkanisateigenschaften

Die Entscheidung für Buna S zuungunsten des Zahlenbunas war damit möglich geworden:

1937 machten die Zahlenbuna -Typen Buna 115 und 85 mit 526 t von einer 2 636 t - Gesamttonnage noch etwa 20 % aus, die 1940 bei einer Gesamt-SK-Produktion von 35 453 t mit nur 554 t Buna 85 auf 1,6 % geschrumpft waren. Der als Reifenkautschuk erprobte Buna 115 hatte nach einer Anfangsproduktion von 163 t (1937) bereits ab 1938 keinen Platz mehr in der Produktionspalette gefunden, die weniger hochviskose Type Buna 85 erreichte dagegen bis 1945 auf anderen Einsatzgebieten als Spezialelast immerhin 6 036 t (2,2 %) von einer Gesamt SK-Produktionsmenge (ohne Plastikator 32) in Höhe von 276 923 t. Vom niedrigmolekularen, zähflüssigen Plastikator 32 wurden bis dahin insgesamt 8 484 t hergestellt. Er lag außerhalb des Festkautschuk-Anwendungs-profil und erlangte als arteigener Polymerweichmacher in Gummimischungen und auf speziellen Einsatzgebieten, z. B. als Lackrohstoff, seine endgültige Werkstoff-Funktion.

Aus heutiger Sicht ist es nicht ohne weiteres erklärbar, weshalb von der Auffindung der o. g. Möglichkeiten der chemischen Kettenspaltung noch ca. 5 bis 6 Jahre vergehen mußten, ehe 1942 neben 56 537 t Buna S 1 die ersten 375 t Buna S 3 hergestellt wurden und sich erst 1943 mit einer enorm gestiegenen Buna S 3-Anteilzunahme auf 28 687 t von 67 704 t Gesamt-Buna S der endgültige Durchbruch vollzog. Zumindest aber sind in diesen Jahren in der deutschen Kautschuk verarbeitenden Industrie bereits erhebliche Abbau-Kapazitäten errichtet worden, die bis Mitte der 60er Jahre im Osten genutzt werden mußten. Die Reduzierung der Ausgangs-Defo-Härte auf 3000 ermöglichte dann durch den thermischen Abbau bei 130° C und 3 at Luft in einem Zeitraum von 40 bis 60 Minuten den Erhalt verarbeitungstechnisch brauchbarer DH-Werte im Bereich von etwa 1200 bis 500.

Zur Entlastung der Abbaukapazitäten bzw. auch zur Umgehung des thermischen Abbaus war während des Krieges in mehreren Gummiwerken der erfolgreiche Versuch unternommen worden, den hochviskosen Buna S bzw. S 3 in Innenmischern durch Zugabe und Einarbeitung größerer Ölmengen in relativ kurzer Zeit zu plastizieren. Da das dabei erhaltene Mastikat, auch als "Sparbuna" bezeichnet, trotz hoher Ölfüllung noch recht gute Vulkanisatdaten ergab, gelangte man hier bereits zu Erkenntnissen, die später auch bei der Entwicklung von ölgestrecktem SBR, über die Einbringung von Öl im Latexstadium des Kautschuks, gut genutzt werden konnten.

Die Plastizierung des SBR mit chemischen Abbauprozessen auf Verarbeitungsaggregaten (Walzen, Innenmischern) war infolge des erheblichen energetischen Aufwandes und der Tatsache, daß die bis Ende der 40er Jahre zur Verfügung stehenden chemischen Plastiziermittel fast alle mehr oder weniger toxisch waren und besondere Maßnahmen zu ihrer Anwendung erforderten, nur von einer geringen kautschuktechnologischer Relevanz [11].

Der Einsatz von Buna S im Reifenbau

Wie H. GRÖNE [12] und H. REHMANN [13] dokumentierten, hatte bereits 1933 die Führung der deutschen Armee (Reichswehr) angesichts der negativen Erfahrungen aus dem 1. Weltkrieg ihr Interesse an einem deutschen Synthesekautschuk formuliert. In der Folgezeit wurde von HITLER persönlich die entschlossene Realisierung des SK-Programms gefordert. Die strategische Aufgabenstellung konnte dabei angesichts der politischen Zielstellung und spezifischen logistischen Situation Deutschlands nur die vollständige Naturkautschuk-Substitution sein, wobei der Reifensektor den Schwerpunkt bildete.

Dazu hatten auch Fahrversuche mit Reifen aus Buna S (wahrscheinlich nur ausgewählte Bauteile und im Verschnitt mit NK) ermuntert, die bereits 1933 auf dem Nürburgring durchgeführt worden waren und Vorteile im Alterungs- und Abriebverhalten im Vergleich

kennen ließen [14]. Diese Arbeiten müssen in den Folgejahren zielstrebig fortgesetzt worden sein, wie der langjährige Leiter des Schkopauer Gummitheknikums, Ing. RANFT, im Mitarbeiterkreis des öfteren reminiszierte (Bild 9). Er war bis 1938 in Leverkusen in der SK-Prüfung tätig und hatte auf dem Nürburgring an der Auswertung der praktischen Fahrversuche persönlich teilgenommen. Der 100%ige SK-Reifen war auch nach Darstellung dieses Zeitzeugen das ehrgeizige Forschungs- und Versuchsziel der Anwendungstechniker. Leider läßt sich der 1938 in etwa erreichte Stand nicht mehr im Detail erfassen bzw. weiterverfolgen.

Umso wertvoller sind die persönlichen Erinnerungen, die Frau Ing. G. JELKO (langjährige Mitarbeiterin von Ing. H. LUTTROPP und verdienstvolle Vertreterin der Schkopauer SK-Anwendungstechnik von 1947 bis 1983) aus einer etwas späteren Zeit beigesteuert hat.

Hans LUTTROPP (1912 bis 1965) gehörte zum Stamm der im Frühjahr 1937 aus Leverkusen nach Schkopau gekommenen Fachleute.



Bild 9 Ing. Ranft (3.v.l.) bei einer Arbeitsberatung im Gummitheknikum

Er gilt als Nestor der Synthesekautschuk-Prüfung und -Anwendungstechnik in Schkopau und avancierte nach dem Krieg zum Leiter der Bunaprüfstelle und des Kunststofftechnikums und zum stellvertretenden Leiter der gesamten Anwendungstechnischen Abteilung.

Er genoß in der west- und osteuropäischen Fachwelt ein hohes Ansehen und erwarb sich ferner bleibende Anerkennung als Mitautor des Standardwerkes "BREUERS/ LUTTROPP: BUNA - Herstellung, Prüfung, Anwendung" [10].

G. JELKO arbeitete von 1942 bis 1945 als Laborantin /chemisch-technische Assistentin unter Dr. HAINBACH (Reifenchemie) und Dr. BAADER (Meßtechnik, Prüfung) in der "Chemischen Versuchsabteilung der Autoreifen-fabrik" der Continental Gummi-Werke AG, Hannover. Der Auszug aus ihrem Abgangszeugnis (Bild 10) dokumentiert zugleich, wievielseitig die befohlene NK-Ablösung zum 100 % igen SK-Reifen hin bearbeitet werden mußte.

Man hatte diese Abteilung 1941 kurzfristig durch Abtrennen eines Teiles von einer Fabrikhalle gebildet und mit allen erforderlichen Mischungsherstellungs- und Verarbeitungsaggregaten, einschließlich thermischen Abbaus, Gewebebeschichtungsapparaturen, Konfektioniermaschinen und der dazugehörigen Prüftechnik, ausgerüstet. Unter "spartanischen" Bedingungen wurde der Buna S3-Einsatz an einem kleinen Test-Rollerreifen so weit erfolgreich vorangetrieben, daß etwa 1944 der 7.50 -20- Reifen für LKW und Kriegstechnik auf BunaS - Basis reproduzierbar entwickelt war und produziert werden konnte.

Er hatte auf dem Prüfstand unter heute nicht mehr exakt benennbaren Bedingungen 5000 km zu bestehen (Freigabennorm), die dann im praktischen Einsatz eine Laufleistung von etwa 20 000 km gewährleisteten. In die Reifenprüfungen waren damals immerhin 17

steller einbezogen worden (dieses Ziel könnte in der Gegenwart gewiß mit geringerem Koordinierungsaufwand erreicht werden: der Konzentrationsprozeß ist gewaltig). Außerordentlicher Schwerpunkt waren bei dieser Umstellungsarbeit die Bemühungen um die Anpassung von Kautschuk und Kunstfaser in der Reifenkarkasse, nachdem die bewährte Kombination Baumwolle -NK bei SK - Einsatz nicht mehr funktionierte (störende Wollfusseln).

Die Warm-SBR-Entwicklung in den USA

An dieser Stelle sei ein vergleichender Blick auf die entsprechende USA -Synthesekautschuk-Situation in den Kriegsjahren geworfen.

Die großtechnische Realisierung der Warm-SBR-Produktion (amerikanische Bezeichnung GR-S: Government Rubber-Styrene) erfolgte hier später als in Deutschland mit 2 241 t im Jahre 1942, die unter dem Zwang der Kriegereignisse bis 1945 auf die gewaltige Höhe von 717 688 t geführt wurden. (Über Details zur Organisation dieser Produktion, zur staatlichen Einflußnahme, über Polymerisationsrezepturen etc. gibt die einschlägige Literatur ausführlich Auskunft, z. B. H. GRÖNE [15]).

Bemerkenswert für unsere vergleichende Betrachtung ist, daß die Amerikaner nicht den Weg der Herstellung eines dem Buna S 1 bzw. S 3 äquivalenten, wenig geregelten Warm-SBR gegangen sind, sondern als Generaleinstellung sofort die stark geregelte Variante entsprechend unserem späteren Buna S4-Typ wählten, die ohne thermischen Abbau verarbeitet werden konnte. Damit dürften die Reifentechniker zwar erheblich weniger verarbeitungstechnische Probleme gehabt haben. Andererseits ist jedoch das mit einem unterschiedlich stark abgebauten und differenziert eingesetzten Buna S 3 erzielbare, von der SK-Komponente im Reifen ausgehende Leistungsniveau nie erreicht

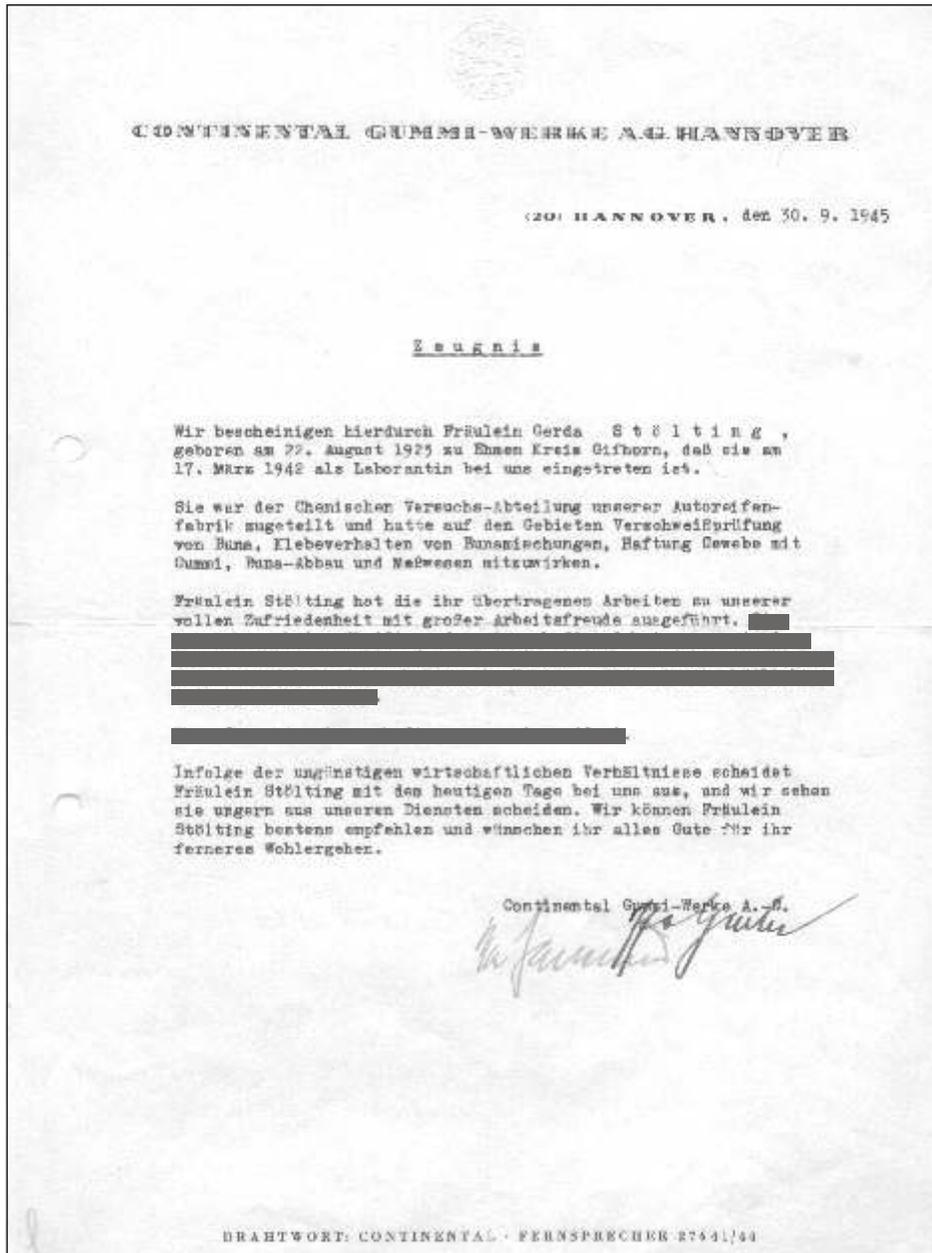


Bild 10 Ausschnitt aus einem Zeugnis der Firma Continental Gummiwerke für Frau Gerda JELKO, geb. STÖLTING

Man darf allerdings als gesichert ansehen, daß diese Leistungs­nachteile des stark geregelten Produk­tes in den Reifenmischungen in der Summe der technisch relevanten Eigen­schaf­ten durch den Einsatz höherer NK-Anteile zu­mindest ausgeglichen werden konnten.

Die USA waren in einer besseren logistischen Position: der Seekriegsverlauf hatte sie in wesentlich geringerem Ausmaß in der NK-Zu­führung beeinträchtigt.

Die gummit­echnische Überlegenheit von Buna S 3 gegenüber dem stark geregelten Buna S 4-Typ

In Tabelle 2 wird zur Demonstration das unterschiedliche Leistungs­niveau von wenig geregeltem und stark geregeltem Warm-SBR an Hand einiger physikalischer Grundparameter dargestellt. Sie wurden in einer Test-Mischung vom Autolaufflächentyp ermittelt, die als Verstärker-Füllstoff 45 phr Ruß CK 3 enthält, die Vulkanisationstemperatur betrug 134 °C [16].

Die Vulkanisatdaten der Prüfmischung reflektieren treffend die charakteristischen Unterschiede: die starke chemische Kettenverkürzung führt zu einem signifikanten Abfall von Festigkeit und Elastizität und einem deutlichen Anstieg des Abriebverlustes.

Für ein breites Spektrum von Anwendungsfällen reichte das Buna S 4 -

über viele Jahre aus. Dagegen konnte der Buna S 4 nur untergeordnet in den Reifensektor eindringen. Das durch den NK-Einsatz konventionell geprägte und damit als Meß­platte geltende Niveau der hohen Festigkeits- und Elastizitätswerte hat Buna S 3 in etwa, Buna S 4 hingegen nie erreicht, weshalb letzterer insbesondere für dynamisch hoch beanspruchte Gummiartikel, wie z. B. schnell laufende Reifen oder Keilriemen, keinen Einsatz fand. Auch für Artikel mit höheren Anforderungen an das Verschleißverhalten schied er aus. Buna S 3 hingegen ist auch aus heutiger Sicht, d. h. unter vergleichsweiser Einbeziehung auch der entsprechenden Kautschuk -Typen, als ein hochwertiger Allzweckkautschuk einzustufen, der in der Summe seiner gummit­echnischen Eigen­schaf­ten Hervorragendes leistete und dessen Ära hauptsächlich durch den nicht mehr zeitgemäßen, effektivitätshemmenden thermischen Ab-bau ein Ende gesetzt wurde. Der Autor dieses Beitrags hat in den 60er bis 80er Jahren bei zahlreichen anwendungstechnischen Gesprächen mit westdeutschen und ausländischen Reifen- und Gummichemikern immer wieder Lob und interessante Reminiszenzen über den "Buna S 3 -Klassiker" entgegennehmen können, dessen insbesondere "elastisches Verhalten von keinem anderen SBR jemals wieder erreicht worden wäre".

Dieses im Verhältnis zu den stark geregelten SBR-Typen der Buna S 4 - bzw. GR-S-Nomenklatur positivere Eigenschaftsbild des Buna S 3

Tabelle 2 Vergleich der wichtigsten Vulkanisatdaten von Buna S 3 und Buna S 4

Poly-merisat	Vulk.-zeit (min)	Zerreiß-festigkeit (kp/cm ²)	Dehnung (%)	Modul 300 (kp/cm ²)	Rückprall-elastizität (%)	Abrieb nach Schopper (mm ³)
Buna S 3	80	228	575	82	57	86
Buna S 4	70	208	465	108	52	101

begründet auch, weshalb die Notwendigkeit, unter den spezifischen DDR-Bedingungen die Kaltkautschukproduktion als den fortgeschrittenen SK-Entwicklungsstand zu realisieren, noch eine längere Zeit relativiert bzw. sogar ernsthaft in Frage gestellt wurde. Es gab innerhalb der DDR-Chemie viele Gebiete, für deren Stabilisierung und Weiterentwicklung die Zuteilung entsprechender Investmittel ebenso lebensnotwendig war. Leider lag bei der Zuordnung von Investmitteln die Entscheidungshoheit außerhalb des Buna-Werkes.

Bei der Betrachtung der deutschen und amerikanischen Warm-SBR-Entwicklung und -Produktion ist abschließend noch zu erwähnen, daß sich die Polymerisationsrezepturen in zwei Punkten unterschieden. Die Regelung der deutschen ESBR erfolgte durch Diproxid, in der Emulgatorlösung kamen Nekal (Diisobutyl-naphthalensulfonat) und das Natriumsalz der Leinölfettsäure zum Einsatz. Die Amerikaner verwendeten dagegen Dodecylmercaptan und Dresinate, später auch Fettsäuren und Harz-Fettsäure-Kombinationen [17]. In Schkopauer Vergleichsuntersuchungen von miteinander korrespondierenden Typen der stark geregelten Hot-Rubber-Produktklasse amerikanischer und Schkopauer Provenienz und bei Einbeziehung der äquivalenten Typen europäischer Hersteller konnten keine anwendungstechnisch signifikanten Unterschiede ermittelt werden. Es wurde dabei bestätigt, daß die charakteristischen Eigenschaften weitgehend durch die über Polymerisationstemperatur und Styrolanteil erhaltene Mikrostruktur festgelegt sind. Eigenschaftsdifferenzen existierten daher nur in Nuancen. So unterstützten z. B. die nach der Aufarbeitung im Elast verbliebenen Harz/Fettsäure-Emulgatoren geringfügig die

Charakteristika und Besonderheiten der Schkopauer Warm-SBR-Typen

Nachfolgend sollen einige ausgewählte anwendungstechnische Aspekte zu den in Schkopau hergestellten Warm-SBR-Typen dargestellt werden. Herstellungszeiträume, erreichte Produktionshöhen usw. sind [18] zu entnehmen.

Buna S 1 (Buna S) und Buna S 3 waren sogenannte Allzweck (General Purpose)-Typen. Als Standardprodukte erfüllten sie in einem breiten Spektrum die Anforderungen der Kautschuk verarbeitenden Industrie. Die mit ihrer hohen Ausgangsviskosität verbundenen Verarbeitungsprobleme und deren Lösung hauptsächlich durch thermisch-oxidativen Abbau wurden an anderer Stelle bereits behandelt.

Das vorhandene technische Dokumentations- und Werbematerial führt praktisch alle Gebiete der Herstellung von Fahrzeugbereifungen, technischen Gummiartikeln und Kabeln bis hin selbst zu Lebensmittelartikeln und chirurgischen Gummiwaren als Einsatzfelder für den klassischen Buna S 3 an. Offensichtlich wurde dabei auch die durch die ausschließliche PBN-Stabilisierung hervorgerufene starke Verfärbung in Kauf genommen.

Wie bereits herausgestellt wurde, verfügte der Buna S 3 über ein hohes Leistungsniveau. Das Abbauerfordernis (Bilder 11 und 12) und bestimmte verarbeitungstechnische Nachteile, die aus dem bedeutend weniger gleichmäßigen strukturellen Aufbau der Wärmepolymerisate resultieren, ließen diesen Kautschuk als Allzweck-Type mit dem Aufkommen des "Cold Rubber" in den 50er Jahren moralisch veralten. (1953 waren in den USA bereits 55 % der gesamten SK-Produktion auf "Cold Rubber" umgestellt worden.)

Andererseits jedoch wird aus dem hohen Wertenniveau der Buna S 3-Vulkanisate heraus verständlich, weshalb die Entscheidung zur

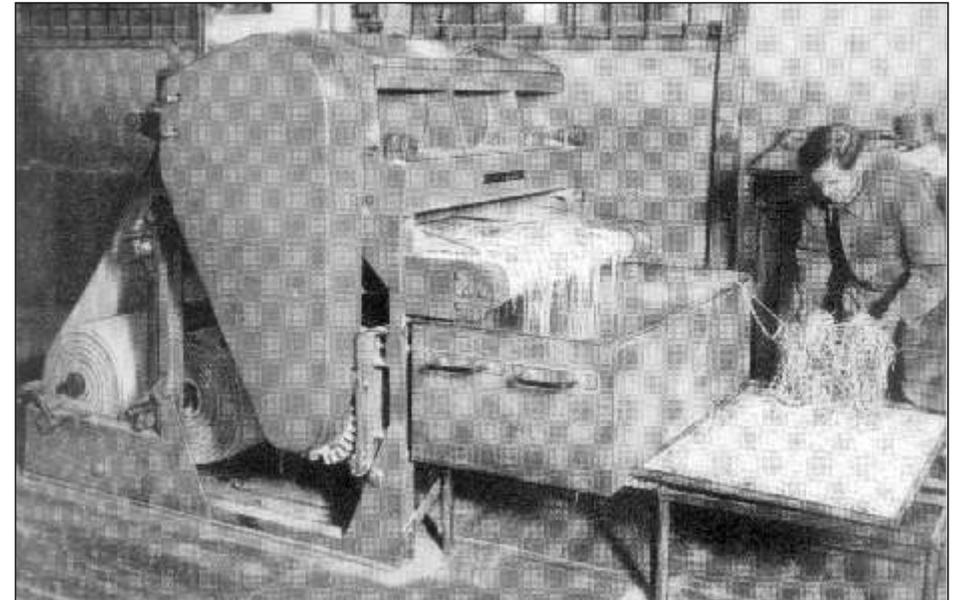


Bild 11 Buna S 3 - Bandschnitzelmaschine

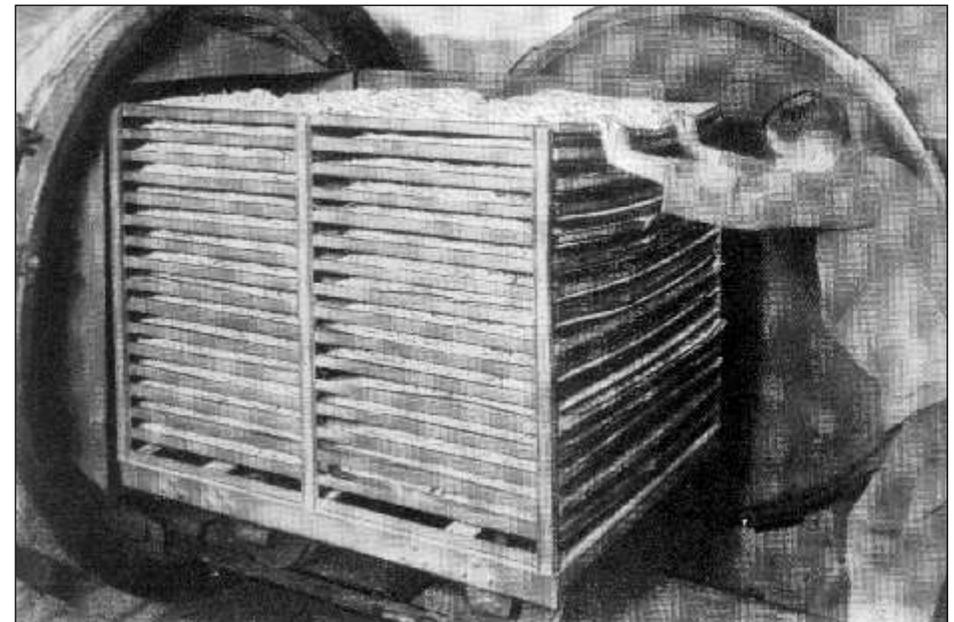


Bild 12 Einfahren der mit Schnitzmaterial belegten Bleche in den Abbaukessel

bzw. durch die Aufnahme der Kaltkautschukproduktion in Schkopau so stark verzögert wurde und erst mit ca. 15 jähriger Verspätung erfolgte zu einem Zeitpunkt, da selbst die sozialistischen Länder, z. B. UdSSR, CSSR, Ru-mänien und Polen, Kalt-SBR bereits in durchaus nennenswertem Umfang herstellten.

Aus den Berichten von Dr. A. SPRINGER [19], damals Leiter der Zentralen Forschungsstelle der Reifenindustrie, Fürstenwalde, und Ing. H. LUTTROPP über die Teilnahme an der 1954er Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft (DKG) in München geht klar hervor, daß zu diesem Zeitpunkt die Eigenschaftsvorteile von "Cold Rubber" - speziell im Reifen - gegenüber Buna S 3 noch nicht eindeutig zu beschreiben waren.

Es heißt bei Springer:

"Eine Diskussion unter dem Gesichtspunkt einer fast 100%igen Verwendung des SK im Reifen erfolgt im Westen nicht. Unter dem Gesichtspunkt der bei uns üblichen sehr hochprozentigen Verwendung von Kunstkautschuk ist genau nachzuprüfen, ob der Tieftemperaturkautschuk wirklich noch Vorteile bietet. ORTH (der Referent) vergleicht den "Cold Rubber" mit dem normalen Buna S 4, jedoch nicht mit Buna S 3, wodurch sich das Qualitätsbild auch noch sehr verschiebt"

und bei LUTTROPP:

"... es kam jedoch nicht zum Ausdruck, ob Tieftemperaturkautschuk vom Buna S 4-Typ (d. h. stark geregelten Typ) gegenüber normalem Buna S 3 eine wesentliche Verbesserung darstellt, ... und es ist notwendig, hier in Zusammenarbeit mit der Gummiindustrie (gemeint ist hier natürlich die gesamte Kautschuk verarbeitende Industrie) eine Klärung herbeizuführen, die für die weitere Produktion von SK in Schkopau maßgebliche

Diese Einschätzungen wurden hier lediglich zur Untermauerung der hohen Wertigkeit des Buna S 3 aufgenommen. Selbstverständlich wurde in den nachfolgenden Jahren die Notwendigkeit der Kaltkautschuk-Produktionsaufnahme immer klarer herausgearbeitet.

Buna SS (mittlere DH = 5000) bzw. **Buna SS 3** (mittlere DH = 3000) entsprachen dank dem auf ca. 50 % erhöhten Styrolanteil dem Erfordernis der verarbeitenden Industrie, Mischungsmaterial mit guter Spritzbarkeit (Extrusionsfähigkeit) und hoher Oberflächengüte der Extrudate einsetzen zu können. Der mit der Erhöhung der thermoplastischen Komponente verbundene Elastizitätsabfall konnte in vielen Artikeln, namentlich in Kabelmischungen, verkraftet werden. Der Buna SS 3 kam auch in wenig hoch gefüllten Mischungen u. a. zwecks Erhöhung der Vulkanisathärte zum Einsatz, ohne daß hierdurch jedoch auch nur annähernd das Niveau erreicht wurde, das in der späteren Entwicklung die Zugabe von hochstyrolhaltigem, sich selbst verstärkendem SBR (Buna SB 115) bewirkte.

In den ersten Jahren der SBR-Produktion wurde entsprechend den Anwenderwünschen auch über weitere Modifizierungen der Buna S 1-Grundtype nachgedacht, von denen der **Buna SW 10** hervorzuheben ist, dessen niedrige Glasübergangstemperatur von -72°C die Herstellung besonders kältefester Gummiwaren erlaubte. Offenbar ist dieses Produkt in Schkopau jedoch über den Technikumsmaßstab nicht hinausgekommen. Laut P. GÄRTNER [18] geben die vorliegenden Produktionsnachweise keinen Hinweis auf seine großtechnische Herstellung in Schkopau. Er wurde laut W. BREUERS [20] neben den geruchsschwachen **Buna SS GF** und Perbunan GF in einer kleineren Buna-Anlage im Werk Leverkusen produziert.

Aus heutiger Sicht ließ er als Wärmepolymerisat

befriedigende Verarbeitungsprognose zu. Wie wir aus späteren Untersuchungen an SBR mit stark reduziertem Styrolanteil und an Emulsions-Polybutadien wissen, ist auch das Ribßbildungsverhalten von damit hergestellten Gummiquitäten nicht befriedigend.

Die Ergänzung des Buna S 3 durch den stark geregelten, für die sofortige Verarbeitung geeigneten **Buna S 4** erfolgte nach Versuchsproduktionen von jährlich maximal 22 t ab 1946 durch Großproduktionsaufnahme in den Jahren 1951 (256 t) und 1952 (2559 t). Dieser mit PBN als verfärbendem Stabilisator versehenen Grundtype folgten die mit dem wenig verfärbenden Stabilisator Dioxy - diphenyl- sulfid (DOS) ausgerüstete Type Buna **S 4 L** (L = Lichtecht) ab 1954 und die mit dem hochwirksamen Di-tertiär-butyl-p-kresol (AO 4) stabilisierte lichtechte, nicht verfärbende Type Buna **S 4 LL** (LL = besonders Lichtecht) ab 1961. Sie erhielten in der neuen Schkopauer SK-Nomenklatur die Bezeichnungen Buna SB 100, 101 und 102.

Der mit DOS stabilisierte Buna S 4 L bedeutete gegenüber der vorher ausschließlichen Phenyl-β-naphthylamin(PBN)-Stabilisierung einen erheblichen Fortschritt in der Erweiterung der SK - Einsatzmöglichkeiten, da nunmehr die enorme Verfärbung und besonders unangenehme Kontaktverfärbung der daraus hergestellten Gummierzeugnisse stark reduziert werden konnten. Der spätere Einsatz von AO 4 im Buna S 4 LL war eine optimale Entscheidung, die auch auf den Kalt-SBR, z. B. Buna SB 152 HF, übertragen wurde. Der Buna S 4 LL erfüllte damit nicht nur die diesbezüglichen Anforderungen an die hellfarbigen elastomeren Endprodukte, sondern eignete sich auch bestens als Elastkomponente für die mechanische Compoundierung mit Polystyrol zu schlagzähem Polystyrol. Die Thermostabilität aller mit AO 4 stabilisierten Schkopauer

inclusive des 1,4 cis-Polybutadiens Buna cis 132, erwies sich als herausragend und fand im internationalen Kundenkreis die entsprechende Anerkennung.

Der Versuch, die DOS-Stabilisierung auch bei Buna S 3 mit derselben Zielstellung wie bei der stark geregelten Weiterentwicklung einzusetzen, schlug in Gestalt des **Buna S 3 L** insofern fehl, als der bei PBN-Stabilisierung hinsichtlich Wechselspiel zwischen der katalytischen Wirkung der Eisensalze und der hemmenden des Stabilisators gut funktionierende und effektive thermische Abbau bei DOS versagte. Der Einsatz von unabgebautem Buna S 3 L als Ersatz für den großflächig eingesetzten Buna S 3 konnte daher nicht in Frage kommen. Es blieb bei einer Versuchsproduktion von 82 t.

Es war bereits dargestellt worden, daß die stark geregelten wärmepolymerisierten SBR-Typen das physikalische Wertenniveau weder des Buna S 3 noch der kaltpolymerisierten SBR-Typen erreichten und demzufolge für den Einsatz in Elastomeren mit hohem dynamischen Festigkeits- und Verschleißfestigkeits-Anspruchsniveau entfielen. Auch das Verarbeitungsverhalten dieser weniger strukturorientierten Produkte war summa summarum ungünstiger, wenn man davon absieht, daß für verschiedene Verarbeitungsprozesse ihre größere "Nervigkeit" jedoch auch vorteilhaft genutzt werden konnte (z. B. Standfestigkeit der Rohlinge bei "freigeheizten" Artikeln).

Die Absatzchancen für die Warm-SBR in das westliche und östliche Ausland sanken mit der vollen internationalen Verfügbarkeit über "Cold Rubber" drastisch. Da aus Gründen der Rohstoff- und Monomerenrückgewinnungs-Vernetzung in der Schkopauer SK-Produktion über viele Jahre eine unverhältnismäßig hohe Warm-SBR-Menge herzustellen war, nahm die Dramatik des Warm-SBR-Absatzes

lich zu. Es konnten bis 1966 z. B. in die Länder der Bundesrepublik mit den fast ausschließlich in Spezialanwendungen eingesetzten Schkopauer Kautschuken (Buna S 3, S 4, S 4 LL; aber auch Buna 85 und Plastikator 32) nur etwa 2000 t jato exportiert werden, etwa 10 % dessen, was später mit den Tieftemperaturkautschuken und 1,4-cis-Polybutadien unterzubringen möglich wurde.

Die genannten Typen waren zum Beispiel bei der Herstellung von Bremsbelägen, Transportbändern, langsam laufenden Reifen und vor allem Schuhbodenteilen gefragt. Die Gewinnung zweier Abnehmer für je ca. 500 t Buna S 4 und Buna S 4 LL wurde 1963/64 als bedeutender Erfolg gewürdigt, zu dem der Aspekt von "Gegenlieferungen" in die DDR nicht unwesentlich beigetragen hatte.

Besondere Bemühungen galten der Herstellung von SBR-Typen mit verbessertem elektrischen Isolierverhalten als neuer Zielstellung, nachdem, wie bereits dargestellt wurde, mit den SS-Typen relativ frühzeitig die verarbeitungstechnischen Anforderungen der Kabelindustrie Berücksichtigung gefunden hatten. Die mit **Buna S 4 E** bezeichneten Produktionschargen wurden besonderen elektrischen Prüfungen unterzogen. Das erforderliche Datenniveau war nicht in jedem Fall zu erreichen, da die für den Waschprozeß verwendete Wasserqualität nicht durchweg konstant war. Immerhin wurden von 1964 bis 1969 ca. 4 kt Buna S 4 E verarbeitet. Die hochstyrolhaltige Variante **Buna SS 4 E** blieb unbedeutend.

Generell kann zum Einsatz von Warm-SBR und SBR überhaupt in der Kabelindustrie gesagt werden, daß er mit den fortschreitend höheren Anforderungen an das Leistungsvermögen von Kabeln und Leitungen zurückging. Alterungs- und medienbeständige Elaste, wie z. B. EPDM und Acrylnitril - Butadien - Kautschuk, setzten sich neben Polychloropren durch. Ein bedeutender

bedeutender Substitutionsprozeß bei bestimmten Qualitäten erfolgte ferner über PVC.

Eine für einen Spezialkautschuk beachtliche Produktionshöhe erreichte auch der ab 1966 hergestellte **Buna S 4 V**, ein aus der Kombination von 60 % S 4 LL-Latex mit 40 % vorvernetztem S 4 LL-Latex gewonnenes Produkt, das eine hohe Maßhaltigkeit, d. h. geringe Kalanderschrumpfung und Spritzquellung, und bedeutend erhöhte Standfestigkeit der Mischungen vor und während des Vulkanisationsprozesses gewährleistete. Buna S 4 V wurde überwiegend als Zweit- und Dritt-Kautschuk in den ausgetüftelten Spezialmischungen (z. B. für Rundring-Dichtungen oder Autoprofile) eingesetzt, wodurch sein etwas gedrücktes Niveau der Vulkanisatdaten kompensiert werden konnte.

Die Herstellung von **Buna SB 109** aus vorvernetztem Latex ohne Zugabe von Buna S 4 LL - Normallatex gelang aus aufarbeitungstechnischen Gründen leider nicht, wodurch die internationale Vergleichbarkeit des vernetzten Schkopauer SBR etwas eingeschränkt war.

Als hochmolekulare Alternative zum Buna S 3, der von der aufwendigen Band-Konfektionierung zu 100 kg-Rollen bis zu deren verarbeitungstechnischen Beherrschung beim Anwender immer unzeitgemäßer geworden war, gelang ab 1983 die Herstellung von **Buna SB 103** in 25 kg-Preßlingen. Seine Absatzhöhe erreichte bis 1994 fast 7,5 kt. Sein Einsatz erfolgte in Sektoren, wo hohe Festigkeitsniveaus erreicht bzw. bei extrem hohen Füllungsgraden das Mindestniveau an elastgebundenen Eigenschaften gehalten werden mußten. Auch bestimmte Verarbeitungsprozesse erforderten zu- mindest den Zusatz einer hochmolekularen SBR-Type.

Von ganz erheblicher volkswirtschaftlicher Be-

stärkerkautschuks **Buna SB 115**. Das Fehlen einer solchen Spezialtype mit hohem Thermoplastcharakter hatte die Buna-Anwendungstechniker bis dahin gegenüber der DDR-Gummiindustrie und den Exportbedürfnissen recht ohnmächtig aussehen lassen. Diese aus einer Kombination von normalem Buna S 4 LL- und Buna S 85-Latex (85 % Styrol enthaltend) hergestellte Type erreichte durch die im S 85-Latex wirksamen Styrolblöcke eine physikalische Verstärkung bis zu 95 Shore-Härte A. Erst mit dem Zusatz dieses Spezialkautschuks wurde in den drei DDR-Gummiwerken Elbe, Schönebeck und Waltershausen die effiziente Herstellung von z. B. mikrozellularem, lederartigem Plattenmaterial für Schuhsohlen und Porokrepp-Material möglich. Bis dahin konnte diese nur teilweise und über relativ umständliche zusätzliche Operationen, z. B. Vormischungen mit diversen Kautschuken inclusive Naturkautschuk und Polystyrol bei hohen Innenmischertemperaturen, und erheblichen Qualitätsstreuungen erfolgen. Die Herstellungsproblematik solcher Mischungen behandelte W. MÖSCHTER, der spätere langjährige Forschungsdirektor in den Gummiwerken Elbe, Wittenberg, 1962 eingehend in seiner Ingenieurarbeit.

Buna SB 115 wurde im Bau A 44 über Plattenbandtrocknung relativ schonend aufgearbeitet. Ab 1969 stand dieser Bau jedoch für die Aufarbeitung von hochstyrolhaltigem Kautschuk nicht mehr zur Verfügung, was für die Weiterentwicklung dieses Werkstoffes insofern negative Auswirkungen hatte, als mit der im Kaltkautschukbereich D 92 für Buna SB 115 betriebenen Schneckenauflaufung der neuentwickelte **Buna SB 117** nicht beherrschbar war. Er entzog sich infolge des Einsatzes einer auf 100 % Styrol erhöhten Latexkomponente der Förderung und konnte daher großtechnisch nicht überführt werden. Dies war für Buna und die Anwender ein herber

Anwender erfolgreich mit dem Ziel entwickelt worden war, die Nachschrumpfung von Poromaterialien bei der Weiterverarbeitung und im praktischen Einsatz entscheidend zurückzudrängen. Ohne Einsatz von Buna SB 117 war dies nur in einem mehrstündigen Nachttemperierungsprozeß zu verwirklichen. Diese Spezialentwicklung war innerhalb der weltweit angebotenen High-Styrene-Produktklasse einmalig und hätte Buna in eine komfortable Absatzsituation gebracht.

Das Amt für Standardisierung, Meßwesen- und Warenprüfung (ASMW) anerkannte diese Entwicklungsleistung mit der Verleihung der Goldmedaille zur Leipziger Herbstmesse 1969. Es war dies die zweite Goldmedaille aus dem Warmkautschukbereich, nachdem der **Buna NB 198**, ein aus den Latices von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk Buna NB 196 W (60 %) und PVC-E (40 %) aufgearbeiteter medien- und alterungsbeständiger Spezialkautschuk, diese hohe Auszeichnung bereits zur Leipziger Frühjahrsmesse 1968 erhalten hatte.

Besondere Verdienste um die Entwicklung der genannten Spezialkautschuke Buna SB 115, SB 117, S 4 V und SB 109 sowie NB 198 hat sich Dr. Hans-Joachim NEUPERT erworben, unter dessen Leitung die entsprechenden Arbeiten im Rahmen der betrieblichen und später zentralen Forschung durchgeführt wurden.

Die Betrachtung der Reihe der nichtölgestreckten Warmpolymerisate soll mit einer Bemerkung zum **Emulsions-Polybutadien** abgeschlossen werden. Der Erprobung und Pilotproduktion (35 t/1966) dieses Produktes lag die durch Dr. HERTE, den damaligen Leiter des Kautschuk-Produktionsbereiches P 1, gehegte Absicht zu Grunde, durch Ausschöpfung aller in Buna vorhandenen konventionell zugänglichen Möglichkeiten den Aufbau der Produktion von stereoregulärem Polybutadien in Schkopau zu umgehen. Die technologischen Probleme und

Probleme und insbesondere das für einen Einsatz im Reifen völlig unzureichende Bild der gebrauchentscheidenden Vulkanisateigenschaften beließen dieses Produkt jedoch im Bereich einer Episode.

Einer der technologisch, technisch und wirtschaftlich raumgreifendsten Gedanken im Bereich der SBR-Entwicklung und -Anwendung war die Kombination von Festkautschuk bzw. SK-Latices mit geeigneten Weichmacherölen.

Diese Entwicklung hatte, wie an anderer Stelle erwähnt, bereits während des Krieges bei den Verarbeitern in Gestalt der Zugabe größerer Ölmengen in Innenmischern zur Unterstützung des Abbaus und mit dem dabei erhaltenen ökonomischen Effekt ("Sparbuna") begonnen, sich in bescheidenerem Umfang durch Öleinbringung in den Kautschuklatex beim Warm-SBR fortgesetzt und ihre vorläufig letzte Ausprägung im "Cold Rubber"-Erfahren. Mit einer kaum zu überblickenden Vielzahl von Typen, die aus der Kombination verschieden eingestellter Ausgangslatices mit unterschiedlich zusammengesetzten Ölqualitäten in verschiedenen hohen Dosierungen (überwiegend 37,5 und 50 phr) entstanden, ist heute der Oil Extended Rubber wohl zum mengenmäßig bedeutendsten SBR avanciert. Dabei wurde sein Masseneinsatz speziell auf dem PKW-Reifensektor erreicht, wo er durch Kombination insbesondere mit 1,4-cis-Polybutadien und hochspezialisierten Rußqualitäten zu technisch hervorragenden Qualitätsstandards führte.

Als ölgestreckter Warm-SBR war in Buna der **Buna SO 40** entwickelt worden. Es kam in einer Menge von 40 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Buna S 3, ein Ölgemisch zum Einsatz, das aus einer Kombination von aromatisch-naphthenischen Weichmachern mit aromatischen Esterweichmachern bestand. Zur Anreicherung des im internationalen Vergleich

RA (60 % Aromatenanteil) zugesetzt. Dieser mußte jedoch aus Gründen einer intensiven Geruchsbildung auf 30 % Zusatz begrenzt bleiben. Damit war die erforderliche Voraussetzung für einen Sprung in die internationale Spitzengruppe, der für Reifenkautschuk nur über ein hocharomatisches Öl - wie später beim ölgestreckten "Cold Rubber" - zu schaffen war, bereits stark eingeschränkt. Die qualitative Orientierung für den Buna SO 40 erfolgte am ölgestreckten Warm-SBR der Chemischen Werke Hüls (Buna OP 25; 37,5 und 50).

Im Forschungs - Jahresbericht 1954 von H. LUTTROPP heißt es [21]:

"Eine praktische Erprobung im Gummitechnikum und Versuchsreifenbetrieb unseres Werkes wurde vorgenommen. Auf Grund dieser Untersuchungen wird festgestellt, daß die im Technikum und Betrieb nach den ausgearbeiteten Rezepturen Ölbunas von der zu erwartenden Qualität sind. Ein Vergleich der Schkopauer Ölbuna-Eigenschaften mit den Eigenschaften von Hüls OP läßt erkennen, daß die Qualität der Schkopauer Ölbunas mindestens auf gleichem Niveau liegt."

Hans LUTTROPP sah das Haupteinsatzgebiet nicht für Reifenlaufflächen und Polster als gegeben an, wenn der übrige Reifenaufbau auf Buna S 3 basierte. Er favorisierte dagegen die weitgehende Verwendung auf anderen Sektoren der Gummiindustrie (technische Gummiwaren, Formartikel) und schätzte die Einsatzmöglichkeit in der Gummiindustrie auf ca. 15 %, d. h. ca. 4500 t/a, bezogen auf den jährlichen Gesamtverbrauch, ein. Tatsächlich wurde dann 1968 eine maximale Jahresproduktion von 3042 t Buna SO 40 (neue Nomenklatur Buna SB 120) erreicht. In der Folgezeit wurde der ölgestreckte Warm-SBR entsprechend der internationalen Entwicklung auch in Buna durch die verarbeitungs- und

wertigen kaltpolymerisierten ölgestreckten SBR-Typen abgelöst (Buna SB 170 H bzw. später Buna SB 170 HF, neue Bezeichnung Buna SB 1712 Schkopau, als Reifenkautschuk; Buna SB 172 HF, neue Bezeichnung Buna SB 1778 Schkopau, für hellfarbige Gummiwaren; Buna SB 1721 Schkopau mit erhöhtem Styrolgehalt für den Einsatz in speziellen Reifenlaufflächen).

Abschließend sei zum Kapitel der gestreckten bzw. gefüllten Kautschuke noch erwähnt, daß in Schkopau weder auf der Basis von Warm- noch von Kalt-SBR die sogenannten Ruß- und Öl-Ruß-Masterbatches (Einbringen von Ruß bzw. Ruß und Öl in das Latexstadium und gemeinsame Aufarbeitung zu einem Festkautschuk-Ruß- bzw. Festkautschuk-Ruß-Öl-Verschnitt) hergestellt wurden, die sich im Zuge der Kalt-SBR-Entwicklung in den Produktionsprogrammen fast aller namhaften SK-Produzenten etabliert hatten. Ihre Typenvielfalt übertraf dank der hinzugekommenen Rußkomponente noch die der ölgestreckten SBR. Mengenmäßig erreichten die Masterbatches die ölgestreckten Typen nicht. Sie waren jedoch sehr hilfreich für kleinere Unternehmen mit schwacher Mischtechnik. Ferner gewährleisteten sie infolge der optimalen Rußdispersion im Latex Spitzenwerte in den physikalischen Eigenschaften. Ein bevorzugtes Einsatzgebiet waren z. B. Hochleistungs-Transportbänder, deren noch aus der Naturkautschukzeit stammenden hohen Standard-Anforderungen namentlich an die Zerreißfestigkeitswerte erfüllt werden mußten.

Daß in Schkopau die Produktion von Ruß- bzw. Öl-Ruß-Masterbatches (internationale Nomenklatur SBR 1600 bzw. 1800) nicht ernsthaft erwogen wurde, ist entscheidend dadurch begründet, daß neben den langjährigen Problemen bezüglich der Importversorgung mit hoch-aromatischem Öl (für die

Type) die Aufnahme der Eigenproduktion von modernen Ofenrußen in der DDR nicht positiv entschieden wurde. (In Aussicht genommene Projekte waren immer wieder verworfen bzw. verschoben worden.) Demzufolge hätte auch diese wichtige Komponente noch importiert werden müssen. Dies jedoch war bei allem Streben nach sinnvoller Erweiterung der Typenpalette nicht mehr zu vertreten.

Über die Einführung und Anwendung von "Buna" (Warm-SBR) im Reifenwerk Fürstenwalde

W. KLEEMANN kam im Herbst 1946 mit Aufnahme seiner Tätigkeit im Reifenbetrieb DEKA Pneumatik (später Pneumant) erstmals mit dem Kunstkautschuk Buna S 3 in Kontakt, nachdem er 1938/39 im Labor der Deutschen Kabelwerke in Fürstenwalde bereits Zahlenbuna-Material getestet hatte.

Von den im Krieg entwickelten Reifenrezepturen waren damals offiziell keine mehr vorhanden, da sie bei der Demontage des Werkes mit in die UdSSR verbracht worden waren. Basis für die weiteren Arbeiten waren allerdings Abschriften vieler von 1940 bis 1945 verwendeter Rezepturen, die beherzte Mitarbeiter noch anfertigen konnten. Diese technisch interessanten Zeitzeugen sind heute leider nicht mehr verfügbar. Sie wurden bei Pneumant nicht durch Archivierung erhalten.

Die Darlegung der nachfolgenden Aspekte zur Einführung und Anwendung von Warm-SBR, insbesondere Buna S 3, im Reifenwerk Fürstenwalde erfolgt daher aus der Erinnerung heraus und erhebt damit keinen Anspruch auf Vollständigkeit. In die Erinnerung fließen zahlreiche Momente aus Gesprächen ein, die der Autor mit den alten Meistern im Betrieb über die Pionierzeit der Buna-Einführung hatte. Die Anwendung von "Buna" in der

gung gelang großtechnisch erst mit der Produktion von Buna S 3, so daß die geretteten Kriegsrezepturen einen guten Einblick in den Stand der Einführung gaben. Allerdings beschränkt sich das nur auf Fürstenwalde und muß daher nicht unbedingt repräsentativ für die gesamte Entwicklung in der deutschen Reifenindustrie sein. Andererseits ist dem Autor bekanntgeworden, daß es während des Krieges eine Arbeitsgemeinschaft gab, in der Erfahrungen und Rezepturen der verschiedenen Reifenwerke besprochen und auch Versuchsreifen vergleichsweise erprobt wurden. (Diese Aussage wird durch die diesbezüglichen, an anderer Stelle zitierten Angaben von Frau Ing. JELKO gestützt, die von 1942 bis 1945 bei der Fa. Continental an der Synthesekautschuk-Reifenentwicklung mitwirkte.) Unter dem Druck des Krieges existierte auch in großem Stil eine Zusammenarbeit - über Buna hinaus - mit Bayer, Degussa, Glanzstoff etc., worüber Dr. SPRINGER und Prof. Dr. P. A. THIESSEN, der spätere Direktor des Zentralinstitutes für physikalische Chemie an der Akademie der Wissenschaften und Ehrenvorsitzende des Forschungsrates der DDR, dem Autor berichteten. Prof. THIESSEN war in diese Arbeit gezielt einbezogen worden. Ferner wurde auch für alle Reifenunternehmen eine gemeinsame Imprägnieranlage für Reifenkord bei der Firma Glanzstoff gebaut.

Zur Einführung des Synthesekautschuks selbst:

Das Problem lag nicht nur in der Substitution des NK hinsichtlich des Erreichens eines etwa äquivalenten, zumindest aber zufriedenstellenden Eigenschaftsbildes, sondern besonders in der Schwierigkeit der Technologie, die kurzfristig völlig neu erarbeitet werden mußte. Buna-Abbaukessel (meist Aggregate der Firma Engelke) mußten installiert, der Abbauprozess mußte beherrscht

umwälzung im Kessel gefunden werden.

Die Zerkleinerung der Buna S 3-Bänder für den Abbauprozess erforderte die Konstruktion, den Bau und die Erprobung von Schnitzelmaschinen (Bilder 11 und 12).

Mit der für den Reifen-Konfektionierungsprozess unerläßlichen Klebrigkeit der Aufbauelemente, die beim NK-Einsatz völlig unproblematisch war, gab es bei den Buna-Aufbau-elementen erhebliche Schwierigkeiten. Diese konnten durch Anwendung des Klebharzes Koresin zwar etwas verringert werden, der Nachstrich von belegtem Kordgewebe mit einer hoch NK-haltigen Klebelösung war jedoch trotzdem noch

Die Mischungsherstellung verlief im allgemeinen komplikationslos. Zu berücksichtigen waren nur die längeren Mischzeiten für die optimale Dispergierung/Einarbeitung der höheren Rußdosierungen, mit denen beim Buna S 3 gearbeitet werden mußte. Während bei einer Laufflächenmischung auf NK-Basis die charakteristische Rußdosierung bei 40 bis 45 phr lag, mußte diese bei Buna S 3-Einsatz zur Entwicklung der erforderlichen physikalischen Eigenschaften auf 50 bis 55 phr angehoben werden. Bei den sogenannten Spritzmischungen mußte man sich an die rauhen Oberflächen und die häufig eingerissenen Kanten der extrudierten Protoktore gewöhnen.

Bemerkenswert waren die bei der Reifenvulkanisation zu verzeichnenden Vorteile, die sich aus der wesentlich höheren Reversionsbeständigkeit des ESBR ergaben. Für die konventionellen, reinen NK-Mischungen war zwecks Vermeidung bzw. Verminderung der gravierenden Reversionserscheinungen eine schonende Vulkanisationstemperatur von nur +137 °C mit entsprechend langer Vulkanisationszeit der Stand der Technik. Die später entwickelten,

nicht zur Verfügung. Bei den Buna-Mischungen konnte nun die Vulkanisationstemperatur bereits auf 150 °C erhöht werden, was eine relevante Verkürzung der Vulkanisationszeit und Erhöhung der Ausstoßleistung der Reifenheizer bewirkte.

Eine generelle Übersicht über den Buna S 3-Einsatz in den verschiedenen Reifenmischungen nach dem Stand von 1944 ergibt etwa folgendes Bild:

Die Buna S 3 wurde in zwei Stufen abgebaut: für Laufflächenmischungen auf DH 500, für Karkassenmischungen (höhere Anforderung an Viskosität/Nervigkeit für die Dehnungsbeanspruchungen im Konfektionierungsprozess und hohe Elastizitätsanforderungen im Vulkanisat) auf DH 800. Es existierte nur eine Protoktor (Laufflächen)-Mischung für alle PKW-, LKW- und sonstigen Reifen auf 100 % Buna S 3-Basis. Diese Mischung enthielt mit 50 phr als aktivem Verstärkeruß den Gas-Kanal-Ruß CK 3 der Firma Degussa, der als einziger Protoktoruß verfügbar war. Die Karkasse wurde geteilt. Die untere Karkasse, d. h. etwa 2/3 der Karkassenlagen, enthielt 80 % Buna S 3 und 20 % NK, die obere Karkasse 50 % Buna S 3 und 50 % NK ebenso wie die sogenannte Puffermischung. Zwischen den unteren Lage wurden sogenannte Kappen mit 80 % Buna S 3 und 20 % NK verwendet. An Rußen standen für diese hohe Elastizitätswerte erfordernden Unterbau-Mischungen die halbaktiven Ruße Durex O und P 1250 zur Verfügung. Wenn für größere Reifen Seitenstreifen erforderlich waren, wurden diese aus der Laufflächenmischung gezogen. Die für den Konfektionierungsprozess so wichtige Klebelösung enthielt 60 % NK und 40 % S 3. Das Überwiegen des NK-Anteils war erforderlich, da das 50:50-Verhältnis zu Entmischungen neigte. Diese Lösung enthielt ferner ca. 40 phr Durex O bzw. P 1250.

Die Luftschläuche wurden im allgemeinen mit 25 % NK und 75 % Buna S 3 gefertigt; bei speziellen Anforderungen wurde der NK-Anteil auf 40 % angehoben.

Aus dieser Übersicht ist zu ersehen, daß auch noch bis zum Kriegsende 1945 bestimmte NK-Anteile für die Reifenfertigung eingesetzt wurden, also auch verfügbar waren. Dabei ist hervorzuheben, daß der stark minimierte NK-Einsatz nicht nur für die technologischen Prozesse zwingend erforderlich war, sondern auch und in noch stärkerem Ausmaß für die Gewährleistung hoher Laufleistungen. Obwohl die Beanspruchung der Reifen damals noch vergleichsweise moderat war, so erwies sich die Beherrschung der Reifentemperaturen im praktischen Einsatz doch als entscheidendes Kriterium.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch der damalige Vulkansationsbeschleuniger-Einsatz erwähnt. Er wurde schon überwiegend über das Vulkacit AZ (verzögerter Vulkanisationseinsatz bei hoher Temperatur) für den Protoktorbereich und durch Kombination von Vulkacit Merkpto (Halbultrabeschleuniger) mit Vulkacit D (mittelstarker Sekundärbeschleuniger für Merkpto) mehr für den Unterbau realisiert.

Mit der Wiederaufnahme der Reifenproduktion in Fürstenwalde im Jahre 1947 wurden als Basis die letzten Rezepturen von 1944 verwendet. Es gab erstaunlicherweise noch immer irgendwo Naturkautschuk, der den fortgesetzten Einsatz dieser Rezepturen ermöglichte. Technologisch waren erhebliche Kompromisse einzugehen, so z. B. der Buna-Abbau ohne vorheriges Schnitzeln der Bänder, der damit natürlich recht ungleichmäßig ausfiel. Später wurden die Bänder auf Riffelwalzen zerkleinert. Dieser Prozess erhielt die Bezeichnung "Gardinisieren" infolge des gardineähnlichen Aussehens des Bandes.

Mit zunehmender Herstellung größerer Reifen und ansteigender Beanspruchung wurden die

Mischungen spezifiziert aufgebaut für LKW-, PKW- und Landwirtschaftsreifen. Der NK-Anteil wurde stufenweise erhöht, so daß in den 70er Jahren die großen LKW-Reifen nur noch etwa 15 % SK (SBR und 1,4-cis-Polybutadien), bezogen auf den gesamten Kautschukanteil in den Mischungen, enthielten, dafür die PKW-Reifen etwa 85 %. Dabei sind die inzwischen neuentwickelten SK-Typen, wie z.B. Kalt-SBR und 1,4-cis-Polybutadien, in den hohen SK-Anteil integriert worden. Mit Warm-SBR wäre eine solche Steigerung nicht möglich gewesen. Beim NK konnte ein Anteil bis etwa 40 % durch synthetisches 1,4-cis-Polyisopren ersetzt werden. Bei den heute vorrangig gefertigten LKW-Ganzstahlreifen dominiert der NK in allen Aufbauelementen.

Ab Beginn der 50er Jahre etwa zeichneten sich Möglichkeiten für den erweiterten Einsatz Schkopauer SBR-Typen ab:

Da im Reifenwerk konsequent nach Lösungen für einen Weg zur weiteren Produktionssteigerung ohne Abbau-Erweiterung gesucht wurde - der Abbau wurde zunehmend zu einer erheblichen technologischen Belastung mit gesundheitlicher Beeinträchtigung der Arbeiter - boten sich die in Schkopau entwickelten Typen Buna S 4 und Buna SO 40 für die Erprobung der Einsatzmöglichkeiten an.

In ständiger Absprache zwischen dem Autor, Dr. BREUERS und Ing. LUTTROPP wurde dann das vom Autor entworfene Versuchsprogramm mit folgendem Ergebnis
Der Abrieb des Buna S 4 war höher als der des Buna S 3, die Elastizität dagegen geringer. Buna S 4 konnte daher ohne Qualitätseinbuße nur zu maximal 20 % anstelle von Buna S 3 eingesetzt werden. Es ergab sich hierdurch jedoch der Vorteil der Verringerung der abzubauenen Buna S 3-Menge. Zusätzlich konnte eine Verbesserung der Spritzbarkeit beobachtet werden, so daß der Buna S 4 letztlich mehr als eine Art *"polymerer Weichmacher"* seine Bedeutung erhielt. Dieser Vorteil konnte allerdings in Seitenstreifenmischungen, wo er für die Verarbeitung hilfreich gewesen wäre, nicht umgesetzt werden, da mit Buna S 4 hergestellte Seitenstreifen stärker zur

Im Hinblick auf die Reduzierung der abzubauenen Buna S 3-Menge hatte der ölgestreckte Warm-SBR Buna SO 40 denselben positiven Effekt wie der Buna S 4. Er konnte jedoch gut in Seitenstreifen-Mischungen eingesetzt werden und ermöglichte darüber hinaus auch die erfolgreiche Entwicklung einer *L a u f f l ä c h e n m i s c h u n g* für Landwirtschaftsreifen. Der Einsatz von Buna SO 40 erwies sich auch als eine ökonomisch günstige Lösung.

Von den im Reifenwerk Fürstenwalde eingesetzten bzw. erprobten Warmkautschuken sei noch der Buna SS 4 erwähnt. Er spielte mengenmäßig eine untergeordnete Rolle, fand jedoch in kleinen Anteilen für spezielle Einsätze, z. B. in Wulst- und Seelenmischungen, eine technisch gut begründete Anwendung. Auf diesem Spezialgebiet fand er auch international in der Reifenchemie seine Berücksichtigung.

Der Ende der 60er Jahre von Dr. P. HERTE stark favorisierte Plan des Einsatzes von Emulsions-Polybutadien anstelle von 1,4-cis-Polybutadien im Reifen ging nicht auf. Er scheiterte am höheren Abrieb, der geringeren Elastizität und deutlich stärkeren Reißbildung der im Labor und in praktischen Versuchen untersuchten Mischungsqualitäten.



Eberhard Schreiber

geboren 1935 in Triebes / Thüringen

- 1949 bis 1953
Luthergymnasium und Ernst-Abbé-Oberschule Eisenach
- 1953 bis 1958
Studium der Slawistik an der Karl-Marx-Universität Leipzig u. Lomonossow- Universität Moskau
- 1959 bis 1962
Fernstudium Kautschuk-/Gummithechnologie an der Ingenieurschule Chemie, Fürstenwalde
- 1958 bis 1990
Tätigkeit in den Chemischen Werken Buna / Buna AG
 - 1958 bis 1960
Betriebsassistent
 - 1959
Eintritt in die Bunaprüfstelle der Anwendungstechnischen Abteilung
 - 1960 bis 1965
Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Anwendungstechnik Synthesekautschuk
 - 1965 bis 1967
Sektorenleiter in der Anwendungstechnik Synthesekautschuk
 - 1967 bis 1989
Abteilungsleiter Elaste in der Hauptabteilung Anwendungstechnik bzw. dem späteren Wissenschaftlichen Koordinierungszentrum Plaste und Elaste
 - 1989 bis 1990
Koordinator für Anwendungstechnik im Wissenschaftlich-Techn. Komplex Synthesekautschuk
- 1960 bis 1987
Mitarbeit in der RGW-Arbeitsgruppe Synthesekautschuk; verantwortlich für die internationale Standardisierung von Synthesekautschuk und -Prüfmethoden
- 1990
Mitbegründer der Bezirks-Gruppe Ost der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft und deren Schriftführer bis 1994



Werner Kleemann

geboren 1919 in Berlin

- 1937 bis 1939
Studium an der Chemotechniker-Schule in Berlin
- 1946 bis 1984
Tätigkeit im Reifenwerk Pneumant Fürstenwalde
 - 1946 bis 1952
Tätigkeit im Labor
 - 1953 bis 1959
Leiter des Labors
 - 1960 bis 1984
Bereichsleiter Chemie in der Forschung
- 1953 bis 1959
Fernstudium Chemie an der TU Dresden, Diplom-Chemiker
- 1967
Promotion zum Dr. rer. nat. an der TH Leuna-Merseburg
- 1984
in den Ruhestand
- 1991
Verleihung der "Erich-Konrad-Medaille" der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft

Wie sah nun dieser Standort Schkopau zur damaligen Zeit aus? Um davon einen Eindruck zu vermitteln, folgt ein Zitat aus einem Artikel, der etwa im Jahre 1912 erschienen ist und zur Ansiedlung in der Gartenstadt "Scopau" geworben hat [5]:

"Im übrigen ist Scopau kein ungeeigneter Ort etwa, sondern im Gegenteil ein in jeder Beziehung bevorzugter, sich selbst empfehlender Platz für eine Gartenstadt. Das Dorf ist ansehnlich und schön gelegen und neuerdings durch die elektrische Fernbahn Halle-Merseburg (1902 in Betrieb genommen) auch sonst durch wohlgepflegte Strassen und Wege bequem zu erreichen. ... Zu allen diesen Vorzügen Scopaus kommt noch, dass es keine Fabriken hat, auch nicht solche in unmittelbarer Umgebung, auch in Zukunft keine bekommen wird."

Aus welchen Gründen Schkopau im Jahre 1936 dennoch Industriestandort zur Herstellung von Kautschuk geworden ist, kann in den "Merseburger Beiträgen" 1/96 nachgelesen werden [6]. An dieser Stelle soll zunächst der Versuch unternommen werden, die Begriffe Kautschuk und Gummi zu definieren.

Definition Kautschuk und Gummi

Kautschuk

ist ein hochviskoser, plastisch verformbarer, nur wenig elastischer Rohstoff in Form von Naturkautschuk NK oder Synthetikautschuk SK. Er hat keinen Schmelzpunkt und keinen Siedepunkt. Er besteht aus ungesättigten hochmolekularen vernetzbaren Verbindungen, die im Regelfall Kohlenwasserstoffe sind. Seine Verwendungsmöglichkeiten in unverarbeiteter Form sind gering.

Die Viskosität von Kautschuk nimmt sowohl bei Erhöhung der Temperatur als auch beim Einfluß deformierender Kräfte ab (die Plastizität nimmt zu). Diese Eigenschaft hat für die weitere Verarbeitung große Bedeutung.

Als Maß für die plastische Verformbarkeit bzw. für das Viskositätsverhalten von Kautschuk und von seinen Mischungen dienen der (heute nicht mehr gebräuchliche) Deformationswert (Defohärte DH) und der Mooneywert (ML). Die Messung der Defohärte ist mit einer Bestimmung der elastischen Materialeigenschaft (Defoelastizität DE) verbunden, die eine Einschätzung des Kalandrier- und Spritzverhaltens gestattet.

Ein typischer Kautschuk mit niedriger Plastizität bzw. hoher Viskosität (DH 2500 - 3500) ist der Warmkautschuk Buna S3 [1]. Die heutigen Kautschuktypen haben durch gezielte Molekulargewichtsregelung während der Polymerisation vorzugsweise Plastizitätswerte unter DH 1000, das entspricht Mooneywerten im Bereich von 45 bis 50.

Die Defohärte ist das Gewicht in Gramm, das einen Prüfzylinder von 10 mm Höhe und 10 mm Durchmesser bei 80°C in 30 s auf eine Resthöhe von 4 mm zusammendrückt.

Zur Messung des Mooneywertes wird eine in einer beheizten Kammer befindliche Kautschukprobe durch einen Rotor auf Scherung beansprucht. Der Widerstand, den das Material der rotierenden

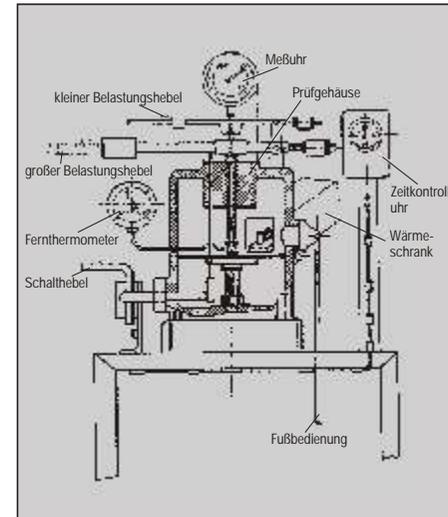


Bild 2 Deformationsgerät

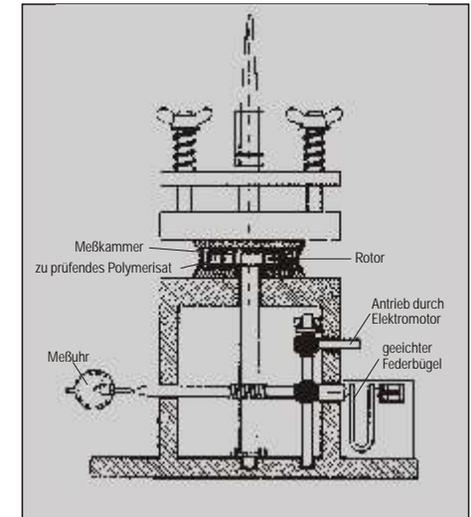


Bild 3 Mooney-Plastometer

der rotierenden Scheibe entgegengesetzt, wird gemessen und als Mooneywert ausgedrückt (Bild 2 und 3).

Für die Herstellung von Kautschuk gibt es zahlreiche Verfahren. Vorzugsweise erfolgt sie in zwei Stufen:

1. Gewinnung bzw. Herstellung von Latex
2. Koagulation des Latex und Abtrennung des ausgefallenen Kautschuks.

Beim Naturkautschuk wird der Latex durch Anzapfen von Bäumen (*Hevea Brasiliensis*) gewonnen, beim Synthetikautschuk durch Emulsionspolymerisation. Von großer technischer Bedeutung ist aber auch die Lösungspolymerisation, bei welcher Kautschuklösungen anfallen. Auf beide Verfahren wird später eingegangen.

Im Jahre 1995 betrug der weltweite Gesamtverbrauch Kautschuk 15,7 Mio t, davon etwa 5,9 Mio t (37,5 %) Naturkautschuk und 9,8 Mio t (62,5 %) Synthetikautschuk [7]. 60 % der Gesamtmenge verbraucht die Reifenindustrie. Bezogen auf den Synthetikautschuk Styrol-

Bezogen auf den Synthetikautschuk Styrol-Butadien-Rubber SBR und Butadien-Rubber BR sind es 70 %.

Gummi

entsteht durch Vernetzung der hochmolekularen Verbindungen des Kautschuks. Dieser Vorgang wird als Vulkanisation bezeichnet. Sie kann chemisch mit Schwefel oder Peroxiden oder durch energiereiche Strahlen erfolgen. Dabei entsteht der gummielastische Zustand bei Stabilisierung der Formgebung. Die Gummielastizität ist durch hohe reversible Dehnbarkeit bereits bei niedriger Belastung und durch relativ geringe Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet.

Kautschuk und Gummi (englisch gemeinsam als rubber bezeichnet) sind mit Ausnahme einiger Spezialtypen gegen Sauerstoff und Ozon empfindlich. Eine entsprechende Stabilisierung ist deshalb notwendig.

Bei der Verarbeitung von Kautschuk zu Gummi ist der erste Schritt die Herstellung der Mischung. Sie erfolgt mit Hilfe von Walzwerken oder Innenmischern.

oder Innenmischern. Voraussetzung ist eine geeignete Viskosität, die aber in Abhängigkeit vom Kautschuktyp und von dem erforderlichen Verarbeitungsverhalten in einem breiten Spektrum liegen kann. Die Defohärte für die meisten Mischungen muß etwa 800 oder kleiner betragen. Sowohl beim Warm- als auch beim Kaltkautschuk gibt es Typen mit tiefen und hohen Viskositäten. Nicht alle sind für die Herstellung von Reifen geeignet. Da jedoch etwa 70 % der Gesamterzeugung in die Reifenindustrie gehen, ist ein Vergleich der für die Reifenherstellung brauchbaren Typen zweckmäßig. Als Warmkautschuk wird Buna S3, als Kaltkautschuk Buna SB 150 H und als 1,4-cis-Poly-butadien Buna cis 132 genannt.

Die Defohärte beträgt beim Rohprodukt

- Buna S 3 etwa 3000
- Buna SB 150 H etwa 600
- Buna cis 132 etwa 600

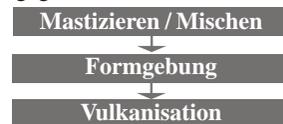
Daraus ist ersichtlich, daß Buna S3 im Originalzustand nicht zu einer Mischung verarbeitet werden kann. Vorher ist eine Verringerung der Viskosität notwendig. Dies ist nur **ein** Unterschied zwischen Warm- und Kaltkautschuk. Weitere Vorteile des Kaltkautschuks leiten sich aus dem unterschiedlichen strukturellen Aufbau ab, auf den hier nicht eingegangen wird.

Zur Einstellung der geeigneten Viskosität von Kautschuk gibt es verschiedene Verfahren, dazu gehören die Mastikation und die thermische Plastizierung. Beide bewirken ein Brechen der Molekülketten, das Molekulargewicht und die Viskosität sinken.

Die Mastikation wurde 1824 von Thomas HANCOK [8] entdeckt. Sie ist ein mechanischer Abbauprozess und hauptsächlich für Naturkautschuk geeignet. Sie erfolgt beim Durchlassen durch den Walzenspalt durch ständige mechanische Deformation in Gegenwart von Luftsauerstoff unter 70°C. Sie ist sehr energieaufwendig und für Buna S3 ohne Zusatz chemischer Hilfsmittel nicht geeignet.

1937 haben A. KOCH und E. GARTNER in Leverkusen die thermische Plastizierung von Buna S durch thermooxidative Kettenspaltung entdeckt [9]. Das ist ein Erhitzen des Kautschuks auf 130° C in Gegenwart von Luftsauerstoff, Überdruck von 3 bar beschleunigt den Vorgang. Dieser aufwendige Prozess muß bei der Verarbeitung von Buna S 3 angewendet werden. Er war ein wesentlicher Grund für die Einstellung der Produktion von Warmkautschuk und für die Entwicklung von Kaltkautschuk. Nach etwa einstündiger thermischer Plastizierung ist der Defowert des Buna S 3 von ungefähr 3000 auf 800 abgesunken.

Bereits 1839 hat Charles GOODYEAR die Heißvulkanisation von Naturkautschuk mit Schwefel entdeckt [8]. Die grundlegenden Schritte der Kautschukverarbeitung waren damit vorgegeben:



Sie sind heute noch gültig. Erst durch dieses Verfahren entsteht aus Kautschuk der Gummi mit seinen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten.

Die Mischungszusammensetzung ist vom Verwendungszweck abhängig. Zum Kautschukanteil von etwa 50 % kommen Füllstoffe (Ruß, Kieselsäure u. a.), Weichmacher (hauptsächlich Öl), Harze als Verarbeitungshilfen, Vulkanisationsmittel (Schwefel, Beschleuniger, Zinkoxid) und Alterungsschutzmittel. Die fertige Mischung wird in die gewünschte Form gebracht und anschließend bei 140 bis 150°C vulkanisiert. Es entsteht der fertige Gummiartikel. Er wird durch die Vulkanisatdaten (Zerreißeigenschaften, Elastizität, Abrieb u. a.) charakterisiert.

Vom Naturkautschuk zum Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurden weltweit nur geringe Mengen Wildkautschuk verbraucht. 1826 waren es 150 t zum Beschichten von Geweben und zur Herstellung von Regenmänteln. Der Erfolg war gering. Bei höheren Temperaturen klebte der Kautschuk, bei tieferen wurde er brüchig. Der Verbrauch stieg aber sprunghaft an, nachdem Charles GOODYEAR 1839 die Vulkanisation entdeckt hatte. Im Jahre 1856 wurden bereits 7000 t Wildkautschuk verarbeitet.

1860 konnte Brasilien den Bedarf an Wildkautschuk nicht mehr decken. Zur Sicherung ihres Monopols erließ die Regierung ein strenges Ausfuhrverbot für Samen und Pflanzen der *Hevea brasiliensis*. Trotzdem gelang es 1876 dem britischen Pflanzler Henry WICKHAM, 70 000 *Hevea*-Samen illegal nach England zu bringen [8]. Daraus entstanden 1800 Pflanzen in den späteren Kautschukplantagen in Malaysia, Indonesien, Ceylon und Thailand. 1889 erschien der erste südostasiatische Plantagenkautschuk auf dem Weltmarkt.

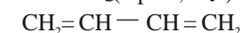
1885 baute Carl Friedrich BENZ das erste gebrauchsfähige Automobil, und 1888 erfand der schottische Tierarzt John Boyd DUNLOP den Luftreifen für Fahrräder, der 1895 für das Kraftfahrzeug weiterentwickelt wurde [8]. Der Kautschukbedarf nahm um die Jahrhundertwende beträchtlich zu. Die Preise stiegen. Die chemische Industrie begann, sich mit diesem interessanten Material zu beschäftigen.

1826 hatte der britische Physiker und Chemiker Michael FARADAY erkannt, daß Naturkautschuk aus einem Kohlenwasserstoff mit je fünf Kohlenstoffatomen und acht Wasserstoffatomen aufgebaut ist [10]. 1860 erhielt Greville WILLIAMS bei der Trockendestillation von Kautschuk einen

1906 stellten die Elberfelder Farbenfabriken, vormals Friedrich BAYER & Co., dem Industriechemiker und Laboratoriumsvorstand Fritz HOFMANN (1866-1956), der sich mit medizinisch-pharmazeutischen Themen beschäftigte, die Aufgabe, nach einem Weg zur Herstellung von Synthesekautschuk zu suchen. Fritz HOFMANN sagte im Jahre 1937:

"Wir hatten es uns in den Kopf gesetzt, Kautschuk zu machen, denn in unserem Klima gedeihen die kautschukliefernden Pflanzen nicht, und wir merkten doch mehr und mehr, daß wir ihn unbedingt brauchten, wollten wir im Siegeszug des Automobils mitmarschieren." [12]

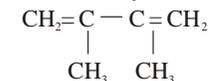
Isopren war als Baustein des Naturkautschuks bekannt. Für die Herstellung von *Isopren* gab es jedoch kein geeignetes Verfahren. Aus diesem Grunde wurden auch Butadien und Dimethylbutadien in die Betrachtungen einbezogen. Dimethylbutadien konnte aus Aceton erzeugt werden. Außerdem wurde der Umgang damit durch den Siedepunkt (Kp) von 69,9 °C vereinfacht. Die Arbeiten konzentrierten sich schließlich auf die Anwendung von Dimethylbutadien zur Herstellung von Methylkautschuk.



Methylbutadien bzw. Isopren (Kp 34,1°C)

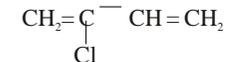


2,3-Dimethylbutadien (Kp 69,9°C)



In den USA konzentrierte sich später die

Chlorbutadien bzw. Chloropren (Kp 59,4°C)



In der Sowjetunion wurde von Anfang an Butadien verwendet, das aus Alkohol nach dem LEBEDEW-Verfahren erzeugt wurde.

1913 importierte das Deutsche Reich 28 995 t Naturkautschuk. Im ersten Weltkrieg erfolgte eine totale Blockade durch die Alliierten von 1914 bis 1918. Mit U-Booten wurden in dieser Zeit 939 t aus Brasilien herangeschafft.

Auf Grund dieser kritischen Lage wurde bei BAYER in Leverkusen ab Januar 1916 eine großtechnische 1000 jato-Anlage zur Herstellung von Methylkautschuk nach dem von HOFMANN ab 1906 entwickelten Verfahren [13] in Betrieb genommen. Bis 1919 wurden 2524 t "deutscher Kriegskautschuk" erzeugt. Aus diesem Hartkautschuk mit lederartigem Charakter wurden hauptsächlich Akkukästen für die Marine hergestellt. Autoreifen erreichten eine Laufzeit von 5000 km. Nach Kriegsende im Jahre 1918 wurde die Produktion von Methylkautschuk wieder eingestellt. Das Verfahren war unwirtschaftlich, das Produkt konnte mit Naturkautschuk nicht konkurrieren. Der Einsatz von Dimethylbutadien zur Erzeugung von Synthesekautschuk wurde zukünftig ausgeschlossen. Alle Arbeiten auf diesem Gebiet wurden bis 1925 eingestellt. Prof. HOFMANN übernahm die Leitung des Kohlenforschungsinstitutes der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau.

Am 14.10.1925 fusionierten die seit 1916 in der Interessengemeinschaft IG Farben verbundenen Chemieunternehmen rückwirkend zum 1. Januar 1925 zur IG Farbenindustrie AG. In Hoechst, Leverkusen und Ludwigshafen wurde gleichzeitig die Synthesekautschukforschung wieder aufgenommen. Als Monomeres wurde nun Butadien eingesetzt.

In Ludwigshafen wurde **Butadien** mit **Natrium** polymerisiert, der entstandene Kautschuk erhielt den Namen **Buna**, der im Jahre 1930 als Warenzeichen eingetragen wurde.

In Hoechst und Leverkusen wurde die Emulsionspolymerisation bearbeitet. Gute Ergebnisse wurden erst erzielt, als neben Butadien ein zweites Monomeres eingesetzt wurde (Styrol, Acrylnitril).

Am 21.07.1929 meldeten die Chemiker Walter BOCK und Eduard TSCHUNKUR im Werk Leverkusen ein Patent zur Herstellung von **Synthesekautschuk** durch Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol an [14]. Das Produkt erhielt den Namen Buna S. Der so hergestellte Styrene-Butadien-Rubber SBR ist heute noch der am meisten verwendete Synthesekautschuk.

Diese Erfindung wurde 1936 in Schkopau technisch umgesetzt und war die Basis für die Produktion von Warmkautschuk, die ausführlich beschrieben wurde [1]. Die ersten Buna S-Muster waren hochviskos und schlecht verarbeitbar. In Leverkusen wurde gefunden, daß Buna S bei höherer Temperatur plastifiziert werden kann (siehe Thermischer Abbau).

Ebenfalls in Leverkusen wurde entdeckt, daß die Viskosität des Endprodukts bei der Emulsionspolymerisation durch Regelung eingestellt werden kann [15]. Die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate waren aber schlechter als beim thermisch abgebauten Material (Festigkeit, Elastizität, Kerbzähigkeit).

Erst einige Jahre später wurde festgestellt, daß die Verarbeitbarkeit von Buna S durch Verschnitt mit Öl verbessert werden kann ohne eine wesentliche Verschlechterung der Eigenschaften. Eine weitere deutsche Entwicklung, die Redoxpolymerisation bei tiefer Temperatur (Kaltkautschuk), kam vor dem zweiten Weltkrieg über das Versuchsstadium nicht mehr hinaus. Heute ist dieses Verfahren, das unten beschrieben wird, weltweit die Grundlage der Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk SBR.

Bereits 1916 hatte MEISENBURG in Leverkusen eine Synthese für Butadien

Acetaldehyd gefunden. Diese wurde ab 1926 in Hoechst und Ludwigshafen bis zur technischen Reife im Jahre 1934 weiterentwickelt und in Schkopau als Vierstufenverfahren zur Erzeugung von Butadien genutzt. 1929 gelang in Ludwigshafen die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Damit war eine weitere Voraussetzung zur Herstellung von Buna S geschaffen.

Die Kautschuksynthese in den USA (Duprene, später Neoprene aus Chloropren) und in der Sowjetunion (Sowpren) hatte sich unter schwierigen Bedingungen ab 1932 durchgesetzt. Die Sowjetunion nahm zwischen 1932 und 1936 vier Produktionsanlagen für Polybutadien nach dem Natrium-Verfahren in Betrieb (Jaroslawl, Woronesh, Jefremow und Kasan). Die Produktion betrug 1936 etwa 24 000 und 1939 bereits 60 000 Tonnen.

Polymerisationsverfahren

Zur Polymerisation der bereits genannten Monomeren zum Synthesekautschuk gibt es verschiedene Verfahren.

Durch **Blockpolymerisation** wurde der im ersten Weltkrieg erzeugte Methylkautschuk in Leverkusen und der Zahlenbuna ab 1936 in Schkopau erzeugt. Das trifft auch für den ab 1932 in der Sowjetunion produzierten Kautschuk zu.

1916 wurden in Leverkusen verschlossene Fässer verwendet, in welchen das Dimethylbutadien einige Wochen oder Monate auf 30°C oder höher erwärmt wurde. Nach der Polymerisation wurde der Kautschuk entnommen und das Restmonomere entfernt. In Schkopau erfolgte die Reaktion in Rollautoklaven mit Natrium als Aktivator und Vinylchlorid und Dioxan als Regler. Später wurde ein kontinuierliches Verfahren in Schneckenmaschinen entwickelt. Die Blockpolymerisation hat die Nachteile, daß die Wärmeabführung schwer zu beherrschen ist und daß während der Reaktion keine Beeinflussung der Polymerisation möglich ist. Bei der **Emulsionspolymerisation** werden die Monomeren in einer wäßrigen Emulgatorlösung emulgiert, die entstehende Emulsion muß ständig gerührt werden. Die Polymerisation wird durch Zugabe eines Aktivators gestartet. Zur Herstellung von Warmkautschuk wird sie vorzugsweise bei 50°C und zur Herstellung von Kaltkautschuk bei 5°C durchgeführt. Die Wärmeabführung erfolgt über einen Kühlmantel oder über eingebaute Kühlschlangen. Als Kühlmittel werden Wasser, Kühlsole oder flüssiges Ammoniak verwendet. Die Länge und der Aufbau der Ketten sowie die Plastizität der entstehenden Kautschukmoleküle werden durch Zugabe eines Reglers während der Reaktion bei verschiedenen Umsätzen eingestellt. Zur Erzielung optimaler Eigenschaften des Kautschuks wird die Polymerisation bei der

Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk bei 60 % Umsatz durch Zugabe eines Abstoppmittels abgebrochen. Die Wiedergewinnung der restlichen 40 % Monomeren ist ein energetisch und technologisch aufwendiger Prozeß. Vor der

Kautschuk zur Vermeidung von Autoxydation, die bis zur Selbstentzündung führen kann, sorgfältig stabilisiert werden. Während des beschriebenen Prozesses werden außer den Monomeren die in Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe benötigt.

Tabelle 1 Einsatz- und Hilfsstoffe für die Kautschukproduktion

Emulgatoren
Nekal, Natriumsalz der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure für Warmkautschuk, biologisch nicht abbaubar
Aliphatische Fettsäuren mit 12-18 Kohlenstoffatomen als Natrium- oder Kaliumseifen für Warm- und Kaltkautschuk
Harzsäuren als Kaliumseifen für Kaltkautschuk. Harzsäuren entstehen durch Disproportionierung oder Hydrierung von Abietinsäure. Die Abietinsäure wird als Baumharz (Kolophonium) oder als Tallharz (Nebenprodukt bei der Zellstoffherstellung) gewonnen
Aktivatoren
Kaliumpersulfat für Warmkautschuk
Redoxsysteme für Kaltkautschuk
Eisen-II-sulfat/Kaliumpyrophosphat und Peroxid
Eisen-II-sulfat/Rongalit, Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (Handelsname u. a. Trilon B) und Peroxid
Diisopropylbenzolmonohydroperoxid
Regler
Diproxid für Warmkautschuk
Dodecylmerkaptan für Kaltkautschuk
Abstoppmittel
Natriumsalz der Dimethyldithiocarbaminsäure DTC
Verfärbende Stabilisatoren zur Herstellung von dunklem Kautschuk vorzugsweise für die Reifenindustrie
Phenylbetanaphthylamin PBN (Wird wegen der Kanzerogenität enthaltener Nebenprodukte nicht mehr verwendet)
Phenylendiaminderivate, Handelsname u. a. Santoflex
Nicht oder wenig verfärbende Stabilisatoren zur Herstellung von Kautschuk für helle oder farbige Gummiartikel
Dioxydiphenylsulfid DOS (Wird nicht mehr eingesetzt)
2,6 Di-tert.-butyl-p-kresol Handelsnamen Antioxydant 4, Kerobit u. a.

Bei der **Lösungspolymerisation** wird die Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, z. B. in Hexan. In Schkopau wird zur Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien als Lösungsmittel Toluol verwendet. Alle stereospezifischen Polymerisationen erfordern wegen der vorwiegenden Verwendung metallorganischer Katalysatoren einen extrem geringen Wassergehalt von <20 ppm im Monomeren und im Lösungsmittel. Die Wiedergewinnung des Lösungsmittels ist aufwendig. Dieses Verfahren hat aber gegenüber der Emulsionspolymerisation den Vorteil, daß das beim Übergang von der Kautschuklösung in die wäßrige Suspension anfallende Wasser das Abwasser wesentlich weniger belastet als die bei den Emulsionspolymerisaten nach der Koagulation anfallende wäßrige Lösung. Das bei den Lösungspolymerisaten anfallende Wasser kann auch als Wasch- oder Kreislaufwasser eingesetzt werden. U.a. aus diesem Grunde wurden auch Verfahren zur Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk LSBR (statt ESBR) in Lösung entwickelt. Nach der Wende begannen auch in Schkopau Vorbereitungen für die Einführung eines solchen Verfahrens.

Sowohl bei der Emulsions- als auch bei der Lösungspolymerisation müssen Hilfsstoffe verwendet werden, die nicht in das Endprodukt eingehen. Ihre Wiedergewinnung bzw. umweltverträgliche Vernichtung ist teuer. Aus diesem Grunde wird bei BAYER an der Entwicklung einer **Gasphasenpolymerisation** intensiv gearbeitet [16]. Größere Mengen Polybutadienkautschuk BR werden voraussichtlich Ende 1997 zur Verfügung

Herstellung von Kautschuk durch Polymerisation

Während des Krieges wurde die Synthesekautschukforschung fortgesetzt. Neu entwickelte Aktivatoren (Redoxsysteme) erlaubten eine Senkung der Polymerisationstemperatur mit Vorteilen für die Polymerstruktur. Neue Regler erniedrigten die Viskosität, die Verarbeitbarkeit wurde besser, ohne das Eigenschaftsniveau zu verschlechtern. Die Einführung von Harzseifen als Emulgator verbesserte den Verarbeitungsprozeß und reduzierte den Einsatz von Kochsalz bei der Koagulation.

Nach Kriegsende im Jahre 1945 wurde die Forschung in Deutschland auf dem Gebiet des Synthesekautschuks nicht fortgesetzt. In den USA wurde seit 1940 intensiv an der Entwicklung von Kaltkautschuk gearbeitet, wobei 1945 auch vorliegende deutsche Forschungsergebnisse einbezogen wurden. Bereits im Jahre 1948 begann Phillips Petroleum in den USA mit der Produktion von Kaltkautschuk. Dieser hat gegenüber dem Warmkautschuk u. a. Vorteile bei den Eigenschaften

- **Walzenverarbeitung**
- **Spritzbarkeit**
- **Klebrigkeit**
- **Abriebfestigkeit**
- **Festigkeit**
- **Zugdehnung.**

Bei der Koagulation entstehen aus den Emulgatorseifen freie Säuren, die im Kautschuk bleiben. Sie verursachen keine Verschmutzung des Abwassers.

Im Bunawerk in Schkopau begann die Forschung auf dem Gebiet des Kaltkautschuks im Jahre 1949. Ein wesentlicher Unterschied zum Warmkautschuk, bei dem als Aktivator Kaliumpersulfat verwendet wird, ist der Ersatz desselben durch ein Reduktions-Oxydations-System (Redoxsystem), das die Polymerisation

bei tiefer Temperatur ermöglicht. Das verwendete Redoxsystem beeinflusst die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Eigenschaften des Kautschuks. Für die ersten Versuche wurde als Reduktionsmittel eine Kombination von Eisen-II-sulfat und Traubenzucker und als Oxydationsmittel Benzoylperoxid (später Cumolhydroperoxid) verwendet. Als Emulgator wurde vom Warmkautschuk das Nekal übernommen und durch Fettsäureseifen ergänzt.

Zur Überprüfung der im Technikum erhaltenen Ergebnisse wurde etwa 1953 eine kontinuierlich arbeitende Pilotanlage im Bau B 39 errichtet. Sie bestand aus sechs Rührkesseln mit je 3 m^3 Inhalt und Doppelmantel zur Durchleitung von Kühlsole, um bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerisieren zu können. Dazu gehörte eine Wiedergewinnungsanlage für nicht umgesetzte Monomere. Die Aufarbeitung zum Festkautschuk wurde auf der Straße D im Bau D 47 vorgenommen [1].

Etwa 1958 wurde als neues Redoxsystem die Kombination Eisen-II-sulfat/Kaliumpyrophosphat und Diisopropylbenzolmonohydroperoxid eingeführt. Der Emulgator Nekal wurde durch Harzsäuren in Form von Kaliumseifen ersetzt. Dieser Emulgator wurde zunächst als Dresinat 214 in Gersthofen in Westdeutschland eingekauft. Später wurde Kolophonium vorzugsweise aus China und dann Tallharz aus Finnland bezogen. Die Verarbeitung zur fertigen Emulgatorlösung erfolgte in Schkopau. Ebenso wie für die Herstellung des Diisopropylbenzolmonohydroperoxids war dafür die Abteilung Polymerisationshilfsstoffe zuständig, deren Aufgaben später dargestellt werden.

Als Regler wurde statt Diproxid Dodecylmercaptan von Bayer verwendet. Dieses Produkt wurde auch später ständig von auswärts eingekauft, obwohl zu dessen Herstellung Forschungsarbeiten im Bunawerk durchgeführt worden sind. Der zur Produktion

1962 forderten die DDR-Reifenindustrie und das Außenhandelsunternehmen verstärkt die Lieferung von Kaltkautschuk. Der Ministerrat beschloß das Kautschukumstellungsprogramm. Es wurde mit der Projektierung der Polymerisation D 104, der Aufarbeitung D 92, der Emulgatorfabrik G 92 und der Anlage zur Herstellung von Peroxid Z 99 begonnen.

Auf dem Baufeld D 104 stand bereits ein Stahlskelett, das früher für eine Buna N-Kaltpolymerisation (Acrylnitril - Butadien - Kautschuk NBR) geplant war. Die für Buna S erforderliche Technologie mußte entsprechend angepaßt werden.

Der gerade entstandene Chemieanlagenbau Rudisleben erhielt den Auftrag für die Ausrüstungen. Einige spezielle Teile mußten aber importiert werden. Dazu gehörten, Gleitringdichtungen und Druckschmiereinheiten für die Rührwerke der Polymerisationskessel sowie Dosiermaschinen. Auch ein Polymerisationskessel wurde gekauft, der als Muster für den Nachbau in Rudisleben diente. Er wurde ab 1966 in B 39 erprobt. Er war mit einem Propellerrührwerk und einem Hydraulikantrieb ausgerüstet, so daß die Drehzahl kontinuierlich bis 200 Umin^{-1} verändert werden konnte.

Absolutes Neuland war die Ausrüstung der Reaktoren mit Steilrohrverdampfern, in denen flüssiges Ammoniak zur Wärmeabführung verdampft wird. Die Beherrschung der Niveaureglung erforderte einen hohen Entwicklungsaufwand. Die Kompressoren und Kondensatoren für Ammoniak wurden vom damaligen VEB Maschinenfabrik Halle gebaut. Die ebenfalls gelieferten Regeleinrichtungen für den Kreislauf des Ammoniaks mußten mit Unterstützung von Technikern des Bunawerkes wesentlich verbessert werden.

Die Polymerisationsbatterie bestand aus 12 Kesseln mit je 20 m^3 Inhalt. Für die Wiedergewinnung der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe wurden zwei Anlagen gebaut.

Am 1. Juli 1966 wurden die Polymerisation D 104, die Emulgatorfabrik G 92 und Hydroperoxid Z 99 angefahren. Die geplante Kapazität war $24\,000 \text{ t/a}$. Sie konnte durch die tatsächlich erreichte Produktion überboten werden.

Im Aufarbeitungsbau D 92 war die Straße Süd bereits im Mai 1966 mit Warmkautschuklatex aus C 60 in Betrieb gegangen. Die Straße Nord folgte im August 1966 und verarbeitete den in D 104 hergestellten Latex.

Das Typenprogramm bestand aus zwei Latices:

Latex für Buna SB 150 H

(früher als Buna S 4 T bezeichnet)
und für Buna SB 152 HF (S 4 T LL)

Versuchs-latex Buna S 3 T zur Herstellung von ölgestrecktem Kautschuk Buna SB 170 H.

Buna SB 150 H und SB 170 H sind verfärbend stabilisierte Typen, der Buchstabe H sagt aus, daß der verwendete Emulgator hauptsächlich (90 %) aus Harzsäureseife besteht.

Buna SB 152 HF ist nicht verfärbend stabilisiert, die Buchstaben HF weisen auf ein Gemisch von Harz- und Fettsäureseifen (je 50 %) als Emulgator hin.

Die unterschiedliche Emulgatorzusammensetzung ist hauptsächlich zur Erreichung eines optimalen Vulkanisationsverhaltens notwendig. Der hohe Eisenanteil in der Eisen-Pyrophosphat-Rezeptur führte zu einer Braunfärbung des hellen Kautschuks Buna SB 152 HF durch Eisenhydroxid. Mitte 1972 war deshalb die Umstellung der Aktivierung auf die eisenarme Eisen-II-sulfat-Rongalit-Trilon B-Rezeptur notwendig. Die dadurch hervorgerufene Erniedrigung der Latexstabilität verursachte einen schlagartigen Anstieg des Koagulats in den Wiedergewinnungsanlagen. Der sonst übliche Hilfsemulgator Wotamol zur Erhöhung der Latexstabilität stand nicht zur Verfügung. Dieser hätte auch die salzfreie Koagulation in

(u. a. Einsatz geringer Mengen Tierkörperfettsäuren) milderten das Problem.

Ebenfalls im Jahre 1972 wurde die Harzsäurebasis von Kolophonium, das in G 92 disproportioniert wurde, auf Tallharz, das in Finnland mit Schwefel disproportioniert wurde, umgestellt. Dieses Tallharz enthielt bereits 10 % Fettsäure.

Ab 1973 war der Import von Butadien notwendig, da die Eigenerzeugung nicht mehr ausreichte. Im Unterschied zu diesem war das Importbutadien gegen Peroxidbildung und gegen Polymerisation beim Transport in Kesselwagen der Eisenbahn stabilisiert. Der naturgemäß polymerisationshemmende Stabilisator mußte vor der Weiterverarbeitung mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen werden. 1976 war die Fremdzufuhr von Butadien mit $56\,814 \text{ t}$ erstmals höher als die Eigenerzeugung mit $46\,583 \text{ t}$.

Ab 1974 wurde die Polymerisationskapazität schrittweise auf $60\,000 \text{ t/a}$ erhöht. Das geschah durch den Bau einer zweiten Polymerisationsbatterie mit 12 Kesseln von je 20 m^3 Inhalt und durch den Bau von drei weiteren Wiedergewinnungsanlagen, so daß insgesamt fünf vorhanden waren. Es bestand nun die Möglichkeit, gleichzeitig zwei verschiedene Latextypen herstellen zu können. In der Batterie 1 wurde vorwiegend Latex für Buna SB 150 H polymerisiert (Buna S 4 T-Latex), in der Batterie 2 Latex für nicht verfärbenden Kautschuk mit unterschiedlicher Plastizitätseinstellung und Latex für Ölkautschuk (Buna S 3 T-Latex). Dadurch wurde eine größere Flexibilität des Produktionsprogramms ermöglicht.

Bei der Steuerung der Polymerisation ist in Schkopau der Begriff "Fahrzeit" von Bedeutung. Er gibt die Zeitdauer an, in welcher 60 t Kohlenwasserstoffe in eine Batterie eingefahren werden. Sie betrug nach der Erweiterung in der Batterie 1 etwa 12 Stunden und in der Batterie 2 etwa 14 Stunden. Dabei

Daraus wurden hergestellt:

- 30 000 t/a **Buna SB 150 H**
- 12 000 t/a **Buna SB 152 HF**
- 20 000 t/a **Ölkautschuk**

Am 9. Juni 1986 brach ein Brand am Ausgang des Trockners Süd in der Aufarbeitung D 92 aus. Dadurch war die Abstellung der Polymerisation D 104 und aller Nebenanlagen bis November 1987 notwendig.

Ab 1988 wurde in der Polymerisation der Hilfsdispersgator Wotamol zur Erhöhung der Latexstabilität eingesetzt. Wotamol ist ein Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd. Dieser Einsatz wurde erst nach Einführung der Stabilisierung des Latex mit Santoflex 134 möglich, weil Santoflex und Wotamol einen stabilen Komplex bilden, so daß das Wotamol weder die salzfreie Koagulation verhindert noch das Abwasser verschmutzt. Wotamol ist nicht biologisch abbaubar. Erst im Jahre 1995 wurde die erste Wiedergewinnungsanlage für nicht umgesetzte Monomere, die im Gegenstromverfahren arbeitet, in Betrieb genommen. Der Energieverbrauch wurde dadurch gesenkt und der Monomergehalt im Latex vermindert.

Aufarbeitung von Kalkkautschuk

Die zur Entwicklung von Kalkkautschuk im Technikum B 30 und in der Pilotanlage B 39 hergestellten Versuchslatexes wurden von 1951 bis 1967 auf der Straße D in D 47 aufgearbeitet. Insgesamt waren es etwa 9 000 t [1].

Im Jahre 1963 begann die Projektierung der Aufarbeitung D 92 auf der Grundlage der in D 47 gesammelten Erfahrungen. Um den technologischen Ablauf erproben zu können, wurde die Inbetriebnahme noch vor der Polymerisation D 104 geplant und auch realisiert. Die Ausrüstungen wurden importiert. Ein Anlernen des Personals an laufenden Anlagen war nicht möglich.

Es wurden zwei gleiche Straßen (Süd und Nord) mit einer Kapazität von je 3 t/h gebaut. Zu jeder von ihnen gehörten die in Tabelle 2 aufgeführten Hauptausrüstungen.

Im Anschluß an die Kontrollwaage gehört eine Bandförderanlage zur Ausrüstung jeder Produktionsstraße. Sie übernimmt den Transport der Kautschukpreßlinge auf ein gemeinsames Förderband zum Lager D 82. Die Verpackung in Kisten mußte zunächst manuell vorgenommen werden. Später wurde ein Roboter eingesetzt. Eine Holzkiste enthielt jeweils 25 Preßlinge (625 kg).

Im Mai 1966 war die Anfahrt der Straße Süd mit kalt polymerisiertem Latex aus Kralupy (ehem. CSSR) geplant, der in Kesselwagen angeliefert wurde. Er begann jedoch vor dem Einsatz zu koagulieren und war nicht mehr brauchbar. Nun mußte der auf einer Straße vorgesehene Einsatz von warm polymerisiertem Latex aus C 60 vorgezogen werden. Er wurde zu Buna S 4 LL (später Buna SB 102) aufgearbeitet, nachdem es beim Versuch zur Herstellung von Buna S 4 L mit Dioxydiphenylsulfid als Stabilisator (Buna SB 101) Probleme gegeben hatte.

Tabelle 2 Hauptausrüstungen der Straßen Süd und Nord in D 104

1 Cremebehälter 1 m³ (Einfahrt von Latex, Stabilisator und Salz [beim Warmkautschuk Magnesiumchlorid, beim Kalkkautschuk Natriumchlorid])
1 Fällbehälter 5 m³ (Zugabe von Essigsäure, ab 1974 Schwefelsäure)
2 Verweilzeitbehälter 20 m³
2 Schwingsiebe zur Abtrennung des Serums vom Koagulat
2 Waschbehälter 20 m³
4 Schwingsiebe
4 Seiherpresen der Fa. Krupp mit einer Leistung von je 0,8 t pro Stunde zur Vorentwässerung auf maximal 10 % Wasser
2 Kautschukmühlen
2 Gebläse
1 Schilde-Trockner mit drei Etagen in jeweils entgegengesetzter Laufrichtung mit VA-Blechen. Die am Anfang eingestellte Trocknungstemperatur von 75 - 95 °C wurde später erhöht bei gleichzeitigem Umbau von drei auf zwei Etagen.
2 Gebläse
2 Krupp-Ballenpressen mit Ausschüttwaagen (Abmessung der Preßlinge 55 x 35 x 18 cm, Gewicht 25 kg)
2 Verpackungsautomaten (Verpackung der Preßlinge in Polyethylenfolie, deren Eigenschaften eine spätere Verarbeitung gemeinsam mit dem Kautschuk ermöglicht)
1 Metallsuchgerät (Automatische Ausschleusung metallhaltiger Preßlinge)
1 Kontrollwaage

Im August 1966 wurde auch die Straße Nord in Betrieb genommen. Sie wurde mit S 4 T-Latex aus D 104 zur Herstellung von Buna SB 150 H (Defohärte 450 bis 600, Mooneywert 40 bis 52) angefahren. Damit begann die Produktion von Kalkkautschuk in Schkopau. 1969 wurde dann die Straße Süd von Warm- auf Kalkkautschuk (vorwiegend Buna SB 152 HF) umgestellt. Der bereits im Jahre 1966 begonnene Rückgang von Warmkautschuk setzte sich weiterhin fort. Das Typensortiment für Kalkkautschuk wurde erweitert. Auf der Straße Nord wurde neben Buna SB 150 H auch Ölkautschuk Buna SB 170 HF aufgearbeitet. Der Mooneywert des Kautschuks im Ausgangslatex für Ölkautschuk beträgt 95 bis 105. Die verwendete Latexmischung enthält 37,5 Teile Öl bezogen

auf 100 Teile Polymeres bzw. etwa 27 % Öl im fertigen Kautschuk. Durch den Ölanteil sinkt der Mooneywert auf 42 bis 56. Das verwendete Öl muß bestimmte Qualitätsanforderungen erfüllen.

Für dunklen Ölkautschuk Buna SB 170 HF, der hauptsächlich in der Reifenindustrie verwendet wird, ist ein Öl mit hohem Aromatenanteil notwendig. Heller Ölkautschuk Buna SB 172 HF erfordert Öl mit hohem Naphthenanteil.

Im Jahre 1973 wurden in D 92 43 000 t Kalkkautschuk hergestellt. Das Sortiment bestand aus fünf Typen. Die damalige Bezeichnung wurde später an die international übliche Nomenklatur angepaßt.

Tabelle 3 SBR-Typen Styrol-Butadien-Kautschuke Kaltpolymerisate

Typ	Styrol %	Stabilisator	Emulgator	Mooneywert	Hauptanwendung	
Un- verstreckt	Buna SB 1500 Schkopau	23,5	verfärbend	Harzsäure	50	Allzweckkautschuk, Reifen, Gummiartikel, Transportbänder
	Buna SB 1502 Schkopau	23,5	nicht verfärbend	Harzsäure, Fettsäure	50	wie Buna SB 1500, hellfarbige Artikel, für Lebensmittel zugelassen
	Buna SB 1507 Schkopau	23,5	nicht verfärbend	Harzsäure, Fettsäure	32	Spritzgußartikel, Besohlungsmaterial
	Buna SB 1570 Schkopau	23,5	nicht verfärbend	Harzsäure, Fettsäure	120	Brems- und Kupplungsbeläge, IT-Platten, Konfektionskleber, Profile mit hoher Standfestigkeit
Öl- verstreckt	Buna SB 1712 Schkopau	23,5	verfärbend	Harzsäure, Fettsäure	50	Reifen, techn. Artikel
	Buna SB 1778 Schkopau	23,5	nicht verfärbend	Harzsäure, Fettsäure	50	Reifen, techn. Artikel, hellfarbige Artikel
	Buna SB 1721 Schkopau	40,0	verfärbend	Harzsäure, Fettsäure	55	Reifen, Spritzgußartikel, techn. Gummiartikel

In Tabelle 3 sind die im Jahre 1995 hergestellten Polymerisate, die wichtigsten Eigenschaften und die Hauptanwendungsgebiete dargestellt.

Als im Jahre 1974 die Polymerisationskapazität erhöht wurde, mußte in D 92 eine dritte Aufarbeitungsstraße gebaut werden. Sie erhielt die Bezeichnung Straße Nord, während die bisherige Straße Nord jetzt Straße Mitte wurde. Von nun an waren also die Straßen Nord, Mitte und Süd vorhanden.

Die bereits im Jahre 1969 in Betrieb gegangene Straße Ost diente zur Erzeugung von hochstyrolhaltigem Kautschuk Buna SB 115 auf Basis von Warmkautschuk [1].

Die neue Straße Nord arbeitete erstmals mit einer völlig anderen Technologie als die Straßen Mitte und Süd.

einer völlig anderen Technologie als die Straßen Mitte und Süd. Sie bestand aus drei Doppelschneckenextrudern, die vom VEB SKET Magdeburg gebaut wurden. Sie wurden als **Koagulations-, Seiher- und Trocknungsmaschine (KST-Maschine)** bezeichnet. Der Bau der Koagulationsmaschine und der Vorentwässerung (Seihermaschine) wurde später von der Firma BATTENFELD übernommen.

In der ersten Maschine wird eine salzfreie Koagulation mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. An diese K-Maschine ist ein Desintegrator zur Nachfällung als auch zur Zerkleinerung des Koagulats bei weitgehender Abtrennung des Serums angeflanscht. Das Serum wird im Einlaufbereich der S-Maschine

ausgeschleust, in der anschließend die Vorentwässerung des Kautschuks auf 5 bis 8 % Wassergehalt erfolgt. Bei der nachfolgenden **Expansionstrocknung** in der Trocknungsmaschine wird bei 180 °C ein Druck von 20 bar aufgebaut. Die anschließende schlagartige Entspannung durch ein Labyrinth führt zur Verdampfung des überhitzten Wassers. Es wird eine Restfeuchtigkeit von 0,5 % erreicht. Nach dem beschriebenen Verfahren wird Ölkautschuk aufgearbeitet. Die angestrebte Leistung von 3 t/h wurde mit dieser Doppelwellen-Trocknungsmaschine nicht gebracht. Sie wurde deshalb im Jahre 1978 durch eine leistungsfähige Ein-Wellen-ANDERSON-Maschine ersetzt. Mit den drei Straßen wurde eine Kapazität von über 60 000 t/a erzielt.

Die im Bunawerk Schkopau entwickelte Kombination der Maschinen zur Koagulation, Serumabtrennung (Desintegrator) und Vorentwässerung stellt ein leistungsfähiges System dar, das als KDV-Technologie bekannt und als Lizenzobjekt angeboten wurde. Sie hat gegenüber der Kaskadenfällung die unten genannten Vorteile. Voraussetzung für ihre Anwendung ist aber die salzfreie Fällbarkeit des hergestellten Latex, die von der Rezeptur abhängig ist.

Die Bedingungen bei der Kaskadenfällung können, das gegen jedweden Latextyp angepaßt werden. Die KDV-Technologie enthält die Einsatz von anorganischen Salzen

- Es wird kein Waschwasser benötigt, da keine Salze auszuwaschen sind
- Das System läßt sich leicht automatisieren (Prozeßleitsystem)
- Die Maschinen arbeiten selbstreinigend
- Der Platzbedarf einer Straße ist 40 % geringer

Am 9. Juni 1986 entzündete sich Kautschuk am

löscher eingesetzt wurden, konnte das Feuer nicht gelöscht werden. Nach Abstellung aller Anlagen über Notabschaltung wurde der Bau geräumt. Es gab einige Leichtverletzte. Die Feuerwehr konnte nur noch die Stahlkonstruktion kühlen und die umliegenden Bauten schützen. An den Straßen Süd und Mitte entstand Totalschaden, die Produktion wurde eingestellt. Auch die Polymerisation D 104 und alle Nebenanlagen wurden abgestellt. Es ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß nicht ausreichend stabilisierter Kautschuk durch Selbstentzündung das Feuer verursacht hat.

Im Februar 1987 wurde mit dem Wiederaufbau von D 92 begonnen. Die benötigten Ausrüstungen wurden weitgehend in Westdeutschland gekauft. Ab November 1987 erfolgte die Inbetriebnahme der neu aufgebauten Anlage zur Aufarbeitung von Kaltkautschuk. Die Straße Süd erhielt wieder die bewährte Kaskadentechnologie mit einem dreietagigen BABCOCK-Trockner. Die Leistung wurde auf 5 t/h erhöht. Die Straße Mitte wurde mit der KDV-Technologie ausgerüstet. Statt der ANDERSON-Maschine wurde ein WELDING-Extruder mit einem Turbulator eingesetzt, mit dem während des Betriebs der Druckaufbau im Trockner und damit bei der folgenden Entspannung die Restfeuchte beeinflusst werden kann. Es folgt ein Fließbett-Trocknersystem (Flow Bed Conveyer FBC), in welchem der Kautschuk auf einer Vibrationsförderrinne weitertransportiert und getrocknet wird. Die Brüden werden zusammen mit Frischluft abgesaugt. Die Straße Nord war am wenigsten beschädigt und blieb unverändert. Eine zentrale Meßwarte für alle drei Straßen mit Prozeßleitsystem wurde eingerichtet.

Seit Fertigstellung von D 92 und nach einer später erfolgten Nachrüstung der Straße Nord mit einem Turbulator nach dem Expander

log Straße Mitte) und einer zweiten Ballenpresse sind folgende Kapazitäten vorhanden:

- Straße Nord mindestens 3 t/h
- Straße Süd 5 t/h
- Straße Mitte 3 t/h

Die Inbetriebnahme der Straßen erfolgte in dieser Reihenfolge mit einigen technischen Änderungen an den Straßen Süd und Mitte.

Ab 1991 werden zur Koagulation synthetische Verbindungen eingesetzt. Damit wird die salzfreie Koagulation an allen Straßen in D 92 angewendet.

1995 wurde das Verpacken der Kautschukballen im Lager D 82 voll automatisiert. Schon vorher wurden die Holzkisten durch Pappkartons abgelöst.

Es kann eingeschätzt werden, daß die Technologie, Ökologie und Wirtschaftlichkeit der jetzt in Schkopau vorhandenen Produktionsanlage für Styrol-Butadien-Kaltkautschuk sich auf einem sehr hohen Niveau befinden und auch bei einem internationalen Vergleich gut abschneiden.

Polymerisationshilfsstoffe

Zu den Aufgaben des Abschnitts Polymerisationshilfsstoffe gehört die Bereitstellung der Emulgatorlösung aus G 92 und des Hydroperoxids aus Z 99 für die Polymerisation D 104. Außerdem wird das Prozeßöl für die Aufarbeitung D 92 übernommen und gelagert. Weiterhin wird dort eine Santoflex-Stabilisator-Emulsion hergestellt.

Herstellung der Emulgatorlösung

Der Harzsäureemulgator, auf dessen Basis der Kaltkautschuk im Bunawerk entwickelt wurde, hat gegenüber dem beim Warmkautschuk eingesetzten Nekal den Vorteil, daß bei der Koagulation des Latex die Salze des Emulgators in freie Säuren konvertiert werden. Diese verbleiben als unlösliche Bestandteile im Kautschuk und gelangen nicht in das Abwasser wie das Nekal. Sie verbessern die Verarbeitbarkeit und beeinflussen das Vulkanisationsverhalten des Kautschuks.

Zum Investvorhaben Kaltkautschuk gehörte deshalb eine Fabrikation zur Herstellung von 2000 t/a Harzsäureemulgator gerechnet als 100 %iges Produkt. Diese Menge reicht aus für 24 000 t/a Kaltkautschuk. Das Verfahren zur Herstellung von Harzsäureemulgator aus Kolophonium war in den Vorjahren im Hauptlabor F 17 entwickelt und im Technikum D 61a erprobt worden. Der hier erzeugte Emulgator wurde in der Pilotanlage B 39 erfolgreich getestet. Er bestand einen Vergleich mit dem von der ABIETA Chemie Gersthofen gekauften Dresinat US 214, so daß auf dieser Grundlage die Entscheidung für eine eigene Produktion getroffen wurde. Die Anlage wurde in G 92 und G 94 errichtet und im Juli 1966 in Betrieb genommen.

Das Verfahren bestand aus fünf Stufen, um aus

dem importierten Rohstoff Kolophonium die fertige Emulgatorlösung zu erzeugen:



Kolophonium ist ein Naturprodukt, das als Destillationsrückstand des Harzes aus Kieferhölzern oder durch Extraktion von Kieferwurzelstöcken gewonnen wird. Es besteht hauptsächlich aus Abietinsäure. Kolophonium wird auch zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Klebstoffen und Seifen verwendet. Vor der Weiterverarbeitung zum Emulgator muß es von Terpinolresten, Harzölen und von schwersiedenden Oxidationsprodukten befreit werden. Dazu war eine kontinuierliche Vakuumdestillation vorhanden. Die Anlieferung erfolgte in vielfältiger Verpackungsart:

- 100 kg-Holzkisten aus China
- 100 kg-Holzfässer aus der Sowjetunion
- 200 kg-Zinkblechfässer aus Spanien
- 50 kg-Papptrommeln aus der DDR

Vor der Destillation mußte das Kolophonium geschmolzen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 180° C. Dazu gab es ein unter Stickstoff kontinuierlich arbeitendes Schmelzverfahren. Bei der mit Mitteldruckdampf erzeugten Temperatur von 200° C herrschte stets große Brandgefahr. Auch beim Transport durch Pumpen und Rohrleitungen mußte diese Temperatur eingehalten werden. Das ergab zahlreiche Probleme. Nach dem Schmelzvorgang folgte eine Vakuumdestillation bei 2 mm Quecksilbersäule. Die im Verdampfer notwendige Temperatur von 250 bis 280° C

ger wurde Marlotherm S (Hüls) mit Heizgas erhitzt und durch Spaltrohrpumpen gefördert.

Bei der Destillation wurden drei Produkte erhalten:

- Leichtflüchtige Bestandteile als Harzöl
- Kolophonium als helles Destillat mit vorzüglichen Eigenschaften für die Weiterverarbeitung
- Rückstand

Das destillierte Kolophonium besteht hauptsächlich aus Abietinsäure, die konjugierte Doppelbindungen enthält. Diese stören die spätere Polymerisation und müssen deshalb entfernt werden. Das ist entweder durch Hydrierung oder durch Disproportionierung möglich. In G 92 wurde die Abietinsäure zu Dehydro- und Tetrahydroabietinsäure disproportioniert. Dazu wurde das Kolophonium bei 220 bis 240° C über einen Kontakt geleitet, der aus Palladium auf Aktivkohle bestand. Danach lag der Anteil Abietinsäure unter 0,5 %. Anschließend wurde das disproportionierte Kolophonium mit konzentrierter Kalilauge zu 80%igem Harzsäureemulgator verseift. Diese Reaktion wurde ebenfalls kontinuierlich bei 100 bis 150° C und 2 bis 2,5 bar durchgeführt.

In der letzten Stufe wurde die 2,7 bis 3,2%ige Emulgatorlösung für die Polymerisation D 104 erzeugt. Dazu wurden die 80%ige Lösung, Fettsäure, Kalilauge, Natronlauge und Phosphorsäure mit Reinwasser verdünnt. Die analytisch kontrollierten Einzelpartien wurden durch eine 600 m lange Rohrleitung in das zur Polymerisation gehörende Tanklager E 99 gepumpt. Außerdem wurde die Produktion von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk in B 39 versorgt. Mit der Erweiterung der Produktion von Kaltkautschuk wurde 1976 eine zweite Verseifung und Lösungsstation in Betrieb genommen. Es konnten nun drei Emulgator Typen hergestellt werden, diese waren Harz-Fettsäure im Verhältnis 90:10 und 50:50 sowie Stammlösung für Acrylnitril-

Ab 1972 wurden erfolgreiche Versuche zum Ersatz des Kolophoniums durch bereits disproportioniertes Tallharz durchgeführt.

Am 07.02.1973 wurde das letzte Kolophonium verarbeitet. Mit dem Einsatz von Tallharz Oulu 356 aus Finnland ab 13.02.1973 waren wesentliche technologische Vereinfachungen verbunden. Die Stufen Destillation und Disproportionierung fielen weg. Die Kapazität konnte erhöht werden. Diese Fahrweise wurde bis zum 15.07.1991 beibehalten.

Vom 01.07.1966 bis zu diesem Zeitpunkt wurden insgesamt 58 949 t Harzsäureemulgator hergestellt. Dafür wurden 13 706 t Kolophonium und 39 845 t Tallharz Oulu 356 verarbeitet. Danach wurde die Verseifung von Tallharz abgestellt und eine 80%ige Tallharzseife im beheizten Tankzug von der Firma Oulu in Finnland bezogen.

Versorgung mit Prozeßöl und Stabilisator

Als Voraussetzung für die Produktion von ölverstrecktem Kautschuk in D 92 wurde im Abschnitt Polymerisationshilfsstoffe im Jahre 1974 das Öltanklager G 96 errichtet. Zu der Anlage gehören eine Entladestation für Kesselwagen mit Pumpenhaus und drei Öltanks, davon zwei mit je 1000 m³ Inhalt für dunkles Prozeßöl und einer mit 500 m³ Inhalt für helles Prozeßöl.

Nach der Inbetriebnahme gab es zunächst erhebliche Schwierigkeiten bei der Entladung russischer Kesselwagen. Diese waren weder mit Beheizung noch mit Bodenentleerung ausgerüstet, so daß die Entladung über den Kesselwagendom erfolgen mußte. Dazu wurde in einem komplizierten Verfahren ein dampfbeheiztes Saugrohr verwendet. Die Lage verbesserte sich erst, als die Versorgung mit Öl vom Mineralölwerk Lützkendorf übernommen wurde. Es wurden dann beheizbare, isolierte Kesselwagen eingesetzt.

Nach der Ablösung von Phenylbetanaphthylamin durch Santoflex als Stabilisator für verfärbenden Kautschuk mußte dieses Produkt in Form einer schwarzen öligen Flüssigkeit dem dunklen Prozeßöl in einer Konzentration von 1% zugesetzt werden und durch ständiges Umpumpen in einem 1000 m³ Tank auf 80°C gehalten werden. Mit diesem stabilisatorhaltigen Prozeßöl wurde in D 92 der Ölkautschuk Buna SB 1712 hergestellt.

Nach dem Brand in D 92 wurde im Jahre 1988 eine Anlage zur Herstellung einer 10%igen Santoflexemulsion gebaut, mit welcher die Stabilisierung des Buna SB 1500 erfolgte.

Hydroperoxid

Für die Aktivierung der Polymerisation in der Pilotanlage B 39 wurde zunächst Cumolhydroperoxid verwendet. Zu Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute wurden zahlreiche andere Hydroperoxide hergestellt und getestet. Schließlich wurde das Diisopropylbenzolmonohydroperoxid (DIBHP) ausgewählt, das gegenüber Cumolhydroperoxid eine um 50 % höhere Raum-Zeit-Ausbeute bewirkt. In B 36 wurde eine kleine Technikumsanlage betrieben, in der 500 kg / Monat Diisopropylbenzolmonohydroperoxid für die Pilotanlage in B 39 erzeugt wurden. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden für den Bau der Produktionsanlage Z 99 verwendet.

Zusammen mit der Polymerisation D 104 ging der Neubau Z 99 im Juli 1966 in Betrieb. Das selbst entwickelte Verfahren wurde problemlos in die Produktion übertragen. Die Vorstufe Diisopropylbenzol (DIB) wurde im Bau D 69 x durch Alkylierung von Benzol mit Propylen in Anwesenheit von Aluminiumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Nach fraktionierter Vakuumdestillation wurde das sehr reine Diisopropylbenzol in kleinen Tankwagen (2000 l) nach Z 99 transportiert.

1972 wurde die Alkylierung in D 69 x eingestellt. Bei der in Leuna II angefahrenen Cumolsynthese fiel als Nebenprodukt Polyalkylbenzol mit einem Gehalt von 70 bis 80 % Diisopropylbenzol an, das in D 69 x durch fraktionierte Destillation in reiner Form gewonnen und in Z 99 eingesetzt wurde. Hier wurde das Diisopropylbenzol aus einem Lagertank in einem kontinuierlichen Verfahren in den 100 l-Oxidierer gepumpt. Bei 110°C wurde reiner Sauerstoff durch Filterkerzen eingeleitet. 20 bis 22 % des Diisopropylbenzols wurden zu Diisopropylbenzolmonohydroperoxid oxidiert. Die erhaltene Lösung wurde mit 5 % iger Natronlauge gewaschen, um Dihydroperoxid und Ameisensäure zu entfernen. Nach der anschließenden Wasserwäsche betrug die Konzentration noch ca. 18 %. Für den Einsatz in der Polymerisation waren 50 bis 60 % erforderlich.

Zur schonenden Aufkonzentrierung des Diisopropylbenzolmonohydroperoxids, das über 125°C exotherm zersetzt wird, wurde eine Dünnschichtdestillation entwickelt. Der Verdampfer bestand aus einem beheizbaren etwa 2 m langen Behälter der Nennweite 300 mm mit einem eingebauten Wellrohrkern, der ebenso wie der Behälter mit Wasser von 95°C beheizt wurde. Das Vakuum von 1 bis 2 mm Hg wurde mit dreistufigen Dampfstrahlern erzeugt. Das Rohprodukt wurde durch eine Düse eingespritzt. Bei einer sehr kurzzeitigen Erwärmung verdampfte Diisopropylbenzol und gelangte zur Kondensation. Am Boden des Verdampfers wurde 62 bis 65 %iges Diisopropylbenzolmonohydroperoxid abgezogen und dann auf 60 % eingestellt. Zur Lagerung waren 12 Tanks mit je 500 l Inhalt im Tanklager Z 95 vorhanden. Zum Transport nach D 104 wurden kleine Tankwagen verwendet.

Ab 1975 wurde das Polyalkylbenzol aus Leuna nicht mehr destilliert, sondern nach einer Alkaliwäsche direkt oxidiert. Es wurde nur noch eine Endkonzentration von 50 %

Vom 01.07.1966 bis 30.06.1990 wurden 1389 t Diisopropylbenzolmonohydroperoxid hergestellt. 1989 bis 1990 wurden 35 t an das Kautschukwerk Kralupy verkauft. Am 01.07.1990 wurde die Eigenproduktion eingestellt. Es erfolgte Fremdbezug.

1,4-cis-Polybutadien

Ende 1953 beobachtete ein Team unter Leitung von Professor Karl ZIEGLER im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim an der Ruhr, daß Ethylen mit Mischungen von Metallalkylen und Schwermetallverbindungen als Katalysator in flüssigen Kohlenwasserstoffen bei Normaldruck polymerisiert werden kann [17].

Das Bekanntwerden der Mühlheimer Mischkatalysatoren hat laut ZIEGLER *"wie der Startschuß zu einem Rennen gewirkt, das sich die Laboratorien der einschlägigen Industrie geliefert haben"*.

Besonders zu nennen sind dabei die Arbeiten von Prof. NATTA in Mailand, wo im Polytechnischen Institut stereoreguläre Polymerisate erhalten wurden. In diesen Wettbewerb wurden auch andere Olefine und Diolefine als Monomere einbezogen. Bereits Ende 1955 war vielerorts an der Polymerisation des Butadiens gearbeitet worden. Zur Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien waren Katalysatorsysteme mit Kobalt- bzw. Titanverbindungen als Schwermetallkomponente im Mischkatalysator besonders erfolgversprechend.

Einige Jahre später wurde auch im Hauptlabor des Buna-Werkes in Schkopau die Polymerisation von Ethylen, Propylen, Butadien und Isopren bearbeitet. Als Katalysatorsysteme wurden solche mit Kobaltverbindungen favorisiert, weil nach Literaturangaben mit Titansystemen der 1,4-cis-Struktur-Anteil bei 90 % (bezogen auf alle stereoisomeren Strukturen) gegenüber 95 % bei Kobaltsystemen lag. Da

nahezu reinem 1,4-cis-Polyisopren besteht, war man auch beim synthetischen Kautschuk an einem hohen cis-Anteil interessiert.

Ebenfalls in Anlehnung an Veröffentlichungen wurde Benzol als Lösungsmittel gewählt. Das damit verbundene Gesundheitsrisiko war damals nur unzureichend bekannt. In Benzol wurden höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten als in Alkylbenzolen erzielt. Als metallorganische Komponente für die Mischkatalysatoren wurden bald ausschließlich Alkylverbindungen des Aluminiums eingesetzt. Das bevorzugte Katalysatorsystem wurde Kobaltnaphthenat und Aluminiumsesquichlorid. Nach Versuchen im Hauptlabor F 17 wurde eine Versuchsanlage im Technikum F 31 aufgebaut. Zunächst wurde ein senkrecht Reaktionsrohr mit Axialrührer, später eine Kaskade von Rührbehältern verwendet. Es wurde eine kontinuierliche Prozeßführung angestrebt.

In der Sowjetunion war mit großem personellen Aufwand ein Verfahren zur technischen Reife entwickelt worden, bei dem die Polymerisation mit einem Titan-Katalysatorsystem in Toluol durchgeführt wird. Einige russische Mitarbeiter holten sich Anregungen beim Entwicklungsteam in Schkopau, das seinerseits die Möglichkeit wahrnahm, die im Aufbau befindliche Produktionsanlage in Jefremow zu besichtigen.

Im Jahre 1963 wurde im Technikum F 31 eine kleintechnische Versuchsanlage zur Polymerisation von Butadien zu 1,4-cis-Polybutadien errichtet. Die Kaskade bestand aus fünf hintereinandergeschalteten Rührkesseln mit je 80 l Inhalt. Butadien, Benzol, benzolische Kobaltnaphthenatlösung und eine Aluminiumsesqui-chloridlösung in Benzin wurden mit einer Dosierpumpe kontinuierlich in die Kaskade eingefahren. Die erhaltene hochviskose Kautschuklösung wurde mit einer Lösung von Phenylbetanaphthylamin in Methanol abgestoppt und stabilisiert. Durch Zugabe von Wasser und Eindüsen von Mitteldruckdampf in die Kautschuklösung in

sung in einem Verdüsungsturm wurde das Benzol abdestilliert. Es wurde aufgearbeitet und erneut eingesetzt. Die ausgefallenen Kautschukkrümel wurden im Vakuumtrockenschrank von Feuchtigkeit befreit.

International war die Entwicklung von großtechnischen Verfahren mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen weit fortgeschritten. Außer Verfahren mit Kobalt- und Titan-Katalysatorsystemen wurde in Japan auch ein Verfahren mit Nickelcarboxylat, Aluminiumalkyl und Bortri-fluorid in Toluol als Lösungsmittel entwickelt.

Die Vulkanisate des so hergestellten 1,4-cis-Polybutadiens haben gegenüber denen aus Styrol-Butadien-Kautschuk SBR eine bedeutend höhere Abriebbeständigkeit und eine höhere Elastizität. Nachteilig ist die geringere Festigkeit. Aus den genannten Gründen werden die beiden Typen im Verschnitt zur Herstellung von Reifenauflflächen verwendet. Weitere Anwendungsgebiete sind hochbeanspruchte Gummiartikel, wie zum Beispiel Förderbänder.

Im Jahre 1965 begann die Planung einer großtechnischen Anlage für das Bunawerk in Schkopau. Da die eigene Entwicklung nicht weit genug fortgeschritten war, wurde der Entschluß gefaßt, eine Anlage und das zugehörige Verfahren zu kaufen. Die Pilotanlage wurde 1967 von F 31 nach D 61a umgesetzt und für Versuche zur Herstellung von Ethylen-Propylen-Kautschuk verwendet. Für die Großanlage wurden Angebote von verschiedenen Firmen eingeholt, unter anderem von der Hüls AG Marl (Kobaltverfahren) und der Japan Synthetic Rubber Company JSR (Nickelverfahren). In einer Expertise des damaligen Reifenwerkes Fürstenwalde wurde das Nickelverfahren bevorzugt. Am 07.03.1967 wurde auf der Leipziger Frühjahrsmesse zwischen der Chemieanlagen Export-Import GmbH und der JSR als Verfahrensträger sowie der Firma Vickers-Zimmer Limited London als

Schkopau unterzeichnet. Mitte 1967 begannen die Planungsarbeiten und die Bauvorbereitungen in Schkopau. Die Anlage wurde in den folgenden Jahren zügig errichtet.

Auf dem Baufeld zwischen Straße 7 / 8 und Straße C / D entstanden die einzelnen technologischen Stufen:

- Tanklager für Butadien und Toluol
- Butadienvorreinigung
- Destillation für Butadien und Toluol
- Zentrale Meßwarte für alle Anlagen außer der Aufarbeitung
- Kälteanlage zur Verdichtung und Lagerung von Ammoniak
- Katalysatorvorbereitung
- Polymerisation
- Homogenisierung
- Rückgewinnung von Lösungsmittel
- Suspensionstank
- Rundraumer zur Reinigung von Abwasser
- Aufarbeitung

Das eingesetzte Katalysatorsystem aus Nickelnaphthenat, Aluminiumtriethyl und Bortrifluoriddiethylether ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser. Zur Handhabung dieser Verbindungen ist ein hoher technologischer Aufwand erforderlich. Alle Behälter und Apparate werden mit Stickstoff beatmet. Sowohl das Butadien als auch das Lösungsmittel Toluol müssen vor dem Einsatz in sehr reiner und nahezu wasserfreier Form vorliegen. In je zwei Destillationskolonnen werden Leicht- und Schwer-sieder sowie Wasser abgetrennt. Das erhaltene Trockenbutadien und Trockentoluol werden kontinuierlich in die Polymerisation eingefahren. Ein Teil des Trockentoluols wird zur Verdünnung der Katalysatorkomponenten auf exakt definierte Konzentrationen verwendet. Die jeweiligen Lösungen werden chargenweise in die Vorratsbehälter der Polymerisation überführt. Aus diesen werden sie mit Membrandosierpumpen in den

der, in welchem sich bei definierter Verweilzeit der polymerisationsaktive Katalysatorkomplex durch Alterung bildet. Dieser wird dann in einem weiteren Mischer mit dem Lösungsmittel und dem monomeren Butadien zusammengebracht. Die Gesamtlösung gelangt in den Startreaktor der Polymerisationskaskade.

Die Polymerisationskaskade besteht aus fünf schlanken Reaktoren mit je 20 m³ Inhalt. Jeder ist mit einem wandgängigen Spiralbandrührer und einem Kühlmantel für Ammoniak ausgerüstet. Diese besondere Ausrüstung ist zur Wärmeabfuhr aus der entstehenden hochviskosen Kautschuklösung notwendig. In den Startreaktor werden kontinuierlich Butadien, Toluol und die Katalysatorlösung eingefahren. Die Temperatur beträgt etwa 75°C. Nach Verlassen des Startreaktors sind bereits 70 bis 75 % Butadien polymerisiert. Nach dem letzten Reaktor ist der Umsatz auf 90 bis 100 % angestiegen. Gleichzeitig erfolgt eine weitere Viskositäts-erhöhung, die durch Zugabe von Toluol begrenzt wird. Am Ausgang der Kaskade wird ein nicht verfärbender Stabilisator zugesetzt. Mit 13 bis 15 % Kautschukgehalt, 85 bis 87 % Toluol und geringen Mengen Restbutadien gelangt die Polymerlösung in die Homogenisierung. Der gebildete Kautschuk hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 000. Der 1,4-cis-Gehalt beträgt 94 bis 97 %, der 1,4-trans-Gehalt 2 bis 4 % und der 1,2-Anteil 1 bis 2 %.

In der folgenden Stripperanlage wird aus der Kautschuklösung in Toluol eine Suspension von Kautschukkrümeln in Wasser hergestellt. Diese Suspension wird durch vier Rührbehälter aus Edelstahl (Stripper) mit je 60 m³ Volumen geleitet. Zur Entfernung und Wiedergewinnung des Toluols und des nicht umgesetzten Butadiens wird in alle vier Behälter Niederdruckdampf eingeleitet. Die in der Stripperanlage entstandene Suspension wird zur Aufarbeitung gepumpt. Das abdestillierte Brüden-gemisch wird nach der Kondensation in einen Abscheider

der gefördert. Es bilden sich zwei Schichten, wobei die obere aus Toluol besteht, in welchem das nicht umgesetzte Butadien gelöst ist. Diese Schicht wird in das Toluoltanklager gepumpt. Von dort erfolgt die Einleitung in die Toluloldestillation. Das Rückbutadien wird durch partielle Kondensation aus dem Toluol entfernt, aus der Anlage ausgeschleust und nach erneuter Destillation in der Rückbutadienanlage Bau A 48 zur Polymerisation von Kaltkautschuk eingesetzt. Bis zur Abstellung der Produktion von Warmkautschuk wurde es in der Polymerisation C 60 verwendet.

Das destillierte Toluol gelangt wieder in den Kreislauf des Lösungsmittels der Anlage. Die wäßrige Phase aus dem Abscheider wird in die Stripperanlage zurückgepumpt.

Die Trocknung des Kautschuks erfolgt mehrstufig. Das Wasser wird durch Schwingsiebe aus der Suspension weitgehend entfernt und als Kreislaufwasser zurück zur Stripperanlage gefahren. Die Kautschukkrümel werden in einem Expeller (Seiherpresse) auf 6 bis 10% Feuchtigkeitsgehalt vorentwässert. Sie werden im anschließenden Expansionsstrockner (Einwellenschneckenmaschine) verdichtet und erhitzen sich auf ungefähr 170° C, wobei vor dem Expanderkopf ein Druck von 30 bis 50 bar aufgebaut wird. Nach dem Verlassen des Trockners durch eine Düsenplatte verdampft das überhitzte Wasser schlagartig. Die Trocknung und die Entfernung des Wasserdampfes werden durch Überleiten von 120° C heißer Luft unterstützt. Über Fördereinrichtungen gelangt der Kautschuk zur Ballenpresse. Je 25 kg Kautschuk werden hydraulisch mit etwa 200 bar verpreßt. Die Preßlinge passieren ein Metallsuchgerät, werden dann in Polyethylenfolie verpackt und gelangen über Fördereinrichtungen zum Lager.

Die gesamte Anlage wurde als Einstranganlage gebaut. Lediglich für die Pumpen und für einige andere Einrichtungen gibt es Reserveaggregate. Am 06.10.1969 begannen die

gen. Dazu gehörten unter anderem Behälterreinigungen, Druckproben und Wasserfahrten. Sie wurden unter Leitung eines Anfahrteams durchgeführt, zu dem zehn japanische und englische Mitarbeiter gehörten. Zur Erprobung der Aufarbeitung hatten die Japaner 10 t Kautschuk mitgebracht. Dieser wurde über die Recyclinganlage in den Suspensionstank gefördert und anschließend getrocknet. Dabei konnte das Anlagenpersonal die neue Expansionsstrocknung bereits vor Inbetriebnahme der Gesamtanlage kennenlernen.

Am 29.04.1970 wurde die Polymerisation gestartet. Die japanischen Spezialisten erwarteten erfahrungsgemäß einen Umsatz von etwa 85%. Erreicht wurden jedoch annähernd 100%. Das war im wesentlichen auf die gute Qualität des nach dem Vierstufenverfahren in Schkopau erzeugten Butadiens zurückzuführen. Alle bisherigen Erfahrungen der Lizenzgeber beruhten auf dem Einsatz von petrochemisch gewonnenem Butadien. Die ersten Kautschukpreßlinge wurden am 30.04.1970 erhalten. Einer davon wurde am folgenden Tage voller Stolz zur damals üblichen Kundgebung am 1. Mai vorgezeigt. Als offizieller Inbetriebnahmetag gilt der 01.05.1970. Im Jahr 1970 wurden 5266t Kautschuk hergestellt.

Der Verkauf erfolgt auch heute noch unter dem Handelsnamen Buna CIS 132. Bereits 1971 wurde die projektierte Leistung von 15 000 t überschritten, es wurden 16 560 t erzeugt. Die Produktion wurde in den Folgejahren ständig erhöht. Im Jahre 1989 wurde mit 25 697 t der bisherige Höchstwert seit Bestehen der Anlage ohne Einbau von Zusatzaggregaten erreicht.

Es wurde bereits erwähnt, daß das im Buna-Werk erzeugte Butadien besonders gut für die stereospezifische Polymerisation geeignet war. Ab 1976 reichte die Eigenproduktion von Butadien nicht mehr aus. Es mußte nun auch petrochemisch erzeugtes Butadien gekauft und verwendet werden. Dazu waren umfangreiche

lytische und experimentelle Vorbereitungen notwendig. Nicht jedes Fremdbutadien kann für 1,4-cis-Polybutadien eingesetzt werden.

Auswahlkriterien wurden erarbeitet, die heute noch gültig sind. Obwohl die Analytik im Buna-Werk bereits damals ein sehr hohes Niveau hatte, war zur endgültigen Entscheidungsfindung für unbekanntes Butadien und Toluol immer eine Testpolymerisation im Labor notwendig. Für die Lösungspolymerisation ungeeignetes Butadien kann ohne Nachteile zur Herstellung von Butadien-Styrol-Kautschuk verwendet werden.

Nach der Wende ging die Produktion stark zurück. Erst 1995 konnte die Kapazität wieder voll ausgelastet werden. Am 29.09.1994 wurde die 500 000. Tonne Buna CIS 132 produziert. Auf Grund der inzwischen erfolgten Einstufung von Butadien als kanzerogener Stoff mußten zahlreiche Maßnahmen zur Einhaltung der behördlichen Vorschriften eingeleitet und realisiert werden.

Von 1992-1994 wurden dafür Investitionen von mehr als 5 Mio DM durchgeführt. Neue Dichtungssysteme, Armaturen, Pumpen und emissionsfreie Probenahmesysteme wurden eingesetzt. Ein Abgassammelsystem wurde gebaut, durch das die Abgabe der butadienhaltigen und eines Teils der toluolhaltigen Emissionen zur ebenfalls neu errichteten "Thermischen Abgasreinigungsanlage TAR Ost" in A 54 erfolgt.

Somit kann festgestellt werden, daß die Produktionsanlage technologisch stabil ist und alle Anforderungen des Umweltschutzes erfüllt.

Schlußbemerkungen

von H. Albrecht

Bild 3 zeigt die Produktion von Synthesekautschuk seit der Anfahrt 1937 bis 1955. Sie bestand im wesentlichen aus Styrol-Butadien-Warmkautschuk [1]. Zahlenbuna spielte mengenmäßig eine untergeordnete Rolle. Acrylnitril-Butadien-Warmkautschuk und Styrol-Butadien-Kaltkautschuk befanden sich im Versuchsstadium. Erst im Jahre 1955 wurde wieder die Vorkriegsproduktion von 1943 erreicht. Die Anlagen zur Herstellung von Warmkautschuk waren voll ausgelastet. Die Polymerisationskessel in C 60 und B 39 wurden von Hand gefahren. Für je fünf Kessel mit 8 bis 10 m³ Inhalt war eine Kesselfahrerin verantwortlich. Die Kessel hatten einen Doppelmantel für das Kühlwasser und einen Thermometerstutzen, in dem sich ein Quecksilberthermometer befand. Etwa im Bereich von 35 bis 60° C war die Skala in 0,1° unterteilt. Mit einem einfachen Handventil mußte die Kühlwassermenge so reguliert werden, daß die vorgeschriebene Polymerisationstemperatur möglichst auf 0,1° C genau eingehalten wurde. In regelmäßigen Abständen hatte die Kesselfahrerin Proben zu ziehen, die in das Labor zur Umsatzbestimmung gebracht wurden. Das nicht umgesetzte Butadien vergaste dabei im Fabrikationsbau. Auch in der Aufarbeitung waren zum großen Teil Frauen beschäftigt. Sie alle waren in Wechselschicht tätig und leisteten eine ausgezeichnete Arbeit.

Bild 4 zeigt die mengenmäßige Entwicklung von 1955 bis 1975. In diesen Zeitraum fällt die Erweiterung durch Styrol-Butadien-Kaltkautschuk und durch 1,4-cis-Polybutadien. Die Lösungspolymerisation von 1,4-cis-Polybutadien in einer Produktionsanlage war in Schkopau technologisches Neuland. So blieb es nicht aus, daß es in den ersten Jahren auch einige Störungen gab. Die stereospezifische

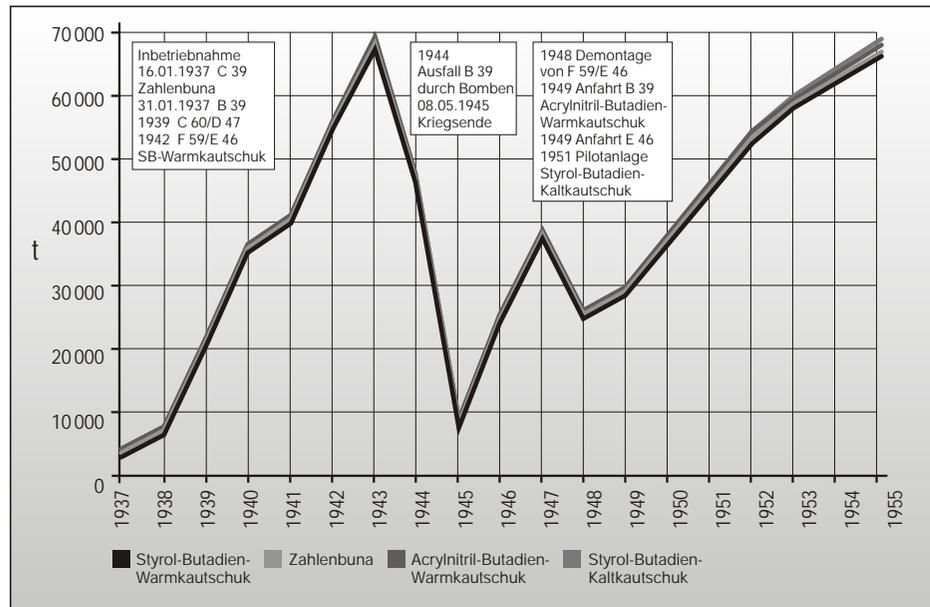


Bild 3 Produktion von Synthesekautschuk in den Jahren 1937 bis 1955

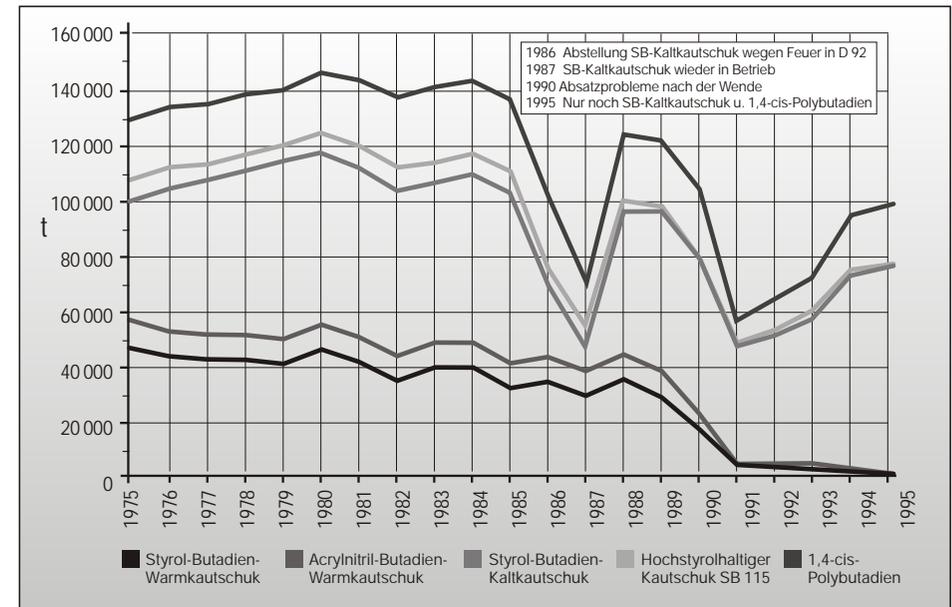


Bild 5 Produktion von Synthesekautschuk in den Jahren 1975 bis 1995

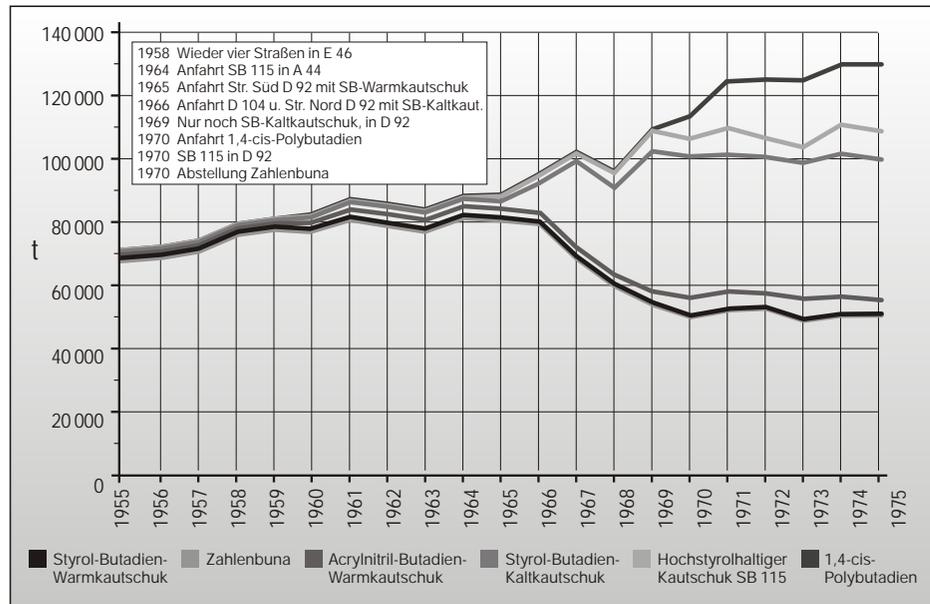


Bild 4 Produktion von Synthesekautschuk in den Jahren 1955 bis 1975

Verunreinigungen in den Einsatzstoffen, die mit prozeßanalytischen Methoden kaum nachweisbar sind. Die Folge davon waren ein plötzlicher Abbruch der Reaktion und totaler Produktionsausfall. Es dauerte manchmal mehrere Tage, bis solche Störungen beseitigt waren.

Ein kritischer Punkt im technologischen Ablauf ist der Übergang der toluolischen Kautschuklösung in die wäßrige Krüml suspension. Einige Monate nach Inbetriebnahme der Anlage bildete sich statt der gewünschten Krümel ein riesiger Kautschukklumpen, der in mühseliger tagelanger Arbeit abgebaut werden mußte. Im Laufe der Jahre hat das Anlagenpersonal viele praktische Erfahrungen gesammelt, so daß sich diese Störung nicht wiederholt hat und die gesamte komplizierte Technologie der Anlage voll beherrscht wird.

Das bei der Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien in geringen Mengen anfallende

lager von C 60 abgegeben, wo es zur Herstellung von Warmkautschuk eingesetzt wurde. In diesem Tanklager gab es fünf unterirdische Tanks für Butadien mit je 40 m³ Volumen, von denen einer für das Rückbutadien verwendet wurde. Jeder Tank war u. a. mit einem Tauchrohr ausgerüstet, das bis auf den Boden ging und zur Entfernung von angesammeltem Wasser verwendet wurde. Dieses Wasser gelangte in eine offene Tanktasse aus Beton, in welcher mitgerissenes Butadien verdampfte. Das Wasser lief in einen Sammelbehälter.

Im Sommer 1974 ereigneten sich im Tanklager von C 60 zwei Unfälle mit Verbrennungen an zwei verschiedenen Tagen. Die Betroffenen gingen durch die oben beschriebene trockene Betontanktasse, von deren Boden aus plötzlich eine starke Stichflamme entstand. Auf dem Boden war keine Verunreinigung zu erkennen. Bei den folgenden gezielten Untersuchungen wurde am 05.09.1974 das vermutete Bodenwasser aus dem Tank mit dem

wasser aus dem Tank mit dem Rückbutadien in einem Wassereimer aus emailliertem Blech aufgefangen. Dort wurde ungefähr 1 l einer öligen Flüssigkeit bemerkt. Zur Prüfung auf Butadienperoxid wurde unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen (wie sich später herausstellte nicht ausreichend verdünnte) Natronlauge zugegeben. Zunächst bildeten sich einige Gasblasen. Dann geschah eine gewaltige Explosion. Der Eimer wurde völlig zerstört. Die herumfliegenden Metallsplitter verursachten mehrere Verletzungen. Damit war auch die Ursache für obige Verbrennungen geklärt. Beim Entwässern des Tanks war unerkannt Butadienperoxid in die Tanktasche gelangt und dort in einer dünnen Schicht eingetrocknet. Beim Betreten dieser Schicht kam es zur Zersetzung des Peroxids unter Flammenbildung. Nach dem Abpumpen des Butadiens wurden 1100 l Toluol in den Tank gefüllt, in dem sich das Butadienperoxid gut löst. Die Analyse ergab einen Gehalt von 3% Peroxid im Toluol, so daß

Peroxid im Toluol, so daß sich im Tank insgesamt ungefähr 30 kg befunden hatten. Die Lösung wurde in einem Kesselwagen mit der Eisenbahn auf die Halde gefahren und dort auf Karbidkalkhydrat abgelassen. Das alkalische Medium führt zur schnellen Zersetzung des Peroxids.

Nach diesem Vorfall wurde vorgeschrieben, jedes wiedergewonnene Butadien mit tertiär-Butylbrenzkatechin TBC zu stabilisieren. Alle Leiter, die mit Butadien zu tun hatten, erhielten Informationsmaterial über das Butadienperoxid, das sich aus Butadien in Gegenwart von Sauerstoff bilden kann. Dieser Hinweis 22 Jahre nach dem Vorkommnis soll an die Gefährlichkeit des Butadienperoxids erinnern. Da es in angereicherter oder gar reiner Form selten vorkommt, ist es als Substanz wenig bekannt.

Bild 6 zeigt die Produktion von 1975 bis 1995. Das Feuer in D 92 verursachte 1986/87 ein Absinken der Menge. Die schwierigste Phase begann nach der Wende im Jahre 1990. Es gab

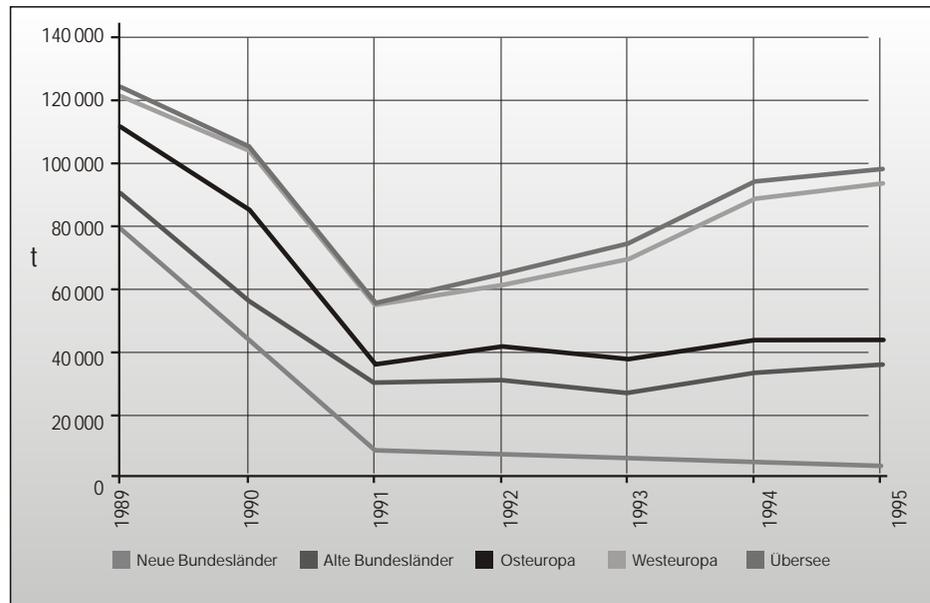


Bild 6 Absatzentwicklung von Synthetikgummi nach der Wende

gann nach der Wende im Jahre 1990. Es gab ein Überangebot an Synthetikgummi, das auch bei anderen Herstellern zu Problemen führte. Die Reifen- und Gummiindustrie in der DDR reduzierte die Produktion weitgehend oder stellte sie sogar ein. Die traditionellen Abnehmer in Osteuropa hatten Zahlungsschwierigkeiten. Neue Märkte in Westdeutschland und in Westeuropa mußten erschlossen werden. Das ging nicht ohne vorübergehende Zugeständnisse beim Preis. Die damalige Situation wird durch das Diagramm Bild 6 veranschaulicht. Durch Beraterfirmen wurden Analysen angefertigt, die kein ermutigendes Ergebnis für den Fortbestand des Geschäftsfeldes Kautschuk ergaben. In dieser Lage wurde 1994 der Entschluß gefaßt, die Produktion von Warmkautschuk einschließlich Acrylnitril-Butadien-Kautschuk abzustellen

Seit 1995 werden nur noch Styrol-Butadien-Kaltkautschuk und 1,4-cis-Polybutadien hergestellt. Die Preisgestaltung wurde durch die Einstellung der Produktion von Styrol-Butadien-Kaltkautschuk in HÜLS in Westdeutschland begünstigt. Eine neue, kundenfreundliche Verpackung (Bild 7) begünstigte ebenfalls den

Das Geschäftsfeld Kautschuk kam in den Bereich schwarzer Zahlen. Trotzdem zeigte die DOW für diese für sie fremde Produktion zunächst nur geringes Interesse. Sehr erfreulich war deshalb die Meldung in der Betriebszeitung "BSL aktuell" vom 13.11.1996, die als Schlußwort für diese Ausführungen geeignet ist:

"Kautschukproduktion hat in Schkopau Zukunft"



Bild 7 Mehrweg-Kombi-Verpackung für Kautschuk, Design bis 1995 (danach BSL statt Buna)

Literaturverzeichnis

- [1] GÄRTNER, Peter Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands 3/96
- [2] KORMANN, Dieter Entwicklung der Kautschukproduktion in Buna/Schkopau Bericht 1995
- [3] BEHNKE, Günter Die Geschichte des Abschnitts Polymerisationshilfsstoffe der Abteilung Kautschuk, Bericht 1995
- [4] LEHMANN, Hans D. und STOCK, Günter Entstehung und Entwicklung der Stereokautschukproduktion, Bericht 1995
- [5] Werbeschrift "Gartenstadt Scopau", Gemeinnützige Siedlung nach den Grundsätzen der Deutschen Gartenstadt-Gesellschaft, erschienen etwa 1912
- [6] REHMANN, Heinz Zur Geschichte des ersten deutschen BUNA-Synthesekautschukwerkes in Schkopau, Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands 1/96
- [7] Info News, Deutsche Kautschuk Gesellschaft DKG 1/96
- [8] Nicolai-Verlag 1995, Gummi, die elastische Faszination
- [9] KOCH und E. GARTNER DRP 711568 vom 21.03.1937
- [10] M. FARADAY Quart. J. of science and arts, 21, 19 (1826)
- [11] WILLIAMS Jahresberichte der Chemie, 494 (1860)
- [12] F. HOFMANN Vortrag auf der wissenschaftlichen Tagung des Deutschen Stahlbauverbandes in Berlin am 14.10.1937
- [13] F. HOFMANN und Mitarbeiter DRP 250690 vom 12.09.1909
DRP 235423 vom 30.09.1909
DRP 235686 vom 28.12.1909
DRP 250335 vom 28.12.1909
- [14] TSHUNKUR und W. BOCK DRP 570980 vom 21.07.1929
- [15] K.MEISENBURG, J. DENNSTEDT, E. ZAUCKER DRP 751604 vom 02.03.1937
- [16] BAYER Kautschuk-Forschung auf dem Weg in die Zukunft, Berichte, Reports, Kautschuk-Gummi-Kunststoffe, Jahrgang Nr. 4/96, S. 244
- [17] ZIEGLER, Karl Angewandte Chemie, 13, 545 (1964)

Autorenvorstellung



Hubert Albrecht

- geboren 1931
- 1950 bis 1956 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller- Universität Jena
 - 1959 Promotion zum Dr. rer. nat.
 - 1956 bis 1995 Tätigkeit in den Chemischen Werken Buna / Buna AG
 - 1956 bis 1959 Forschung
 - 1959 bis 1969 Verschiedene Leitungsfunktionen in der Produktion von Synthesekautschuk
 - 1970 bis 1978 Betriebsdirektor Elaste
 - 1978 bis 1985 Rationalisierung und Technik
 - 1985 bis 1990 Abteilungsleiter Acetaldehyd
 - 1990 bis 1995 Spartenleiter Kautschuk und Kunststoffe



Günter Behnke

- geboren 1935
- 1955 bis 1958 Studium der Anorganischen Chemie an der Ingenieurschule Köthen
 - 1954 bis 1991 Tätigkeit in den Chemischen Werken Buna / Buna AG
 - 1958 bis 1964 Forschung
 - 1964 bis 1968 Leiter der Buna SB 115 - Fabrikation
 - 1968 bis 1970 Leiter der Harzsäureemulgator-Fabrikation
 - 1970 bis 1991 Leiter der Abteilung Polymerisationshilfsstoffe



Dieter Kormann

geboren 1931

- 1949
Abitur
- 1949 bis 1950
Hilfswerker in der SAG Chem. Werke Buna
- 1950 bis 1952
Studium an der Lehranstalt für Chemie in Halle, Chemotechniker
- 1953 bis 1960
Fernstudium an der TU Dresden, Diplomchemiker
- 1969
TH Leuna - Merseburg, Promotion zum Dr. rer. nat.
- 1953 bis 1991
Tätigkeiten in den Chemischen Werken Buna / Buna AG
 - 1953 bis 1964
Forschungschemiker im Hauptlabor
 - 1964 bis 1965
Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Betreuung der Kaltkautschuk-Pilotanlage sowie bei der Investvorbereitung "Kaltkautschuk"
 - 1966 bis 1980
Abschnittsleiter und stellv. Abteilungsleiter in der Abt. "Kaltkautschuk"
 - 1981 bis 1986
Verantwortlicher für Forschung und Lizenzen in der Abt. "Kaltkautschuk"
 - 1987 bis 1991
Verantwortlicher für Lizenzen und internationale Zusammenarbeit, Qualitätsbeauftragter im Betrieb, Sparte Elaste / Kautschuk und Kunststoffe



Hans-D. Lehmann

geboren 1938

- 1956 bis 1961
Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität in Halle, Diplom in der Fachrichtung Organische Chemie
- 1962 bis 1994
Tätigkeit in den Chemischen Werken Buna / Buna AG / Buna GmbH
 - 1962 bis 1972
Zentrale Forschung, Verfahrensentwicklung Monomere, Polymere, Gruppenleiter Olefinkautschuk
 - 1973 bis 1976
Aspirantur an der Technischen Hochschule Leuna - Merseburg
 - 1976 bis 1985
Zentrale Forschung, verantwortlich für die Fachgebiete Polymere Weichmacher und Synthesekautschuk / Lösungspolymerisate, Polybutadiene
 - 1986 bis 1994
Betriebsdirektion Elaste, Sparte Kautschuk / Dispersionen, Forschungschemiker in den Produktionsbereichen Kaltkautschuk und cis-Polybutadien und im Bereich Forschung / Lösungspolymerisation

Autorenvorstellung



Günter Stock

geboren 1946

- 1963 bis 1965
Lehre Chemiefacharbeiter in Buna, nach Abschluß der Lehre Einsatz als Anlagenfahrer in der Pilotanlage 1,4-cis-Polybutadien
- 1970 bis 1974
Abendstudium an der Ingenieurschule Leuna, Automatisierungstechnik
- 1982 bis 1984
Postgradualstudium Prozeß- und Mikrotechentechnik an der TH Merseburg
- ab 1969
Tätigkeit in den Chemischen Werken Buna / Buna AG / Buna GmbH
 - 1969 bis 1972
Anlagenfahrer in der 1,4-cis-Polybutadienanlage
 - 1972 bis 1979
Schichtleiter in der 1,4-cis-Polybutadienanlage
 - 1979 bis 1981
Abteilungsschemiker in der 1,4-cis-Polybutadienanlage
 - 1981 bis 1991
stellv. Anlagenleiter in der 1,4-cis-Polybutadienanlage
 - ab 1991
Anlagenleiter in der 1,4-cis-Polybutadienanlage
 - ab 1995
verantwortlich für Produktion im Bereich Butadienfabrik / TAR Ost und 1,4-cis-Polybutadien

Mitteilungen aus dem Verein

Mitgliederverzeichnis (Stand Jahresende 1996)

Juristische Mitglieder:

		Mitglied seit
Stadtverwaltung Merseburg	Oberbürgermeister Herr Dr. Glietsch, Jürgen	Februar 1994
Bildungsverbund Chemie und Technik e.V. Halle	Geschäftsführer Herr Dr. Schmidt, Frank	Februar 1994
Kreisverwaltung Merseburg/Querfurt	Beauftragte Frau Krehan, Ingrid	März 1994
Fachhochschule Merseburg	Rektorin Frau Prof. Dr. Wanka, Johanna	April 1994
Interessengemeinschaft Bildung Leuna-Merseburg e. V.	Geschäftsführer Herr Dr. Brandl, Harald	Mai 1994
Verband der chemischen Industrie/Landesverband Ost	Geschäftsführer Herr Dr. Uhlig, Volkhardt	Mai 1994
Buchhandlung GONDROM Halle	Geschäftsführer Herr Müller, Karsten	Juni 1994
Merseburger Innovations- und Technologiezentrum	Geschäftsführer Herr Dr. Schmidt, Bernd	Juli 1994
Buchhandlung Stollberg Merseburg	Geschäftsführer Herr Müller, Hartmut	Juli 1994
ORGA CONCEPT Bürotechnik GmbH	Prokurist Herr Dipl.-Ing. Meyer, Joachim	Oktober 1994
Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie	Geschäftsführer Bezirksverwaltung Halle, Herr Ass. Wenger	März 1995
ROESCH WERBUNG	Grafik-Designer Herr Roesch, Reinhart	Oktober 1995
Stadtverwaltung Leuna	Bürgermeisterin Frau Dr. Hagenau, Dietlinde	April 1996
Gemeinde Schkopau	Bürgermeister Dipl.-Ing. Albrecht, Detlev	Januar 1997

Natürliche Mitglieder

Titel, Name, Vorname, Ort

Dipl.-Ing. Abele, Thomas, Moers
 Dr. Adler, Peter, Kötschlitz
 Dipl.-Archivar Ahlefeld, Gabriele, Halle
 Dr. Albrecht, Hubert, Luppenau
 Dr. Aust, Rudolf, Schkopau
 Dipl.-Ing. Bach, Steffen, Halle
 Dipl.-Ök. Bärwinkel, Oswald, Leipzig
 Dipl.-Chem. Bara, Horst, Berlin
 Dipl.-Chem. Baumann, Frank, Leipzig
 Dipl.-Ing. Baume, Rudolf, Merseburg
 Dr. habil. Becker, Karl, Leuna
 Chem.-Ing. Bergmann, Walter, Schkopau
 Prof. Dr. Bischof, Claus, Teltow
 Prof. Dr. Bittrich, Joachim, Merseburg
 Dipl.-Ing. Blech, Uwe, Halle
 Dipl.-Chem. Bochmann, Dieter, Halle
 Dipl.-Phys. Bökelmann, Lothar, Schkopau
 Dipl.-Ök. Bräutigam, Ernst, Halle
 Prof. Dr. Briesovsky, Johannes, Merseburg
 Dipl.-Ing. Bringezu, Horst, Halle
 Dr. Collin, Gerd, Duisburg
 Daute, Birgit, Dornstedt
 Dr. Dietzsch, Klaus, Bad Dürrenberg
 Döbel, Hans-Joachim, Halle
 Dr. Dorias, Heinz, Haren / Ems
 Dipl.-Phys. Dreizner, Harry, Leuna
 Dipl.-Ing. Eckhardt, Rosemarie, Bad Dürrenberg
 Dipl.-Ing. Ehmke, Jochen, Merseburg
 Dr. Eichner, Steffen, Merseburg
 Erdmann, Günther, Düsseldorf
 Dipl.-Chem. Falke, Rolf, Schkopau
 Fillmann, Werner, Hilchenbach
 Prof. Dr. Fratzscher, Wolfgang, Halle
 Chem.-Ing. Freyhof, Heinz, Schkopau
 Dr. Gärtner, Peter, Schkopau
 Dr. Glietsch, Jürgen, Merseburg
 Dipl.-Ing. Götting, Carmen, Halle
 Ing. Groß, Wolfgang, Leuna
 Dr. Hager, Werner, Halle
 Dr. Hampel, Otto, Leuna
 Dr. habil. Heberer, Henning, Merseburg
 Dipl.-Ing. Hecht, Siegfried, Halle
 Dipl.-Ing. Hellwig, Joachim, Duisburg

Titel, Name, Vorname, Ort

Dipl.-Ing. Hellwig, Joachim, Duisburg
 Prof. Hesse, Kurt, Düsseldorf
 Dr. Heuer, Tilo, Kötzschau
 Dipl.-Chem. Himmstädt, Helmut, Leuna
 Hirsch, Hans, Böhlen
 Dr. Hochhaus, Rolf, Salzwedel
 Dr. Hoffmann, Klaus, Halle
 Prof. Dr. Hörig, Hans-Joachim, Merseburg
 Ob.-Ing. Hübner, Herbert, Schkopau
 Dip.-Ing. Jacke, Horst, München
 Ing. Jahn, Horst, Merseburg
 Dipl.-Chem. Janka, Wolfgang, Merseburg
 Jankofsky, Jürgen, Leuna
 Dr. Janson, Bernd, Merseburg
 Dr. Just, Gerhard, Halle
 Kaufmann, Vendelin, Leuna
 Dr. Keßler, Horst, Merseburg
 Dr. Kiermeyer, Jürgen, Schkopau
 Dr. Kind, Rudolf, Merseburg
 Dipl.-Ing. Kirst, Ulrich, Leuna
 Ing. Kitzing, Steffen, Bad Dürrenberg
 Dipl.-Ing. Klein, Heinz, Merseburg
 Dipl.-Ing. Koch, Eberhard, Leipzig
 Dr. Köhler, Hans, Berlin
 Dr. Köller, Jörg, Leuna
 Prof. Dr. Krug, Klaus, Merseburg
 Prof. Dr. Kunze, Robert, Grimma
 Dipl.-Ing. Köster, Friedrich, Düsseldorf
 Dipl.-Ing. Landskron, Karl, Leuna
 Dipl.-Chem. Lehmann, Hans-Dieter, Halle
 Lütkenhaus, Alfred, Essen
 Dipl.-Chem. Mätje, Helmut, Halle
 Dr. Marquart, Hans-Wilhelm, Bergisch Gladbach
 Dr. Meerbote, Evelyn, Gutenberg
 Dr. habil. Meinicke, Klaus-Peter, Merseburg
 Dipl.-Ing. Mertsching, Wolfgang, Merseburg
 Dr. Mühlhaus, Christoph, Halle
 Dipl.-Chem. Nagel, Hans-Dieter, Leuna
 Ing. Neuber, Klaus, Bad Dürrenberg
 Dr. Noßke, Lutz, Schkopau
 Dr. Oertel, Ronald, Merseburg
 Dipl.-Ing. Onderka, Erika, Halle
 Pastor Pabst, Martin, Cuxhaven

Titel, Name, Vorname, Ort

Pastor Pabst, Martin, Cuxhaven
 Dipl.-Chem. Parschik, Roland, Leuna
 Prof. Dr. Pippel, Lothar, Merseburg
 Dipl.-Phys. Popp, Ernst, Schweina
 Prof. Dr. Pritzkow, Wilhelm, Merseburg
 Dr. Ramm, Peter, Merseburg
 Ob.-Ing. Rehmann, Heinz, Schkopau
 Dr. Reusche, Wolfgang, Leverkusen
 Dipl.-Chem. Richter, Hans-Joachim, Schkopau
 Dipl.-Ing. Richter, Hartmut, Wallendorf
 Dr. Richter, Karl-Heinz, Leuna
 Dr. Richter, Siegfried, Halle
 Dr. Ing. Rieger, Wolfgang, Merseburg
 Dr. Rühle, Rosemarie, Merseburg
 Dipl.-Vw. Schade, Ralf, Leuna
 Ob.-Ing. Scharfe, Karl, Schkopau
 Schleep, Michael, Krumpa
 Dr. Schmidt, Frank, Halle
 Dipl.-Ing. Schmidt, Karl-Heinz, Merseburg
 Dipl.-Ing. Schneider, Siegfried, Merseburg
 Dr. habil. Schnurpfeil, Dieter, Halle
 Dipl.-Ing. Schreiber, Eberhard, Halle
 Dr. Sladeczek, Horst, Halle
 Dr. Späthe, Wolfgang, Bad Dürrenberg
 Dipl.-Ing. Steinau, Wolfgang, Weißenfels
 Dipl.-Chem. Steinhausen, Manfred, Halle
 Dipl.-Ing. Stock, Günter, Schkopau
 Ströfer, Holger, Beckum
 Chem.-Ing. Thümmeler, Wolfgang, Leipzig
 Prof. Dr. Ulbricht, Joachim, Merseburg
 Dr. Wehner, Klaus, Leuna
 Dipl.-Chem. Weise, Bernd, Halle
 Dr. Wendlandt, Hans-Peter, Merseburg
 Werner, Hans-Hubert, Merseburg
 Dipl.-Chem. Wintzer, Armin, Fichtenwalde
 Dr. Zeising, Manfred, Schkopau
 Dipl.-Chem. Zill, Wilfried, Dresden

Mitgliedschaft auf Gegenseitigkeit

Deutsche Gesellschaft für Chemisches
 Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechno-
 logie e. V. (DECHEMA), Frankfurt/Main
 Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Hallescher
 Bezirksverein
 Kunststoff-Museums-Verein e. V. (KMV) Düsseldorf

Mitteilungen aus dem Verein

Gemeinsame Kolloquien des Vereins und der Fachhochschule Merseburg

25. 16. Januar 1997
Reinhard Kroll, Produktionsleiter, und Olaf Wagner, Pressesprecher der Mitteldutschen Erdoel-Raffinerie GmbH,
Baustellenbesichtigung und Vorträge zur Präsentation des Projektes "Leuna 2000"
26. 20. Februar 1997
Oberingenieur Heinz Rehmann, ehemals Buna AG,
"Die Geschichte des Kalkwerkes Rübeland und seine Bedeutung für das Buna-Werk"
27. 20. März 1997
Dr. Horst Sladeczek, ehemals Werksentwicklung Buna AG, und Dipl.-Oec. Rolf Donath, ehemals Controlling BSL Olefinverbund GmbH,
"Plan und Wirklichkeit - die Realität des Wirtschaftens im Buna-Kombinat"
28. 17. April 1997
Dipl.-Ing. Wolfgang Mertsching, ehemals ADDINOL Mineralöl GmbH
"60 Jahre Mineralölwerk Lützkendorf"
29. 15. Mai 1997
Dipl.-Volksw. Ralf Schade, Archivar der Stadt Leuna
"80 Jahre Zweckverband Leuna - Probleme der Verwaltung zwischen Ort und Werk"
30. 19. Juni 1997
Martin Pabst, Cuxhaven
"Die Arbeitserziehungslager Spergau und Zöschen im 2. Weltkrieg"
31. 18. September 1997
NN
32. 16. Oktober 1997
Dipl.-Ing. Dieter Scheil und Dipl.-Ing. Werner Schreiber, ehemals BSL Olefinverbund GmbH
"Entsorgungssysteme auf dem Territorium der ehemaligen Chemischen Werke Buna Schkopau früher und heute"
33. 20. November 1997
Dr. A. Schroeter, Geschäftsführer der Gesellschaft für Ingenieur-, Hydro- und Umweltgeologie mbH, Büro Halle
"Zu umwelt- und hydrogeologischen Problemen bei der Bergbausanierung im Geiseltal"
34. 10. Dezember 1997
Kolloquium im Rahmen der Jahreshauptversammlung

Quellenverzeichnis

Beitrag

"Zur Anwendungstechnik von warmpolymerisiertem Emulsions-Butadien-Styrol-Kautschuk"

- Bild 1: BSL-Unternehmensarchiv, Werk Schkopau, Foto-Nr. 43 350 v. Februar 1937
- Bild 2: Buna S 3 - Werbebroschüre VEB Chemische Werke Buna, Schkopau über Merseburg, 3. Ausgabe, August 1955, Seite 19
- Bild 4: BSL-Unternehmensarchiv, Werk Schkopau, Foto-Nr. 2352 v. Februar 1997
- Bild 5: BSL-Unternehmensarchiv, Werk Schkopau, Foto-Nr. 4 243 v. 22.10.1941
- Bild 6: BSL-Unternehmensarchiv, Werk Schkopau, Foto-Nr. 7 718 v. Februar 1997
- Bild 7: BSL-Unternehmensarchiv, Werk Schkopau, Foto-Nr. 20 166 v. Februar 1997
- Bild 8: BSL-Unternehmensarchiv, Werk Schkopau, Foto-Nr. 20 141 v. Februar 1997
- Bild 9: BSL-Unternehmensarchiv, Werk Schkopau, Foto-Nr. 20 195 v. Februar 1997
- Bild 10: Privatbesitz Frau Gerda Jelko
- Bilder 11/12: Buna S 3- Werbebroschüre VEB Chemische Werke Buna, Schkopau über Merseburg, 3. Ausgabe, August 1955, Seite 29

Beitrag

"Kaltkautschuk und 1,4-cis-Polybutadien"

- Bilder 2 / 3: Betriebskundliches Lehrbuch der Anwendungstechnischen Abteilung VEB Chemische Werke Buna, 1964
- Bild 4: Werbebroschüre Buna AG, Sparte Kautschuk / Kunststoffe, 1993