



Die Chemie des Luftballons

*Mit ihrem literarisch-musikalischen Kleinod (s.u.) [1] trällerte Alda Noni die Deutschen kurz vor Kriegsende ins ferne Märchenland. Der Luftballon, das einzige Transportmittel ins Land vieler Kinderträume, stammt ursprünglich aus der Pflanze *Hevea brasiliensis*. Aber die Umwandlung des weißen, cremigen Naturstoffs in einen bunten Luftballon bedarf göttlicher Hilfe. Nur Vulcanus, der Gott des Feuers und gleichzeitig ein begnadeter Chemiker, kann solch ein Wunder vollbringen. Seine Tricks haben wir bis heute nicht ganz durchschaut, aber versuchen wir, ihm ein wenig auf die chemische Spur zu kommen.*

Der Luftballon ist streng genommen ein Pflanzenprodukt, denn seine Hülle wird aus Latex, einem milchigen Saft gewonnen, den einige Pflanzen bei äußerer Verletzung absondern, z.B. auch unser Löwenzahn (*Taraxacum officinale*). Die südamerikanischen Indios stellten schon Jahrhunderte vor Kolumbus aus dem „wehenden Baum“ (kau-utschu oder cahu-chu) einen elastischen und was-

„Kauf dir einen bunten Luftballon
und mit etwas Phantasie
fliegst Du in das Land
der Illusion und bist
glücklich wie noch nie.“



serabweisenden Werkstoff her. Sie hatten nämlich beobachtet, dass Latex nach längerem Stehenlassen koaguliert und sich auf der Oberfläche eine dichte Schicht sammelt, die abgeschöpft und dann getrocknet oder geräuchert werden konnte. Das Produkt bezeichnete man als Kautschuk [2] und den Baum als Kautschukbaum (*Hevea brasiliensis*) [3].

Kolumbus soll auf seiner zweiten Expeditionsreise nach Haiti (1493-96) an einem Spielball die Eigenschaften des Kautschuks als erster Europäer entdeckt haben [4]. Erkannt wurde sein Potential aber erst zweihundert Jahre später. Der französische Forscher Charles Marie de la Condamine berichtete detailliert über die Herstellung des Kautschuks und ab Mitte des 18. Jahrhunderts wurde Kautschuk nach Europa exportiert.

Kautschuk hatte attraktive Eigenschaften: plastisch verformbar, begrenzt elastisch und völlig wasserundurchlässig. Nachteilig stand dem vor allem die Temperaturempfindlichkeit gegenüber: in der Kälte wird Kautschuk spröde und brüchig und in der Hitze verliert er seine Form und wird klebrig. Trotz dieser Nachteile fanden sich Anwendungen. Der englische Chemiker Joseph Priestley nutzte um 1770 die Klebrigkeit auf originelle Weise: er radierte damit Bleistiftstriche weg [5] und der schottische Stoffhändler Charles Macintosh klebte zwei Stoffbahnen zusammen und nähte daraus ab 1830 wasserdichte Regenmäntel [6].

Der erste große Luftballon

Am 1. Dezember 1783 startete Jacques Charles zum Jungfernflug seiner „La Charlière“. Den Ballon ummantelte ein Netz, an dem ein kleines Boot hing (Abbildung 1). Die zum Bau verwendete Seide wurde mit einer Lösung von Kautschuk in Terpentin bestrichen und dadurch nach dem Trocknen einigermaßen gasdicht gemacht. Der Ballon wurde mit dem 1766 von Henry Cavendish entdeckten Wasserstoff gefüllt, der 14mal leichter war als Luft [7]. Charles stieg

HEISSLUFTBALLONS



Abb. 1 1783, das magische Jahr der Luftballons

Im Jahr 1783 ließen die Gebrüder Montgolfier drei Heißluftballons aufsteigen, den ersten unbemannt, den zweiten mit einem Schaf, Huhn und einer Ente und schließlich den dritten, am 21. November, mit zwei französischen Adligen an Bord. Für die Brüder Montgolfier war Rauch die Ursache des Auftriebs und so verbrannten sie zum Start viele stark qualmende Strohballen. Im gleichen Jahr experimentierte auch der Physikprofessor Jacques Charles mit Ballons, die mit Wasserstoff gefüllt waren. Das Befüllen zog sich über vier Tage hin, kein Wunder, denn der benötigte Wasserstoff wurde durch Übergießen einer halben Tonne Eisenschrott mit 225 kg Schwefelsäure erzeugt. Am 1. Dezember 1783 hob der erste gasgefüllte, bemannte Ballon „La Charlière“ in den Tuileries vom Boden ab, an Bord der Erbauer und sein Mitarbeiter Robert. Nach einer kurzen Zwischenlandung in 43 Kilometer Entfernung stieg Charles zur ersten Alleinfahrt in einem Ballon auf. Durch moderne Technologie, insbesondere verbesserten Materialien, können heute große Strecken im Ballon zurückgelegt werden. 1999 gelang Bertrand Piccard und Brian Jones in knapp 20 Tagen die erste Nonstop-Erdumrundung und 2002 schaffte dies Steve Fossett in einer Alleinfahrt in 13 Tagen und 12 Stunden [28].

mit seinem Mitarbeiter bei den Pariser Tuileries auf und legte eine Strecke von 43 Kilometern zurück. Nach einer Zwischenlandung stieg er zur ersten Alleinfahrt auf über 2000 m auf.

Einer der vielen Zuschauer dieses großen Ereignisses war Benjamin



Franklin, der Botschafter der noch jungen Vereinigten Staaten von Amerika. Auf die Frage, zu welchem Zweck die vorgestellte Erfindung dienen könnte, antwortete der 77-jährige mit seiner berühmten Gegenfrage: „Und welchen Zweck hat ein neugeborenes Kind?“

Der erste kleine Luftballon

Den ersten kleinen Spielzeug-Luftballon stellte Michael Faraday 1824 für seine Gasexperimente an der Royal Institution in London her [8]. Dazu legte er zwei runde dünne Kautschukscheiben übereinander und presste die Kanten zusammen, die dadurch gasdicht verklebten. Dann bestäubte er das Innere mit Mehl, damit die Innenflächen nicht miteinander verklebten [9].

Der englische Gummifabrikant Thomas Hancock griff Faradays Idee auf und vertrieb ab 1825 *Do-it-yourself*-Bastelsätze für Luftballons. Man blies mit einer Spritze eine konzentrierte, zähflüssige Lösung von Kautschuk in Terpentin zu einer kleinen Blase auf und ließ sie trocknen. Dieser Urvater unserer Luftballons hatte wenig mit unseren heutigen gemein. Die Luftballons waren teuer, die Oberfläche klebte unangenehm, sie rochen stark nach Terpentin und waren nur wenig temperaturstabil. Bis daraus die modernen Luftballons mit ihrer schönen Farbe, dem geringen Gewicht und ihrer Haltbarkeit wurden, dauerte es rund 150 Jahre – und natürlich gelang dies nur mit Hilfe der Chemie.

Was ist Kautschuk? [10]

Michael Faraday bestimmte 1826 die elementare Zusammensetzung des Kautschuks mit C_5H_8 und Williams konnte 1860 bei der vorsichtigen Zersetzung von Kautschuk einen bei 36°C siedenden Kohlenwasserstoff gleicher Bruttozusammensetzung isolieren, den er Isopren nannte [11]. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen dem flüssigen Isopren und dem Feststoff Kautschuk war völlig unklar. Erst mit Hermann Staudingers 1920 vorgestelltem Konzept der Mak-

KAUTSCHUK

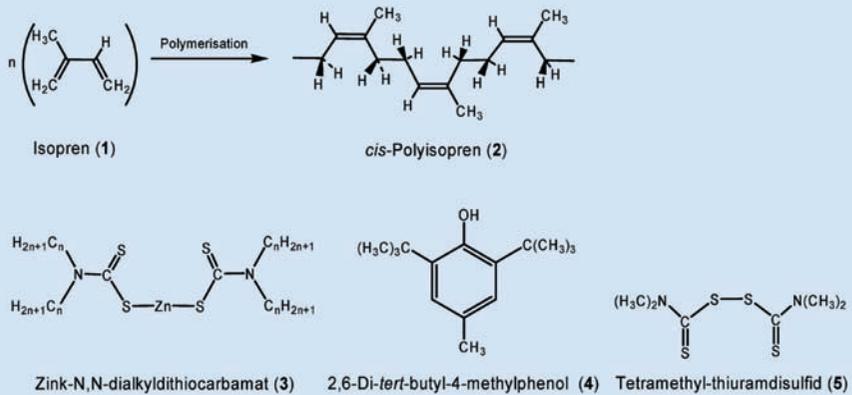


Abb. 2 Kautschuk und Zusatzstoffe

Kautschuk ist ein natürliches Polymer aus *Hevea brasiliensis* und besteht aus Isopren-Bausteinen (1). Die Doppelbindungen im Kautschuk (2) sind *cis*-konfiguriert [13]. Zum Transport muss das Latexkonzentrat auf der Plantage mit Konservierungsstoffen wie Zink-Dialkyldithiocarbamat versetzt gemacht werden. Nur mit einem zugesetzten Antioxidants

wie dem Phenolderivat (4) als Alterungsschutz können lagerfähige und länger nutzbare Luftballons hergestellt werden. Vor der Vulkanisation zugesetzte Beschleuniger wie Tetramethylthiuramdisulfid erlauben eine drastische Erniedrigung der Vulkanisationstemperatur. Erst dadurch erreicht der Luftballon die notwendige Elastizität.

romoleküle wurde Kautschuk als ein Polyisopren angesehen [12]. Kautschuk ist ein kettenförmiges Polymer des Isoprens (2-Methyl-1,3-butadien 1), wobei die im Makromolekül 2 verbliebenen Doppelbindungen *cis*-konfiguriert [13] sind (Abbildung 2).

Vulkanisation: ein alchemistisches Wunder mit göttlicher Hilfe

Die bis Anfang des 19. Jahrhunderts ausgetüftelten Anwendungen wie Regenmäntel und Radiergummis dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, dass an einen breiten technischen Einsatz des Naturkautschuks nicht zu denken war. Naturkautschuk erlangte wirklich erst Bedeutung mit der von Charles Goodyear 1839 entdeckten Vulkanisation (Infokasten S. 20).

Im einfachsten Fall wird bei der Vulkanisation eine Mischung aus Kautschuk und elementarem Schwefel auf über 200°C erhitzt. Bei dieser fast alchemistisch anmutenden Brutzelreaktion entsteht ein hochelastischer und zugfester Werkstoff. Ein Beispiel: wird ein Band Naturkaut-

schuk für 15 Minuten auf das 2,5fache seiner Länge gestreckt, zieht es sich danach in den nächsten 24 Stunden nur auf das 1,5fache der ursprünglichen Länge zurück, ein Streifen vulkanisierter Kautschuk hat in diesem Zeitraum schon längst wieder seine ursprüngliche Länge eingenommen [14].

Der Begriff Vulkanisation stammt vom englischen Gummifabrikanten Thomas Hancock und sollte verdeutlichen, dass der chemische Prozess nur mit Schwefel und hoher Hitze gelang, beides Attribute eines aktiven Vulkans, Heimat des Vulcanos, dem römischen Gott des Feuers. Die Benennung nach einem Gott ist wohl gerechtfertigt, denn die Vulkanisation ist auch aus heutiger Sicht ein fast überirdisches Wunder. Die Chemie jedenfalls ist komplex, da die Reaktionsbedingungen drastisch sind und viele Parameter eine Rolle spielen. Letztlich werden einige der Doppelbindungen durch Schwefel angegriffen (Abbildung 3) und es bilden sich Polyschwefel-Brücken zwischen den Isoprenketten, so dass ein vernetztes



CHEMIE BEIM VULKANISIEREN

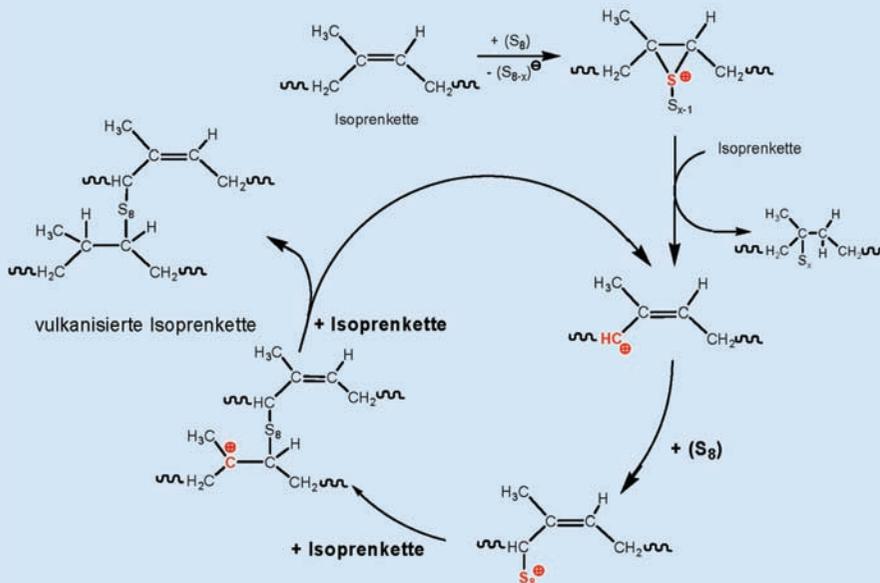


Abb. 3 Die Chemie der Vulkanisation

Da die Geschwindigkeit der Vulkanisation nicht durch Radikalbildner, wohl aber durch Salze beschleunigt wird, kann von einem ionischen Mechanismus ausgegangen werden. Nach Elias [31] greift ein S₈-Ring unter Abspaltung eines Polyschwefelanions die Doppelbindung an. Das entstehende Kation reagiert mit einer zweiten Isopreneinheit unter Bildung eines Additionsprodukts und eines Carbokation. Mit diesem Carbokation beginnt der eigentliche Reaktions-

cyclus: es reagiert mit einem S₈-Ring und das entstehende Kation greift eine zweite Isopreneinheit elektrophil an. Die Reaktion mit einer weiteren Isopreneinheit liefert das über eine S₈-Kette vulkanisierte Produkt und ein Carbokation. Der Cyclus beginnt von vorn. Der Schwefelgehalt in der hochelastischen Luftballonmasse liegt unterhalb von 1%, so dass nur etwa jede 100. Monomereinheit vernetzt ist.

dreidimensionales Makromolekül entsteht (Infokasten S. 20).

Seit Goodyears Entdeckung haben Generationen von Wissenschaftlern das Vulkanisationsverfahren verbessert, so dass heute Kautschuk nicht nur mit Schwefel, sondern mit einer Reihe von Zusatzstoffen zusammen erhitzt wird. Diese Zusätze machen zwar nur wenige Gewichtsprozent aus, jedoch verbessern sie die Qualität des Luftballons ganz entscheidend:

Schwefel: Die Zahl der vernetzenden Schwefelbrücken bestimmt die Härte des Produkts: bei Schwefelgehalten von über 35% erhält man stark vernetzten Hartgummi, bei Schwefelgehalten unter 5% Weichgummi. In dem vulkanisierten Kautschuk für Luftballons liegen die Schwefelgehal-

te unter 1%, damit auch Kinder die Ballons aufblasen können [15].

Beschleuniger und Aktivatoren: Schwefel ist relativ reaktionsträge und die Vulkanisierung verläuft selbst bei hohen Temperaturen langsam. Unter diesen Bedingungen werden die langen Isoprenketten teilweise abgebaut. Diese Hitzeschäden führen zu ungenügenden Festigkeitseigenschaften und einer geringen Alterungsstabilität. Durch Beschleuniger lassen sich die Vulkanisierungstemperatur und -zeit sowie die zugegebene Schwefelmenge drastisch reduzieren. Die geringere thermische Belastung erlaubt auch den Einsatz von organischen Pigmenten, wodurch erst die vielfältige Farbgebung möglich wird.

Viele industriell eingesetzte Beschleuniger verleihen den Vulkanisa-

tionsprodukten einen bitteren Geschmack und können deswegen für Produkte, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, nicht verwendet werden. Für Luftballons hat sich das geschmacklose Zink-dialkyldithiocarbamat (3) bewährt [16]. Zur vollen Entfaltung der Beschleuniger werden Aktivatoren zugesetzt. Diese beschleunigen *nicht* die Vulkanisierung direkt, sondern Erhöhen die Wirksamkeit der Beschleuniger. Zinkoxid (3-5 Gew.%) hat sich als Aktivator besonders bewährt [17] und findet sich in vielen Gummiprodukten. Schließlich werden noch Fettsäuren zugegeben, die das Gesamtsystem Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger-Zinkoxid unabhängig davon nochmals aktivieren [18].

Alterungsschutz: Alle elastischen Materialien verlieren nach Nutzung oder Lagerung ihre Elastizität und Reißfestigkeit. Verschiedene Faktoren beeinflussen diesen Alterungsprozess, z.B. mechanische Beanspruchung, Hitzeeinwirkung und Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff und Ozon. Durch Zugabe von Radikalfängern können die Alterungsprozesse wirksam verlangsamt werden: ein vulkanisiertes Gummiband ohne Alterungsschutz zeigt nach einer Woche unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre (21 bar, 70°C) nur noch 20%, nach Zugabe von 2 Gew.% Alterungsschutz aber noch 85 % seiner ursprünglichen Reißfestigkeit [19]. Für Luftballons, die von Menschen in den Mund genommen werden, sind nur einige Antioxidantien als Alterungsschutz-Zuschläge zugelassen, z.B. das Phenolderivat 4.

Die Wiege des Luftballons: die Kautschukplantage

Die Herstellung eines Luftballons beginnt mit der Latexernte auf einer der großen Kautschukplantagen in Südostasien (Abbildung 4). Latex ist eine feine Dispersion von festen Kautschukpartikeln (0,1 µm Durchmesser) in Wasser (Feststoffanteil etwa 35 Gew.%), Tabelle 1. Jedes Partikel ist von einer Phospholipidhülle umschlossen, in der Hüllproteine ein-



gelagert sind. Von der Oberfläche ragen die Seitenketten vieler saurer Aminosäuren [20] der Hüllproteine in das umgebende Wasser. Da deren Carboxylgruppen teilweise dissoziiert sind, d.h. ein Proton abgespalten haben, sind die Kautschukpartikel nach außen hin negativ geladen und durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Kautschukpartikeln bleibt die Latex-Dispersion stabil.

Fast 90% des Latex werden gleich auf der Plantage zu Naturkautschuk weiterverarbeitet [21]. Mit Essigsäure wird der pH-Wert des Latex erniedrigt, so dass die Carboxylatgruppen auf der Oberfläche protoniert und elektrisch neutral werden. Sofort koagulieren die Kautschukpartikel und sammeln sich an der Oberfläche. Nach einiger Zeit wird die oben schwimmende halb feste Schicht abgetrennt, zu Platten gewalzt und zum Trocknen aufgehängt. Dies ist der Rohstoff für die breite Produktpalette der gummi verarbeitenden Industrie, von der Kabelisolation bis zum Autoreifen.

Luftballons mit ihrer dünnen Hülle werden nach einem besonderen Verfahren hergestellt, der Tauchung. Diese Technik ist nicht neu, denn schon die Indios stellten Flaschen und Kopfbedeckungen durch mehrfaches Einstreichen hohler, tönerner Formen her. War die gewünschte Dicke erreicht, wurde die innere

TAB. 1 ZUSAMMENSETZUNG VON FRISCHEM LATEX AUS HEVEA BRASILIENSIS [21]

Bestandteil	Anteil in Gew. %
Gesamt-Festkörpergehalt	41,5
Kautschuk	36,0
Aminosäuren und N-Basen	0,3
neutrale Lipide	1,0
Proteine	1,6
Phospholipide	0,6
Kohlenhydrate	1,5
Salze (K, P und Mg)	0,5
Wasser	58,5

Form zerschlagen und der wasser-dichte Hohlkörper war fertig. Luftballons werden im Prinzip heute noch so hergestellt: eine Form wird in Latexlösung getaucht, getrocknet und dann weiterverarbeitet [21]. Zur heimischen Produktion [22] von Luftballons muss der Latex auf der Plantage aus Kostengründen konzentriert und wegen seiner Empfindlichkeit transportfähig gemacht werden.

Konzentrierung: Zur Erniedrigung des Wasseranteils wird der Latex durch Zentrifugieren auf einen Feststoffanteil von etwa 60 % erhöht, der Wasseranteil sinkt dementsprechend von 65% auf 40%.

Halbarmachung: Zur Verhinderung einer Koagulation während des Transports wird der Latex auf der Plantage mit Ammoniak versetzt. Ein pH-Wert um 10 garantiert [21], dass die auf der Proteinhülle der Partikel außen liegenden Carboxylatgruppen deprotoniert, also negativ bleiben. Der hohe pH-Wert und die Zugabe von 0.04% Ammoniumlaurat [23] und 0.025% Zinkoxid/Tetramethylthiuramdisulfid (5) [24] stabilisieren und konservieren den Latex gegen mikrobiologischen Zerfall.

Die Luftballonfabrik

An eine Luftballonhülle werden fast unerfüllbare Anforderungen gestellt: sie soll hauchdünn sein, damit der Ballon leicht ist und bei Gasfüllung kräftig nach oben steigt, sie muss gleichmäßig dick sein, damit der Ballon keine Schwachstellen hat und beim Aufblasen nicht frühzeitig platzt, sie muss elastisch sein, damit der Ballon mehrfach aufgeblasen werden kann, sie muss lagerfähig sein und der Ballon sollte viele Aufblasvorgänge vertragen, der Ballon muss leicht aufblasbar sein, die Hülle muss möglichst gasdicht sein, damit der Ballon lange unter der Zimmerdecke hängt, sie darf nicht abstoßend schmecken und auf keinen Fall gesundheitsschädigende Verbindungen abgeben, die Ballons sollen möglichst in allen schönen Farben erhältlich sein, wobei die Farbe gleichmäßig verteilt sein muss und schließlich

LATEX



Abb. 4 Latex-Gewinnung auf der Plantage

Kautschuk wurde schon vor Kolumbus von den Indios aus dem Latex des wild wachsenden, bis 30 m hohen Kautschukbaums gewonnen. Obwohl wegen der Monopolstellung Brasiliens die Ausfuhr von Samen strengstens verboten war, schmuggelte 1876 der englische Biologe Henry Wickham 70 000 Samen nach England [29], aus denen im Londoner Botanischen Garten (Kew Garden) 2700 Setzlinge gezogen werden konnten. Dies war die Grundlage der riesigen Kautschukplantagen in den englischen Kolonien in Südostasien und noch heute dominieren Malaysia, Indien, Indonesien und Thailand den Weltmarkt. Die Gewinnung von Kautschuk beginnt mit dem oberflächlichen Anritzen der Rinde von mindestens fünfjährigen Kautschukbäumen. Heute werden höchstens 180 Schnitte im Jahr gemacht und nach 8 Jahren beginnt man wieder beim ersten Schnitt, wo sich inzwischen die Rinde völlig regeneriert hat. Die täglich herauslaufende Latexmenge von 20-30 g sammelt sich in kleinen Bechern am unteren Ende des Einschnitts. Durch Züchtung konnte der Ertrag auf Werte von über 2000 kg/ha/a gesteigert werden. Insgesamt werden beim Kautschuk heute noch ein Drittel der Gesamtmenge von 15.5 Mio. t/a durch Naturkautschuk abgedeckt [30], den Rest bilden Synthesekautschuke vor allem auf Styrol-Butadien- und Butadien-Basis.



muss der Luftballon noch möglichst preiswert sein.

Mit Hochachtung kann festgestellt werden, dass seriöse Luftballon-Hersteller alle diese Forderungen tatsächlich erfüllen. Verfolgen wir den weiteren Herstellungsprozess:

Dem angelieferten Latexkonzentrat werden Schwefel, Beschleuniger, Aktivatoren und Alterungsschutz-Substanzen zugesetzt. Die genauen Rezepturen sind wohlgehütete Betriebsgeheimnisse, aus gutem Grund, denn das Latexkonzentrat ist zwar die stoffliche Basis, aber die Qualität des Luftballons bestimmen vor allem die Rezeptur und die dazu ausgetüftelten Verfahrensvorschriften. Die fertige Mischung wird durch leichtes Erwärmen für mehrere Stunden vorvulkanisiert. Dabei tritt bereits eine gewisse Vernetzung zwischen den Isoprenketten über Schwefelbrücken ein.

Dem vorvulkanisierten Latexkonzentrat werden anschließend die gewünschten organischen Farbpigmente untergemischt. Da Luftballons „mit der Mundschleimhaut in Berührung kommen“, dürfen nach dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-gesetz nur besonders zugelassene Pigmente verwendet werden. Favorit in der Käufergunst ist dabei eindeutig ein kräftiges Rot.

Luftballons werden heute vollautomatisch hergestellt, wobei die Produktionszahlen beachtlich sind: die einzige in Deutschland produzierende Luftballonfabrik, die Firma Everts in Datteln, stellt an einem Tag bis zu 1 Million (!) Luftballons her (Infokasten S. 21).

Der Schnulleralarm

Da Luftballons in den Mund genommen werden, müssen die Hersteller eine ganze Anzahl von Rechtsvorschriften beachten. Ohne auf die Logik von Rechtsvorschriften und deren europäischer Harmonisierung einzugehen, dürfen Luftballons u.a. nur mit folgenden Vermerken verkauft werden:

Nicht geeignet für Kinder unter 3 Jahren.

DIE VULKANISATION

Die Entdeckung der Vulkanisation: ein glücklicher Zufall?

Die Entdeckung der Vulkanisation wird meist als glücklicher Zufall beschrieben. Der Erfinder Charles Goodyear [32] soll 1839 aus Versehen eine Mischung aus Kautschuk, Schwefel und Bleioxid auf den heißen Küchenherd verschüttet haben und zu seiner großen Überraschung entstand dabei eine hochelastische Masse. Der Komiker Bill Bryson witzelte [32]

„In Goodyear finden wir die wichtigsten Eigenschaften des typischen amerikanischen Erfinders wieder – blinder Glaube an sein Produkt, Jahre der Aufopferung und völlige Hingabe zu seiner Idee – mit einem charmanten Unterschied: er hatte nicht den leisesten Schimmer, was er tat“

Damit tut man Goodyear grobes Unrecht, denn in Wirklichkeit hatte er, besessen von der Idee, aus Rohkautschuk ein leistungsfähiges Material herzustellen, in jahrelangen Versuchen tausende verschiedener Rezepturen erfolglos ausprobiert. Er war ständig hoch verschuldet und vor allem seine Familie nahm größte persönliche Opfer auf sich, um seine Forschungsarbeiten zu finanzieren. Es ist richtig, die Entdeckung ist nicht das Resultat einer wissenschaftlichen Studie, aber probieren geht manchmal eben doch über studieren. Die Entdeckung war ihm zu gönnen, als Belohnung vor allem für seine Gabe, im entscheidenden Moment das geschenkte Glück auch genutzt zu haben.

Da Goodyear nicht genügend Geld für die Patentierung und Vermarktung seines Verfahrens hatte, suchte er Investoren für seinen „gegerbten“ Gummi und sandte einige Proben an englische Industrielle. Eine dieser Proben bekam 1842 Thomas Hancock in die Hände. Hancock war ein erfolgreicher Fabrikant, der bereits seit 1820 erfolgreich Gummischnüre und Bänder produzierte, für deren Herstellung er eine völlig neuartige Verfahrenstechnik entwickelt hatte [33]. An der übergebenen Probe wäre es für Hancock durchaus möglich gewesen, den hohen Schwefelgehalt am Geruch oder durch Verbrennung nachzuweisen und somit Goodyears Trick zu erkennen. Nachgewiesen werden konnte das nicht! Auf jeden Fall entwickelte Hancock ein Alternativverfahren, bei dem Kautschukstreifen in geschmolzenen Schwefel eingetaucht wurden. Auf Vorschlag eines Freundes nannte er diesen Prozess „Vulkanisation“ nach dem römischen Gott des Feuers. Hancock, ein tüchtiger Geschäftsmann ließ sein Vulkanisationsverfahren am 21. November 1843, acht Wochen vor Charles Goodyear (30. Januar 1844) patentieren [34].

Es schlossen sich zwischen beiden und auch anderen Konkurrenten endlose und unerfreuliche Patentprozesse an. Aus heutiger Sicht muss festgestellt werden, dass beide, Goodyear als Tüftler und Hancock als Ingenieur und Industrieller, den Grundstein für eine bis heute florierende Industrie legten [35].

Vulkanisation und Elastizität

Im Naturkautschuk sind die Polyisoprenketten stark miteinander verknüpft. Die einzelnen, miteinander chemisch nicht verbundenen Ketten können aber relativ leicht, besonders bei erhöhter Temperatur, gegeneinander verschoben werden. Deswegen führt eine auf ein Werkstück aus Naturkautschuk wirkende äußere Zugkraft zu einer plastischen Verformung. Nach Wegfall der Zugkraft nimmt das Werkstück nicht vollständig seine alte Form an, da die Ketten nun in einer energetisch annähernd gleich günstigen Anordnung vorliegen. Naturkautschuk ist daher thermoplastisch, aber nicht sehr elastisch.

Bei der Vulkanisation werden die einzelnen Ketten miteinander chemisch über Schwefelbrücken chemisch vernetzt. Wirkt auf einen Werkstoff aus vulkanisiertem Kautschuk eine identische starke, äußere Zugkraft, findet nur eine geringe Verformung statt, da die Schwefelbrücken ein Auseinandergleiten der Polyisoprenketten verhindern. Nach Wegfall der Zugkraft geht der Werkstoff vollständig in seine ursprüngliche Form zurück. Vulkanisierter Kautschuk ist elastisch und nicht thermoplastisch.

Die Zahl der Schwefelbrücken zwischen den Polyisoprenketten bestimmt somit die Härte und die Elastizität des Werkstoffs. Technisch unterscheidet man Weichgummi mit einem Schwefelgehalt von unter 5% und Hartgummi mit einem Schwefelgehalt von etwa 40%. Für hochelastische Produkte wie Luftballons liegt der Schwefelgehalt unter 1%.



HERSTELLUNG VON LUFTBALLONS



1

Produktion von Luftballons

Luftballons werden heute vollautomatisch in großen Anlagen hergestellt. Die Ausmaße solcher Maschinen liegen bei ca. 30 m Länge und können viele Hunderttausende von Luftballons täglich produzieren. Folgende Produktionsschritte werden dabei durchlaufen:

1. Reinigen der Formen

Die leeren Kunststoff-Formen werden in verschiedenen Reinigungsbädern sorgfältig gesäubert.



2

2. Koagulantbad

Ziel dieses Produktionsschritts ist es, auf die Formen eine dünne Schicht Koagulant aufzubringen, d.h. eine Substanz, die nach dem Tauchen in die Latexmischung die Kautschukpartikel möglichst feinkörnig und gleichmäßig koaguliert. Dabei haben sich Calciumsalze bewährt, da das zweifach positive Ion die negativen Ladungen der Carboxylatgruppen auf der Oberfläche der Kautschukpartikel ausgleicht und dadurch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Kautschukpartikeln aufhebt [36]. Die Formen werden in eine Lösung des Koagulants eingetaucht und anschließend kurz angetrocknet.



3

3. Tauchen in Latex und Trocknen

Die mit einer gleichmäßigen Koagulantschicht überzogene Form wird in die Latexmischung eingetaucht und anschließend getrocknet. In der Latexmischung sind sämtliche Zusatzstoffe, Beschleuniger, Aktivator, Alterungsschutz und die Farbe enthalten. Hier zeigt sich einer der Vorteile der Vorvulkanisation: beim Trocknen ragen aus den Membranhüllen der vorvulkanisierten Latexpartikel unpolare Polyisoprenketten heraus, die wie ein Klettverschluss schon jetzt verschiedene Kautschukpartikel locker miteinander verbinden.



4

Nun haben wir alles auf der Form in einer Schicht zusammen, die Substanzen für die Koagulation der Latexpartikel, die Latexpartikel selbst und alle Substanzen für die Vulkanisation.

4. Rändern

Luftballons lassen sich nur leicht aufblasen, wenn das Mundstück lippengerecht einen wulstigen Rand hat. Dazu wird der obere Rand der Latexmischung mit rotierenden Rollen etwas



5

von der Form gelöst und umgestülpt. Da die Latexschicht noch nicht durchvulkanisiert ist, kleben die einzelnen Schichten zusammen und bilden nach der Vulkanisation einen kompakten Ring.

5. Nachvulkanisieren

Nach einem weiteren Waschvorgang zur Entfernung von Koagulantresten erfolgt die eigentliche Vulkanisation. Besonders hier zeigen sich die Vorteile der zweistufigen Vulkanisation: Die Vorvulkanisation läuft bei leicht erhöhten Temperaturen ab und die Nachvulkanisation unterhalb von 120 °C. Erst diese geringe thermische Belastung erlaubt den Einsatz von organischen Pigmenten, so dass die Luftballons in so vielen schönen Farben hergestellt werden können.

Durch die geringe thermisch Belastung während der Vor- und Nachvulkanisation bleiben die langen Isoprenketten intakt. Dies führt zur hohen Reißfestigkeit der Ballonhülle.

Nach der Trocknung der vorvulkanisierten Latexschicht ragen aus der Membranhülle der Kautschukpartikel die Enden der Polyisoprenketten heraus. Bei der Nachvulkanisation werden deswegen viele Schwefelbrücken zwischen den Kettenenden von Polyisoprenmolekülen verschiedener Kautschukpartikel gebildet. Genau dies führt zur hervorragenden Elastizität von Luftballons.

6. Abnehmen

Nach dem Abkühlen werden die Ballons in Heißwasser und Seifenwasser gewaschen und anschließend mit rollenden Walzen maschinell von den Formen abgezogen. Nach einer sorgfältigen Qualitätskontrolle wird verpackt und die fertigen Luftballons sind versandfertig.

Danksagungen

Ich danke Frau Dr. E. Vaupel vom Deutschen Museum in München, Dr. K.-H. Hellwich vom Beilstein Institut Frankfurt und vor allem Dr. Rainer Hotzelmann und Katrin Gille von der Fa. Everts Balloons in Datteln für ihre Mithilfe bei den Recherchen zu diesem Artikel. Dr. Hotzelmanns Vortrag auf einer Fortbildungsveranstaltung der GDCh war Ausgangspunkt für diesen Artikel. Carina und Dr. Hubertus Pohris, Marburg und der Firma Dutch Dipping Technologies, Almelo, Holland, danke ich für ihre Hilfe und die Überlassung von Fotomaterial.



Warnung! Kinder unter 8 Jahren können an nicht aufgeblasenen oder geplatzten Ballons ersticken. Die Aufsicht durch Erwachsene ist erforderlich. Nicht aufgeblasene Ballons sind von Kindern fern zu halten. Geplatzte Ballons sind unverzüglich zu entfernen. Hergestellt aus Naturkautschuk.

Luftballons dürfen nach § 30 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-Gesetz (LMBG) keine gesundheitsschädlichen Substanzen abgeben. Da vor einigen Jahren im sogenannten Schnulleralarm erhöhte Konzentrationen von carcinogenen Nitrosaminen in Babysaugern festgestellt wurden, legte das Bundesamt für Risikobewertung (BfR) in Berlin (vormals Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, vormals Bundesgesundheitsamt) den Grenzwert für Nitrosamine in Babysaugern mit 10 µg/kg Schnullermasse verbindlich fest [25]. Folgende Überlegungen hatte das BfR angestellt: im schlimmsten Fall knautscht und saugt ein Säugling den gesamten Nitrosamingehalt eines 10 g schweren Schnullers heraus und darf dann höchstens 0,1 µg Nitrosamine aufgenommen haben. Beim Luftballon kann höchstens ein 10 cm² großes Mundstück vollständig ausgelutscht werden. Wenn dabei maximal 0,1 µg Nitrosamine aufgenommen werden dürfen und sich aus 1 kg Luftballonmasse eine Oberfläche von ca. 400 dm² ergibt, dann darf die Luftballonmasse höchstens 400 µg/kg Nitrosamine enthalten (BfR 26.3.2004). Das BfR sieht aber in seiner Studie, dass Luftballons nicht so intensiv und ausdauernd ausgelutscht werden wie Babyschnuller [26]. Bevor Ihnen nun beim Aufblasen eines Luftballons wegen der möglichen carcinogenen Wirkung Ihres Tuns die Luft wegbleibt, sollte Sie wissen, dass ein Erwachsener mit der täglichen Nahrung 0,2-0,3 µg Nitrosamine aufnimmt.

Wo aber kommen die Nitrosamine im Luftballon überhaupt her? Viele Beschleuniger wie Tetramethylthiuramdisulfid (5) und die schon auf der Plantage zugesetzten Konservierungs-

stoffe wie Zink-N,N-dialkyldithiocarbamat (3) werden im Laufe der Zeit und während der Verarbeitung zu Dimethylamin abgebaut. Dimethylamin reagiert mit Stickoxiden (NO und NO₂) aus der Atmosphäre zum carcinogenen Dimethylnitrosaminen ON-N(CH₃)₂. Da aber ohne Beschleuniger und Latex-Konservierungsstoffe Luftballons überhaupt nicht hergestellt werden können, wurde und wird nach Alternativen gesucht, die nicht zu carcinogenen Nitrosaminen führen [27].

Zusammenfassung

Kautschuk, ein klebriges Naturprodukt, von den brasilianischen Indios entdeckt, von Kolumbus bestaunt, erlangte erst durch Goodyears Vulkanisation praktische Bedeutung. Der Luftballon ist bestimmt nicht das wichtigste Produkt auf Kautschukbasis, aber vielleicht das Schönste. In einem modernen Luftballon mit seinem geringen Gewicht, seiner schönen Farbe, seiner gesundheitlichen Unbedenklichkeit und natürlich und vor allem mit seiner unglaublichen Elastizität spiegelt sich der Fleiß und Einfallsreichtum von vielen Generationen von Wissenschaftlern und Ingenieuren der Chemischen Industrie wider. Wenn wir also zum Höhepunkt eines Kindergeburtstages Luftballons zum Aufblasen in den Mund nehmen und durch Lungenkraft über ein paar Schwefelbrücken verknüpfte Polyisoprenketten recken und strecken, dann können wir auf dieses wunderbare Produkt stolz sein. Warum wir stolz sind, das sollten wir unseren Kindern erzählen – und den Moment genießen.

Literatur und Anmerkungen

- [1] Schlagerfans können sich unter <http://in-geb.org/Lieder/kaufdire.html> von diesem langsamen Foxtrott aus dem deutschen Eisrevue-Film „Der weiße Traum“ (1943) verzaubern lassen. Dieser Durchhaltefilm von Géza von Cziffra (Drehbuch und Regie) mit den Hauptdarstellern Olly Holzmann, Lotte Lang, Wolf Albach-Retty, Hans Olden und Oskar Sima spielte 31 Millionen Mark ein und war damit der erfolgreichste deutsche Schwarzweißfilm. Cziffra versuchte 1960 vergeblich

diesen Erfolg mit dem Remake „Kauf Dir einen bunten Luftballon“ mit Heinz Erhardt, Ina Bauer und Toni Sailer zu wiederholen.

- [2] *Latex*: ursprünglich Milchsafte von kautschukliefernden Pflanzen, allgem. kolloidale Dispersionen von Polymeren in Wasser. *Kautschuk*: unvernetztes, aber vernetzbares Polymer mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur (DIN 53 501). Man unterscheidet heute Natur- und Synthesekautschuk. *Gummi* (pl. Gummis): vulkanisierte Natur- oder Synthesekautschuke; *Gummi* (pl. Gummien): pflanzliche Ausscheidungen von Polysacchariden, die an der Luft erstarren. Sie sind untoxisch und werden als Verdickungsmittel in Lebensmitteln verwendet. Typische Beispiele sind *Gummi arabicum*, *G. myrrhae*, *G. benzoe Siam* etc.
- [3] Der Kautschukbaum gehört zur Familie der Wolfsmilchgewächse (*Euphorbiaceae*) und ist mit der bei uns heimische Sonnen-Wolfsmilch (*Euphorbia helioscopia*) verwandt, die beim Anschneiden einen bitteren, giftigen Latex absondert.
- [4] Diese Geschichte wird unterschiedlich erzählt: mal war es eine hüpfende Kugel, mal ein wasserabweisender Regenhang der Amazonas-Indianer und mal eine stinkende Fackel in Mexiko. Sicher ist nur, dass die spanischen Conquistadoren als erste Europäer den Kautschuk entdeckten.
- [5] Das war die Geburtsstunde des Radiergummis (engl. „*rubber*“ oder „*Indian rubber*“). Priestley war begeistert: „... I have seen a substance that is perfectly suited to erase pencil lines by rubbing. E. Nairne, a London instrument maker, sells pieces of about half an inch of this product for three shillings.“
- [6] Die sehr schweren „*macs*“ reichten vom Hals bis zu den Füßen. Bei Hitze floss man vor Schwitzen weg und der Mantel wurde außen klebrig. Trotzdem ist noch heute der „*mac*“ das englische Synonym für einen Regenmantel. In dem Beatles-Hit mit den strahlenden Barocktrompeten, „*Penny Lane*“, heißt es in der 2. Strophe: *In the corner is a banker with a motorcar. The little children laugh at him behind his back, and the banker never wears a „mac“ – in the pouring rain – very strange.*
- [7] Bei seinen vorbereitenden Versuchen entdeckte Charles den Zusammenhang zwischen Temperatur und Volumen eines (idealen) Gases, in heutiger Schreibweise $V = \text{const} \cdot T$. Die Öffentlichkeit wurde erst nach Charles Tod durch Gay-Lussac auf dessen Entdeckung aufmerksam gemacht. In deutschsprachigen wird im Gegensatz zu englischsprachigen Lehrbüchern deswegen irrtümlich der lineare Zusammenhang zwischen Volumen und



- Temperatur nicht als Charles-, sondern als Gay-Lussac-Gesetz bezeichnet.
- [8] Wehmut muss jeden Chemiebegeisterten beim Gedanken ergreifen, dass Faradays öffentliche Vorlesungen in der Royal Institution so beliebt waren, dass wegen des Verkehrschaos der vor- und abfahrenden Pferdekutschen die Albemarle Street kurzerhand zur ersten Londoner Einbahnstraße erklärt werden musste.
- [9] Faraday beschrieb seine „Beutel“ (bags) wie folgt: „*The caoutchouc is exceedingly elastic. Bags made of it ... have been expanded by having air forced into them, until the caoutchouc was quite transparent, and when expanded by hydrogen they were so light as to form balloons with considerable ascending power*“. siehe www.balloonhq.com/faq/history.html
- [10] Unter www.irrub.com informiert das *International Rubber Research and Development Board* sehr umfassend über alle Aspekte des Kautschuks.
- [11] A. Gumboldt, *Chem.unser Zeit* **1969**, 1, 41.
- [12] H. Staudinger, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **1920**, 53, 1073. Staudingers Geniestreich stieß zunächst auf schärfsten Widerstand. Nach Meinung vieler führender Chemiker war Kautschuk eine lockere Zusammenlagerung von vielen kleinen, aber wohldefinierten Molekülen. Die Verleihung des Nobelpreises 1953 an Staudinger, also über 30 (!) Jahre nach der Entdeckung verdeutlicht die zögernde Akzeptanz durch die Fachkollegen. siehe: <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1953/staudinger-lecture.html>
- [13] Obwohl die Konfiguration der Doppelbindungen in Polyisopren häufig mit *cis* und *trans* angegeben wird, dürfen diese Begriffe streng genommen hier nicht verwendet werden. Nur das Cahn-Ingold-Prelog (CIP)-System liefert an tri- und tetra-substituierten Doppelbindungen eindeutige Stereodeskriptoren. Kautschuk ist danach Z-konfiguriert, da die beiden höherrangigen Substituenten an beiden C-Atomen der Doppelbindung zur selben Seite (*zusammen*) der Doppelbindung gerichtet sind. Das in anderen Pflanzen synthetisierte Polyisopren mit „*trans*“-Konfiguration (z.B. Guttapercha) ist dementsprechend *E*-konfiguriert.
- [14] J. v.d.Heijden, *Natuurrubber*, **2002**
- [15] Aufblasen von Luftballons kann eine Extremsportart sein. In der ZDF-Sendung „Wetten, dass“ blies der Schweizer Naturbursche Jakob „Köbi“ Schwitter am 6. Juli 2002 einen Luftballon auf, bis er platzte. Nichts besonderes, allerdings blies er den Ballon mit einem 100 m langen Feuerwehrschauch auf, auf dem 100 Menschen standen.
- [16] Diese Verbindung reagiert leicht mit elementarem Schwefel unter Bildung von Polysulfiden $R_2N-C(S)-S-(S_n)-Zn-S-C(S)-NR_2$. Die beschleunigende Wirkung beruht vor allem auf der erhöhten Reaktionsfähigkeit verglichen mit elementarem Schwefel.
- [17] Die aktivierende Wirkung von Zinkoxid beruht auf der Bildung von S-Zn-S-Bindungen.
- [18] Hier muss man vor dem Erfindungsreichtum der Industriechemiker den Hut ziehen. Zugespißt ausgedrückt haben sie es nämlich geschafft, dass die Aktivatoren die Beschleuniger beschleunigen und die Fettsäuren die Beschleuniger der Beschleuniger beschleunigen. Vergleichen Sie dazu eine ähnliche Beschleunigungskaskade bei der Blutgerinnung: K. Roth, *Chem. unserer Zeit*, **2004**, 38, 426.
- [19] Bei diesem Experiment wurde ein für Luftballons nicht zugelassenes Derivat des 1,4-Diaminobenzols als Alterungsschutz zugesetzt K.S. Reinartz und L.W. Ruetz, *Natuurrubber*, **1997**, 9 (12), 5.
- [20] Aminosäure allgemein $NH_2-CHR-COOH$; saure Aminosäuren haben in der Seitenkette R freie Carboxylgruppen z.B. Asparaginsäure $R = -CH_2-COOH$ und Glutaminsäure $R = -CH_2-CH_2-COOH$
- [21] W. Resing, *Natuurrubber*, **2000**, 17 (1), 2. 12% der Latexernte werden als Konzentrat verkauft und nach dem Tauchverfahren weiterverarbeitet. Über die Hälfte davon wird zu medizinischem Material wie Handschuhe, Katheter und Schläuche und ca. 3% zu Kondomen und Ballons verarbeitet.
- [22] Es gibt tatsächlich noch eine, aber nur eine Herstellerfirma für Luftballons in Deutschland, die Firma Everts Balloons in Datteln im nördlichen Ruhrgebiet. www.evertsballon.com
- [23] Ammoniumsalz der Laurinsäure, einer linearen gesättigten Fettsäure $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$. Dieses Salz ist eine Seife und stabilisiert die Latexpartikel, indem sich der unpolare Kohlenwasserstoffrest in die Phospholipidschicht einlagert und die negative Carboxylgruppe nach außen herausragt und die negative Ladung der einzelnen Kautschukpartikel erhöht.
- [24] Tetramethylthiuramdisulfid wird mit unterschiedlichen Namen beschrieben: Thiuram, Thiram, Thiurad etc. Rationeller Name: Bis(dimethylthiocarbamoyl)-disulfan; die Verbindung ist ein wirksames Fungizid und Konservierungsmittel.
- [25] Stellungnahme des BgVV vom 11.4.2002, www.BfR.bund.de
- [26] Der Schnulleralarm wiederholte sich im Jahr 2004 - wieder mit einem entsprechenden Presseecho - mit einem zum Luftballon eng verwandten Bedarfsgegenstand, dem Kondom (www.cvua-stuttgart.de). Besonders ein mit Schokoladengeschmack versetztes Kondom zeigte einen erhöhten Nitrosamingehalt, der aber zum größten Teil auf die Kakaoröstung zurückgeführt werden konnte. Geht man von dem BfR-Richtwert von höchstens 400 µg Nitrosamine je kg Luftballonmasse aus, dann würde ein daraus hergestelltes Kondom von 1,5 g maximal 0,6 µg Nitrosamine enthalten. Wie oder von wem der gesamte (!) Nitrosamingehalt eines Kondoms aufgenommen werden könnte, überlasse ich der Fantasie der Leser.
- [27] Im Gegensatz zum Dimethyl- ist das Dibenzylnitrosamin nicht carcinogen. Der Einsatz von Tetrabenzylthiuramdisulfid und Zink-N,N-dibenzylthiocarbamat, die beide auf Dibenzylamin basieren, wird deswegen gegenwärtig untersucht.
- [28] mehr dazu siehe www.quarks.de
- [29] Wie er die Samen genau herausgeschmuggelt hat, bleibt unklar: mal waren es zwei ausgestopfte Krokodile, dann ein Sarg und schließlich gefälschte Ausfuhrpapiere. Wie dem auch sei, Wickham bekam eine Menge Geld für den Schmuggel und wurde später für seine Verdienste um sein englisches Vaterland geadelt.
- [30] D. Ulbrich und M. Vollmer, *Nachr.Chem.*, **2002**, 50, 350
- [31] *Polymere*, H.-G. Elias, **1996**, Hüthig&Wepf, Zug.
- [32] *The Goodyear Story*, R. Korman, Encounter Books, **2002**.
- [33] Beim Versuch, angefallene Kautschukkrümel zu verarbeiten, entdeckte er beim maschinellen Zerkleinern in der Wärme, dass aus den Krümeln eine homogene und formbare Kautschukmasse entstand. Bei dieser als Mastikation bezeichneten Technik werden durch die hohen mechanischen Kräfte die Polymermoleküle radikalisch aufgebrochen und durch die Verringerung des mittleren Molekulargewichts wird die Verarbeitbarkeit stark erleichtert. Hancock erkannte die Bedeutung seiner Entwicklung, ließ sie jedoch nicht patentieren, sondern betrieb die Maschinen im Geheimen. Zur Irreführung seiner Konkurrenz bezeichnete er seinen leichter verarbeitbaren Kautschuk als „*pickleled*“ (dtisch. eingelegt).
- [34] Die heute Firma Goodyear Tire & Rubber Co. wurde 1898, also fast 40 Jahre nach Charles Goodyears Tod, von den Brüdern Sieberling in Akron, Ohio gegründet und verwendete Goodyears Namen aus Gründen des besseren Marketings, Charles Goodyear und seine Nachkommen hatten damit nichts zu tun.
- [35] www.bouncing-balls.com/timeline
- [36] Auf der Plantage wird der zum Export bestimmte Kautschuk aus dem Latex durch Zugabe von Essigsäure gefällt und zu Platten verarbeitet. Durch den schnellen pH-Sprung koaguliert das Produkt grob aus. Bei der Herstellung von dünnen Schichten im Tauchverfahren strebt man eine verzögerte und feine Koagulation an, damit die sich bildende Schicht gleichmäßig ist.