

Vijftig jaar rubberchemie en rubberindustrie

door A. van Rossem

678.5.,19"

A survey is given of the development of rubber chemistry and rubber industry in the last 50 years. Because of the development of rubber science, the principal processes in the rubber industry, developed by empirical methods are nowadays understood scientifically.

Research and co-operation have greatly contributed to the development of the rubber industry.

Inleiding.

Bij het vijftigjarige bestaan van de Nederlandse Chemische Vereniging en van het Chemisch Weekblad is het een passende gelegenheid, in een reeks van artikelen de vooruitgang te schetsen van een aantal takken der chemische wetenschap en industrie. Dit is ook voor de betrokken wetenschappen, resp. industrieën van groot nut, want het is goed, ja zelfs noodzakelijk van tijd tot tijd eens een halt te houden, achterom te kijken en te beseffen, wat wij in de afgelopen jaren — ditmaal 50 jaar — hebben bereikt.

Wanneer men de rubberindustrie in die 50 jaar beschouwt, mag worden betoogd, dat deze tak van industrie uit het empirische stadium geleidelijk is overgegaan in een wetenschappelijk geleide en be- grepen industrie.

De rubberindustrie nam een aanvang, toen in 1820 *Thomas Hancock* zich met de toepassing van rubber begon bezig te houden en zeer spoedig het plasticeren van rubber, uitvond, waardoor de vormbaarheid mogelijk werd, hetgeen tot verschillende toepassingen leidde. Spoedig werd ook het mengen met vulstoffen door *Hancock* bedacht en toen in 1839 de Amerikaan *Charles Goodyear* het warme vulcanisatieproces uitvond en *Hancock* in 1844 een zeer algemeen octrooi op dit vulcanisatieproces kreeg, lag de weg open voor een snelle uitbreiding van de industrie en deze vond ook plaats, omdat de vraag naar rubberartikelen in de industrie belangrijk toenam. Men denke slechts aan de ontwikkeling van de electrotechniek als gevolg van de ontdekkingen van *Faraday*, waardoor vraag naar rubber als isolatiemateriaal kwam, de ontwikkeling van het spoorwegverkeer, met zijn behoefte aan verschillende rubberartikelen, aan de ontwikkeling van het rijwielverkeer en van de autoindustrie, waardoor een belangrijke vraag naar rijwielbanden en autobanden ontstond.

Zo was de situatie omtrent 1900. De rubberindustrie had zich ontwikkeld langs zuiver empirische weg tot een belangrijke industrie, welke in 1900 ongeveer 70 000 ton ruwe rubber als grondstof verbruikte.

Beschouwt men nu de rubberindustrie 50 jaar later, dan dient geconstateerd, dat in wezen de vroeger empirisch ontwikkelde procédés nog steeds gehandhaafd zijn, maar toch zijn er een aantal ingrijpende veranderingen ingetreden, welke als volgt kunnen worden samengevat:

1. De omvang van de rubberindustrie is zeer sterk toegenomen; deze verwerkt thans ca. 3 000 000 ton grondstof per jaar en met deze ontzagwekkende uitbreiding is ook de ontwikkeling van methodieken om zeer grote hoeveelheden grondstof en mengsel te verwerken gepaard gegaan.

2. Naast de droge rubberindustrie, welke uitgaat van ruwe rubber als grondstof, heeft zich — sinds 1922 — ook een natte rubberindustrie ontwikkeld, welke rubberartikelen vervaardigt van latex als grondstof en dus het stadium van ruwe rubber overslaat.

3. Er heeft zich in 50 jaar een rubberwetenschap ontwikkeld. Deze stond omstreeks 1900 nog geheel in de kinderschoenen, doch heeft een zeer belangrijke ontwikkeling ondergaan, waardoor een wetenschappelijk inzicht is verkregen in het wezen van de grondstof en van de verschillende procédés, welke bij de rubberindustrie in toepassing zijn.

Deze rubberwetenschap werd gedeeltelijk ontwikkeld in laboratoria van de grotere rubberfabrieken, verspreid over de gehele wereld, doch in het bijzonder in Amerika, anderzijds in daartoe opgerichte instituten.

§ 1. Grondstoffen.

Gedurende de 19e eeuw kwam de grondstof voor de rubberindustrie in hoofdzaak uit Zuid-Amerika en in de laatste decennia van die eeuw ook uit Afrika. Dit was de wilde rubber, gewonnen uit bomen en lianen voorkomende in het oerwoud. In 1900 bedroeg de productie van Braziliaanse rubber en van Afrikaanse soorten in totaal ongeveer 54 000 ton. In 1900 kwamen voor het eerst 4 ton plantagerubber op de markt.

Omstreeks 1900 begint nu de opkomst van de plantagerubberindustrie in Oost-Azië en wel in Malakka, Nederlands-Indië, Ceylon en later in Indo-China. In 1876 had *Henri Wickham* daarvoor de grondslag gelegd, toen hij 70 000 zaden van de *Hevea brasiliensis* uit Brazilië uitvoerde en naar Kew bracht, waar deze zaden werden uitgeplant en het aanzien gaven aan 2000 *Hevea* plantjes, welke naar Oost Azië werden verscheept om daar te worden uitgeplant. Van deze planten zijn de rubberplantages in Oost Azië afkomstig!

Wel heeft men aanvankelijk proeven genomen met tal van andere rubberleverende gewassen, zoals *Ficus elastica*, *Castilloa elastica*, *Funtumia elastica* enz., doch deze bleken alle in regelmatig productievermogen sterk bij *Hevea* ten achter te blijven, zodat tenslotte uitsluitend *Hevea brasiliensis* werd aangeplant.

Was de productie in Nederland-Indië aanvankelijk uitsluitend beperkt tot de plantagerubbercultuur, dus tot ondernemingen, welke met kapitaal werden gedreven, omstreeks 1924 begon, aangemoedigd door de regering ook de bevolking in de buitengewesten met het planten van rubberbomen, hetgeen in korte tijd het aanzien gaf tot de bevolkingsrubbercultuur.

In Tabel I ziet men de ontwikkeling van de rubbercultuur in Oost-Azië. De productie is zo enorm gestegen door voortdurende uitbreiding van het beplante areaal, maar ook door de veredeling van het plantenmateriaal, de z.g. selectie.

Reeds in 1914 wees *Cramer* op deze mogelijkheid, doch eerst in de twintiger jaren werd zowel de vegetatieve selectie (clonen) als de generatieve selectie (speciale zaadtuinen) met voortvarendheid aangepakt door de verschillende proefstations in Nederlands-Indië, voornamelijk door het Algemeen Proefstation der A.V.R.O.S. en het Proefstation voor de Rubber te Buitenzorg, voorts in Malakka en later in Indo-China en Ceylon. Het resultaat is geweest, dat de opbrengst, welke bij de opkomst der plantageindus-

Tabel I.
Wereldproductie van natuurrubber in long tons (1016 kg).

	Wilde rubber	Plantagerubber Oost Azië	Totaal
1900	53 800	4	53 804
1910	62 300	8 200	70 500
1920	38 900	304 900	343 800
1925	34 600	487 100	521 700
1930	21 000	804 000	825 000
1935	20 000	810 000	830 000
1940	45 000	1 372 500 ¹	1 417 500
1950	26 900	1 833 100 ¹	1 860 000
1953	35 000	1 685 000 ¹	1 720 000 ²

¹) Hierbij is ook gevoegd de productie van plantagerubber in Liberia (Afrika).

²) Schatting.

trie 300—400 kg per ha per jaar bedroeg, kon worden opgevoerd tot 1600—2000 kg per ha per jaar bij gebruik van de hoogste producenten. Dit heeft de kostprijs van de ruwe rubber belangrijk verlaagd, waardoor ook thans nog concurrentie met synthetische rubber mogelijk is.

Zoals bekend bevindt de rubber zich als latex in de latexvaten van de bast van *Hevea brasiliensis* en wordt deze latex door tappen gewonnen. Er is enorm veel onderzoek verricht over deze latex in de laatste halve eeuw. De rubber bevindt zich in de vorm van kleine bolletjes in een waterig serum. De afmeting van deze bolletjes bedraagt tot 3 μ , doch er bevinden zich zeer vele kleine onder. Deze bolletjes vertonen een negatieve lading en zijn omgeven door een adsorptie-huidje van eiwitten en lecithine.

Uit recente onderzoekingen van *Mej. Homans en van Gils*¹) is gebleken, dat verse latex feitelijk uit 2 fracties bestaat, een witte rubberrijke en een gele fractie, die rubberarm is. Door centrifugeren kunnen deze fracties worden gescheiden in 2 lagen. Door toevoeging van ammoniak en zelfs water verdwijnt de gele fractie.

Voor de bereiding van ruwe rubber wordt algemeen coagulatie door middel van zuren gebruikt, oorspronkelijk door *Parkin* aangegeven. Volgens de bekende onderzoekingen van *O. de Vries*²) in de jaren 1924—32 zou het coagulatieproces door toevoeging van zuur bestaan uit 2 delen, t.w. a) de ontlading door toevoeging van zuur, waardoor flocculatie plaats vindt en vervolgens zouden de vlokjes zich tot een coagulum verenigen (coalescentie) onder de invloed van een in de latex aanwezige plakstof, vermoedelijk de lecithine. De tegenwoordige theorie van het coagulatieproces neemt aan, dat ten gevolge van toevoeging van zuren ontlading plaats vindt en daarop volgend

samenvlokkings tot een coagulaat zonder dat daartussen een flocculatie-stadium valt te onderscheiden.

De *spontane coagulatie*, welke in de tropen binnen 24 uur optreedt en vroeger werd beschouwd als een zuurcoagulatie ten gevolge van de zuurontwikkeling door bacteriën, blijkt volgens onderzoekingen van *van Gils* verklaard te moeten worden uit de vorming van Ca- en Mg-zepen die een snelle coagulatie veroorzaken.

Opgemerkt zij, dat zich in de latex een aanzienlijke hoeveelheid 1-methylinositol bevindt en wel ongeveer 1%. Aangezien deze stof bij de fabriekmatige bereiding van ruwe rubber in het serum achterblijft, betekent dit, dat ca. 80 000 ton 1-methylinositol per jaar wordt weggegooid, waarvoor, niettegenstaande vele onderzoekingen, tot nu toe nog geen belangrijke toepassing is gevonden.

Het is niet mogelijk om in dit artikel een overzicht te geven van de fabricage van crêpe, sheet en compo, zijnde de voornaamste kwaliteiten van de ruwe rubber, welke in de afgelopen 50 jaar op de markt kwamen.

Naast de natuurrubber heeft zich de laatste 20 jaar een zeer belangrijke industrie van synthetische rubber ontwikkeld, eerst in Rusland, daarna in Duitsland, maar speciaal in Amerika, waar in de wereldoorlog, van 1943—45 niet minder dan 51 fabrieken werden opgericht met een productiecapaciteit van 1 200 000 ton per jaar. Op het in 1951 gehouden symposium over macromoleculaire stoffen werd over de ontwikkelingen en perspectieven op het gebied der elastomeren zeer uitvoerig gerapporteerd³), zodat thans moge worden volstaan met het verwijzen naar Tabel II, waarin de ontwikkeling der productie van de laatste jaren is opgenomen. Ofschoon de verbetering van synthetische rubbers langzaam voortgaat, zijn sedert het genoemde artikel geen principiële nieuwe ontwikkelingen te vermelden.

Wil men dus de huidige grondstoffensituatie van de rubberindustrie met enkele cijfers in het geheugen vastleggen, dan kan men globaal zeggen, dat op het ogenblik ongeveer 2 miljoen ton natuurrubber wordt geproduceerd, tegen ongeveer 1 miljoen ton synthetische rubber, waarvan tweederde synthetische rubber voor algemene doeleinden (general purpose rubber) zoals GR—S en Cold Rubber en éenderde voor speciale doeleinden (special purpose rubbers) zoals butylrubber (voor binnenbanden), de klasse der neoprenen, de synthetische rubbers van het acrylonitriltype (G.R.A., Hycars enz.), siliconen, enz.

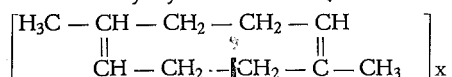
§ 2. Rubberchemie.

Reeds bij het begin van deze eeuw had men een redelijk inzicht in de analyse van ruwe rubber, waarbij men een hoeveelheid van ongeveer 6—8% niet-rubber koolwaterstoffen vaststelde, hoofdzakelijk bestaande uit vocht, acetonextract, eiwit, asbestanddelen, waterextract en alcoholisch loogextract, de rest, derhalve 92—94% bestaande uit rubberkoolwaterstof. Wat betreft de niet-rubberbestanddelen dient hier te worden volstaan met de opmerking, dat in 1923 *Stafford Whitby* vond, dat van het acetonextract van natuurrubber ongeveer de helft, dus 1.5%, uit vetzuren, t.w. oliezuur, stearinezuur en linolzuur bestaat, welke een vrij belangrijke rol spelen bij de vulcanisatie o.m. door het oplossen van zinkoxyde als zinkzeep.

Tabel II.
Productie van synthetische rubber in U.S.A.,
Canada en Duitsland in long tons (1016 kg)

Jaar	U.S.A.								Canada	Duitsland	Totaal
	Normaal	G.R.-S. typen			Neopreen G.R.M.	Butyl G.R.I.	Nihil-type G.R.A.	Totaal	Totaal	Totaal	
1942	2 276	—	1 445	3 721	8 998	23	9 734	22 476	—	98 135	120 161
1943	181 470	—	789	182 259	33 648	1 373	14 487	231 767	2 552	115 754	350 043
1944	668 831	—	1 437	670 268	58 102	18 890	16 812	764 072	34 829	101 624	900 525
1945	717 693	—	1 711	719 404	45 651	47 426	7 871	820 352	45 717	15 557	866 069
1946	612 687	—	721	613 408	47 766	73 114	5 738	740 026	50 981	8 229	806 564
1947	405 496	—	2 273	407 769	31 495	62 820	6 618	508 702	42 393	—	559 324
1949	221 369	67 512	6 281	295 165	35 215	52 237	11 072	393 689	46 642	—	440 331
1950	215 838	134 963	7 447	358 248	50 067	55 832	12 037	476 184	58 440	929	534 624
1951	431 088	263 495	2 231	696 814	58 907	74 105	15 333	845 159	62 293	—	908 381
1952	328 913	292 954	256	637 225	65 745	79 368	16 228	798 566	74 272	4 931	877 769
1953	239 251	392 445	824	669 210	80 495	78 538	20 198	848 441	80 922	6 259	935 622

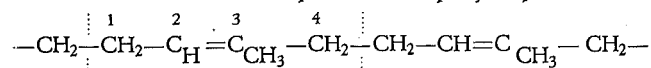
Het is voornamelijk ons inzicht in de rubberkoolwaterstof en zijn eigenschappen, welke in deze 50 jaar een zeer grote verheldering heeft ondergaan. In de eerste jaren van deze eeuw vallen de onderzoekingen van *Harries* ⁴⁾, die door ozonolyse meende te kunnen vaststellen, dat de rubberkoolwaterstof zou zijn een polymeer van dimethylcyclooctadiëen,



Later, in 1914, heeft *Harries* deze formule herroepen en aangenomen, dat het grondmolecuul uit een veel grotere ring bestond, namelijk $\text{C}_{25}\text{H}_{40}$, welke dan op de een of andere wijze gepolymeriseerd moest zijn. Overigens had men omstreeks 1920 een zeer vaag begrip omtrent de molecuulgrootte van de rubberkoolwaterstof. Een rubberoplossing in benzeen beschouwde men als te bestaan uit rubber-micellen, welke omgeven waren door een solvatatiemantel, doch omtrent de eigenlijke aard van dit rubbermicel tastte men in het duister.

Langzamerhand heeft zich een totaal andere opvatting gevormd omtrent het rubberkoolwaterstofmolecuul en wel voornamelijk onder de invloed van het werk van *Staudinger* ⁵⁾, aan wie in 1953 de Nobelprijs voor chemie werd verleend. *Staudinger* betoogde, dat men bij vele natuurproducten te doen heeft met zeer grote organische moleculen met een zeer hoog molecuulgewicht en dat dit ook het geval is bij rubber.

Aanvankelijk heerste nog veel strijd over de grootte van het molecuulgewicht, dat door *Pummerer* op 1000–2000, doch door *Staudinger* op 100 000–200 000 werd geschat. Het bleek spoedig, dat de opvatting van *Staudinger* de juiste was; tegenwoordig wordt het molecuulgewicht van de rubberkoolwaterstof op 200 000–400 000 bepaald. Als resultaat van zeer veel onderzoekingen heeft men vastgesteld, dat het rubbermolecuul is te beschouwen als een draadmolecuul, bestaande uit stukken isopreen, dus polyisopreen:



Polymerisatiegraad	: 3000–6000.
Molecuulgewicht	: 200 000–400 000.
Aantal C atomen	: 15 000–30 000.
Lengte van het molecuul	: 1.3–2.6 μ .
Verhouding lengte tot breedte	: 1640–3280.

De vraag rijst nu, welke vorm heeft dit draadvormige rubbermolecuul? *Staudinger* heeft jarenlang betoogd, dat dit starre staafjes zouden zijn; om dit te

demonstreren droeg hij gemeenlijk bij voordrachten een bosje limonaderietjes bij zich.

In 1934 heeft *W. Kuhn* ⁶⁾ betoogd, dat dit molecuul onmogelijk star kon zijn, doch dat het de vorm zou hebben van een losse, onregelmatige kluwen; thans heeft men deze opvatting algemeen aanvaard. Dit inzicht is van het grootste belang voor een verklaring van de technische eigenschappen zoals bijv. de elasticiteit van rubber.

Het rubberkoolwaterstofmolecuul heeft 2 zeer belangrijke eigenschappen, welke feitelijk bepalend zijn voor de technische eigenschappen na vulcanisatie, t.w. a) de grote regelmatigheid. Deze regelmatigheid kan worden samengevat in een drietal punten:

1. Het rubberkoolwaterstofmolecuul kan men zich opgebouwd denken uit isopreen door 1–4 polymerisatie (zie formule hierboven) waardoor één lange keten ontstaat zonder zijketens. Indien ook 1–2 of 3–4 polymerisatie zou hebben plaats gevonden, zou een molecuul met talrijke zijketens zijn ontstaan van belangrijk mindere regelmatigheid.
2. De polymerisatie heeft zodanig plaats gehad, dat de isopreengroepen steeds gelegen zijn volgens het principe kop-staart-kop-staart.
3. Het rubberkoolwaterstofmolecuul is uitsluitend de cis-koolwaterstof, en niet cis- en trans- door elkaar.

Deze 3 kenmerken dragen nu zozeer tot een regelmatige bouw van de rubberkoolwaterstof bij, dat ruwe rubber en ook ge vulcaniseerde rubber in staat is te kristalliseren, waarover zo dadelijk meer.

b) een zeer grote mate van beweeglijkheid.

Men onderscheidt 2 soorten van beweeglijkheid, een macro-brownbeweging, waarbij het gehele molecuul bewegingen kan uitvoeren, en de micro-brownbeweging, waarbij slechts onderdelen van het molecuul, bepaalde geledingen, bewegingen (rotaties, translaties) uitvoeren.

In oplossing vinden beide bewegingen plaats, in vaste toestand kan de macro-brownbeweging niet plaats vinden, doch wel de micro-brownbeweging. Deze is van grote betekenis voor een verklaring van de elasticiteit en de doorlaatbaarheid voor gas.

Wanneer men natuurrubber afkoelt, worden de veranderingen van het volume als functie van de temperatuur weergegeven in Fig. 1. Bij langzame afkoeling vindt bij + 11° C kristallisatie plaats, waarbij de rubber hard wordt, en bij verdere afkoeling wordt bij – 72° C het overgangspunt van de 2e orde (verstaringspunt) bereikt. Bij snelle afkoeling bestaat geen

gelegenheid voor kristallisatie, de rubber blijft amorf en zacht, doch vertoont bij -72°C verstarring. Dat dit verstarringpunt zo laag ligt — natuurrubber was lange tijd het elastomeer met het laagste verstarringpunt — wijst op een uiterst actieve micro-brownbeweging, welke eerst bij -72°C ophoudt.

Met de kristallisatie gaat een toeneming van het S.G. en van de hardheid gepaard. Deze verandering kende men bij ruwe rubber reeds zeer lang, ook de

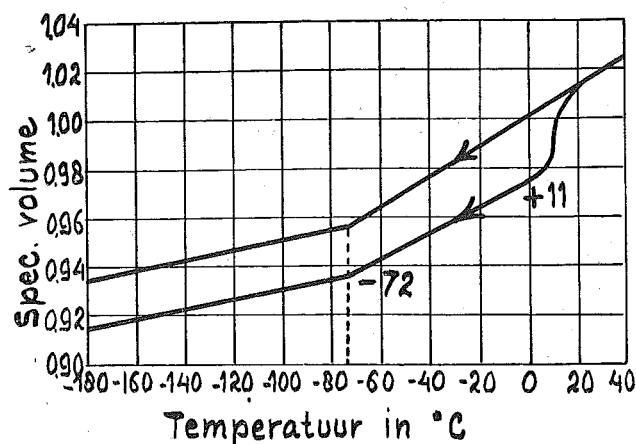


Fig. 1. Verband van specifiek volume en temperatuur bij natuurrubber (naar Bekkedahl).

toeneming van het S.G., doch men wist met het verschijnsel niet goed raad, omdat men de rubber als een bij uitstek „kolloïde” stof beschouwde, waarbij men kristallisatie aanvankelijk als uitgesloten beschouwde. Eerst toen onze landgenoot Katz⁷⁾ in 1924 door middel van röntgenonderzoek onomstotelijk vaststelde, dat gerekte rubber een vezeldiagram vertoonde en dus gekristalliseerd was, kreeg men een duidelijk inzicht in het feit, dat al deze veranderingen in eigenschappen daarmee in overeenstemming waren. De kristallisatie van rubber, zowel ruwe als ge vulcaniseerde, kan worden verkregen door afkoeling onder 11°C , doch veel gemakkelijker door rek, waarbij de lange molecuulketens enigszins geordend gaan liggen en dan gemakkelijk in een kristalrooster passen. Tenslotte kan door verhoging van de druk, het smeltpunt van rubber worden verhoogd, zulks overeenkomstig de wet van Clapeyron.

Deze kristallisatie is van bijzondere betekenis voor de technische eigenschappen van ge vulcaniseerde rubber, waarop nog zal worden teruggekomen.

§ 3. Verwerking van ruwe rubber tot gebruiksartikel.

Bij de verwerking van ruwe rubber tot gebruiksartikel worden globaal 5 verschillende processen onderscheiden, t.w.: a. voorbereidingen; b. plasticeren; c. mengen; d. tijdelijke vormgeving en e. vulcanisatie, welke in het kort mogen worden besproken.

a. Voorbereidingen.

In het begin van deze eeuw kende iedere rubberfabriek haar wasafdeling, waarin de wilde rubbers, afkomstig van Brazilië of Afrika werden gewassen en daarna gedroogd. Door de opkomst van de plantagerubber zijn de wasafdelingen geheel verdwenen; de meeste rubberfabrieken zijn thans niet meer in staat om te wassen.

Meer aandacht heeft men moeten besteden aan het

verkleinen van de rubberbalen, welke tot 100 kg ruwe rubber bevatten. Hiervoor zijn thans algemeen guil-lotines in gebruik, hetzij met één snijmes, of met ster-vormige messen. In Amerika worden soms electrisch verhitte messen gebruikt, die zeer gemakkelijk snijden, en minder spoedig bot worden.

b. Plasticeren.

In het begin dezer eeuw waren de open walsen, reeds ten tijde van Hancock ontwikkeld, de enige machines voor het plasticeren en mengen van de rubber. Deze ook thans nog in gebruik zijnde machines kunnen echter ten hoogste 50 kg mengsel tegelijk verwerken.

In verband met de steeds grotere kwantiteiten ruwe rubber, welke de fabrieken, in het bijzonder in Amerika, verwerken, zijn verscheidene andere methodes in zwang gekomen, welke de fabrikant in staat stellen zeer grote kwantiteiten rubber in zeer korte tijd te plasticeren, t.w. de internal mixers, zoals de Banbury mixer en de Gordon plasticizer.

Internal mixers, welke in 1921 hun intrede deden, bestaan uit een of twee walsen, welke binnen een gesloten ruimte draaien, waarbij men de temperatuur van het geheel kan regelen. Men heeft tegenwoordig internal mixers, welke in staat stellen om charges van 600 kg op te nemen en in ongeveer 5 min voldoende te plasticeren.

De Gordon plasticizer is eigenlijk te beschouwen als een reusachtige spuitmachine. De rubber verdwijnt in deze machine met balen tegelijk en wordt bij zeer hoge temperatuur, tot 200°C , door een worm naar voren bewogen, waar de geplasticeerde rubber weer uittreedt. Dergelijke Gordon plasticizers kunnen tot 1600 kg per uur verwerken.

Terwijl men vroeger de mate van plasticiteit moest afmeten met de duim van de werkman, heeft men thans uitstekende plastometers in gebruik. Men onderscheidt planparallele plastometers, een reeds oud

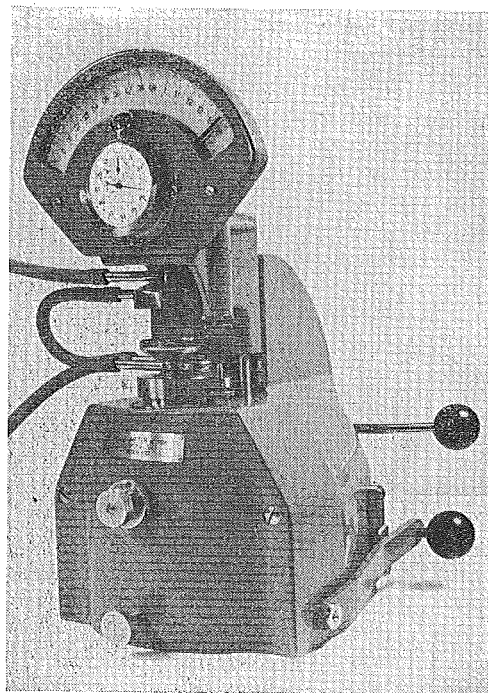


Fig. 2. Stoomplastometer volgens Hoekstra (Nedoptifa uitvoering).

principe, dat in 1924 door *Williams* voor het eerst op rubber werd toegepast, spuitplastometers en ook z.g. rotatieplastometers of rubber rheometers, welke in 1936 het eerst door *Mooney* werden geconstrueerd. Belangrijk is de ontwikkeling der snelplastometers, welke in staat stellen het plasticier- en mengproces in de praktijk bij te houden. De eerste plastometer van dit type werd in 1932 ontwikkeld door *Hoekstra* ⁸⁾ en vindt thans na 20 jaar industriële belangstelling in de vorm, welke gereproduceerd is in Fig. 2.

De belangrijke toeneming van de plasticiteit van de rubber (dus afneming van d_{15} , dikte in de snelplastometer na 15 sec druk) was reeds zolang bekend als het plasticierproces zelf, maar de verklaring van het verschijnsel is eerst gedurende de laatste 20 jaar duidelijker geworden. In 1931 toonde *Cotton* ⁹⁾ aan, dat de toeneming der plasticiteit veel groter was in lucht, resp. zuurstof, dan in stikstof of koolzuur. Dit was dus een rechtstreeks bewijs, dat het plasticieren niet was te beschouwen als een zuiver mechanisch proces, maar dat de luchtzuurstof vermoedelijk een oxydatieve afbraak van het rubbermolecuul veroorzaakte. Nadat *Griffith* aantoonde, dat koud plasticieren effectiever is dan warm plasticieren, onderzochten *Busse* en *Cunningham* ¹⁰⁾ het verschijnsel systematisch en kwamen tot de resultaten, welke in Fig. 8 zijn gereproduceerd.

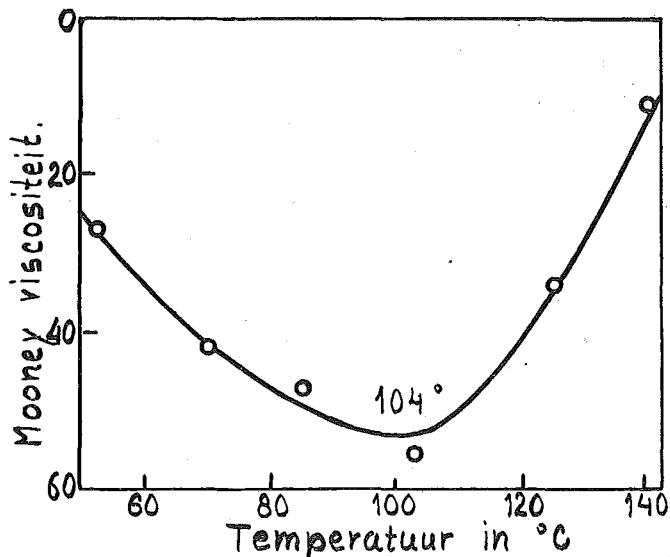


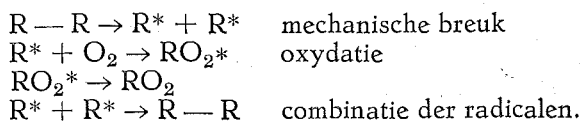
Fig. 3. Invloed van de temperatuur op de efficiency van het plasticieren (Mooney-waarde na 30 min. plasticieren bij verschillende temperaturen).

In de laatste jaren is het onderzoek in deze richting voortgezet door *Pike* en *Watson* ¹¹⁾ van de British Rubber Producers' Research Association, die de gegevens van vorige onderzoekers konden bevestigen en uitbreiden.

De kromme van Fig. 3 heeft dus 2 takken; bij lage temperatuur vindt een z.g. „mechanical activation” plaats, vervolgens gaat de kromme door een minimum bij ongeveer 110° C om daarna een sterke stijging te vertonen. Dit tweede deel der kromme wordt rechtstreeks veroorzaakt door een oxydatieve afbraak van het rubbermolecuul en wordt in de fabrieken aangeduid met „high temperature mastication”, waarvan men vooral in Amerika en bij gebruik van internal mixers een ruim gebruik maakt.

Bij het proces van „cold mastication” neemt men aan, dat rubbermoleculen ten gevolge van de zware

mechanische frictie worden doorgebroken, waarbij ook de zuurstof van de lucht als volgt een rol kan spelen:



Men heeft ook een klasse stoffen ontwikkeld, de z.g. „plasticizers”, welke in staat zijn het plasticierproces te versnellen. Het is gebleken, dat deze alleen in staat zijn het warme plasticieren te versnellen. Bij het koud plasticieren hebben zij geen invloed. Dit wijst op een zuurstofoverdracht onder invloed van het plasticieren. Als „plasticizers” worden gebruikt naphthyl β mercaptaan (R.P.A. No. 2); 0-0' dibenzamidodiphenyldisulfide (Pepton 22) en ook mercaptobenzthiazol (Captax) heeft analoge eigenschappen.

c. Mengen.

Geleidelijk aan zijn de rubbermengsels gecompliceerder geworden en is het aantal klassen van stoffen, welke bij het mengen kunnen worden toegevoegd, belangrijk uitgebreid.

Hieronder volgt een lijst van de verschillende categorieën van stoffen, die in een mengsel kunnen worden verwerkt: 1. Zwavel voor de vulcanisatie; 2. versnellers; 3. activatoren, zoals zinkoxyde en stearinezuur; 4. vulstoffen; 5. kleurstoffen; 6. weekmakers; 7. antioxydanten; 8. odoranten; 9. anticeptica.

Er zal nog gelegenheid zijn op de invloed van sommige van deze vul- en hulpstoffen terug te komen.

Het mengproces geschiedt in dezelfde machines, waarin het plasticieren plaats vindt, dus of op open walsen, het oude procédé, of in „internal mixers”. In deze machines zal men vooral vulstoffen, weekmakers, eventueel ook versnellers en antioxydanten toevoegen, doch in de regel wordt de zwavel niet toegevoegd om „scorch” (voorvulcanisatie) te vermijden. Wanneer het mengsel uit de „internal mixer” treedt, wordt het op een of meer open walsen nagemengd, onder toevoeging van de zwavel.

Bij het mengen heeft men geleerd aandacht te besteden aan de arbeid, welke daarvoor nodig is. Voor een belangrijk deel hangt deze arbeid af van de mengtijd, en voorts van de temperatuurstijging, welke plaats vindt.

Het spreekt vanzelf, dat men zich in de loop der tijden heeft afgevraagd, of het mogelijk was een rubberartikel te fabriceren zonder de zware machines, noodzakelijk voor het plasticieren en mengen. Een tweetal nieuwe wegen werd hiervoor aangegeven, t.w. fabricage van vormartikelen uit rubberpoeders en fabricage van rubberartikelen uit de latex, de z.g. natte rubberindustrie. Echter dient er de aandacht op te worden gevestigd, dat het mengproces op de mengwalsen, hoe grof en lomp dit er ook uitziet, in werkelijkheid een prachtig mengproces is. Hier heeft men nl. te doen met de inbedding van vulstof tussen de rubbermoleculen, ofwel een adsorptie van de rubbermoleculen aan de oppervlakte der vulstofdeeltjes, terwijl bij de latexmenging altijd rekening moet worden gehouden met het feit, dat de kleinste rubbereenheid het latexdeeltje van gemiddeld 1 μ diameter is, terwijl men bij rubberpoeder te doen heeft met klompen van 100 μ , welke niet door vulstoffen kunnen worden doordrongen, en dus in hoge mate onhomogene mengsels leveren. Het

gewone plasticeren en mengen blijft dus nog altijd het beste proces, wanneer het om mengsels met vulstoffen gaat.

d. *Tijdelijke vormgeving; het confectionneren van het artikel.*

De belangrijkste methodes van tijdelijke vormgeving, het kalanderen, spuiten en dompelen, waren reeds bij het begin van deze eeuw bekend. Ofschoon de machines veel groter en sneller zijn geworden, is het principe, waarop deze procédés zijn gegrondvest, hetzelfde gebleven. Daarom zal er hier niet op worden ingegaan.

Bij de tijdelijke vormgeving en het confectionneren van het rubberartikel, dient men echter ook aandacht te besteden aan: de combinatie rubber-weefsel, welke in de rubberindustrie een uiterst belangrijke plaats inneemt. Men denke slechts aan de rijwielenbuitenband en de autobuitenband, waar het canvas zo'n uiterst belangrijke rol vervult. In deze richting heeft zich in de afgelopen 50 jaar een ware revolutie voltrokken. Terwijl men in het begin van deze eeuw ook voor autobanden met recht canvas werkte, bestaande uit ketting en inslagdraden, heeft men geleidelijk de inslag achterwege gelaten, waarmede men enorme successen geboekt heeft. Terwijl de banden met recht canvas slechts een zeer beperkte levensduur hadden, omdat de ketting en inslag elkaar stuk schuurden, is het door gebruik van draadcanvas en een goede solutionnering gelukt de draden volledig met rubber te omhullen en op die wijze levensduur van de band in „mile age” tot het 10-voudige te verhogen.

Had men vroeger alleen te maken met natuurrubber en katoen, waarbij de hechting geen probleem was, geleidelijk is deze situatie ingrijpend veranderd. Als draadcanvas werd de katoenen draad vervangen door kunstzijde, en tegenwoordig ook veelal door nylon, terwijl men reeds zeer sterk aan het experimenteren is met glas- en metaaldraden. Anderzijds is de natuurrubber voor een deel vervangen door synthetische rubber, t.w. G.R.-S. Onder deze omstandigheden is de hechting wel degelijk een probleem geworden, want deze is belangrijk minder dan bij natuurrubber-katoen. Men heeft dus zijn toevlucht moeten nemen tot verschillende zgn. „dips”. De draden worden geleid door speciale baden, waardoor ze met een speciale laag worden bedekt. Als „dips” zijn in gebruik latex-caseïne mengsels, latex-formaldehyde mengsels en ook isocyanaat oplossingen, zoals Desmodur, ontwikkeld door de Bayer fabrieken.

In Amerika heeft men bovendien door het inmengen van verschillende stoffen in het rubbermengsel de hechting trachten te verbeteren, zelfs gebruikt men wel G.R.-S.-mengsels, waaraan 20 % natuurrubber wordt toegevoegd om de hechting op kunstzijde voldoende te verbeteren.

e. *Vulcanisatieapparatuur.*

De meeste methodes van vulcanisatie, zo bijv. als vormartikelen e.d. waren omtrent 1900 ook reeds bekend. Men zou alleen kunnen zeggen, dat deze methodes in de loop dezer halve eeuw wat meer geraffineerd zijn geworden. Zo is men bijv. in staat om lengten van 500 m slang te vulcaniseren onder loodmantel. Men laat dus de opgebouwde, ongevulcaniseerde slang door de loodpers lopen en vulcaniseert deze in de loodmantel door ze opgerold in een ketel te leggen. Na afloop van de vulcanisatie wordt de lood-

mantel verwijderd en heeft men een slang met een prachtig glad uiterlijk en van uitnemende kwaliteit.

Vermelding verdient de ontwikkeling der *continue vulcanisatie*, waarvan enige voorbeelden zullen worden gegeven. Voor de vulcanisatie van rubbervloerbedekking in banen en rubberlopers heeft men in Duitsland de zgn. *Berstorff*-machine ontwikkeld. Daarbij laat men de ongevulcaniseerde rubberloper resp. rubbervloerbedekking rond een trommel lopen, welke inwendig door stoom op vulcanisatietemperatuur wordt verhit en wel over een zodanig deel van de omtrek, dat de loper gevulcaniseerd is, wanneer ze de trommel verlaat. De loper wordt tegen de trommel gedrukt door dunne stalen banden zonder eind. In Amerika wordt voor dit doel in plaats van de *Berstorff*-machine de *Rotocure* gebruikt. Zeer belangrijke uitbreiding heeft men in Amerika aan dit principe nog gegeven bij de *Boston Woven Hose and Rubber Co.* te Boston. Hier worden volgens dit principe transportbanden, zelfs tot zeer grote toe, continu gevulcaniseerd¹²⁾.

Hier moge wellicht even vermeld worden, dat het principe van de continue vulcanisatie van transportbanden reeds in het Amerikaanse Octrooi No. 23779 van *Parmelee* in 1859 is ontwikkeld, doch dit is destijds nimmer tot industriële toepassing gekomen.

Een ander voorbeeld van continue vulcanisatie is de buisvulcanisatie van rubberaderdraad. De draad, welke de spuitmachine verlaat, wordt door een lange rechte buis van 60 meter lengte geleid, waarin een stoomdruk van 14 atm een temperatuur van bijv. 190° C geeft. Door deze buizen wordt de geïsoleerde rubberaderdraad met een snelheid van 180 m per min gehaald. Zij blijft daar 10 tot 30 sec. in; het mengsel is nu zo gecompoundeerd, dat de rubber in die tijd gevulcaniseerd is. Het is duidelijk, dat achter dit schijnbaar zeer eenvoudige principe een enorme hoeveelheid denkwerk zit — speciaal wat betreft het mengsel.

Behalve aan stoom als verwarmingsbron heeft men in latere jaren ook gedacht aan infrarode stralen, hetgeen men wel toepast voor het continue vulcaniseren van gerubberde weefsels.

Verleidelijk scheen de toepassing van hoogfrequente stromen (high frequency vulcanisation) voor het opwekken van de nodige vulcanisatiewarmte. Ofschoon men in Amerika veel geëxperimenteerd heeft in deze richting, heeft dit toch in het algemeen geen grote verbreiding gekregen, omdat men een veel nauwkeurigere methode van mengen moet toepassen. Vooral in gaszwartmengsels veroorzaakt een geringe flocculatie van het gaszwart plaatselijke temperatuursverhoging, welke tot 10° C toe kan bedragen en derhalve een onhomogene vulcanisatie geeft.

Een enkele keer wordt de methode gebruikt voor het snel opwarmen van rubbermengsels, voor deze in de vulcanisatievormen verdwijnen. Nochtans schijnt de vulcanisatie door hoogfrequente stromen het aangewezen middel voor de vulcanisatie van zeer dikke rubber- of ebonietartikelen, omdat men op deze wijze het langzame voorwarmen achterwege kan laten. Veel succes heeft intussen de methode nog steeds niet geboekt.

Dit is evenmin het geval met vulcanisatie volgens het principe van „injection moulding”, zoals dit voor de vormgeving van kleine artikelen van verschillende soorten plastics plaats vindt. Men heeft getracht deze

methode op rubber over te brengen, doch zonder veel succes, ofschoon het proces in Amerika hier en daar wordt toegepast.

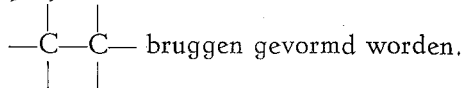
§ 4. Chemie van het vulcanisatieproces.

Helaas kan niet worden gezegd, dat dit hoofdstuk van de rubberchemie in een zeer bevredigend stadium van beschrijving verkeert. Niettegenstaande een enorm aantal verrichte onderzoeken kan men geenszins beweren, dat dit proces tot klaarheid is gebracht en het moet zelfs onwaarschijnlijk worden geacht, dat dit op korte termijn zal geschieden vanwege de grote gecompliceerdheid van het door *Goodyear* door praktisch experimenteren ontdekte proces.

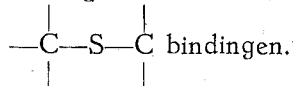
In het begin der eeuw stonden 2 theorieën tegenover elkaar, de chemische theorie, die werd geponeerd door *C. O. Weber* en de kolloïdchemische, afkomstig van *Wo. Ostwald*. Deze 2 theorieën hebben zich lang in de literatuur gehandhaafd, maar geleidelijk is de chemische opvatting van het vulcanisatieproces vrij algemeen aanvaard, en behoudens *Williams* zijn er thans niet veel aanhangers van de kolloïdchemische theorie meer.

Aanvankelijk meende men, dat bij de vulcanisatie, waarbij de zwavel in toenemende mate aan de rubber onextraheerbaar gebonden wordt, deze binding plaats vond aan de dubbele binding van het rubbermolecuul, doch toen eenmaal *Staudinger's* opvattingen van de macrorubbermoleculen was geaccepteerd, was het duidelijk, dat een dergelijke zwavelbinding nimmer een verklaring kon zijn voor de zeer ingrijpende wijziging in eigenschappen tijdens de vulcanisatie, zoals bijv. de sterke vermindering van plasticiteit, de verhoging der elasticiteit, het onoplosbaar worden van de rubber in oplosmiddelen voor ruwe en geplasticeerde rubber. Vrij algemeen wordt thans de opvatting aanvaard, dat door de vulcanisatie een brugbinding tussen afzonderlijke moleculen tot stand komt, zodat men na vulcanisatie feitelijk van één groot molecuul kan spreken. Deze brugbinding-theorie is het eerst uitgesproken door *C. O. Weber* ¹³⁾ in zijn beroemde boek „The Chemistry of India Rubber”, doch niemand heeft aan de destijds door *Weber* gegeven formules veel aandacht besteed, totdat men zich in 1936 realiseerde, dat hij de voorloper is geweest van de toen aanvaarde theorie der brugbindingen. Reeds *Weber* begreep, dat er verschillende reacties mogelijk waren en dat dus het type van de brugbindingen in ge vulcaniseerde rubber sterk gevarieerd kon zijn. Hieronder volgen enige mogelijkheden ¹⁴⁾:

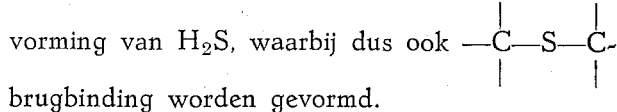
1. polymerisatie onder invloed van zwavel waarbij



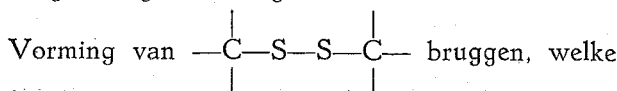
2. Binding van 2 moleculen onder gelijktijdige opneming van zwavel, dus onder vorming van



3. Dehydrogenatie onder de invloed van zwavel en vorming van H_2S , waarbij dus ook



4. Vorming van



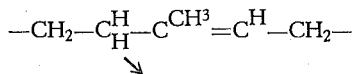
mogelijkheid door *Fisher* het eerst werd geopperd.

Nu is het teleurstellende, dat van deze drie soorten brugbindingen alleen de $-C-S-C-$ binding kon worden aangetoond, het eerst door *Meyer* en *Hohe-nemser* ¹⁵⁾ in 1935 met behulp van CH_3I . Het is begrijpelijk, dat het bepalen van het aantal van een $C-C$ -brugbinding op onoverkomelijke moeilijkheden stuit, doch dat de $C-S-S-C$ -brugbinding nimmer kon worden aangetoond is een zwak punt.

De chemici van de Rubber Producers' Research Association te Welwyn Garden hebben zich de laatste 15 jaar enorme moeite gegeven onder aanvoering van *Farmer* ¹⁶⁾ meer klaarheid in het chemisme van de vulcanisatie te brengen.

Zij gingen daartoe uit van modelproeven met eenvoudiger verbindingen, waarbij gebruik werd gemaakt van cyclohexeen, methylcyclohexeen, geraniol, dihydromyrceen en squaleen. Deze verbindingen werden met zwavel verhit en daarna de reactieproducten geïdentificeerd. Het zou te ver voeren deze resultaten uitvoerig te bespreken, men zie hiervoor een samenvatting van *van Alphen* ¹⁷⁾ in dit weekblad, maar wel moet geconstateerd, dat de oogst zeer matig is geweest. Bij een stof als squaleen zijn de moeilijkheden reeds dermate groot, dat het niet wel mogelijk is alle componenten te isoleren. Belangrijk is, dat *Farmer* met zijn medewerkers aanneemt, dat naast $-C-S-C-$ brugbindingen ook brugbindingen met meer S-atomen kunnen optreden, terwijl bij vrij veel zwavel ook cyclische zwavelverbindingen kunnen worden gevormd. Dit is waarschijnlijk het geval bij eboniet, waar 6-ringen met één S-atoom zouden ontstaan, dus een soort van cyclisatie zou optreden, welke het typische gedrag van eboniet bij hoge temperatuur zeer wel verklaart.

Vermeld moge nog worden, dat *Farmer* aanneemt, doch niet scherp bewezen heeft, dat de zwavel aangrijpt bij het zg. α -methyleen-koolstofatoom en dus een allylwaterstof begint weg te nemen onder vorming van een radicaal.



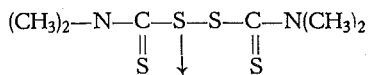
Niet onvermeld moge blijven, dat vele chemici van oordeel zijn, dat deze vulcanisatiereacties radicaal reacties zijn, en de opstelling van deze radicaalreacties werd op grote schaal beoefend. Zolang men echter deze radicalen niet vermag te isoleren en hun levensduur vast te stellen, blijft dit een vrij onvruchtbare papierchemie, welke de laatste jaren gelukkig tot een zekere stilstand is gekomen.

Bij het voorgaande dient men nu nog 2 punten in acht te nemen:

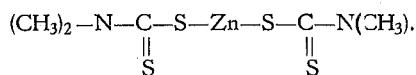
a. Bij de normale rubbervulcanisatie heeft men behalve rubberkoolwaterstof en zwavel ook te doen met versnellers en zinkoxyde, en dit maakt dus het gehele probleem nog veel ingewikkelder. Voor een samenvatting, welke rol deze versnellers en het zinkoxyde bij het chemisme van de vulcanisatie-reactie spelen, moge verwezen worden naar een samenvatting van *van Alphen* ¹⁸⁾.

b. Voorts dient vermeld te worden, dat men er in de loop dezer halve eeuw in slaagde talrijke vulcanisatiereacties te bewerken met andere stoffen dan zwavel. Zo vond bijv. *Ostromislensky* ¹⁹⁾, dat men vulcanisatie kan uitvoeren met benzoylperoxyde of ook met nitroverbindingen in combinatie met loodoxyde, *Fisher* maakte gebruik van chinonen. *Wild-*

schut bewees, dat vulcanisatie mogelijk is met bepaalde phenolharsen, terwijl van der Meer²⁰⁾ dit terrein zeer systematisch onderzocht en bijv. uitstekend ge-vulcaniseerde producten verkreeg met p-cresol-dialcohol. Het aantal vulcanisaties zonder zwavel is hiermede geenszins uitgeput. In al deze gevallen was het mogelijk het aannemelijk te maken, dat bij deze vulcanisatiereacties brugbindingen optraden. Vooral de door van der Meer gegeven methyleenchinontheorie ter verklaring van de vulcanisatie met p-cresol-dialcohol en analoge producten is zeer suggestief en kon zonder uitzonderingen worden gebruikt om te bewijzen, waarom sommige dezer producten vulcanisatie veroorzaken, andere niet. In recente jaren is ook de vulcanisatie met tetramethylthiuramdisulfide aan een ingrijpend onderzoek onderworpen. Terwijl men vroeger wel meende, dat deze verbinding één S-atoom afsplitste



en daarbij zou overgaan in tetramethylthiurammonosulfide is men daarop geheel teruggekomen. Bewezen kon worden, dat zich een zinkcarbamaat vormt



De vulcanisatiereactie is hiermede echter geenszins beschreven. Zij blijkt zeer ingewikkeld te zijn.

§ 5. Compounding. Opbouw van mengsels.

Geleidelijk is de receptuur der mengsels steeds ingewikkelder geworden en eigenlijk uitgegroeid tot een apart vak, waarvoor een grote mate van kennis vereist is, omdat men de keuze heeft tussen honderden verschillende stoffen. Maar op dit gebied heeft de rubberchemie wellicht zijn grootste triomfen gevierd, omdat de kwaliteit van de vulcanisaten, dank zij de zo sterk verbeterde receptuur enorm verbeterd is. Hier mogen dan nog enige belangrijke punten van de moderne receptuur de revue passeren, waarbij gelegenheid zal zijn enige categorieën van hulpstoffen nader te beschouwen.

1. Zwavel en versnellers.

In het begin van deze eeuw beschikte men slechts over een drietal anorganische versnellers, t.w. lood-oxyde, magnesiumoxyde en calciumoxyde. Het gevolg

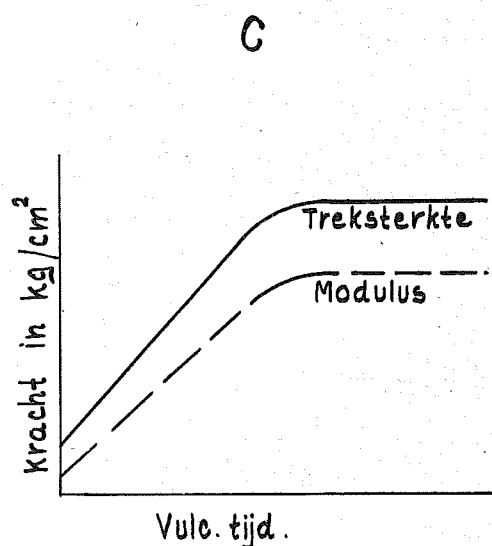
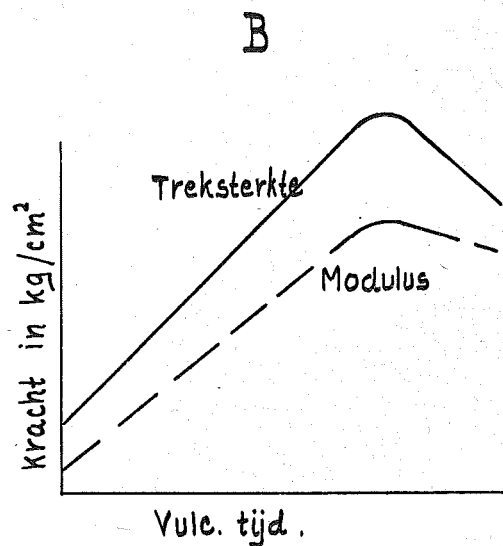
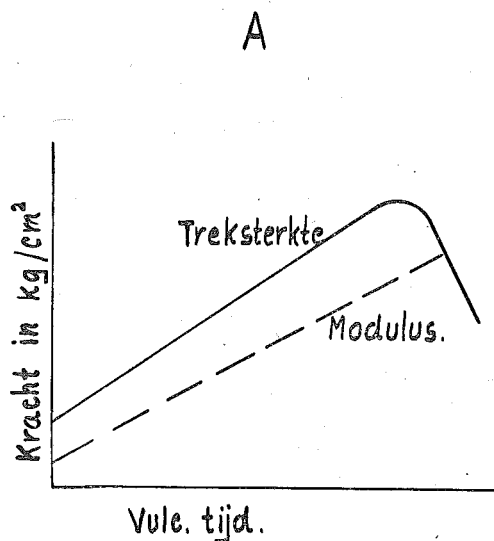


Fig. 4. Verband tussen treksterkte en modulus met vulcanisatietijd voor verschillende mengsels. A, toenemende modulus; B, reversie; C, plateau-effect.

was, dat men grote hoeveelheden zwavel gebruikte, omdat deze versnellers bij de vulcanisatie zelf zwavel verbruikten. Hoeveelheden van 8 delen zwavel op 100 delen rubber waren zeer normaal en dikwijls werd nog veel meer toegevoegd. Door de ontwikkeling der organische versnellers is men er in geslaagd de receptuur enorm te verbeteren en daardoor ook het gehalte aan zwavel zeer sterk te verminderen. Men is geleidelijk tot het inzicht gekomen, dat de duurzaamheid van het vulcanisaat veel beter wordt met geringe hoeveelheden zwavel. In Fig. 4 is het verband aangegeven tussen de mechanische eigenschappen na vulcanisatie en de vulcanisatietijd van 3 verschillende mengsels. Bij het ouderwetse mengsel met 5 delen zwavel vindt men een sterk uitgesproken optimum van vulcanisatie. Voorbij dit optimum valt de treksterkte zeer snel af, terwijl de modulus voortdurend toeneemt (Fig. 4 A). Bij het tweede mengsel met weinig zwavel (Fig. 4 B) krijgt men voorbij het optimum een achteruitlopen van de modulus, zg. reversie. Ook dit is een ongewenste eigenschap.

Bij het derde mengsel (Fig. 4 C) ziet men, dat na

een aanvankelijke stijging de treksterkte en ook de modulus op een constant niveau blijven. Dit is de zg. plateau-effect, dat bijzonder gewenst is, want het doet er niet veel toe, of de vulcanisatie iets te lang wordt voortgezet, terwijl ook de duurzaamheidseigenschappen van deze mengsels uitnemend zijn. Een dergelijk plateau-effect kan men bijv. waarnemen bij mengsels met weinig zwavel en mercaptobenzthiazol als versneller, ofwel bij vulcanisatie met tetramethylthiuramdisulfide.

Versnellers.

In 1906 vond *Oenslager* de eerste organische versnellers, t.w. aniline en thioureum, welke uitvinding aanvankelijk geheim werd gehouden, totdat in 1908 *Wo. en Wa. Ostwald* het gebruik van aniline als versneller octrooieerden. Daarna volgt een stormachtige ontwikkeling op dit gebied, steeds worden nieuwe organische versnellers gevonden en geoctrooieerd. Het aantal octrooien op dit gebied bedraagt vele duizenden, doch slechts een betrekkelijk klein aantal versnellers heeft zich in de industrie gehandhaafd omdat men van een goede versneller niet alleen eist, dat deze de vulcanisatiesnelheid aanzienlijk vergroot, maar ook nog tal van andere wenselijke eigenschappen vertoont.

De ontwikkeling van het probleem van de wenselijke eigenschappen der versnellers laat zich als volgt samenvatten:

1. De goede versneller verhoogt de vulcanisatiesnelheid. Naar aanleiding van deze eigenschap kan men ze indelen in verschillende klassen, al naar gelang van hun snelheid. Nagenoeg alle versnellers ontwikkelen hun grootste sneheid in tegenwoordigheid van zinkoxyde.

2. De juiste versnellers geven een zeer grote verbetering in mechanische eigenschappen. Men kan de versnellers indelen in 2 klassen:

- die, welke met weinig zwavel reversie vertonen, zoals bijv. diphenylguanidine.
- die, welke bij goede zwaveldosering een plateau-effect geven.

3. Met het vorige hangt samen de invloed van de versneller op de duurzaamheid van het mengsel, hetgeen van grote betekenis is. Zo heeft diphenylguanidine een minder gunstige invloed op de duurzaamheid, daarentegen geeft mercaptobenzthiazol mengsels met een uitnemende duurzaamheid.

4. Van buitengewone betekenis is de invloed van de versneller op de neiging tot voorvulcanisatie (scorch) van het mengsel. Deze voorvulcanisatie kan plaats vinden op de walsen tijdens het mengen bij hoge temperatuur, in de spuitmachine en ook in de vulcanisatievorm. Men vergeet niet, dat het rubbermengsel bij de vulcanisatietemperatuur eerst moet vloeien om de vorm goed te vullen en dat men daarna een snelle vulcanisatie wenst. Heeft nu reeds voorvulcanisatie plaats voordat de vorm is volgevloeid, dan zal het vormartikel slechte plekken vertonen. Dit gaf het aanzijn tot de ontwikkeling van „delayed action accelerators”, zoals *Ureka White*, die enige tijd nodig hebben om de vulcanisatie in gang te zetten, doch dan ook zeer vlot vulcaniseren.

Mooney heeft in 1937 de zg. *Mooney Shearing Disc* plastometer ontwikkeld, waarmee men de plasticiteit van ruwe rubber en mengsels kan meten, doch ook de neiging tot „scorch”. Dit apparaat heeft grote

diensten verricht bij het ontwikkelen van voor de industrie belangrijke mengsels.

5. De oplosbaarheid van de versneller in het rubbermengsel is gewenst om de noodzakelijke homogeneiteit te verkrijgen.

6. Van veel belang is de temperatuur, waarbij de versneller begint te werken, want men dient de vulcanisatietemperatuur in verband daarmee te regelen.

7. Het is duidelijk, dat men geleidelijk is overgegaan tot combinaties van versnellers in de mengsels. In vele gevallen wordt de vulcanisatiesnelheid vergroot, maar dikwijls ook de neiging tot „scorch”. Het is nu de taak van de „compounder” om tot een geschikte combinatie van versnellers te geraken, die wel de snelheid vergroten, doch anderzijds geen of althans geen te groot gevaar opleveren voor „scorch”.

Uit het voorgaande is wel gebleken, hoezeer de keuze van de versneller in de moderne receptuur van belang is.

Ook over de theoretische zijde van de werking der versnellers is zeer veel onderzoek gedaan, doch met relatief slechte resultaten. In het algemeen kan gezegd worden, dat de versneller met de zwavel, ZnO en soms ook met vetzuren reacties aangaat, waaruit actieve zwavel, nodig voor de vulcanisatie, resulteert.

Vulstoffen.

Bij het begin van deze eeuw heerste op het gebied van vulstoffen een grote verwarring, daar men de betekenis van de vulstof eigenlijk niet goed kon meten. In 1921 deed *Wiegand*²¹⁾ een baanbrekend onderzoek op dit gebied, waaruit een classificatie van de vulstoffen mogelijk werd, t.w.:

- Vulstoffen, welke worden toegevoegd om het artikel goedkoper te maken, waartoe bijv. behoren gemalen krijt, zwaarspaat (gemalen $BaSO_4$).
- De versterkende vulstoffen, zoals roet, zinkoxyde, titaanoxyde, welke een of meer eigenschappen van het vulcanisaat „versterken”, m.a.w. verbeteren. Veelal wordt de verbetering betrokken op de treksterkte of op de energie bij breuk. In Fig. 5 ziet men zeer duidelijk het verschil tussen de „versterkende” vulstof roet E.P.C. en de vuller zwaarspaat t.o.v. de energie bij breuk van een mengsel met opklimmende hoeveelheden vulstof.

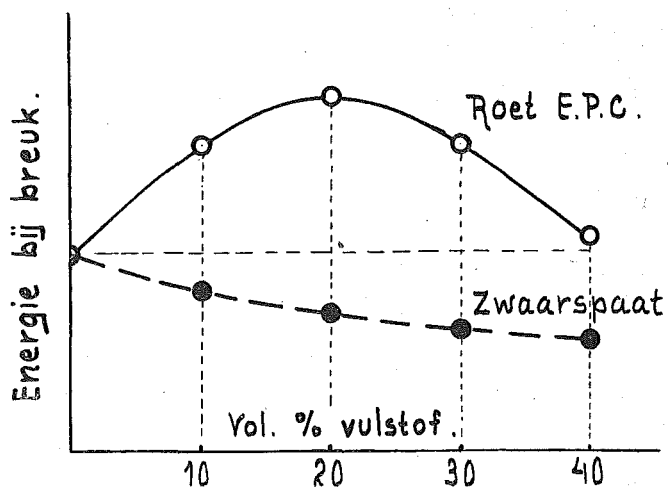


Fig. 5. Invloed van vullers (zwaarspaat) en versterkende vulstoffen op de energie bij breuk.

Door dit onderzoek heeft men het dus in de hand gekregen de waarde van een vulstof te beoordelen.

Een van de belangrijkste vulstoffen, welke in de rubberindustrie wordt toegepast, is het roet, waarmee niet slechts een vergroting van de energie bij breuk wordt verkregen, maar ook een verhoging van de weerstand tegen slijtage, vandaar het algemeen gebruik van roet als vulstof voor loopvlakken van auto-bandens. Het was in 1904, dat *Mote* bij Silvertown de bijzondere werking van roet als vulstof vaststelde, doch eerst omstreeks 1910 kwam roet als vulstof meer in zwang. De ontwikkeling van de roetindustrie is een fenomenale geweest. Aanvankelijk had men uitsluitend het „channel black” (Kanaalzwart), doch later werd op zeer grote schaal „furnace black” vervaardigd en dat in tal van variëteiten.

Er zijn zeer veel onderzoeken verricht en theorieën opgesteld over de oorzaken van de versterkende werking van roet en andere vulstoffen. De versterkende werking van een vulstof is afhankelijk:

- van de deeltjesgrootte
- van de aard van het oppervlak van de vulstof
- van de dispersie van de vulstof.

Vulstoffen met grove deeltjes, zoals zwaarspaat, geven geen versterking. Bij microscopisch onderzoek blijkt bij rek de rubber van de vulstof los te laten m.a.w. het vulstofdeeltje ligt in een soort van vacuole (*Schappel-effect*). Het is begrijpelijk, dat dit niet tot versterking kan leiden.

Bij de zeer fijne vulstoffen, zoals het roet, zijn de rubbermoleculen aan de oppervlakte der vulstofdeeltjes geadsorbeerd, m.a.w. vastgehouden. Het is dus wel plausibel, dat de modulus belangrijk moet toenemen.

Ook de dispersie van de vulstof is van bijzondere invloed, zoals volgt uit Fig. 6. Bij slecht mengen der vulstof krijgt men het geval van Fig. 6 A, bij goed mengen het geval Fig. 6 B, dus ieder vulstofdeeltje omgeven door rubber. Tijdens de vulcanisatie, waarbij het mengsel half vloeibaar is, is het echter mogelijk, dat bij sommige zeer fijne vulstoffen weer een flocculatie optreedt als in Fig. 6 C. Het is dus waarschijnlijk wel uitgesloten het ideaal van Fig. 6 B met fijne vulstoffen te bereiken.

De invloed van een versterkende vulstof, zoals roet, op de eigenschappen van het vulcanisaat is voorts zeer afhankelijk van de aard van de rubber. Als voorbeeld zij hier gekozen de verbetering van de treksterkte. Uit Tabel III blijkt zeer duidelijk, dat er een principieel onderscheid bestaat tussen de kristalliserende natuurrubber en neopreen enerzijds en de niet kristalliserende synthetische rubbers anderzijds.

Tabel III.

Invloed van 20 vol. % roet op de treksterkte van enige vulcanisaten van verschillende rubbers.

Natuurrubber	Treksterkte in kg/cm ²		
	Zonder vulstof	Met 20 vol.% roet EPC	Versterking
Slecht mengsel	150	300	2
Goed mengsel	300	320	1.1
Neopreen	150—200	200—250	1.3—1.4
G.R.-S.	20—30	200	7 à 10
G.R.-A.	20—40	200	5 à 10

Bij de kristalliserende rubbers is de verbetering van de treksterkte door roet gering. Zoals reeds werd

medegedeeld is de betekenis van de kristallisatie voor de mechanische eigenschappen zeer groot. Deze kristallen vormen als het ware de „Haftpunkte”, waardoor de moleculen bij elkaar worden gehouden. Bij de niet kristalliserende synthetische rubbers ontbreken deze kristallen. Door toevoegen van roet worden nu „Haftpunkte” gevormd, die daardoor de treksterkte enorm vergroten, soms tot 10 maal.

In de allerlaatste jaren komt een nieuwe klasse van versterkende vulstoffen naar voren, namelijk de witte roeten, die in Duitsland zijn ontwikkeld, bijv. het Aerosil. Ook deze stoffen moeten worden gerangschikt onder de versterkende vulstoffen, en komen in vele gevallen de werking van roet nabij. De prijs van deze witte roeten is echter nog te hoog voor algemeen gebruik.

Antioxydanten.

De groep der antioxydanten heeft een grote invloed gehad op de duurzaamheid van de vulcanisaten. Zij werden in 1908 gevonden en wel door *Wo. Ostwald* en *Wa. Ostwald*, die een octrooi aanvroegen voor het gebruik van aniline als anti-oxydant. Sindsdien heeft ook op grote schaal onderzoek plaats gevonden naar nieuwe en betere antioxydanten en zijn talrijke antioxydanten geïntroduceerd.

De toevoeging van antioxydanten in mengsels kan een tweeledig doel hebben, t.w.

- vergroting van de duurzaamheid van het artikel in het donker of bij verhoogde temperatuur
- vergroting van de duurzaamheid bij dynamisch gebruik van de rubber (flex cracking).

In de regel zijn antioxydanten onvoldoende werkzaam bij de achteruitgang van rubber onder de invloed van het licht.

Het is van voldoende bekendheid, dat de achteruitgang van rubberartikelen bij kamertemperatuur en ook bij verhoogde temperatuur moet worden toegeschreven aan een oxydatie van de ge vulcaniseerde rubber. Ofschoon het reactiemechanisme niet precies bekend is, staat het wel vast, dat men hier te doen heeft met kettingreacties. Nu is de rol van de antioxydant zo te beschrijven, dat zij een stopreactie inleidt. Een antioxydant zal op zichzelf niet zo gauw oxyderen, doch zal in ge vulcaniseerde rubber geleidelijk wegoxyderen en dan dus opgebruikt raken. Ook kan men de antioxydanten karakteriseren als stoffen, welke de proöxydanten, zoals schadelijke metaalverbindingen, wegvangen.

§ 6. De natte rubberindustrie.

Een enkel woord moge worden gewijd aan de natte rubberindustrie, d.w.z. de fabricage van rubberartikelen uit latex. Zoals reeds opgemerkt heeft men getracht het plasticeren en mengen op zware en kostbare machines te vermijden en direct uit latex een mengsel te vervaardigen, en dit hetzij te coaguleren of in te dampen, te drogen en vervolgens te vulcaniseren.

Bij de beoordeling van de betekenis van deze natte rubberindustrie heeft men echter wel te bedenken, dat men op de een of andere manier het vocht zal moeten verdampen en dat men in dit verband tot betrekkelijk dunne rubberartikelen beperkt is.

Deze natte rubberindustrie werd reeds door *Hancock* voorzien, doch hij slaagde er niet in latex in voldoende zuivere en ongecoaguleerde toestand te ontvangen. In Europa begon de natte rubberindustrie

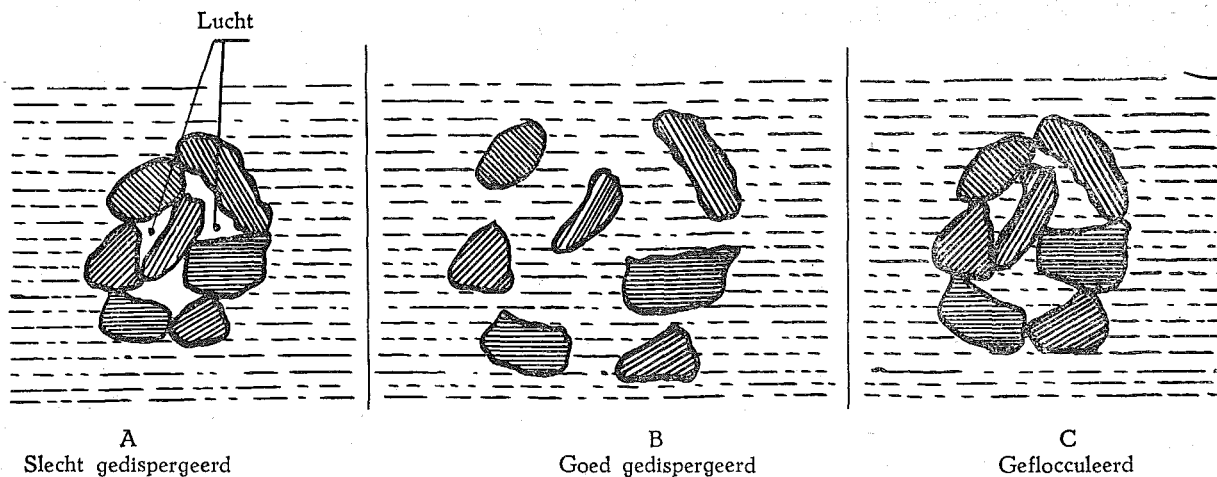


Fig. 6. Voorbeelden van vulstofdispersie in rubber.

omstreeks 1921. Men heeft in die twintiger jaren zeer overdreven noties gehad. Zo voorspelde *Hauser*, dat de rubberindustrie een totale revolutie zou ondergaan en alles op latex zou worden omgeschakeld. Hiervan is niets gekomen; men beschouwe de natte rubberindustrie als een aanvulling van de droge voor de fabricage van tal van dunne rubberartikelen.

Zeer in het kort mogen hier enkele procédés worden genoemd²²). Men begint dus ook hier met het mengsel te vervaardigen, dus aan de rubberlatex toe te voegen zwavel, versnellers, zinkoxyde en eventueel vulstoffen.

a. Dompelartikelen.

Men dompelt vormen in de latex compound, waarbij men tegenwoordig algemeen gebruik maakt van coagulanten. De rubber wordt gedroogd, ge vulcaniseerd en van de vorm afgehaald.

b. Elastiekdraad.

De latex compound wordt uitgespoten in een coagulatiedbad en de gevormde draad opgevangen, gedroogd en ge vulcaniseerd.

c. Flow casting.

Men vult gipsen vormen met latex compound, laat enige tijd staan, giet de overmaat latex weg en verwijdt na enige tijd de huid, die zich in de vorm gevormd heeft. Deze wordt gedroogd en ge vulcaniseerd. Op die wijze kan men zeer fraaie speelgoedartikelen vervaardigen.

d. Schuimrubbermatrassen en kussens.

De latex compound wordt opgeklopt met lucht en daaraan bovendien wat Na-silicofluoride toegevoegd. Nu wordt verwarmd en de coagulatie vindt plaats. Vervolgens wordt ge vulcaniseerd en gedroogd. Langs deze weg worden zeer fraaie rubbermatrassen van uitnemende duurzaamheid vervaardigd. Er zijn ongetwijfeld nog andere procédés te vermelden, zoals het bestrijken van weefsels, doch zelfs een vermelding zou te ver voeren.

Er is weinig twijfel aan, dat voor dunne rubberartikelen de natte rubberindustrie nog een grote toekomst heeft.

§ 7. Slotbeschouwing.

Het voorgaande is slechts een uiterst onvolledige en onvolmaakte opsomming van de vele vorderingen, welke rubberchemie en rubberindustrie in 50 jaar heb-

ben gemaakt. Het gebodene zou ad libitum zijn uit te breiden. Hierbij zij in de eerste plaats gedacht aan de wezenlijke vorderingen, welke ook op het gebied van de keuring van rubberartikelen ten behoeve van fabrikant en consument zijn gemaakt. Niet slechts zij daarbij gedacht aan tal van verbeteringen in de mechanische keuring van rubberartikelen, dus bijv. trekproeven, scheurproeven, slijtageproeven, blijvende deformatieproeven enz., doch vooral ook aan de versnelde duurzaamheidsproeven, welke een indruk geven omtrent de levensduur van het artikel zonder deze precies te kunnen voorspellen.

De belangrijkste versnelde duurzaamheidsproeven zijn die van *Geer-Evans* (1916) en van *Bierer-Davis* (1924), beide vrijwel dagelijks gebruikte methodes.

Daarnaast is de laatste jaren op het gebied van keuringstechniek steeds meer de dynamische beproeving op de voorgrond getreden.

Hier zij echter aan het slot van dit artikel nog eens uitdrukkelijk naar voren gebracht, hoezeer de gehele atmosfeer van de rubberindustrie is gewijzigd, hetgeen korthedshalve in een tweetal citaten moge worden vastgesteld:

Uitspraak van een Amerikaanse rubberfabrikant omstreeks 1890:

„I have no use for chemists, druggists and apothecaries. I would give more for the guess of my old superintendent than for all the certainties of the best chemist on earth”.

Uitspraak van *Arthur D. Little* in 1928:

„The price of progress is research, which alone assures the security of dividends”, en sindsdien, dat steeds groeiend, steeds meer doordringend besef, dat research een der pijlers is, waarop een gezonde rubberindustrie gefundeerd moet zijn. Daarnaast dat groeiend besef, dat alleen door samenwerking het beste voor de industrie in het algemeen, en dus ook voor de rubberindustrie, tot stand kan komen.

In zijn Goodyear Lecture van 1950 gaf *C. C. Davis* te kennen, dat z.i. de grootste uitvinding van deze eeuw op rubbergebied was de oprichting van de Rubber Division of the American Chemical Society, waardoor het mogelijk werd tot samenwerking te komen en ervaringen uit te wisselen door voordrachten, publicaties en niet te vergeten door gemeenschappelijk samenzijn. De snelle vorderingen, in rubberchemie en rubbertechnologie gemaakt, zouden zeker

nooit zo snel, wellicht nimmer, tot stand zijn gekomen, ware men gebleven in het tijdperk, toen het meest belangrijke en geheime voorwerp voor de rubberfabrikant zijn receptenboekje was, dat van vader op zoon overging, zonder dat daarin in een generatie veel was veranderd.

Naast de vele laboratoria van rubberfabrieken, waar thans „chemists, druggists and apothecaries” werkzaam zijn, zijn er in verscheidene landen instituten opgericht die zich in de rubberwetenschap verdiepen. Van deze was de Rijksrubberdienst, opgericht in 1910 dank zij de inzichten van Prof. Dr. G. van Iterson Jr. wel een der eersten. Later zijn gevolgd Research Association of British Rubber Manufacturers en ook de belangrijke instituten van de producenten van natuurrubber, zowel in Europa als in de tropen. Deze

instituten werken op internationale basis op uitstekende wijze samen.

Langzaam is na de tweede wereldoorlog ook de internationale samenwerking op dit gebied van keuringsmethodes van rubber weer op gang gekomen. In de vergaderingen van het ISO/TC-45 Rubber wordt op dit gebied uitnemend werk verricht, dat in niet geringe mate bijdraagt tot bevordering van internationale uitwisseling van gegevens.

Zo moge dan worden besloten, dat de afgelopen 50 jaar zeer rijk geweest zijn aan vorderingen op het gebied van rubberchemie en rubberindustrie en dat vooral onder de invloed van het steeds toenemende besef, dat zowel research als coöperatie slechts kunnen bijdragen tot het heil van deze tak van industrie.

- 1) Vgl. Proceedings Second Rubber Technology Conference (London, 1948) p. 292.
- 2) Zie Archief Rubbercultuur van die jaren.
- 3) Rossem, A. van, Chem. Weekblad 48, 273 (1952).
- 4) Zie bijv. G. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten (Berlin 1919).
- 5) Staudinger, H., Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen (Berlin, 1932).
- 6) Kuhn, W., Kolloid-Z. 68, 2 (1934).
- 7) Katz, J. R., Chem. Ztg. 49, 353 (1925).
- 8) Hoekstra, J., Proc. Rubber Tech. Conf., London, 1938, p. 362.
- 9) Cotton, F. H., Trans. Inst. Rubber Ind. 6, 487 (1931).
- 10) Busse, W. F. and Cunningham, E. N., Proc. Rubber Tech. Conference (London 1938) p. 288.
- 11) Pike, M. and Watson, W. F., J. Polymer Sci. 9, 229 (1951).
- 12) Vgl. Bierer, J., Trans. Inst. Rubber Ind. 26, 257 (1950).
- 13) Weber, C. O., The Chemistry of India-Rubber (London 1903) p. 92.
- 14) Vgl. samenvatting bij Rossem, A. van, India-Rubber J. 89, 291 (1935).
- 15) Meyer, K. H. und Hohenemser, W., Helv. Chim. Acta 18, 1061 (1935).
- 16) Vgl. Farmer, E. H., Vulcanisation Advances in Colloid Science Vol. II (New York, 1946) p. 299.
- 17) Alphen, J. van, Chem. Weekblad 47, 733 (1951).
- 18) Alphen, J. van, Chem. Weekblad 46, 661 (1950).
- 19) Ostromyslensky, I., India-Rubber J. 52, 467, 470 (1916).
- 20) Meer, S. van der, De vulcanisatie van rubber met phenol-formaldehyde-derivaten, Proefschrift Delft, 1943.
- 21) Wiegand, W., India Rubber World 63, 425 (1921); 64, 491 (1922).
- 22) Voor zeer uitvoerige gegevens op dit gebied zij verwezen naar Noble, R. J., Latex in Industry 2nd edition, 1953.